

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR CARLOS ROBERTO

CAMELLO LIMA E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 03/06/96.

Carolina da Cruz
ORIENTADOR

PROPOSTA DE UM NOVO MÉTODO DE APLICAÇÃO
DE REVESTIMENTOS METAL-CERÂMICOS POR
ASPERSÃO TÉRMICA A PLASMA

CARLOS ROBERTO CAMELLO LIMA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO

**PROPOSTA DE UM NOVO MÉTODO DE APLICAÇÃO DE
REVESTIMENTOS METAL-CERÂMICOS POR ASPERSÃO
TÉRMICA A PLASMA**

AUTOR: CARLOS ROBERTO CAMELLO LIMA

ORIENTADOR: PROFa. Dra. ROSEANA DA EXALTAÇÃO TREVISAN

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica da
Universidade Estadual de Campinas, como requisito parcial
para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica

Campinas, 1996

UNIDADE	BC
CHAMADA	T/UNICAMP
	L628P
	28.248
	667/96
O	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	15/08/96
N.º CPD	

CM-00091238-5

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

L628p

Lima, Carlos Roberto Camello

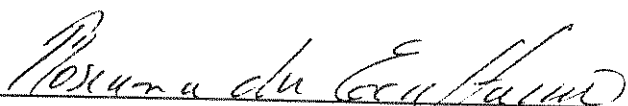
Proposta de um novo método de aplicação de revestimentos metal-cerâmicos por aspersão térmica a plasma / Carlos Roberto Camello Lima.--Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientador: Roseana da Exaltação Trevisan.

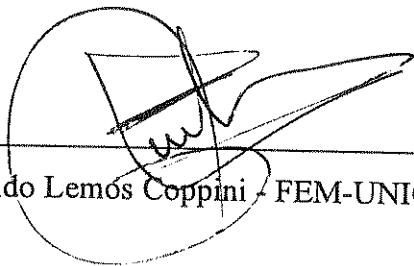
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Revestimentos. 2. Metais cerâmicos. 3. Metalização - Processos. 4. Revestimentos protetores. I. Trevisan, Roseana da Exaltação. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

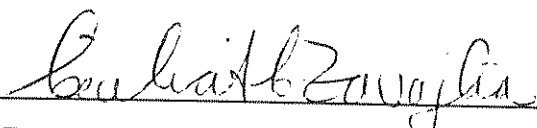
Tese defendida e aprovada , em 04. de Junho de 1996, pela banca examinadora constituída pelos professores:



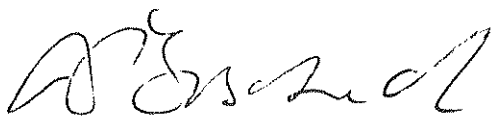
Profa. Dra. Roseana da Exaltação Trevisan - Presidente



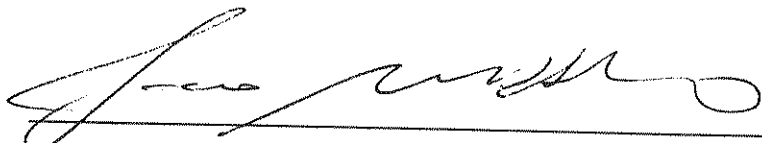
Prof. Dr. Nivaldo Lemos Coppini - FEM-UNICAMP



Profa. Dra. Cecília Amélia Zavaglia - FEM-UNICAMP



Prof. Dr. Augusto José de Almeida Buschinelli - UFSC -



Prof. Dr. João Manuel Domingos de Almeida Rollo - USP - S.Carlos

Esta tese é dedicada a

Ivone,

Daniel e Mariana,

sentido maior de toda e qualquer jornada

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Roseana da Exaltação Trevisan pela orientação nesta tese e, principalmente, pela amizade, apoio e carinho em toda a caminhada.

Aos meus pais, Gilberto e Maria Alice e a minha irmã Célia, pelo eterno apoio e amor.

A todos os funcionários do Departamento de Engenharia de Fabricação por todo o apoio oferecido nos trabalhos desenvolvidos e pela atenção e cordialidade sempre manifestados, especialmente, Ari, Marília, Mirão, Roseli e Rute.

Às técnicas Cláudia Aoki e Rita Jacon do laboratório de metalografia do Departamento de Materiais pela colaboração nos trabalhos de metalografia e microscopia.

Aos colegas-amigos Fábio Martins, Hipólito Carvajal, Paulo Villani e Valtair Ferraresi, além de qualquer apoio formal, pelas horas compartilhadas.

A todos os amigos e colegas do departamento pelo apoio e convivência.

À Eletrometal, na pessoa do Dr. Alain Isoré, pela doação da superliga.

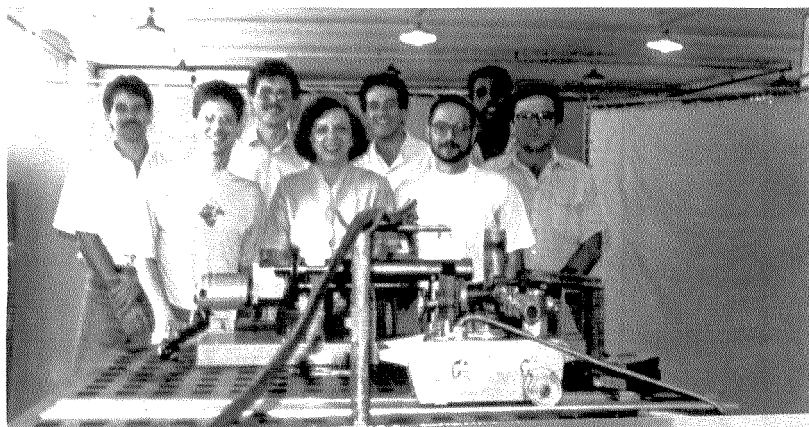
À Motores Rolls Royce na pessoa do Eng. Geraldo P. Maia, por ceder equipamentos e pessoal para a execução dos serviços de aspensão térmica.

À Equipamentos Clark, na pessoa do Prof. Eng. Antonio Carlos dos Santos Rodrigues, pela execução dos cortes dos corpos de prova.

Ao Sr. Rogério Dias da Metco / Ogramac, pelo apoio técnico nas pesquisas.

À FAPESP pelo financiamento do projeto de pesquisa.

A todos aqueles que, agindo ou torcendo, contribuíram para que este objetivo fosse alcançado.



*“Algo só é impossível até que alguém
duvide e acabe provando o contrário”*

Albert Einstein

SUMÁRIO

Dedicatória	iv
Agradecimentos	v
Epígrafe	vii
Sumário	viii
Lista de figuras	xi
Lista de tabelas	xv
Símbolos utilizados	xvi
Resumo	xviii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Introdução.....	4
2.2 Modernos materiais de engenharia.....	4
2.2.1 Superligas.....	5
2.2.2 Materiais cerâmicos.....	6
2.3 Junção metal-cerâmica.....	10
2.3.1 Adesão metal-óxido.....	11
2.4 Aspersão térmica.....	14
2.4.1 Generalidades.....	14
2.4.2 Características dos revestimentos.....	19
2.4.3 Formação e estrutura dos revestimentos.....	21
2.4.4 Propriedades dos revestimentos.....	27
2.4.5 Tendências.....	29
2.5 Revestimentos para barreira térmica.....	31
2.6 Conclusões.....	35
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1 Introdução.....	37

3.2 Materiais.....	37
3.3 Equipamentos e dispositivos.....	44
3.4 Procedimentos operacionais.....	48
3.4.1 Planejamento.....	48
3.4.2 Metodologia operacional.....	50
3.5 Análises, ensaios e medidas.....	57
3.5.1 Dureza	57
3.5.2 Ensaio de adesão por teste com fita.....	58
3.5.3 Ensaio de adesão/coesão com adesivo epoxi.....	59
3.5.4 Metalografia.....	63
3.5.5 Análises.....	64
3.5.5.1 Microscopia ótica.....	64
3.5.5.2 Microscopia eletrônica.....	64
3.5.5.3 Análise de imagem.....	64
3.5.5.4 Difratomia de raios x.....	65
4 RESULTADOS OBTIDOS.....	66
4.1 Introdução.....	66
4.2 Dureza dos revestimentos.....	66
4.3 Adesão dos revestimentos.....	69
4.4 Microscopia ótica.....	77
4.5 Microscopia eletrônica.....	80
4.6 Análise de imagem.....	89
4.7 Difratomia de raios x.....	89
4.8 Medidas de temperatura.....	91
5-DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	94
5.1 Dureza e adesão.....	94
5.2 Microestrutura e morfologia.....	105
5.3 Influência da temperatura.....	122
5.4 Análise estatística dos dados.....	128
5.4.1 Análise da variância.....	128
5.4.2 Ajustamento de curvas de influência das variáveis sobre a adesão e a dureza	

dos revestimentos.....	134
6 CONCLUSÕES.....	150
7 COMENTÁRIOS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	152
8 ANEXOS.....	153
Anexo 1.....	153
Anexo 2.....	160
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	171
10 BIBLIOGRAFIA CONSULTADA.....	177

LISTA DE FIGURAS

1 - Crescimento do mercado para cerâmicas estruturais	7
2 - Diagrama de equilíbrio Zircônia-Ytria	8
3 - Definição dos ângulos de contato em gotas e poros	12
4 - Seção transversal típica de um revestimento aspergido, mostrando a estrutura lamelar de óxidos e inclusões	16
5 - Velocidade média de impacto das partículas	17
6 - Instalação de um sistema de aspersão térmica a plasma	18
7 - Seção transversal típica de um depósito por aspersão térmica de passe único	21
8 - Esquema de desenvolvimento de um padrão aspergido	22
9 -a -Partícula cerâmica completamente fundida, aplicada com distância correta de trabalho	23
-b- Partícula metálica parcialmente fundida, aplicada com distância de trabalho curta	24
-c- Partícula metálica completamente fundida, aplicada com distância de trabalho excessiva	24
10 - Formas de molhamento das partículas (mercúrio sobre vidro)	25
11 - Vista de topo de uma partícula solidificada com morfologia planar	26
12 - Esquema da estrutura típica de um sistema TBC duplex	31
13 - Microestrutura do inconel 718 - ataque de glycergia	38
14 - Sequência de obtenção dos corpos de prova planos	40
15 - Sequência de obtenção dos corpos de prova cilíndricos	40
16 -a- Pó metálico Metco - 443-NS	42
-b- Pó cerâmico Metco - 204-BNS	42
17 - Sistema de revestimento graduado metal cerâmico	43
18 - Dispositivo de movimentação X-Y	45
19 -a- Suporte de fixação do pirômetro	47
-b- Suporte de fixação da pistola	47
20 - Esquema elétrico do dispositivo de soldagem por descarga capacitiva	47
21 - Arranjo físico do experimento (esquemático)	53

22 - Equipamento de aspersão térmica por plasma - unidade de comando/controle e alimentador de pós	53
23 - Arranjo físico do experimento (real)	54
24 - Termopar soldado no CP em disco	55
25 - Distribuição típica das medidas de macrodureza Rockwell 15N	57
26 - Esquema de corte do revestimento para teste de adesão com fita	58
27 - Ilustração do corte no revestimento para ensaio de adesão com fita	59
28 - Dispositivo de compensação para tracionamento no ensaio ASTM-C633	60
29 - Desenho para execução de rosca interna - ensaio de adesão ASTM-C633	60
30 - Dispositivo de compensação/fixação-corpos de prova do ensaio ASTM-C633	62
31 - Equipamento Kratos executando ensaio de adesão ASTM-C633	62
32 - Esquema de retirada das amostras para análises metalográficas e difração	63
33 - Dureza em função da espessura- Base 25-75	67
34 - Dureza em função da espessura - Base 50-50	68
35 - Dureza em função da espessura - Base 100-0	68
36 - Dureza em função do número de camadas - Base 25-75	68
37 - Dureza em função do número de camadas - Base 50-50	69
38 - Dureza em função do número de camadas - Base 100-0	69
39 - Adesão em função da espessura - Base 25-75	71
40 - Adesão em função da espessura - Base 50-50	71
41 - Adesão em função da espessura - Base 100-0	71
42 - Adesão em função da quantidade de camadas - Base 25-75	72
43 - Adesão em função da quantidade de camadas - Base 50-50	72
44 - Adesão em função da quantidade de camadas - Base 100-0	72
45 - Superfícies de fratura - ensaio ASTM - C633 - Base 25-75	74
46 - Superfícies de fratura - ensaio ASTM - C633 - Base 50-50	75
47 - Superfícies de fratura - ensaio ASTM - C633 - Base 100-0	76
48 - Seção transversa do CP 11, com 3 camadas (base 25-75), mostrando desde o metal do substrato até a última camada com composição nominal 10-90	78
49 - Seção transversal do CP 04, com 4 camadas (base 50-50), mostrando desde o metal do substrato até a camada externa totalmente cerâmica	78

50 - Seção transversal do CP 08, com 4 camadas (base 100-0), mostrando desde o metal do substrato até a últimas camada totalmente cerâmica	79
51 - Seção transversal CP 08 - interface camada de base 100-0 com camada 75-25	79
52 - Seção transversal CP 04 - interface substrato/ camada de base 50-50	80
53 - Seção transversal e imagens de raios x de Ni e Zr - CP com base 50-50	82
54 - Seção transversal e imagens de raios x de Ni e Zr - CP com base 25-75	83
55 - Seção transversal e imagens de raios x de Ni e Zr - CP com base 100-0	84
56 - a - Vista de topo corpos de prova com base 25-75 - CP 16	85
- b - Vista de topo corpos de prova com base 25-75 - CP 17	85
- c - Vista de topo corpos de prova com base 25-75 - CP 18	86
57 - a - Vista de topo corpos de prova com base 50-50 - CP 01	86
- b - Vista de topo corpos de prova com base 50-50 - CP 02	86
- c - Vista de topo corpos de prova com base 50-50 - CP 03	87
- d - Vista de topo corpos de prova com base 50-50 - CP 04	87
58 - a- Vista de topo corpos de prova com base 100-0 - CP 05	87
- b - Vista de topo corpos de prova com base 100-0 - CP 06	88
59 - a - Vista de topo corpos de prova com base 100-0 - CP 07	88
- b - Vista de topo corpos de prova com base 100-0 - CP 08	88
60 - Temperaturas médias na execução dos revestimentos do grupo 3	92
61 - Temperaturas médias na execução dos revestimentos do grupo 7	92
62 - Temperaturas médias na execução dos revestimentos do grupo 6	93
63 - Temperaturas médias na execução dos revestimentos do grupo 4	93
64 - Gráfico comparativo da dureza em função da espessura nominal	94
65 - Gráfico comparativo da dureza em função da espessura real	96
66 - Gráfico comparativo da dureza em função da quantidade de camadas	96
67 - Gráfico comparativo da adesão em função da espessura real	98
68 - Gráfico comparativo da adesão em função da quantidade de camadas	99
69 - Gráfico comparativo da adesão em função da dureza	100
70 - Seção transversal do CP 27, com base metálica e camada externa cerâmica	106
71 - Interface metal cerâmica no CP 27	107
72 - Interface metal/metal-cerâmica - CP 08	107

73 - Vista de topo do CP 05, com revestimento metálico	108
74 - Vista de topo do CP 08, com revestimento cerâmico	109
75 - Trincas na interface entre substrato/ 1a. camada do CP 04 (base 50-50), propagada em fases precipitadas de alumínio	111
76 - Vista de topo de trincas estruturais e microtrincas de acomodação de tensões nas camadas de base, CP 01 e cerâmica, CP 04	112
77 - Fase precipitada de alumínio na camada intermediária 50-50 do CP 07	113
78 - Fase rica em cromo na interface entre 1a. e 2a. camada do CP 14, com base metálica 100-0	114
79 - Partículas de níquel, oxidadas durante o vôo, numa fase rica em alumínio-CP 13	115
80 - Seção transversal do substrato após o impacto de uma partícula fundida, em superfície rugosa e em superfície lisa, com captura de gás no vôo	116
81 - Vista de topo das superfícies irregulares dos corpos de prova do grupo 1	117
82 - Porosidade dos pós metálico e cerâmico utilizados nos revestimentos	118
83 - Interface metal-cerâmica, mostrando porosidade intra e intercamadas	119
84 - Morfologia de camada metal-cerâmica 50-50 sobre camada 75-25, mostrando ampliação da região cerâmica e região metálica	121
85 - Morfologia de camada metal-cerâmica 50-50 sobre camada 100-0	121
86 - Temperaturas registradas no passe inicial do CP 13 - Base 100-0	124
87 - Ampliação do perfil térmico registrado para o CP 13 - Base 100-0	124
88 - Temperaturas registradas no passe inicial do CP 24 - Base 50-50	125
89 - Ampliação do perfil térmico registrado para o CP 24 - Base 50-50	125
90 - Temperaturas registradas no passe inicial do CP 16 - Base 25-75	126
91 - Ampliação do perfil térmico registrado para o CP 16 - Base 25-75	126

LISTA DE TABELAS

1 - Características e propriedades de óxidos cerâmicos	9
2 - Temperaturas de fontes de calor	17
3 - Características do Inconel 718 recebido	37
4 - Composição química do Inconel 718 recebido	38
5 - Características do pó Metco 443-NS	41
6 - Características do pó cerâmico Metco 204-BNS	41
7 - Misturas padrão entre os pós metálico e cerâmico utilizados	43
8 - Características do pirômetro Pirograf IS2-SP	45
9 - Parâmetros de graduação dos revestimentos propostos	48
10 - Listagem do procedimento operacional	51
11 - Parâmetros operacionais fixados para o experimento	52
12 - Resultados de dureza superficial - Base 25-75	66
13 - Resultados de dureza superficial - Base 50-50	67
14 - Resultados de dureza superficial - Base 100-0	67
15 - Resultados de adesão CP's cilíndricos - Base 25-75	70
16 - Resultados de adesão CP's cilíndricos - Base 50-50	70
17 - Resultados de adesão CP's cilíndricos - Base 100-0	70
18 - Análise local de fratura / valor de adesão - Base 25-75	73
19 - Análise local de fratura / valor de adesão - Base 50-50	73
20 - Análise local de fratura / valor de adesão - Base 100-0	73
21 - Medidas de espessura dos corpos de prova planos	77
22 - Análise do grau de mistura metal/cerâmica - Seção transversal	81
23 - Análise do grau de mistura metal/cerâmica - Topo	81
24 - Análise do grau de mistura metal/cerâmica com software Mocha	89
25 - Distribuição elementos/fases componentes na análise por difração de raios x	90
26 - Valores de temperatura aqusitados durante a execução dos revestimentos	91
27 - Relações topotáticas no sistema de revestimento Ni-NiCr-ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	104
28 - Resistência adesiva entre os componentes individuais do sistema Ni-NiCr-ZrO ₂ Y ₂ O ₃ , expresso em termos dos fatores de multiplicidade ($\sum p$)	104
29 - Comparação dos valores de temperatura registrados nos passes iniciais dos revestimentos para as diversas bases metal-cerâmicas	127

SÍMBOLOS UTILIZADOS

Å	Angstroms
θ	Ângulo de Contato
∂	Diferencial
γ	Fase austenita, cúbica de face centrada
σ	Fase intermetálica Sigma
>	Maior
<	Menor
Σ	Somatória
γ'	Fase ordenada cúbica de face centrada
γ''	Fase ordenada tetragonal de corpo centrado
° C	Graus Centígrados
° F	Graus Farenheit
° K	Graus Kelvin
γ_A	Energia Superficial do Cristal A
γ_B	Energia Superficial do Cristal B
μF	Micro Farad
μm	Micrometro
amp	Ampéres
cos	Coseno
dB	Decibéis
DC	Corrente Contínua
GPa	Giga Pascal
h	Horas
Hz	Hertz
J	Joules
Kcps	Quilo contagens por segundo
Kg	Quilograma
Kwh	Quilowatt-Hora
lbs	Libras

m	Metro
M	Monoclínica
m ³	Metro cúbico
mA	Miliampéres
min	Minuto
mm	Milímetro
mm ²	Milímetro quadrado
MPa	Mega Pascal
ms	Milisegundo
<i>p</i>	Fator de Multiplicidade
pol	Polegada
psi	Libras por Polegada Quadrada
RA	Redução de Área
rpm	Rotações por Minuto
sin	Seno
T	Tetragonal
V	Volts
VCA	Volts Corrente Alternada
W	Watts
Wad	Trabalho de Adesão

RESUMO

Neste trabalho é proposto um novo método de aplicação de revestimentos mistos metal-cerâmicos, depositados pelo processo de aspersão térmica a plasma, sobre substrato metálico. O método exclui a camada metálica de ligação, convencionalmente utilizada como base para os revestimentos cerâmicos aplicados sobre metais. Utiliza-se bases metal-cerâmicas, com graduação dos pós metálico e cerâmico, pré-misturados, evoluindo até a camada externa do revestimento, totalmente cerâmica. É estudada a influência da espessura, graduação e quantidade de camadas intermediárias sobre as propriedades de adesão e dureza e as características microestruturais e morfológicas dos revestimentos. Estuda-se, ainda, as características e fenômenos ocorridos na interface metal-cerâmica dos revestimentos depositados, nas diferentes condições. O desenvolvimento dos experimentos é baseado em aplicações de revestimentos com função de barreira térmica, utilizando pós de níquel-cromo e zircônia, aplicados sobre superliga a base de níquel. Pela análise e avaliação dos resultados, pode-se afirmar que o aumento da espessura leva à diminuição da adesão, independente do tipo de base aplicada. Os resultados obtidos nos experimentos, apresentados de maneira comparativa, mostram que o método proposto é promissor e pode ser melhorado, através da otimização dos parâmetros do processo.

1 - INTRODUÇÃO-

Nos últimos anos, tem havido um considerável aumento no potencial e real utilização de cerâmicas para aplicações estruturais, nas quais a resistência é o requisito básico. A tecnologia de junção é crítica para tais aplicações de cerâmicas devido às limitações físicas e econômicas da produção de componentes grandes e de forma complexa, constituídos totalmente de material cerâmico.

Há mais de uma década vêm sendo desenvolvidas pesquisas sobre junção metal-cerâmica para aplicações de engenharia e alguns métodos têm apresentado resultados satisfatórios como a brazagem, junção no estado sólido e soldagem ultra-sônica. Porém, a literatura que trata do assunto é ainda bastante escassa. A cada um dos métodos de junção estudados, pode-se aliar, por suas características específicas, grande variação de resultados e limitações de aplicação devidas a fatores tecnológicos ou econômicos.

Por outro lado, a utilização de revestimentos sobre componentes ou produtos metálicos, também conhecida como "Surface Engineering", vem crescendo drasticamente devido, principalmente, aos altos custos dos materiais estruturais de alta "performance" e aos crescentes requisitos de ciclo de vida dos sistemas de alto desempenho. Tendo-se em vista a variedade de tipos de revestimentos e a complexidade dos fatores ambientais, a idéia geral é usar um material estrutural e economicamente apropriado como substrato e aplicar um revestimento adequado para facear o "mundo exterior". Esta lógica tem levado ao rápido desenvolvimento da tecnologia de revestimentos para uso como parte integrante do projeto em diversas aplicações de engenharia.

Revestimentos diferem de "tratamentos superficiais", os quais adicionam pouca ou quase nenhuma massa à superfície (filmes finos). Revestimentos são considerados como filmes espessos, maiores que 10 μm , os quais são aplicados por diversos métodos incluindo Deposição Química de Vapor (CVD), Deposição Física de Vapor (PVD), Eletrodeposição, Soldagem Convencional, Cladagem e Aspersão Térmica (Thermal - Spraying). A maior parte destes métodos é bastante conhecida e está bem estabelecida. Não é o caso, porém, do processo de Aspersão Térmica. A aplicação de revestimentos por este processo tem apresentado recentemente a maior evolução dentre os diversos métodos existentes, principalmente, quanto ao uso de materiais cerâmicos em produtos e componentes que

requerem elevada resistência ao desgaste, isolamento térmico e/ou elétrico e compatibilidade biológica. Um dos aspectos mais relevantes da utilização deste processo em revestimentos é a diversidade de aplicação, visto que a seleção de materiais é, praticamente, ilimitada. O fato de ser o processo de Aspersão Térmica bastante apropriado para aplicação de revestimentos cerâmicos, aliado ao crescimento anual, previsto pelos fabricantes de consumíveis e equipamentos, de 15 a 30% para o mercado destes revestimentos nesta década, dá a exata dimensão de sua importância, principalmente em aplicações aeronáuticas, automotivas e médicas.

A tecnologia de aplicação de revestimentos pelo processo de Aspersão Térmica ainda necessita de bastante trabalho de pesquisa e desenvolvimento para que se tenha um melhor entendimento dos mecanismos envolvidos na formação do revestimento e da influência dos diversos parâmetros do processo, bem como para que se alcance melhorias de propriedades do revestimento, eficácia de deposição e adesão ao substrato. Um ponto de grande importância a ser pesquisado é a redução ou eliminação de tensões residuais no revestimento aspergido. Estas tensões, principalmente no caso da deposição de cerâmicas sobre metais, são debitadas às diferenças acentuadas nos coeficientes de expansão térmica dos materiais envolvidos.

Este trabalho de pesquisa tem como objetivo geral estudar as características e os fenômenos ocorridos na interface metal-cerâmica de revestimentos depositados por aspersão térmica. O objetivo específico é o seguinte:

- Propor um novo método de aplicação de revestimento cerâmico sobre substrato metálico, através do processo de aspersão térmica, com graduação dos pós, pré-misturados, estudando a influência das espessuras, graduação e quantidades de camadas intermediárias nas propriedades mecânicas e características dos revestimentos.

O desenvolvimento do trabalho experimental será baseado em aplicações de revestimento cerâmico sobre substrato metálico, com função de barreira térmica, conhecido como TBC (Thermal Barrier Coating). O material base (substrato) será uma superliga a base de níquel (Inconel 718). Os pós utilizados no revestimento serão um pó metálico Ni-

Cr-Al e um pó cerâmico de Zircônia, parcialmente estabilizada com Ytria, ambos aplicados pelo processo de aspersão térmica a plasma.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - INTRODUÇÃO

O objetivo principal deste capítulo é apresentar e comentar as informações já publicadas sobre o tema específico do trabalho, sua evolução e a situação encontrada no Brasil, em particular. Inclui, ainda, alguns conceitos teóricos importantes para o desenvolvimento ulterior do trabalho. A principal fonte consultada, para o levantamento da literatura, foi a Base de Dados Compendex Plus, através da Biblioteca das áreas de Engenharia -BAE - UNICAMP. O período de abrangência do levantamento foi de 1989 a 1995. Foram recuperadas 76 referências relevantes para o assunto, por esta base. Paralelamente, foram consultados “proceedings” de congressos específicos de Aspersão Térmica, os quais, com o desdobramento de referências, permitiram a recuperação de mais 67 referências de interesse. O período de abrangência, nesta segunda fonte, foi de 1987 a 1995.

Esta revisão está dividida em blocos, para facilidade de análise e conceituação. Convém destacar que, dentre todas as referências, foram encontradas, apenas, 8 referências brasileiras sobre o tema geral. Destas oito referências, três eram revisões de literatura.

2.2 - MODERNOS MATERIAIS DE ENGENHARIA

A engenharia moderna se depara com uma situação de grande desafio. A diversidade de opções em relação ao emprego de materiais e o apelo da competitividade industrial, convidam a um inebriante jogo, onde se deve aliar características de desempenho a fatores de custo de aquisição e processamento, na escolha dos materiais mais adequados a uma aplicação específica. Materiais tradicionais, como os aços e as cerâmicas vão sofrendo alterações de composição e processamento, enquanto novos materiais, como os polímeros e compósitos, vão se adequando ao uso, concorrendo com os demais. Neste contexto encontram-se as superligas e os materiais cerâmicos estruturais, que serão abordados a seguir.

2.2.1 - SUPERLIGAS

O desenvolvimento das superligas começou, segundo SIMS e HAGEL (1972) na década de 1930, principalmente nos Estados Unidos da América, França e Inglaterra, em virtude da necessidade de materiais com maior resistência ao calor, para aplicações em motores aeronáuticos. O emprego das superligas foi, então, ampliado para turbinas a gás nas indústrias naval e automobilística, sendo, atualmente, comum em veículos espaciais, motores de foguetes, reatores nucleares, submarinos, equipamentos petroquímicos e outras aplicações de alta temperatura.

Superligas são ligas a base de Ferro (Fe), Níquel (Ni) ou Cobalto (Co), contendo Cromo (Cr) para resistência à oxidação e corrosão, além de outros elementos para resistência mecânica a altas temperaturas. Em geral, são consideradas ligas para emprego a temperaturas acima de 540 °F (282 °C). O limite atual para aplicações estruturais de superligas, segundo SILVA e MEI (1988), é de 1768 °F (950 °C), sendo aceitas temperaturas de até 2200 °F (1200 °C) para aplicações sem solicitações mecânicas. Para aplicação acima destes limites, outros materiais são normalmente considerados, como cerâmicos, compostos intermetálicos e metais e ligas refratários. Superligas à base de Fe-Ni e Ni são, normalmente, produtos trabalhados mecanicamente. Superligas à base de Ni e Co são, freqüentemente, projetadas para fundição. Geralmente, em função dos elementos de liga empregados, bem como pela necessidade de melhor controle da estrutura de solidificação, superligas requerem fusão sob vácuo e refusão para melhor aproveitamento de suas propriedades.

De modo genérico, superligas são constituídas por uma matriz de estrutura Cúbica de Face Centrada, CFC (γ) e fases secundárias. As fases secundárias podem ser, conforme SIMS e HAGEL (1972):

- Carbonetos

- γ' : Fase CFC ordenada do tipo A_3B , tipicamente $Ni_3(Al,Ti)$, podendo ocorrer dissolução de outros elementos (Ligas a base de Ni e Fe-Ni)

- γ'' : Fase TCC (Tetragonal de Corpo Centrado), ordenada, ocorrendo em ligas com alto teor de Níóbio (Nb)

- Outras fases, indesejáveis, em geral, como fase intermetálica Sigma (σ), fases de

Laves, etc.

Os principais mecanismos responsáveis pelas propriedades das superligas são endurecimento por precipitação e endurecimento por solução sólida. As ligas a base de Ni empregam o Cromo (Cr) para obter resistência à corrosão e oxidação, através da formação de uma película protetora de óxido de Cromo. Adições de Alumínio (Al) auxiliam, também, na resistência à oxidação, principalmente a temperaturas acima de 1832°F (1000 °C), quando a película de óxido de Cromo (Cr_2O_3) se torna menos eficaz na proteção, devido à volatilização do CrO_3 . Além disto, o Alumínio é fundamental nas reações de precipitação. O uso de Nióbio (Nb) e Titânio (Ti) evita a formação de carbonetos de Cromo nos contornos de grão e permite o endurecimento por precipitação de carbonetos. Ligas como A-286 e Incoloy 901 são endurecidas por precipitação de γ' , que é o precipitado mais comum. Em ligas como o Inconel 718, utilizado neste trabalho, com teor de Nb mais elevado, a precipitação de γ'' é importante no endurecimento.

2.2.2 - MATERIAIS CERÂMICOS

Os materiais cerâmicos têm a mais longa história entre todos os materiais sintéticos. Já eram conhecidos antes mesmo do advento da metalurgia. Tradicionalmente, os materiais cerâmicos são baseados em argila, com ou sem adição de outros minerais. Apenas nos últimos sessenta anos é que o termo “cerâmica” tem sido usado para uma série de materiais, incluindo materiais de construção, refratários, isoladores e outros. Cerâmicas estruturais avançadas são, hoje, muito usadas na engenharia. Podem ser divididas em dois grupos: óxidos e um segundo grupo que inclui carbonetos, nitretos, boretos e similares. No primeiro grupo encontram-se porcelanas tradicionais, alumina, zircônia, magnésia e outros óxidos refratários. No último grupo estão o carboneto de silício, nitreto de silício, carboneto de boro, nitreto de boro e outros compostos semelhantes.

Cerâmicas e metais possuem diferentes propriedades. Em geral, cerâmicas são mais fortes, mais refratárias e têm menores expansão e condutividade térmica que os metais. São, ainda, na sua maioria, menos reativas e eletricamente condutivas que os metais. O uso crescente de cerâmicas estruturais pode ser projetado para muitas aplicações de alta temperatura. A mais importante vantagem do uso de cerâmicas estruturais substituindo metais é sua resistência às, cada vez mais altas, temperaturas de operação. Cerâmicas têm

ótima resistência mecânica e resistência à corrosão em mais altas temperaturas. A operação a mais altas temperaturas possibilita maior eficiência termodinâmica em sistemas de conversão de energia e eficiência associada com menores necessidades de resfriamento, além das vantagens de menor complexidade e peso. Adicionalmente às vantagens térmicas das cerâmicas estruturais, devido à abundância de matéria prima, existe, potencialmente, a possibilidade de baixos custos, aumentando a atratividade de sua aplicação a altas temperaturas, principalmente. A temperaturas abaixo de 1100 °F (600 °C), polímeros (70 a 570 °F ou 38 a 310 °C) e metais ou ligas metálicas (70 a 1110 °F ou 38 a 605 °C), usualmente, oferecem menor custo em relação a desempenho térmico, segundo LEHMAN (1992). A FIGURA 1 apresenta uma estimativa de mercado para cerâmicas estruturais avançadas, projetado para 1995, segundo SCHWARTZ (1990).

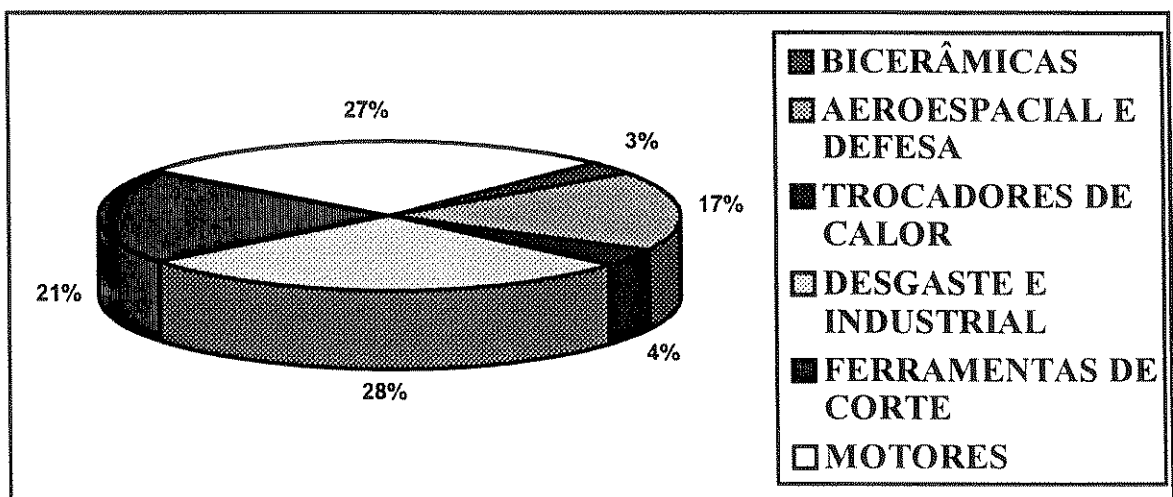


FIGURA 1- Crescimento do mercado para cerâmicas estruturais

FONTE: SCHWARTZ (1990)

A qualidade do material cerâmico depende, fundamentalmente, do processamento, que definirá a pureza, tamanho das partículas e distribuição e a homogeneidade geral dos pós, forma comum de processamento (LEHMAN, 1992). Grande parte das pesquisas desenvolvidas com materiais cerâmicos se concentra na forma de processamento, tanto de matérias primas, quanto na manufatura de componentes. A maior parte dos componentes cerâmicos é fabricada a partir de pós, apesar de já existirem processos de manufatura por via líquida, conforme KLEIN e SULLIVAN (1992). Tradicionalmente, Zircônia (ZrO_2) tem sido usada em refratários e abrasivos. As mais recentes aplicações focalizam as

propriedades eletrônicas, tais como capacitância e piezoeletricidade de corpos de zirconato titanato, ZT, assim como revestimentos protetivos, tais como barreira térmica (SCHWARTZ, 1990). Zircônia pura é líquida acima de 2700 °C, tem uma estrutura cristalina cúbica entre 2700 e 2400 °C, uma estrutura cristalina tetragonal entre 2400 e 1200 °C e uma estrutura cristalina monoclinica abaixo de 1200 °C, conforme mostrado no diagrama de equilíbrio da FIGURA 2.

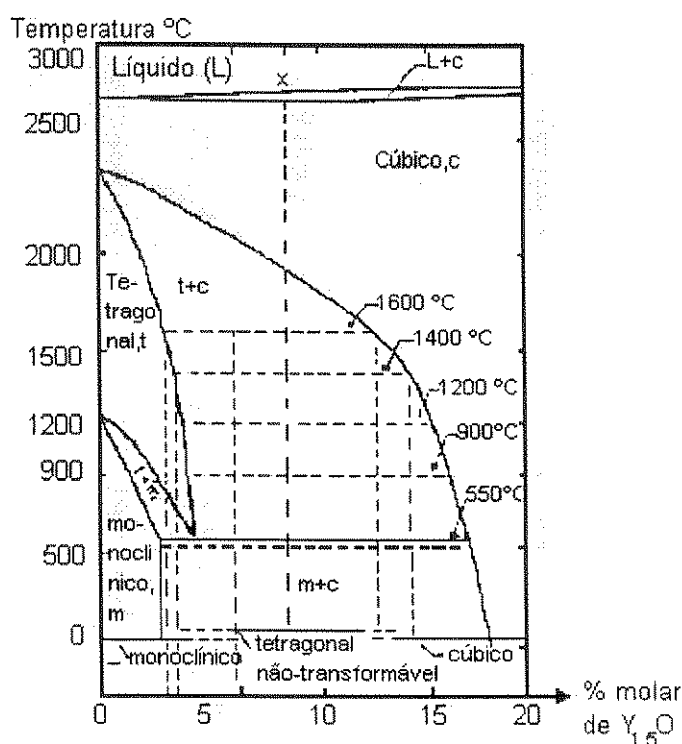


FIGURA 2 - Diagrama de equilíbrio Zircônia-Ytria

FONTE: KVERNES et al. (1989)

A cerca de 1200 °C, a Zircônia tetragonal transforma-se para a forma monoclinica, com significativa variação de volume. Esta temperatura de transformação pode ser reduzida com o uso de estabilizantes, tais como Óxido de Ytrio (Y_2O_3) e Óxido de Magnésio (MgO) em solução sólida. A redução é função do tipo e da quantidade de estabilizantes. Como é esperado para materiais com altas taxas de resfriamento, como o ocorrido nos revestimentos aspergidos termicamente, o tamanho de grão médio é pequeno, entre 0,4 a 0,8 μm . Análises dos contornos de grão mostram que estes são ricos em silício (KVERNES,

LUGSCHEIDER e LINDBLOM, 1989). É interessante notar que o tamanho de grão cristalino da estrutura obtida por aspersão térmica a plasma se situa em uma escala ($\leq 1\mu\text{m}$) onde a transformação de fase da ZrO_2 de tetragonal para monoclinica é altamente sensível ao tamanho de grão e pode não ocorrer. Considera-se que isto ocorre devido às energias livres das fases tetragonal e monoclinica. Ou seja, para uma dada composição, conforme diminui o tamanho de grão da solução sólida de zircônia tetragonal, também diminui a temperatura de transformação tetragonal-monoclinica. Se esta temperatura é significativamente menor que a temperatura ambiente, a zircônia tetragonal é retida na fase metaestável. Esta zircônia parcialmente estabilizada é um dos poucos óxidos que combinam a baixa condutividade térmica (em torno de 5% do valor das superligas), o baixo coeficiente de expansão térmica, $10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ (aproximado ao valor de $15 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ das superligas) e alta tenacidade.

A taxa de concentração de Y_2O_3 na Zircônia é crítica. A composição mais resistente à degradação por trincas é obtida com, aproximadamente, 8% de Y_2O_3 em peso, em solução sólida, homogeneamente distribuída nas partículas de pó. A TABELA 1 apresenta as características e propriedades de alguns óxidos cerâmicos.

TABELA 1 - Características e propriedades de óxidos cerâmicos

FONTE: ALCÂNTARA et al. (1991)

TIPO	ESTRUTURA CRISTALINA	DENSIDADE TEÓRICA Mg/m^3	DUREZA KNOOP OU VICKERS GPa	TENACIDADE A FRATURA k_{IC} $\text{MPa.m}^{1/2}$	EXPANSÃO TÉRMICA $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	CONDUTIVIDADE TÉRMICA W / (m.K)
Al_2O_3	hexagonal	3,97	20	3,4	7,9	27,2 (400 K) 5,8 (1400 K)
Cr_2O_3	hexagonal	5,21	29	3,9	7,5	10-33
ZrO_2 (PSZ)	cúbica monoclinica tetragonal	5,72	10	8 (293 K)	9,7	1,8-2,2
TiO_2	rutilo- tetragonal	4,25	9	2,5	7,5	8,8 (400 K) 3,3 (1400 K)

2.3 - JUNÇÃO METAL-CERÂMICA

O desenvolvimento de técnicas efetivas de junção metal-cerâmica define, em última instância, o presente e o futuro da aplicação de materiais cerâmicos, permitindo a incorporação de componentes cerâmicos a peças ou componentes metálicos. Peças unidas podem ser fabricadas com formas, tolerâncias e outras características não alcançadas por outros meios de fabricação. Passagens internas de resfriamento, como em trocadores de calor, podem ser conseguidas por junção; materiais de revestimento para desgaste, erosão e resistência à corrosão podem ser aplicados. Uma outra grande aplicação da junção metal-cerâmica está na união de componentes cerâmicos, funcionando a altas temperaturas, com peças móveis fabricadas, necessariamente, de metais, em função dos gradientes de temperaturas ou tensões excessivos para cerâmicas. O problema fundamental na ligação de metais a cerâmicas reside na substancial diferença em suas propriedades físicas e mecânicas, particularmente em seus coeficientes de expansão térmica. Esta diferença de expansão térmica pode levar a tensões excessivas na interface da junção (SCHWARTZ, 1990). Além disto, metais e cerâmicas diferem extremamente em outras propriedades. Enquanto a ligação metálica se origina de deslocamento de elétrons, a ligação em óxidos é principalmente iônica. Ao contrário dos metais, consequentemente, as cerâmicas são usualmente frágeis, menos flexíveis e isolantes.

A tecnologia de junção de cerâmicas a metais vem progredindo, constantemente, desde o início dos anos 30. Devido a enormes esforços de pesquisa, direcionados ao desenvolvimento de procedimentos para execução de juntas confiáveis entre metais e cerâmicas, muito se tem evoluído, tanto no estabelecimento de uma tecnologia de junção, baseada em procedimentos corretos, como no entendimento das reações e fenômenos que ocorrem durante a junção. Centenas de estudos experimentais tem sido desenvolvidos, com técnicas de junção variadas. Entretanto, ainda não foi desenvolvida uma teoria de ligação entre metal e cerâmica completamente aceita. A grande maioria das informações é de natureza empírica, descrevendo casos específicos, para materiais e condições experimentais diferenciadas. Em geral, as técnicas de junção podem ser enquadradas em três grandes grupos:

- 1-Junção mecânica, utilizando ganchos, grampos e outros tipos de dispositivos.

2-Junção direta, que inclui ligação por difusão, soldagem por feixe de elétrons, laser, processos de metalização e outros.

3-Junção indireta, que é o método mais comumente utilizado e inclui adesivos orgânicos, brazagem, etc., utilizando materiais de ligação intermediários.

2.3.1 - ADESÃO METAL-ÓXIDO

A estabilidade termodinâmica de interfaces metal-cerâmicas se apoia em uma interação atrativa entre os cristais de metal e de cerâmica (óxido) constituindo a interface. É de extrema importância o entendimento da natureza desta interação, pois a adesão metal-óxido resultante governa não somente as propriedades termodinâmicas das interfaces, mas também sua estrutura atômica e seu potencial para sofrer reações químicas.

A propriedade termodinâmica mais fundamental de uma interface é sua energia livre por unidade de área, γ . Medidas experimentais, entretanto, admitem uma quantidade diferente: o trabalho de adesão, W_{ad} . Para auxiliar o entendimento da relação entre γ e W_{ad} , considere-se uma hetero-interface A-B. Admitindo-se que um processo reversível separe os dois cristais para criar superfícies livres de A e B, o trabalho externo necessário para este processo define W_{ad} . Denotando as energias superficiais dos dois cristais por γ_A e γ_B , respectivamente, W_{ad} pode ser expresso pela equação de Dupré (ERNEST, 1995),

$$W_{ad} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma \quad (1)$$

A interação atrativa entre os dois materiais A e B corresponde a $W_{ad} > 0$. W_{ad} é, normalmente, obtido em relação à energia de uma das duas superfícies de cristais formando a interface, mais do que em números absolutos. Métodos experimentais para acessar o trabalho de adesão para interfaces metal-óxido incluem medidas do ângulo de contato em gotas de metal sobre substratos de óxidos ou poros interfaciais. A FIGURA 3 ilustra estes dois métodos e define o ângulo de contato para cada caso. Para o equilíbrio local em um ponto triplo das três diferentes fases, HERRING, citado por ERNEST (1995), derivou três equações relacionando as energias do encontro das interfaces no ponto triplo aos ângulos de contato entre as interfaces. Para o caso especial do contato entre um metal A, um óxido B e vácuo (FIG. 3), uma das equações de Herring se reduz a

$$\gamma = \gamma_A \cdot \cos \theta_A + \gamma_B \cdot \cos \theta_B + \frac{\partial \gamma_A}{\partial \theta_A} \cdot \sin \theta_A + \frac{\partial \gamma_B}{\partial \theta_B} \cdot \sin \theta_B \quad (2)$$

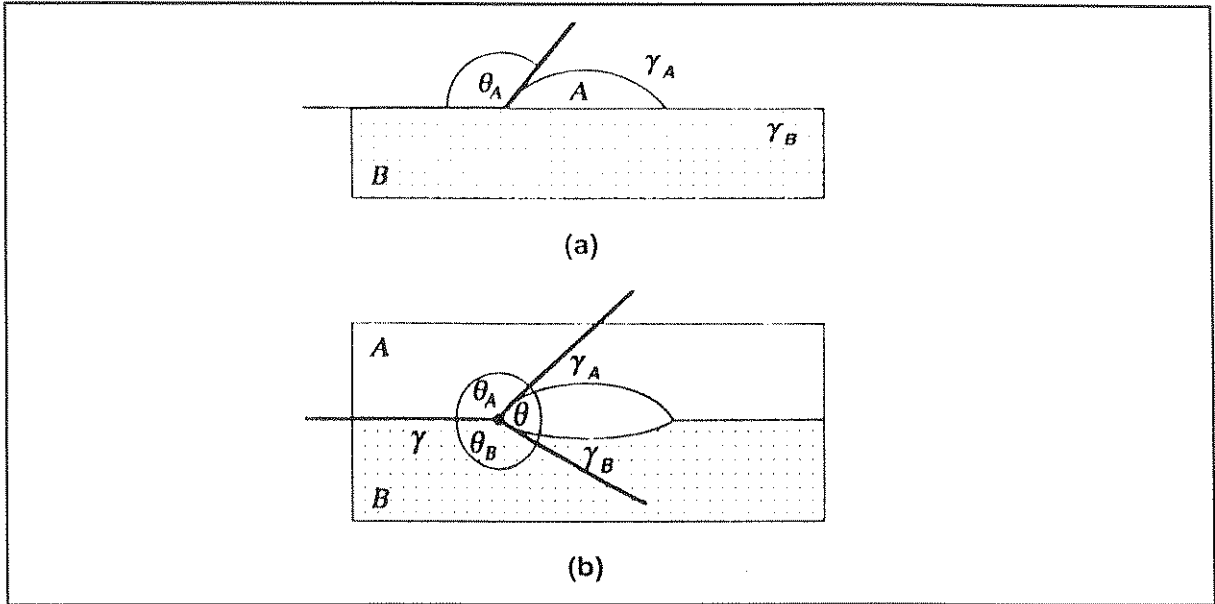


FIGURA 3 - Definição dos ângulos de contato em (a) gotas e (b) poros

FONTE: ERNEST (1995)

Os dois últimos termos do lado direito são os termos de torque de Herring, que consideram a anisotropia das energias superficiais do metal e do óxido. A contribuição dos termos de torque geralmente complica a interpretação das medidas de ângulos de contato. A temperaturas suficientemente altas, entretanto, os termos de torque podem se tornar negligivelmente pequenos, e

$$\gamma \approx \gamma_B \cos \theta_B + \gamma_A \cos \theta_A \quad (3)$$

Para uma “ilha” de metal sobre um substrato planar de óxido (FIG. 3a), a equação 3 se torna

$$\gamma = \gamma_B - \gamma_A \cos \theta \quad (4)$$

Interpolando a equação de Dupré (1), tem-se a equação de Young-Dupré, que descreve W_{ad} em função do ângulo de contato θ :

$$W_{ad} = \gamma_A (1 + \cos \theta) \quad (5)$$

Então, W_{ad} só pode ser determinado em relação à energia superficial do metal A. As equações de Herring também servem para derivar expressões relacionando o trabalho de adesão aos ângulos de contato medidos nos poros interfaciais (FIG. 3b). Negligenciando os termos de torque, tem-se:

$$\frac{\gamma}{\sin \cdot \theta} = \frac{\gamma A}{\sin \cdot \theta B} = \frac{\gamma B}{\sin \cdot \theta A} \quad (6)$$

e interpolando a equação de Dupré (1) tem-se W_{ad} em relação à energia superficial do metal A:

$$W_{ad} = \gamma A \cdot \left(1 + \frac{\sin \cdot \theta A - \sin \cdot \theta B}{\sin \cdot \theta} \right) \quad (7)$$

SUGANUMA, MIYAMOTO e KOIZUMI (1988) e GUIMARÃES E REBELLO (1988) consideraram o processo de Brazagem Direta a Vácuo, utilizando ligas reativas, como de grande eficiência na ligação de metais a cerâmicos, com propósitos estruturais. Ambos concluíram que a eficiência da ligação é, porém, largamente dependente das tensões residuais. LOEHMAN (1989), estudando a brazagem de Si_3N_4 com metais ativos (Ti, Al e ligas) concluiu que existem diferentes reações interfaciais e diferentes temperaturas influenciando o trabalho de adesão na ligação. LIU, OLSON, MARTIN e EDWARDS (1991) investigaram o uso das tecnologias de revestimentos superficiais na brazagem de materiais dissimilares difíceis de unir (incluindo metal-cerâmica). Segundo os autores, a aplicação de revestimentos múltiplos cria condições de afinidade química e molhamento entre as superfícies a unir, auxiliando na junção. IRVING (1991) descreve estudos da Força Aérea Norte Americana utilizando soldagem a arco tungstênio com proteção gasosa (TIG) e soldagem por resistência a ponto na união de compósitos com matriz metálica (Al), obtendo resultados satisfatórios. FERRANTE (1992), estudando a ligação entre carboneto de Silício (SiC) e ligas de Níquel por difusão no estado sólido, observou o grau de influência da pressão aplicada durante a ligação, que determina o grau de contato físico entre os materiais e as reações interfaciais. QIN e DERBY (1993) analisaram a ligação por difusão de ligas Ni-Cr e Zircônia (ZrO_2) e concluíram que é necessária uma temperatura acima de 1050 °C para que haja uma boa ligação, pois existe, então, uma forte reação eutética na interface, reação esta que promove forte adesão interfacial e boa resistência mecânica da junta. MESSLER JR. (1995) apresenta uma recente alternativa para a união de materiais avançados (cerâmicos, metálicos, intermetálicos, compósitos, etc.), conhecido como SHS (Self Propagating High-Temperature Synthesis) ou Síntese Reativa, que utiliza o princípio da Aluminotermia, ou seja, utiliza o calor de formação de reações químicas altamente exotérmicas.

A junção metal-cerâmica vem evoluindo, também, no contexto da tecnologia de revestimentos. A utilização de revestimentos cerâmicos sobre substratos metálicos tem aumentado substancialmente nos últimos anos. As principais razões para este uso crescente dizem respeito aos elevados custos de aquisição e processamento dos materiais de alto desempenho estrutural. Assim, pode-se utilizar um material estruturalmente adequado (metálico ou não) e aplicar um revestimento cerâmico que promova proteção contra meios agressivos, compatibilidade biológica, isolamento térmico ou elétrico, como exemplo. A aplicação de revestimentos cerâmicos sobre substratos metálicos pode ser realizada por inúmeros processos, dentre os quais podem ser destacados a Deposição Física de Vapor (PVD), Deposição Química de Vapor (CVD), Eletrodeposição e Aspersão Térmica (Thermal-Spraying).

2.4 - ASPERSÃO TÉRMICA

2.4.1 - GENERALIDADES

Aspersão Térmica ,ou "Thermal - Spraying" é um grupo de processos nos quais materiais metálicos ou não metálicos, finamente divididos, são depositados em uma condição fundida ou semi-fundida sobre um substrato preparado, formando um depósito aspergido (AWS, 1985). A natureza do processo é sinérgica, ou seja, existem diversas variáveis e componentes envolvidos, os quais, quando atuando juntos e propriamente aplicados, produzem um efeito maior do que se considerados individualmente. O material de revestimento pode estar na forma de pó, vareta, cordão ou arame. A pistola de aspersão gera o calor necessário, utilizando gases combustíveis ou um arco elétrico. Quando os materiais sólidos são aquecidos, eles mudam para um estado plástico ou fundido e são acelerados por um gás comprimido. Os vapores de partículas confinadas são impelidos para o substrato. As partículas colidem com a superfície do substrato, tornam-se aplainadas e formam finas partículas lenticulares que resfriam, se conformam e aderem às irregularidades da superfície preparada e entre si, formando uma estrutura lamelar . A ligação entre o depósito aspergido e o substrato pode ser mecânica, metalúrgica, química, física ou uma combinação destas formas.

As variações básicas do processo de aspersão térmica ocorrem nos materiais de aspersão utilizados, no método de aquecimento e no método de propulsão dos materiais para o substrato. Muitos metais, cerâmicas, compostos intermetálicos, alguns plásticos orgânicos e certos vidros podem ser depositados por um ou mais dos vários processos de aspersão térmica. Os processos de aspersão térmica podem ser categorizados em dois grupos básicos, de acordo com o método de geração de calor (AWS, 1985):

Grupo I:

Combustão: - Chama
- Detonação

Grupo II:

Elétrico: -Plasma (arco não transferido)
- Plasma (arco transferido)
- Arco arame
- Plasma de Indução

O primeiro grupo utiliza gases combustíveis como fonte de calor. Os processos utilizando energia elétrica como fonte de calor constituem o segundo grupo. Neste grupo os consumíveis utilizados são na forma de pó ou arame. Os revestimentos aspergidos têm três aspectos básicos:

-Substratos - Os substratos onde os revestimentos são aplicados incluem metais, óxidos, cerâmicas, vidros, plásticos e madeira. Nem todos os materiais de aspersão podem ser aplicados sobre todos os substratos; alguns requerem técnicas especiais (SUGANUMA e co-autores, 1988). A preparação do substrato antes da aspersão é requerida para todas as variações do processo e é virtualmente a mesma para cada processo. Dois passos importantes são a limpeza da superfície, para eliminar a contaminação que inibirá a ligação do revestimento ao substrato e a manutenção de rugosidade superficial, para prover pequenas asperidades ou irregularidades que permitirão a adesão ao revestimento e criarão uma maior área superficial efetiva. Para WINKLER e PARKER (1992), a preparação adequada do substrato antes da aplicação do revestimento é a etapa mais crítica a influenciar a resistência de ligação e a adesão do revestimento ao substrato .

-Camadas de Ligação - A ligação entre o revestimento e o substrato pode ser mecânica, química, metalúrgica, física ou combinação destas. A adesão é influenciada por uma série de fatores, tais como material de revestimento, condição do substrato, grau de rugosidade

da superfície, limpeza, temperatura da superfície antes, durante e após a aspersão e velocidade de impacto da partícula.

-Estrutura do Revestimento - A estrutura depositada e a química do revestimento aspergido em ar ambiente são diferentes daquelas do mesmo material na forma manufaturada ou antes de ser aspergido. A FIGURA 4 ilustra, esquematicamente, a seção transversal de um revestimento aspergido. As diferenças na estrutura e química são devidas à natureza do revestimento, à reação com gases do processo e à atmosfera em torno do material, enquanto no estado fundido. Por exemplo, quando ar ou oxigênio são usados como gases de processo, óxidos do material aplicado são formados e se tornam parte integrante do revestimento. Revestimentos de metal tendem a ser porosos e frágeis e a ter uma dureza diferente do material original, em função da presença dos poros.. A estrutura "como aspergida" dos revestimentos será similar na sua natureza lamelar mas exibirá características variáveis, dependendo do processo, da técnica empregada e do tipo de material aplicado. A densidade do depósito aspergido varia com a velocidade das partículas e a temperatura da fonte de calor do processo de revestimento, cujas variações são apresentadas na TABELA 2 e na FIGURA 5.

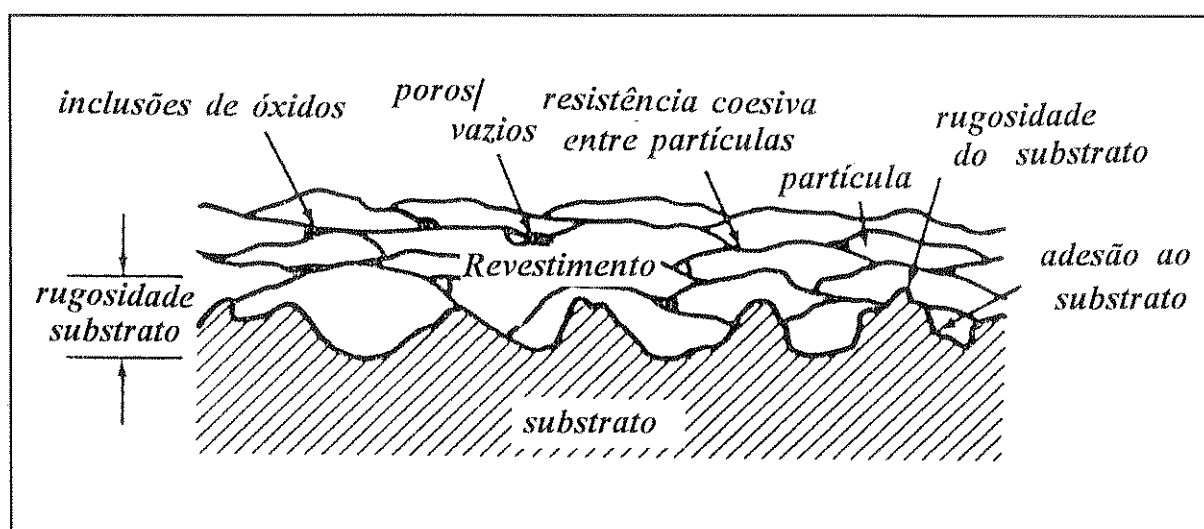


FIGURA 4 - Seção transversal típica de um revestimento aspergido, mostrando a estrutura lamelar de óxidos e inclusões. FONTE : AWS (1985)

TABELA 2 - Temperaturas de fontes de calor

FONTE: AWS (1985)

FONTE	TEMPERATURA, °F	TEMPERATURA, °C
Propano, Oxigênio	4785	2640
Gás Natural, Oxigênio	4955	2735
Hidrogênio, Oxigênio	4875	2690
Acetileno, Oxigênio	5625	3100
Arcos & Plasmas	4000 - 15000	2200 - 8300

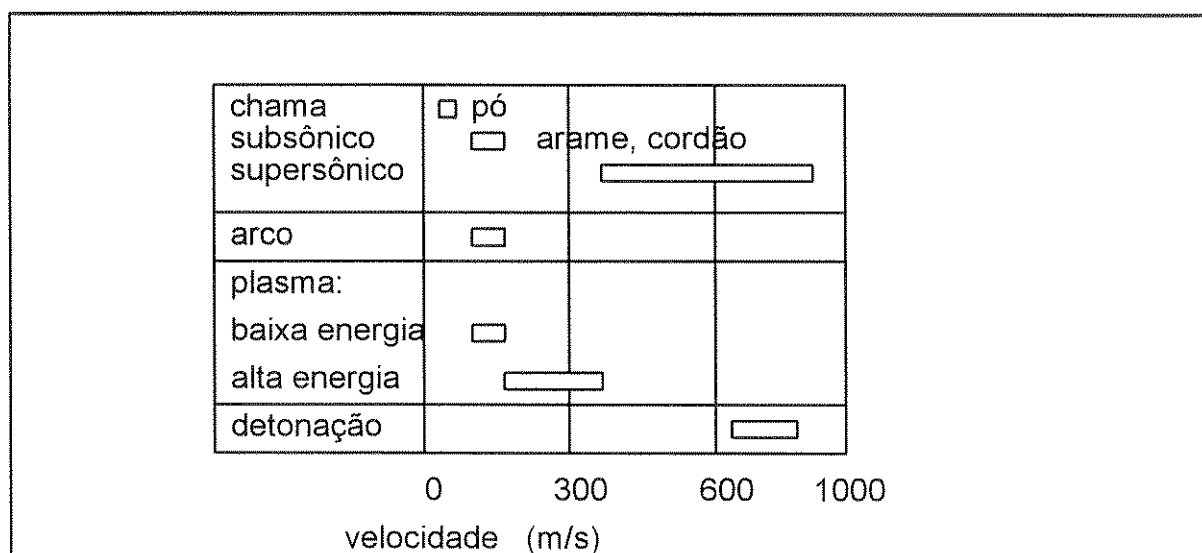


FIGURA 5 - Velocidade Média de Impacto das Partículas

FONTE: AWS (1985)

O Processo de Aspersão Térmica por Plasma (PSP ou Plasma Spraying)) utiliza o calor de um arco plasma para fundir os materiais de revestimento. O termo "arco plasma" é utilizado para descrever uma família de processos de trabalho em metais que usam um arco elétrico constringido para fornecer energia térmica de alta densidade. A constrição do arco é usualmente conseguida forçando o arco plasma através de um orifício em um anodo de cobre refrigerado a água. O propósito desta constrição é controlar e aumentar a densidade de energia do fluxo do arco. No processo de aspersão por plasma, um arco elétrico "não

transferido" é constringido entre um eletrodo de tungstênio coaxialmente alinhado e um bocal de constrição. A zona central do plasma é constituída pelo gás inerte ionizado (em geral argônio, podendo ser também nitrogênio) envolvido por um ou mais gases inertes de proteção (argônio, hélio, hidrogênio, nitrogênio ou mistura). A FIGURA 6 ilustra uma instalação completa de um sistema de aspersão térmica a plasma.

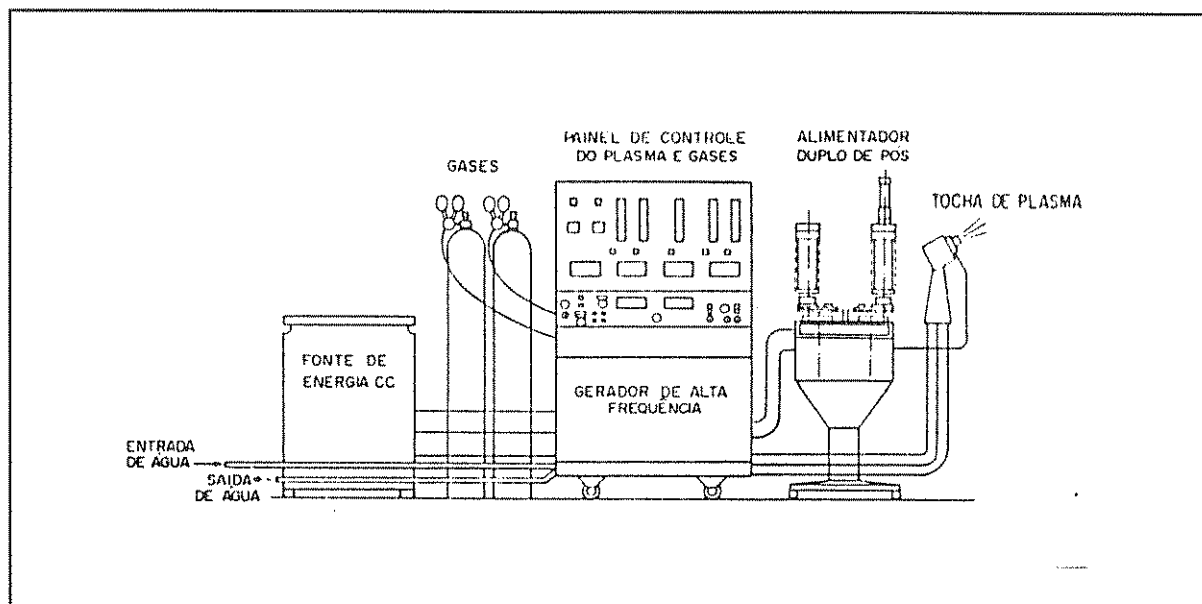


FIGURA 6 - Instalação típica de um sistema de aspersão térmica a plasma

FONTE: AWS (1985)

Durante o aquecimento, o gás é parcialmente ionizado, produzindo um plasma. Quando o plasma sai da pistola, moléculas dissociadas de um gás diatômico recombinaem e liberam calor. O pó é introduzido no plasma, fundido e propelido para o substrato através de um fluxo de alta velocidade. O conteúdo de calor, temperatura e velocidade do jato plasma são controlados pelo tipo de bocal, corrente do arco, razão de mistura dos gases e taxa de fluxo de gás. O arco opera com corrente contínua de uma fonte de energia tipo retificadora. A energia elétrica para o arco é governada por uma unidade de controle central que também regula o fluxo de gás de plasma e da água de refrigeração e a sequência desses elementos para a precisão do processo.

2.4.2 - CARACTERÍSTICAS DOS REVESTIMENTOS

Para entender as características dos depósitos aspergidos, o conhecimento dos vários processos de deposição e os combustíveis associados, matérias primas e cinética dos processos é de suma importância. Adicionalmente às condições de operação associadas com o processo de aspersão térmica, as características do material de aspersão também devem ser consideradas, principalmente em relação aos materiais em pó. Forma, tamanho, densidade e conteúdo de óxido das partículas contribuem, todos, para a qualidade do produto final. As temperaturas de vaporização e fusão do material de revestimento são importantes pois restringem o uso de um material e determinam as condições de aspersão. Por exemplo, a faixa de temperatura líquido-vapor para a alumina pura é estreita e pode ocorrer vaporização, sob condições de superaquecimento, produzindo então um revestimento com estrutura esponjosa.

O critério básico é que as partículas devem fundir completamente sem excessiva vaporização e permanecer fundidas até atingirem o substrato. Embora menores tamanhos de partículas assegurem mais completa fusão, existem sérias dificuldades na injeção de partículas muito finas ($< 5 \mu\text{m}$) dentro do sistema de aquecimento. No caso de aspersão por chama oxicom bustível, deve ser considerado o conteúdo de sujeira no pó. O uso de pós contendo quantidades substanciais de sujeira em finas partículas levará à excessiva oxidação do revestimento e formação de vazios.

Em sistemas de aspersão por plasma com alimentação externa, o gradiente de velocidade do fluxo de plasma de alta energia restringe a entrada de partículas finas na zona aquecida. Por isso, algumas partículas são transportadas pela periferia do jato e não fundem suficientemente antes do impacto. Além disso, partículas finas resfriam mais rapidamente e, portanto, podem solidificar parcialmente antes do impacto. Apenas as partículas corretamente alinhadas fundem completamente pela absorção de radiação dos gases quentes envolventes.

Alguns modelos simplificados têm sido propostos para descrever a fusão de partículas sólidas em um efluente de gás aquecido. As variáveis relacionadas ao material,

tais como o coeficiente de transferência de calor, condutividade e temperatura de fusão, são combinados em equações para dinâmica de fluxo de gás e condução de calor, levando à seguinte equação (AWS, 1985):

$$\frac{S (K \Delta T)^2}{V \mu} \geq \frac{L^2 D^2}{16 p} \quad (8)$$

onde:

S= distância de trabalho da partícula (distância de aspersão)

K= média da condutividade térmica da camada de contorno(externa)

ΔT = média de gradiente de temperatura da camada de contorno

V= velocidade média do efluente

μ = viscosidade média do efluente

L= conteúdo de calor da partícula por unidade de volume, à temperatura de fusão

D= diâmetro médio da partícula

p= densidade da partícula

De acordo com a Equação (8), existe um tempo de permanência da partícula e um tamanho de partícula críticos, nos quais a fusão completa é obtida. O tempo de permanência é determinado, principalmente, pela velocidade do gás, energia e distância de aspersão. Os atributos físicos da partícula, que são dados pelo termo à direita da Equação (8), dependem do material sob consideração.

Para medir a temperatura da partícula, T, um modelo foi sugerido por Plunkett (AWS, 1985), o qual assume que a temperatura superficial da partícula com um raio R é instantaneamente trazido a uma temperatura constante, T_s , enquanto a temperatura interior é elevada por condução durante o tempo de permanência, tal que:

$$\frac{T}{T_s} = 1 - \frac{2R}{\pi R} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{(-1)^N}{N} \sin \frac{N\pi r}{R} \cdot \frac{(\alpha N\pi)^2 t}{R} \quad (9)$$

onde:

N=1

T= temperatura da partícula

T_s = temperatura constante

R = raio maior da partícula (tamanho da partícula)

r= raio menor da partícula (largura)

t = tempo de permanência da partícula

α = difusividade térmica

Arares e varetas para aspersão variam em tamanho de 0,88 a 6,35 mm de diâmetro. Materiais de aspersão em pó têm uma escala de tamanho de 5 a 45 μm para óxidos refratários e 45 a 106 μm (-140 a 325 mesh) para pós metálicos com faixas de fusão menores que 3500 °F (1927 °C).

2.4.3 - FORMAÇÃO E ESTRUTURA DOS REVESTIMENTOS

A observação do material de revestimento saindo de uma pistola de aspersão térmica revelará uma forma cônica, com o "spray" concentrado na zona central e mais escasso nas porções mais externas. A zona central é comparativamente estreita e o conteúdo de material é altamente concentrado. Isto pode ser observado na FIGURA 7, a qual mostra a microscopia de uma seção transversal de um depósito em passe único na sequência A-B, B-C, C-D, onde A está na periferia do depósito e D no centro.

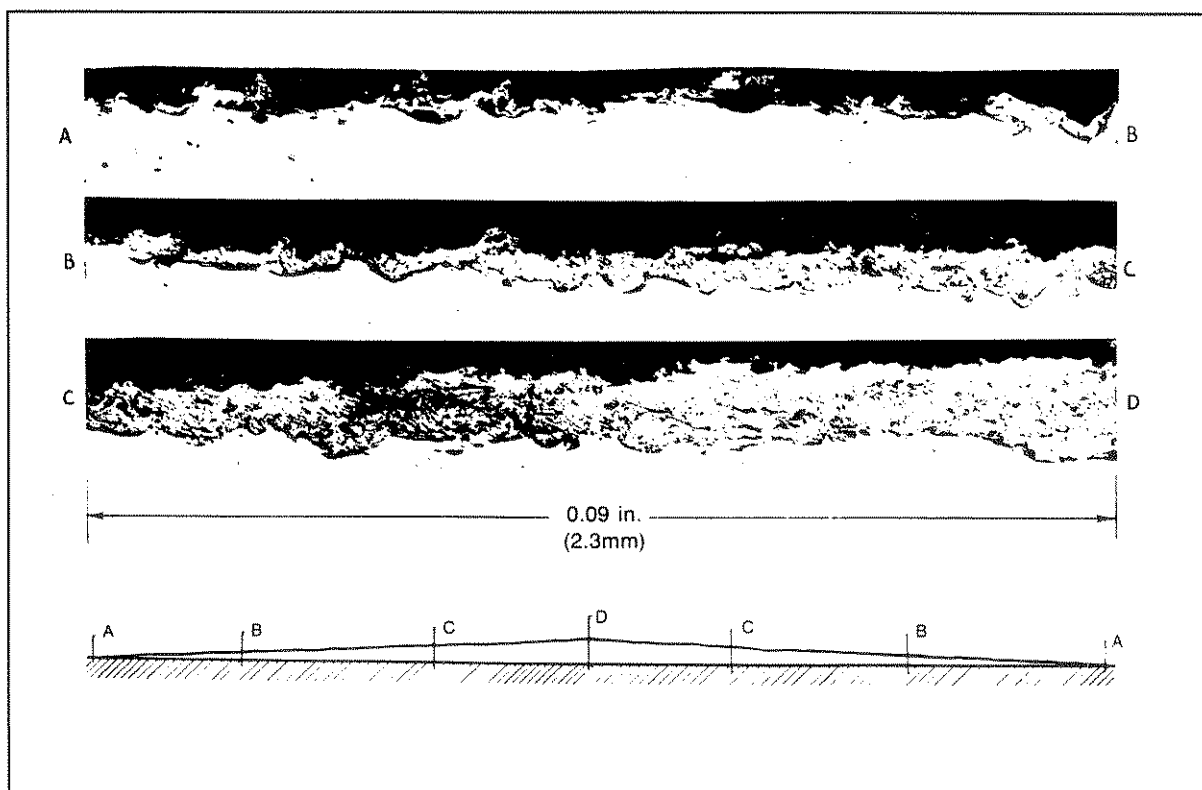


FIGURA 7 - Seção transversal típica de um depósito por aspersão térmica, de passe único FONTE: AWS (1985)

As partículas na periferia mais externa (A) do depósito, são largamente espaçadas e têm pobre aderência ao substrato. A densidade média do depósito aspergido é amplamente dependente das partículas dentro da zona periférica. A FIGURA 8 ilustra, esquematicamente, a forma real de um "spray".

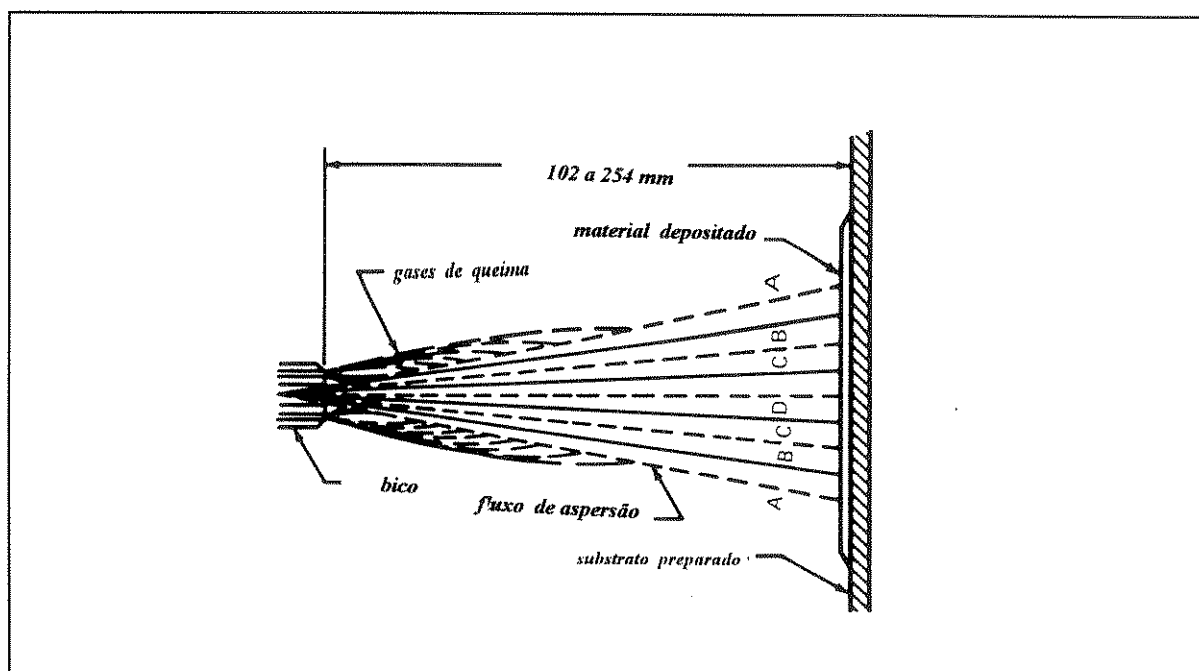


FIGURA 8 - Esquema de desenvolvimento de um padrão aspergido.

FONTE: AWS (1985)

Uma zona central circular ou oval, dentro da qual o revestimento mais denso e espesso é depositado, está entre C e C. Entre B e C, o fluxo aspergido é brilhante e ocorre a deposição do revestimento de natureza marginal (ponto B). O revestimento depositado na zona identificada como AB é extremamente poroso. O revestimento aspergido final contém uma mistura de material de cada zona, devido ao movimento relativo entre a pistola de aplicação e o substrato, que ocorre durante a aplicação do revestimento.

Durante o processo de aspersão, as partículas são superaquecidas e atingem o substrato com velocidades variáveis. A morfologia porosa geralmente produzida por aspersão resulta do rápido achatamento das partículas líquidas superaquecidas atingindo, individualmente, o substrato com camadas previamente depositadas.

É importante representar corretamente a taxa de resfriamento em um processo de aspersão. Alguns dos fatores que devem ser considerados são a variação de tamanho das partículas, sua localização dentro da zona aquecida e, no caso de partículas metálicas, a formação de um filme de óxidos. A distância de trabalho (recoo da pistola em relação ao substrato) determina as características de molhamento das partículas. A FIGURA 9a ilustra partículas cerâmicas aspergidas na distância correta. As partículas encontram-se completamente fundidas. As FIGURAS 9b e 9c mostram o resultado da aspersão com distâncias de trabalho incorretas, muito próxima e muito longa, respectivamente. Na FIGURA 9b, a partícula não fundiu completamente e o núcleo central sólido rebateu da superfície do substrato (vidro), resultando em um vazio.

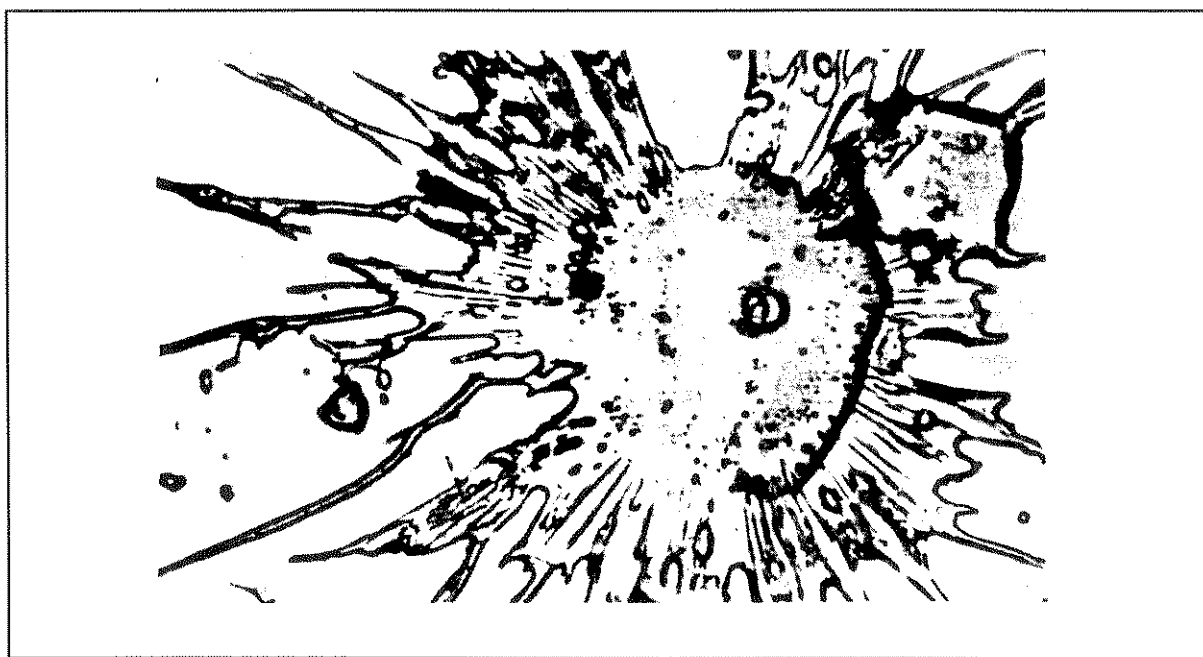


FIGURA 9a - Partícula cerâmica completamente fundida, aplicada com distância correta de trabalho (2.000X) FONTE: AWS (1985)

Uma gota fundida, surgindo na superfície que ela não "molhou", primeiramente se espalhará em uma fina camada e, se a tensão superficial não operar, continuará se espalhando até que a camada se torne de espessura unimolecular ou até que se solidifique.

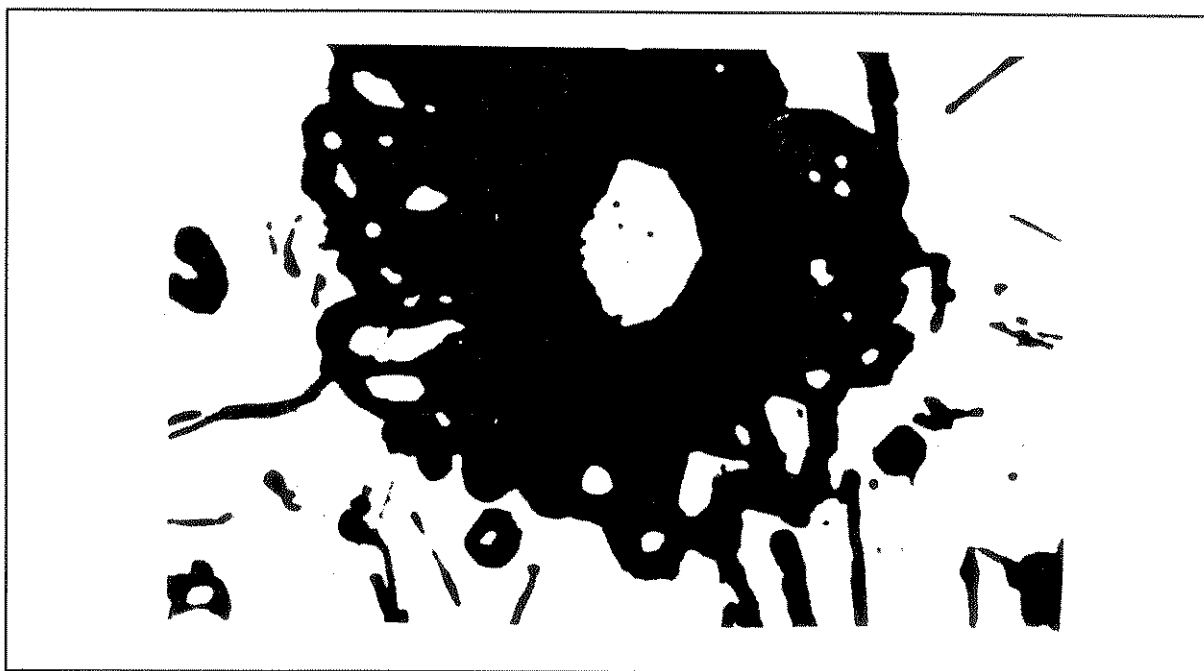


FIGURA 9b - Partícula metálica parcialmente fundida, aplicada com distância de trabalho curta (2.000X) .FONTE: AWS (1985)

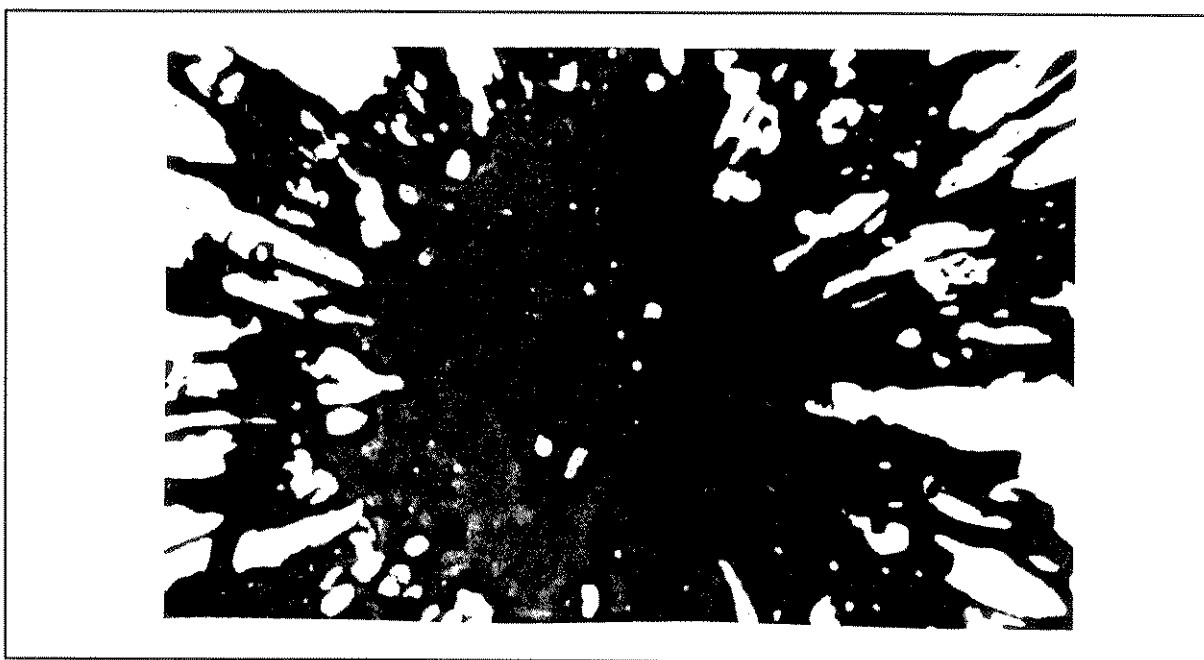


FIGURA 9c - Partícula metálica completamente fundida, aplicada com distância de trabalho excessiva (2.000X). FONTE: (AWS, 1985)

O espalhamento é maior se a gota chega a alta velocidade, mas após curto intervalo, a tensão superficial normalmente restringe este espalhamento. As extremidades da gota ficam mais espessas e tendem a quebrar e formar um anel de gotas esféricas pequenas, deixando

uma gota esférica no centro, menor que a original. Esta ação de refração causa, ainda, vários salpicos radiais, como ilustra a FIGURA 10.

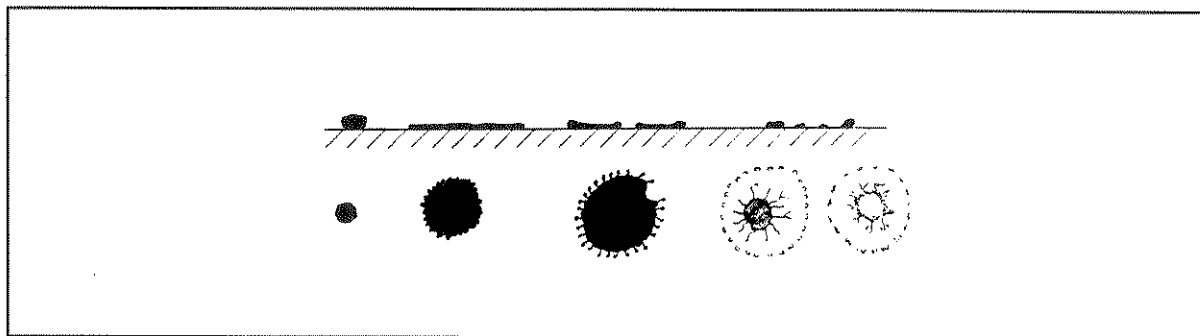


FIGURA 10 - Formas de "molhamento" das partículas (mercúrio sobre vidro)

FONTE: AWS (1985)

Nas gotas aspergidas, a solidificação pode ocorrer em qualquer instante no ciclo de eventos. É aparente, portanto, que considerando a formação de revestimentos aspergidos, retração de gotas individuais ou agregados de gotas devidos à tensão superficial devem ser levados em conta. Filmes de óxidos presentes nos agregados de gotas ou nas gotas dispersas também causam alterações no efeito de molhamento, pois tendem a interferir com a distribuição da energia superficial. Geralmente, a orientação dos grãos em depósitos aspergidos é determinada pelo fluxo de calor dentro das partículas individuais. O exame microestrutural de depósitos aspergidos espessos revela grãos colunares, orientados direcionalmente, próximos à interface onde ocorre resfriamento rápido através do substrato. A orientação colunar diminui gradualmente com o aumento da espessura do revestimento. A mudança da forma colunar para morfologia aleatória de grão acredita-se ser produzida pelo efetivo abaixamento da taxa de resfriamento, devido ao calor de fusão estendido, que dá tempo aos grãos para mudar de forma.

A superfície do substrato influencia a formação de fases metaestáveis na partícula instável, resultado da rápida solidificação das partículas fundidas. Isto, de alguma forma, depende da topografia da superfície do substrato e da influência da superfície no espalhamento da partícula quando do impacto, ou seja, do molhamento. Microscopia

eletrônica de transmissão tem sido usada para determinar a morfologia de solidificação das partículas quando afetadas pela topografia superficial do substrato. Devido à alta energia cinética das partículas fundidas, ocorrem considerável fluxo líquido e espalhamento lateral no impacto da partícula. Duas diferentes morfologias de grãos foram observadas. A FIGURA 11 mostra um esquema da morfologia planar de uma partícula solidificada.

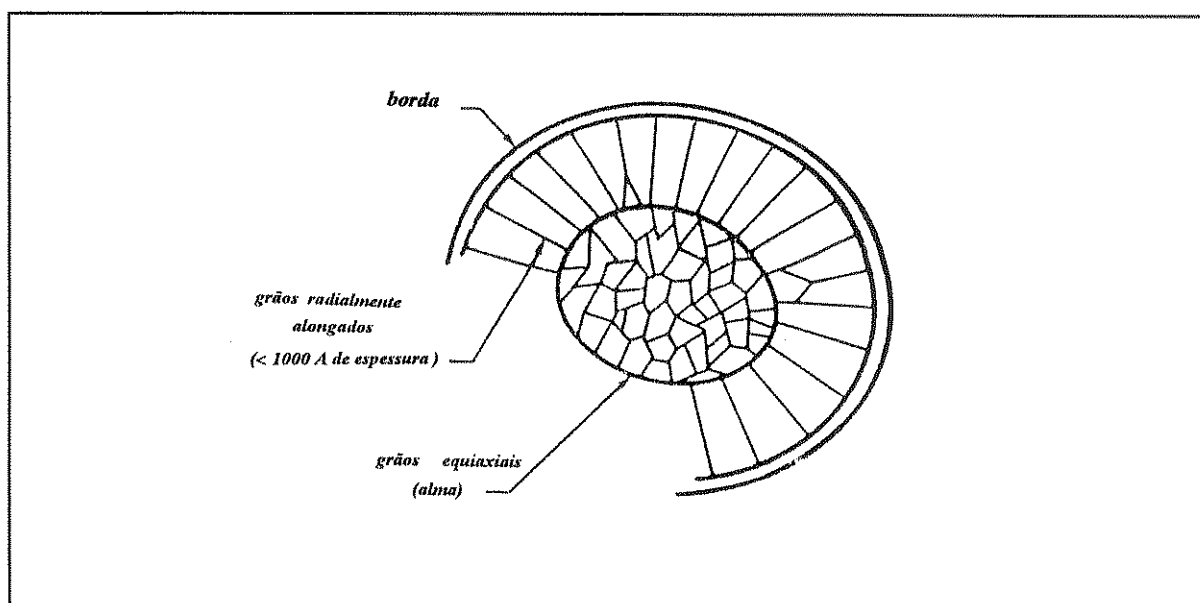


FIGURA 11 - Vista de topo de uma partícula solidificada com morfologia planar.

FONTE: AWS (1985)

Na região central do núcleo, onde a partícula entra primeiro em contato com a superfície, o calor é extraído através do substrato e a interface sólido-líquido se move para fora do substrato. Esta área é geralmente muito densa para ser examinada por microscopia eletrônica de transmissão na condição "como aspergido". Contudo, nas áreas periféricas, o calor não é extraído através do substrato mas, ao contrário, retorna através da região do núcleo. Isto é indicado pelos grãos radialmente alongados que se propagam do núcleo para a margem. Além disso, os grãos regulares e virtualmente livres de defeitos sugerem que essas regiões finas não estão em pleno contato com o substrato.

2.4.4- PROPRIEDADES DOS REVESTIMENTOS

A principal vantagem do processo de aspersão térmica é a habilidade para acomodar as propriedades do revestimento à sua aplicação. Um material particular pode ser aspergido para formar um revestimento duro ou macio, poroso ou denso. Esta versatilidade apresenta dificuldades quando se tenta comparar propriedades reportadas de revestimentos distintos.

Visual - Revestimentos aspergidos apresentam um acabamento opaco grosseiro, em geral. Em alguns casos, as superfícies são mais rugosas que a superfície original jateada com areia. Medidas de perfil tomadas nestas superfícies variam de 2,5 a mais de 38 μm .

Resistência à Tração - A resistência à tração de um depósito por aspersão térmica consiste da ligação entre o depósito e o substrato (adesão) e a atração interpartículas (coesão). A adesão do revestimento ao substrato está relacionada com interações superficiais da partícula. Os mecanismos de ligação dividem-se em três categorias: mecânica, metalúrgico-química ou física. A adesão é uma combinação destes mecanismos. Uma partícula fundida atingindo uma superfície preparada convenientemente irá aplainar e se conformar à superfície ondulada e se ligará mecanicamente às asperidades ali presentes. Quando ocorre difusão ou ligação metálica, incluindo a formação de compostos intermetálicos e soluções sólidas, o mecanismo de adesão é metalúrgico-químico. A adesão da partícula ao substrato por forças de Van der Waals ou ligações de valência secundária é uma ligação física. A ligação coesiva, que é a ligação partícula-partícula, opera nos mesmos princípios que governam a adesão da partícula ao substrato. Para a ligação adesiva há influência de características da partícula como massa, taxa de têmpera e conteúdo de calor, além da influência do processo de aspersão. Para um mesmo material, por exemplo, depósitos executados pelo processo por detonação apresentam uma maior resistência à tração que os executados por plasma (WANG, 1993).

Tensão Residual - Como em outros tipos de depósitos, revestimentos por aspersão térmica contém tensões residuais resultantes da contração durante o resfriamento e solidificação. Elas podem causar trincas e "lascamento". A magnitude das tensões residuais depende do coeficiente de expansão térmica do material de revestimento e do substrato e

das condições de operação. Tensões de contração devido à variações térmicas resultam em mudanças dimensionais e são amplamente responsáveis pelas tensões residuais.

Dureza - Revestimentos aspergidos possuem uma estrutura heterogênea consistindo de material de revestimento, óxidos e vazios. Como resultado, os valores de macrodureza são menores que os de materiais equivalentes na condição fundida ou forjada.

Compressão - A resistência à compressão de revestimentos aspergidos é maior que sua resistência à tração, em alguns casos 3 a 4 vezes maior que a resistência à tração coesiva. Resistência à compressão é uma propriedade importante quando consideradas cargas de rolamento em eixos e flanges. O ambiente operacional, especialmente as temperaturas, devem sempre ser considerados. Alta temperatura combinada com carregamento causará fluxo plástico e consequente perda dimensional.

Resistência ao desgaste - Revestimentos por aspersão térmica são usados para aumentar a resistência ao desgaste de substratos macios ou gastos. Tipos de desgaste por deterioração da superfície através do uso incluem: (a) erosão através do fluxo de gás ou choque de partícula sólida, (b) desgaste por agitação ou movimento não intencional, (c) desgaste por escorregamento, (d) desgaste por escorregamento e impacto combinados, (e) cavitação e (f) mastigamento (galling). Em geral, os revestimentos por aspersão térmica apresentam ótimos resultados quanto ao comportamento em desgaste e fricção. Isto é atribuído à taxa de têmpera da partícula, estrutura resultante, porosidade e, no caso de revestimentos metálicos, conteúdo de óxidos (SU e LIN, 1993)

Fadiga - Revestimentos executados por aspersão térmica não devem ser usados sob carregamento à tração ou sob movimentos de flexo-torção. A estrutura laminar do produto é sensível à propagação de trinca quando exposta a estas condições. A preparação do substrato afeta as propriedades de fadiga do revestimento. Jateamento de areia ou enrugamento intencional de uma superfície retificada abaixará o limite de tolerância do alumínio, ferro, níquel, cobalto e ligas de níquel em fadiga em baixo ciclo (LCF) e fadiga em alto ciclo (HCF). A perda dependerá do grau de severidade do enrugamento.

Ductilidade - A ductilidade de revestimentos aspergidos termicamente é ligeiramente melhor que ferro fundido, mas pior que a maioria das estruturas de metais

fundidos. Isto está relacionado à ligação mecânica de cada camada aspergida e não fundida e à resistência coesiva entre as partículas. Uma vez quebrada a ligação coesiva entre as partículas, o revestimento se desintegrará e irá falhar. A ductilidade de revestimentos aspergidos raramente excede 2%.

2.4.5 - TENDÊNCIAS

Segundo HERMAN (1990), o processo de aspersão térmica vem ganhando, a cada ano, novos investimentos industriais e de instituições de pesquisa, relacionados ao desenvolvimento de materiais de consumo e equipamentos, os quais atendem, cada vez melhor, às necessidades da engenharia de revestimentos. Largamente aceita na indústria de turbinas a gás, a Aspersão térmica vem ganhando um reconhecimento em outros segmentos industriais, como na indústria automobilística, eletro-eletrônica e petroquímica, entre outras. SMITH e NOVAK (1991) estimaram o crescimento do mercado para a Aspersão Térmica de 800 milhões de dólares em 1990, para além de 2 bilhões de dólares no ano 2000. PAWLOWSKI (1991) apontou um crescimento anual de 9,5 % em 1993 para o mercado norte americano no setor de serviços para cerâmicas de alto desempenho, depositadas por Aspersão Térmica a plasma. Um novo método para fabricação de compósitos de matriz metálica foi desenvolvido por STEFFENS e KACZMAREK (1991) utilizando aspersão térmica. Compósitos com volumes de fibra de até 40 % e diferentes tipos de fibras são manufaturados satisfatoriamente por este processo. O uso de revestimentos cerâmicos sobre componentes de extrusora de tubos plásticos, fabricados em aço inoxidável, é ressaltado por KEMPTON (1991) como de grande importância e versatilidade na recuperação de peças ou no aumento da vida útil de componentes e equipamentos. O mesmo autor aponta outros segmentos de importância crescente para a aspersão térmica, no campo de manutenção e recuperação dimensional. A mesma visão é oferecida por THORPE (1992), colocando o processo de aspersão térmica como uma ótima escolha para uma grande variedade de aplicações de manutenção e reparos. KVERNES e LUGSCHEIDER (1992) discutem o uso da aspersão térmica na aplicação de revestimentos

contra corrosão e desgaste em componentes de motores diesel, apresentando as vantagens e melhorias obtidas. PECOSKIE e PARKER (1993) demonstraram aplicações de sistemas de revestimentos por aspersão térmica a plasma em válvulas de esferas para serviço pesado, na indústria de mineração de ouro e em plantas de remoção de dióxido de carbono na extração de petróleo, com ótimo desempenho em ambientes altamente erosivos ou corrosivos. IRVING (1993) e ROBINS e WIXSON (1993) descrevem as vantagens da aplicação de revestimentos de zinco, por aspersão térmica, em pontes de concreto e de aço, para a proteção contra corrosão atmosférica e/ou marítima. O primeiro defende, ainda, o fato de que, apesar de serem os custos da aplicação destes revestimentos, aproximadamente, 1,5 vezes maior que os de sistemas de pintura de alto desempenho, os respectivos custos do ciclo de vida são menos que três quartos dos custos de sistemas de pintura, justificando seu uso. SAMPSON (1993) apresenta a aplicação de materiais, por aspersão térmica, com arames tubulares. A vantagem desta forma de aplicação é a possibilidade de se formular as propriedades físicas e metalúrgicas requeridas na composição dos pós dentro do arame. IRVING, KNIGHT E SMITH (1993) descrevem o uso da Aspersão Térmica Oxi-Combustível de Alta Velocidade (HVOF), um dos mais recentes desenvolvimentos nos processos de Aspersão Térmica. As principais vantagens apontadas são a deposição de carbonetos com melhor densidade, adesão e melhores variações na composição de fases, quando comparadas com outras técnicas. A velocidade das partículas de pó varia entre 480 a 1020 m/s. Em suma, como descrevem SMITH e FAST (1994), o crescimento iminente da indústria de aspersão térmica, nos moldes da indústria de soldagem, irá demandar maior investimento em treinamento operacional, educação e padronização/ certificação, a fim de que os atuais e futuros usuários possam ter assegurados produtos de alta qualidade e confiabilidade, largamente aceitos, especialmente quando novos processos, aplicações, automação e materiais vão sendo introduzidos. Portanto, como diz HOWES JR (1994), o número de aplicações para a tecnologia de aspersão térmica, dentro de padrões devidamente estabelecidos, é limitado, apenas, “pela imaginação”.

2.5 -REVESTIMENTOS PARA BARREIRA TÉRMICA

Uma das grandes aplicações de revestimento cerâmico por aspersão térmica a plasma é a de revestimento para barreira térmica, conhecido como TBC (Thermal Barrier Coating). Esses revestimentos são aplicados, crescentemente, para proteção de componentes metálicos que sofrem degradação devido à corrosão, oxidação ou carga de calor excessiva durante serviço em ambientes termicamente drásticos. O conceito de TBC envolve a colocação de uma camada de isolante térmico entre o componente metálico e o gás quente da fonte de calor, para reduzir a transferência desse calor ao componente. Sua principal aplicação é em motores diesel e turbinas a gás, nas indústrias automobilística e aeronáutica, respectivamente.

Um sistema de revestimento para barreira térmica consiste, tipicamente, de uma camada de ligação metálica em contato com o substrato metálico e uma camada externa cerâmica, aplicada sobre a camada de ligação, conforme esquema da FIGURA 12, conhecido como "Sistema Duplex" (THORPE, 1993).

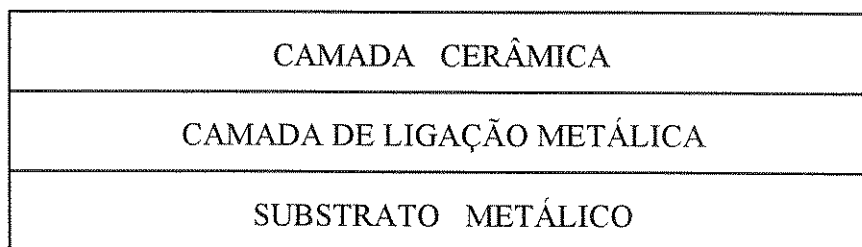


FIGURA 12- Esquema da estrutura típica de um sistema TBC Duplex.

A camada cerâmica é, tipicamente, ZrO_2 (Zircônia) estabilizada com 6 a 8 % de Ytria (Y_2O_3), em camadas que variam de 0,13 a 0,38 mm. A camada de ligação metálica (bond-coat) é, em geral, uma liga $MCrAlY$, sendo o metal (M) geralmente Níquel, Cobalto ou combinação destes. A espessura da camada varia entre 0,10 a 0,16 mm. A função principal da camada de ligação é atenuar os problemas de reações interfaciais e estruturais e outros fatores como corrosão sob tensão, envolvidos na junção metal-cerâmica. O método de aplicação mais utilizado é a aspersão térmica por plasma, tanto para a camada metálica quanto para a cerâmica. A capacidade de isolamento dos sistemas de revestimento para

barreira térmica é incontestável. Porém, a durabilidade e as propriedades mecânicas de um TBC podem variar largamente com diversos fatores, incluindo condições de processo, condições de operação em serviço e materiais envolvidos. Em geral, a falha em um TBC é por "lascamento" nas seções da camada cerâmica, separadas da camada de ligação. O "lascamento" ocorre devido à formação de trincas na camada cerâmica e na interface metal-cerâmica, com a camada de ligação (defeitos microestruturais). As trincas devem-se às tensões provocadas pela oxidação da camada de ligação metálica em altas temperaturas (devido à permeabilidade da camada cerâmica porosa) e às diferenças de expansão térmica cíclica (fadiga térmica no aquecimento e resfriamento dos componentes, durante o serviço), resultantes da diferença de cerca de 30 % no coeficiente de expansão térmica entre a Zircônia parcialmente estabilizada e a camada metálica de ligação.

Turbinas a gás, na indústria aeronáutica, podem ser mais eficientes pela redução do resfriamento ou aumento da temperatura do gás em operação. Assim, de acordo com BRINDLEY e MILLER (1989), uma camada de 0,25 mm de espessura de isolamento por TBC pode reduzir a temperatura de componentes de turbinas em até 170°C. Esta grande redução de temperatura pode aumentar as capacidades de trabalhar a mais altas temperaturas dos componentes, aumentando sua eficiência, bem como sua durabilidade. Os revestimentos para barreira térmica em motores diesel, na indústria automobilística, protegem os substratos metálicos contra oxidação e corrosão a alta temperatura. Reduzem as temperaturas dos substratos e os efeitos da fadiga térmica e, via radiação, ajudam a converter mais calor em energia útil. Segundo WINKLER e PARKER (1992), estudos realizados por empresas de consultoria americanas para fabricantes de motores diesel, constataram que a tecnologia TBC pode oferecer as seguintes vantagens sobre os motores convencionais:

- Economia de combustível - 11% máximo.
- Maior vida do motor - 20% máximo.
- Aumento de energia - 10% máximo
- Redução de emissão de gases - 20 a 50%
- Redução de particulados - 52% máximo
- Economia de óleo lubrificante - 15% máximo
- Redução do nível de ruído - 3 dB máximo
- Redução de temperatura dos componentes - 100°C (180°F)

- Redução dos custos de manutenção - 20% máximo.

WU e co-autores (1989) estudaram os mecanismos de degradação a alta temperatura de um TBC duplex, constituído de uma base Ni-22Cr-10Al-1Y, com 0,15 mm de espessura e uma camada externa de 0,22 mm de Zircônia parcialmente estabilizada com 8% de Ytria. O substrato usado foi uma superliga MAR-M-247. Segundo os autores, as tensões provenientes da diferença de coeficientes de expansão térmica, entre os materiais envolvidos, só resultam em falha do revestimento quando combinados com oxidação da camada de base. KVERNES, LUGSCHEIDER e LINDBLOM (1989), também trabalhando com revestimentos duplex, ressaltam a importância da morfologia do pó (tamanho de grão e forma, densidade e fluidez), da tocha de plasma (temperatura, conteúdo de calor, velocidade, movimento relativo e distância) e do substrato (temperatura, tensões residuais) sobre as propriedades finais, mecânicas, térmicas ou elétricas do revestimento a base de Zircônia parcialmente estabilizada, utilizando a aspersão térmica por plasma. NEUER e co-autores (1991) salientam a importância de se considerar, no projeto de revestimentos para barreira térmica, a influência do nível de porosidade sobre a condutividade térmica do revestimento. Aumentando o nível de porosidade, diminui a condutividade térmica. Ainda, segundo os autores, em altas temperaturas, efeitos de sinterização das microtrincas e vazios entre partículas devem ser considerados, pois aumentam a condutividade térmica. STEFFENS, BABLAK e BRADL (1991) afirmam o mesmo quanto à instabilidade da condutividade térmica sob condições de trabalho, devido à porosidade. Concluem que a resistência ao choque térmico de um TBC é função de tensões residuais e da resistência adesiva do revestimento. Concluem, ainda, que a graduação da porosidade da camada de Zircônia parcialmente estabilizada (mais porosa na ligação com a camada de base e menos porosa na superfície externa do revestimento), conseguida através da variação da velocidade e/ou distância de aspersão, contribui bastante para a resistência ao choque térmico.

DORFMAN e co-autores (1991), em uma revisão das aplicações de TBC's em motores diesel, mostra a evolução de conceitos e aplicações na confecção dos revestimentos. A estabilização da Zircônia com Magnésia não era satisfatória para evitar transformações de fase durante o ciclo térmico em serviço, resultando em severas delaminações. A estabilização com Ytria permitiu melhor isolamento e estabilidade

mantida por longos períodos de tempo. Os autores apresentam algumas tentativas de aprimorar o controle de tensões residuais através da temperatura de aplicação e do uso de revestimentos estruturados com camada de base metálica (Ni-Cr-Al-Y), 2 camadas de compósitos (metal-zircônia) e camada superficial cerâmica (zircônia). As espessuras totais destes revestimentos, em fase de pesquisa, chegam até 2,5 mm. TSAI e co-autores (1993) descrevem parâmetros operacionais, utilizados para pós-tratamento da camada superficial cerâmica de um TBC duplex convencional (Ni-Cr-Al-YI e ZrO_2) com laser de CO_2 , melhorando as condições microestruturais e o desempenho do revestimento, principalmente quanto à oxidação da camada metálica, em virtude da redução da porosidade do revestimento cerâmico, devido à fusão. A microdureza é aumentada de 550 HV para 1550 HV. A camada fundida pelo laser revela somente fase cúbica, com estrutura colunar crescendo perpendicularmente à superfície do revestimento, com orientação preferencial [100]. As microtrincas formadas na estrutura colunar acomodam as tensões residuais melhorando o desempenho do revestimento. DE MASI-MACIN e GUPTA (1994) descrevem revestimentos graduados para barreira térmica utilizados em selos de ar de turbinas, composto de uma camada de ligação metálica, uma camada de compósito (metal + Alumina), uma camada graduada de metal para Alumina, outra camada de compósito (Alumina + metal), uma segunda camada com mistura cerâmica (Alumina + Zircônia), uma camada de cerâmica (Zircônia completamente estabilizada), uma terceira camada mista cerâmica (Zircônia + Alumina) e, finalmente, uma camada cerâmica de Zircônia parcialmente estabilizada. Segundo os autores, este revestimento com estrutura mista pode reduzir tensões devidas à diferenças de expansão térmica entre metais e cerâmicas, e minimizar o trincamento, melhorando a resistência à delaminação. SCHMITT-THOMAS e DIETL (1994) estudaram as propriedades de um TBC consistindo de uma camada de ligação convencional (Ni-Cr-Al-Y), uma segunda camada de difusão de Alumina (espessura de 2 a 5 μm) e uma camada externa convencional de Zircônia parcialmente estabilizada com Ytria, sendo a camada de difusão aplicada por deposição física de vapor (PVD). Segundo estes estudos, esta camada de difusão reduz o ataque de oxidação e melhora a resistência adesiva da camada cerâmica. COSACK e co-autores (1994) conseguiram uma redução das tensões residuais na interface entre a camada metálica de base e a camada cerâmica, através do resfriamento do substrato para uma faixa entre 35°C e

70°C, durante a aspersão térmica, num procedimento denominado ATCS (aspersão com atmosfera e pressão controladas).

OHMORI, ZHOV e INOUE (1994) apresentam resultados da utilização de tratamento térmico de penetração com Manganês líquido sobre a camada cerâmica de TBC's (Zircônia e Alumina). Concluem que as propriedades mecânicas dos revestimentos são bastante melhoradas, em comparação com a situação “como aspergido”. No caso da Zircônia, um revestimento denso foi obtido pela reação de sinterização entre as partículas de ZrO_2 depositadas e o Mn líquido que penetrou nas porosidades do revestimento. TSAI e TSAI (1995), estudando o uso de pós-tratamento com laser de CO_2 pulsado sobre revestimentos cerâmicos de $ZrO_2 - 12wt\% Y_2O_3$ (Zircônia parcialmente estabilizada com 12% de Ytria), num estudo complementar ao realizado pelos mesmos em 1993, concluíram que a grande contribuição deste processo de pós-tratamento para o aumento de vida de TBC's está na melhoria da acomodação de tensões, ocorridas durante o ciclo térmico típico de componentes onde se aplica TBC's, através das trincas segmentadas que são produzidas durante a formação de uma microestrutura colunar, sendo estas trincas perpendiculares à superfície da camada cerâmica.

2.6 - CONCLUSÕES

O tema “junção metal-cerâmica” é, inquestionavelmente, de grande interesse para o progresso da ciência e para o desenvolvimento industrial, em diversos e fundamentais segmentos. Neste contexto, a utilização da aspersão térmica para aplicação de revestimentos cerâmicos sobre metais se reveste de um significado ainda maior, pois abre uma vasta gama de possibilidades na aplicação de novos materiais e na interação de novas tecnologias. Os revestimentos para barreira térmica são, além de sua importância intrínseca, um ótimo campo para o desenvolvimento de pesquisas e estudos que possibilitem melhorias nas condições de junção, nas características operacionais do processo e no entendimento dos fenômenos envolvidos.

Os dados aqui colocados demonstram, claramente, a incessante e necessária busca de resultados satisfatórios para situações distintas, tanto com relação aos materiais, como com relação às condições operacionais avaliadas. Algumas conclusões são bem estabelecidas e razoavelmente aceitas. Outras são parciais e carecem de validação para

novas condições. De qualquer forma, a nível mundial, a aspersão térmica e a tecnologia de revestimentos cerâmicos avançam para uma situação de utilização crescente e cada vez mais desafiadora, com relação aos materiais e tecnologias envolvidas. As pesquisas acompanham essa evolução, principalmente nos Estados Unidos da América, Alemanha, Inglaterra e Japão.

A situação brasileira nesta área é bem diferente. Esta revisão mostra que poucos trabalhos de pesquisa são ou foram realizados no Brasil, na última década. Existem algumas poucas empresas (uma dezena, talvez) no setor aeronáutico, automobilístico ou de recuperação de peças que utilizam a tecnologia de aspersão térmica aplicada a materiais cerâmicos. Utilizam, em geral, dados e condições fornecidas e ditadas por suas matrizes multinacionais, sem maiores desenvolvimentos internos. Não foi encontrado, também, durante este levantamento, nenhum trabalho específico sobre revestimentos cerâmicos aplicados sobre metais por aspersão térmica a plasma.

O sistema de revestimento a ser utilizado neste trabalho, bem como a metodologia de obtenção, se revestem de grande importância pelo fato de possibilitarem a eliminação de uma interface abrupta metal-cerâmica (típica dos sistemas duplex tradicionais), criando diversas interfaces por todas as camadas intermediárias. Isto favorece a acomodação de tensões residuais, principalmente as tensões devidas à diferenças de expansão térmica entre os materiais, contribuindo, portanto, para a obtenção de um revestimento com menores quantidades de defeitos e falhas estruturais. Não foi constatado, na literatura disponível, nenhum trabalho ou desenvolvimento similar. Todos os trabalhos encontrados utilizam, invariavelmente, uma camada de base metálica antes da aplicação de qualquer camada cerâmica ou camada mista metal-cerâmica.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão descritos os materiais, equipamentos, acessórios e procedimentos utilizados na execução dos experimentos, em suas diversas fases. Serão, ainda, apresentados os detalhes e dificuldades ocorridas, os ensaios e testes realizados para controle e avaliação das características e propriedades dos revestimentos efetuados. O trabalho experimental aqui desenvolvido foi baseado em aplicações de revestimento para barreira térmica, conhecido como TBC. Como explicitado nos objetivos do trabalho, no Capítulo 1, o sistema proposto para o revestimento elimina a camada de ligação metálica convencional sobre o substrato. Em seu lugar, utiliza-se uma camada mista metal-cerâmica, graduando-se a quantidade de pós metálico e cerâmico (em peso), entre o substrato metálico e a camada final cerâmica.

3.2 - MATERIAIS

Levando-se em consideração o uso bastante frequente desta combinação, principalmente na indústria aeronáutica, selecionou-se uma superliga como material base e pós cerâmico e metálico, convencionalmente utilizados nos sistemas TBC “duplex”. A superliga escolhida foi o Inconel 718, a base de níquel, usada na fabricação de diversos componentes aeronáuticos, cujas características e composição química são apresentadas nas TABELAS 3 e 4, respectivamente. Este material foi cedido por uma empresa siderúrgica da região e os dados apresentados foram fornecidos pelo fabricante, conforme solicitado.

TABELA 3 - Características do Inconel 718 recebido.

DUREZA BRINELL	255 (25 HRC) - (Solubilizado)				
SOLUBILIZAÇÃO	1010 °C / 1,5 H / AGUA				
ENVELHECIMENTO	790 °C / 6H / AR				
APOS ENVELHECIMENTO	RT (MPA)	LE (MPA)	A	RA	CHARPY V (a -18 °C)
1o. TESTE Temp. ambiente (tração)	1206	833,5	20,2 %	30 %	64 J
2o. TESTE Temp. ambiente (tração)	1150	840,4	22,4 %	35,8 %	-

TABELA 4 - Composição Química do Inconel 718 recebido

ELEMENTO	C	Si	Mn	P	S	Co	Cr	Mo	Ni
% PESO	0,038	0,07	0,07	0,009	0,004	0,01	17,76	3,05	BASE
ELEMENTO	V	W	Cu	Ti	Nb	Al	Fe	B	Mg
% PESO	0,02	≤ 0,01	≤ 0,01	1,07	5,12	0,57	18,8	33 ppm	≤ 5 ppm
ELEMENTO	Bi	O	N	Ca	Sn	Se	Ag	Zr	-
% PESO	≤ 1 ppm	15 ppm	68 ppm	37 ppm	≤ 50 ppm	≤ 10 ppm	≤ 5 ppm	≤ 0,03 ppm	-

É importante salientar a grande dificuldade de obtenção de superligas para uso em laboratório, visto ser sua fabricação difícil e só executada sob encomenda, em grandes lotes. Assim, o material foi fornecido em uma barra de ϕ 94 mm, com 840 mm de comprimento (49 kg), oriundo de um lote fabricado para terceiros. A FIGURA 13 é uma micrografia representativa da microestrutura do Inconel 718 fornecido. Podem ser notados precipitados de carbonetos (MC) nos contornos de grão.

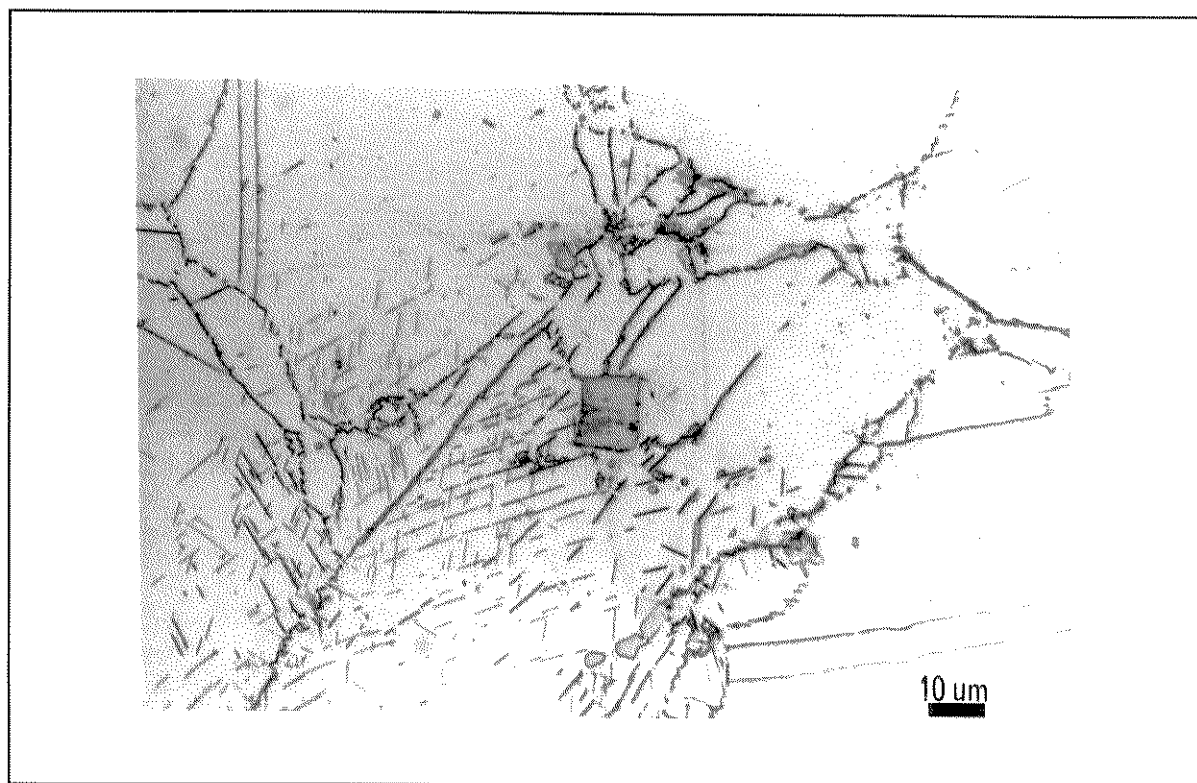


FIGURA 13 - Microestrutura do Inconel 718 - Ataque de gliceregia.

A superliga Inconel 718 é bastante difícil de usinar. As razões básicas para essa dificuldade são as seguintes (ALAUDDIN et al., 1995):

- Alto trabalho de endurecimento nas taxas de deformação por usinagem
- Abrasividade
- Resistente, viscoso e com forte tendência a soldar na ferramenta e formar um “novo” ângulo de corte
- Baixas propriedades térmicas, levando a altas temperaturas de corte
- Tendência a que a máxima temperatura da face da ferramenta seja bem próxima à da ponta da ferramenta.

Assim, para a obtenção dos corpos de prova (CP's), utilizados como substrato (material base), foi necessária a utilização de um equipamento de usinagem por eletro-erosão a fio. Os serviços foram realizados em uma empresa da região. Foram conseguidos discos de ϕ 94 mm, com 3 mm de espessura cada. Cada corte efetuado para obtenção de um disco consumiu, em média, 2,8 hs de máquina, não inclusas a preparação do equipamento e a ajustagem.

Após a obtenção dos discos, estes foram subdivididos em quatro partes iguais, na circunferência, através de corte em cortador de amostras do tipo “cut-off”, equipado com discos diamantados de 1 mm de espessura e tendo lubrificação a base de água e detergente. Os cortes foram realizados com bastante cautela, na faixa de 10 mm/min, evitando-se, assim, o aquecimento do material, provocando dificuldades no corte e possível degeneração de forma e/ou propriedades. Um esquema da sequência de corte para obtenção dos corpos de prova é apresentado na FIGURA 14. O intuito destes cortes no “cut-off” foi, basicamente, minimizar a carga de serviço para eletro-erosão a fio. Estes corpos de prova foram utilizados nos testes de revestimento para definição das condições de aplicação, nos testes de aderência com fita adesiva (Tape-Test), nos ensaios de dureza, metalografia e análises quantitativas e qualitativas.

Além dos discos, foram conseguidos, também, corpos de prova com ϕ 25 mm, com 25 mm de altura. Foi usado para estes cortes um equipamento de eletro-erosão por penetração, na mesma empresa. O tempo de corte para estes corpos de prova foi de 1,5 hs, cada. Estes corpos de prova cilíndricos foram utilizados nos testes de adesão e coesão, conforme Norma ASTM - C-633-79, e análises correlatas. Um esquema da sequência de obtenção destes corpos de prova cilíndricos é apresentado na FIGURA 15.

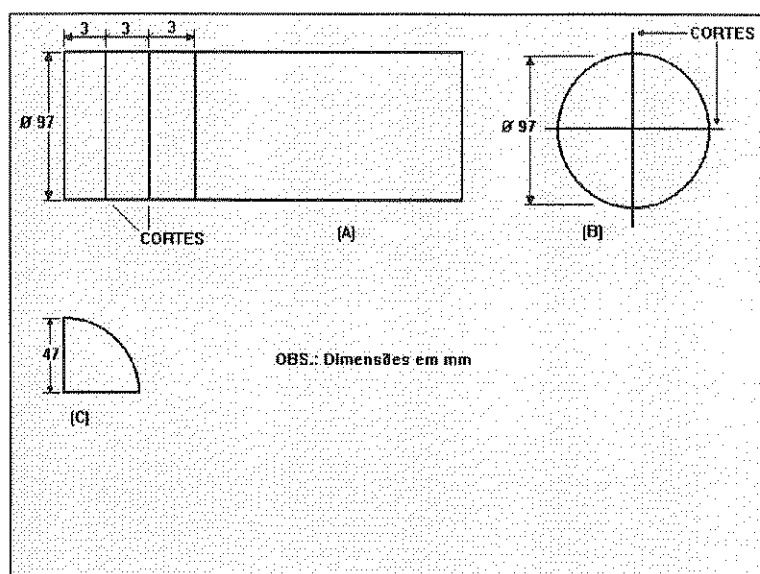


FIGURA 14 - Sequência de obtenção dos corpos de prova planos

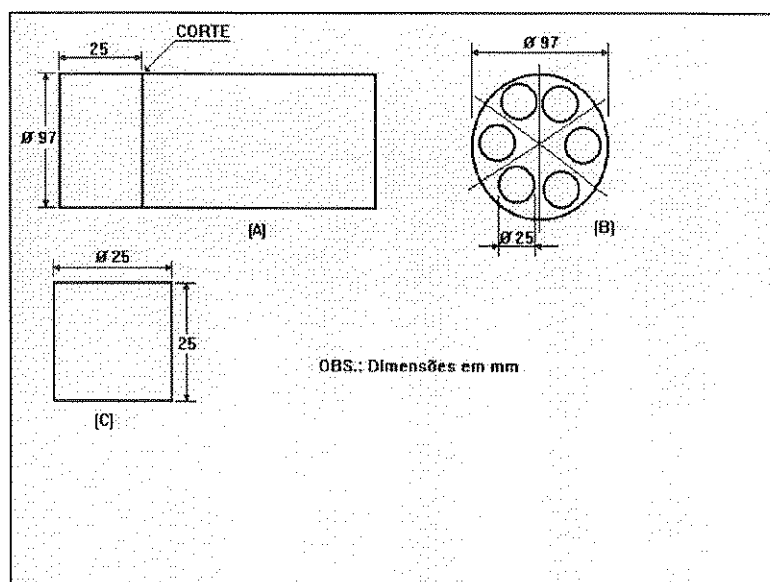


FIGURA 15 - Sequência de obtenção dos corpos de prova cilíndricos.

Os pós utilizados nos revestimentos foram importados, por solicitação formal, tendo em vista a não disponibilidade de pós similares nacionais. O pó metálico, denominado METCO - 443-NS, é uma liga níquel-cromo, com adição de alumínio, que sofre uma reação exotérmica quando é aspergido, assegurando uma ligação mais consistente que outros materiais que não sofrem tal reação. Este pó é recomendado para resistência à oxidação e corrosão em altas temperaturas e como base para revestimentos finais cerâmicos. Suas características são apresentadas na TABELA 5.

TABELA 5 - Características do pó METCO 443-NS

COMPOSIÇÃO TÍPICA	ALUMÍNIO - 6 % LIGA NÍQUEL-CROMO - 94 %
FAIXA DE TAMANHO TÍPICO	-120 a +325 MESH (-120 a + 45 μm)
PONTO DE FUSÃO (APROX.)	1215 °F (660 °C) - (Constituinte Alumínio)

O pó cerâmico utilizado, denominado METCO - 204-BNS é um pó esférico de zircônia (ZrO_2), estabilizada com 6-8 % de yttria. Durante o processo de manufatura, zircônia e yttria reagem para formar uma solução sólida cerâmica, tendo uma estrutura cúbica e tetragonal, com menores quantidades de fase monoclinica. O componente estabilizante yttria tende a permanecer mais tempo em solução sólida a elevadas temperaturas e não migra desta estrutura para formar a destrutiva fase monoclinica. Este pó é recomendado, principalmente, para revestimentos com aplicações de barreira térmica. Suas características são apresentadas na TABELA 6.

TABELA 6 - Características do pó cerâmico METCO- 204-BNS

COMPOSIÇÃO TÍPICA	OXIDO DE ZIRCÔNIO (ZrO_2) - 92 % ÓXIDO DE YTRIO (Y_2O_3) - 8 %
FAIXA DE TAMANHO TÍPICO	-200 a +325 MESH (-75 a +45 μm)
PONTO DE FUSÃO	4500 °F (2480 °C)

É importante perceber que os pós foram escolhidos, além de outras características já salientadas, numa faixa de tamanho de partículas compatível, ou seja, entre -120 e + 45 μm para o pó metálico e entre -75 e + 45 μm para o pó cerâmico. Esta característica é de extrema importância para a homogeneização da mistura dos pós e, principalmente, na manutenção desta mistura quando de sua aplicação por aspersão térmica. As FIGURAS 16a e 16b ilustram, respectivamente, as características de tamanho e forma das partículas dos pós metálico e cerâmico utilizados. Como pode ser observado nas figuras, as quais têm a mesma ampliação (170 X), há homogeneidade dimensional entre as partículas individuais de pós metálico (fabricado por sinterização) e cerâmico (fabricado por atomização), apesar da diferença no grau de esfericidade, como discutido por KUBEL JR. (1990).

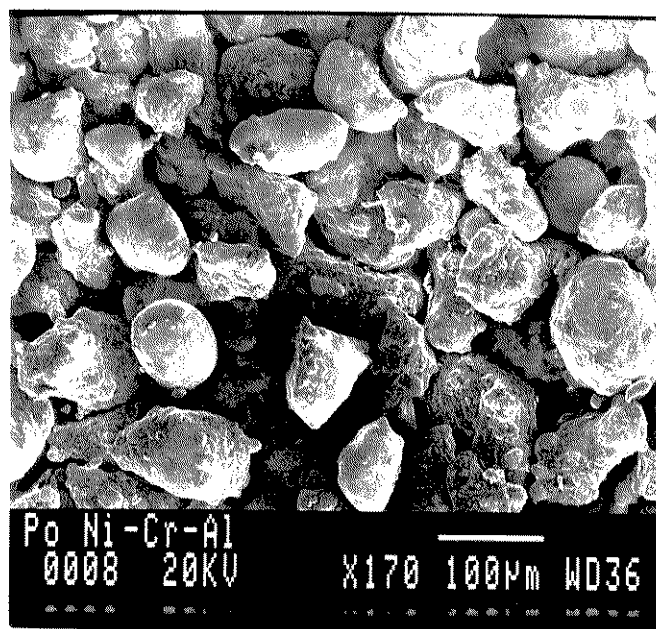


FIGURA 16a - Pó metálico METCO- 443-NS

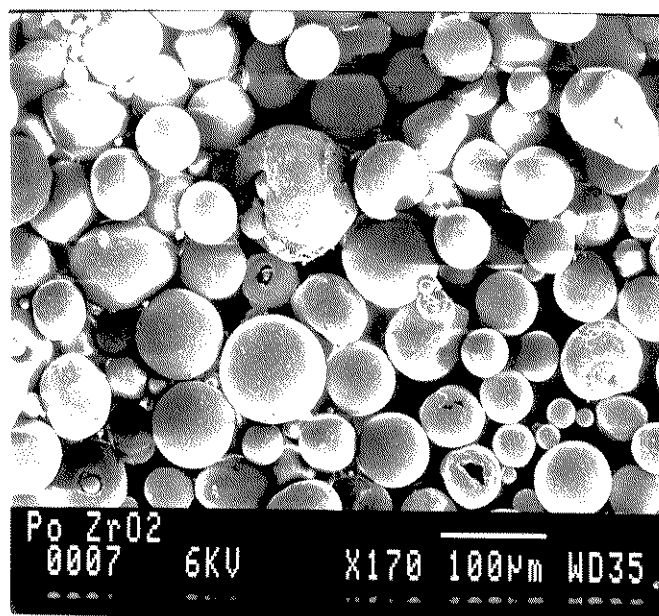


FIGURA 16b - Pó cerâmico METCO -204-BNS

Como já evidenciado, o sistema aqui proposto para o revestimento é a graduação dos pós, metal (M) e cerâmico (C), em peso, nas camadas intermediárias de formação, sem a utilização da camada de ligação metálica convencional sobre o substrato. Um esquema geral deste sistema é apresentado na FIGURA 17. Assim, entre o substrato metálico e a camada final cerâmica serão depositadas uma ou mais camadas mistas metal cerâmicas.

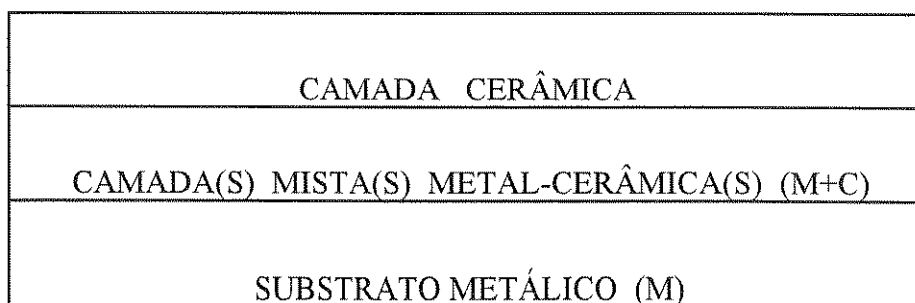


FIGURA 17 - Sistema de revestimento graduado metal-cerâmico.

Para a pesagem dos pós cerâmico e metálico foi utilizada uma balança de precisão. Os pós foram adicionados, em peso, com variações nas proporções entre metal e cerâmico, conforme mostrado na TABELA 7, a qual descreve as misturas geradas em função do planejamento experimental, a ser detalhado mais adiante. A mistura foi realizada em uma embalagem plástica rígida, do tipo retangular, sendo o turbilhonamento manual. Em seguida, as misturas foram acondicionadas, separadamente, em embalagens plásticas originais do fabricante dos pós e devidamente identificadas quanto à proporção da mistura em peso.

TABELA 7 - Misturas padrão entre pós metálico e cerâmico utilizados.

DESIGNAÇÃO	% PESO METAL	% PESO CERÂMICA
100 -0	100	0
75-25	75	25
50-50	50	50
25-75	25	75
20-80	20	80
10-90	10	90
0-100	0	100

3.3 - EQUIPAMENTOS E DISPOSITIVOS

Um dos grandes desafios enfrentados na execução deste trabalho foi a consecução do equipamento de aspersão térmica por plasma. Existem, segundo informações dos representantes de fabricantes, menos de uma dúzia destes equipamentos em funcionamento em empresas ou instituições no Brasil. Além do alto custo e dificuldades operacionais intrínsecas ao equipamento, existem, ainda, dificuldades inerentes à infra-estrutura necessária a sua instalação e operação, como disponibilidade de alta potência instalada (o equipamento consome em torno de 40 Kwh), necessidade de sistema de refrigeração a água, com alto desempenho, isolamento acústico ambiental (nível de ruído do equipamento é em torno de 150 D.B.), sistema de exaustão de pós com cortina d'água, entre outros. Além disto, existe ainda o fator “operação” do equipamento que, em função da influência de um cem número de variáveis, requer alto grau de treinamento e experiência acumulada para que se possa atingir resultados satisfatórios e confiáveis, dentro dos objetivos almejados.

Assim, após diversos contatos e tentativas realizadas em empresas e instituições, foi contatada uma empresa com larga experiência no ramo de turbinas e equipamentos aeronáuticos, a qual colocou à disposição seu equipamento, infra-estrutura e pessoal, permitindo, desta forma, que os trabalhos de revestimento fossem realizados com um alto grau de eficiência e qualidade. O equipamento de aspersão térmica utilizado para a deposição dos pós sobre a superliga foi um equipamento de aspersão por plasma de arco não transferido, modelo 7MC-II da METCO, com alimentador de pós METCO-6MP-Dual e pistola METCO 9MB.

Tendo em vista a necessidade de se evitar variações durante os experimentos, maximizando seu grau de repetibilidade e, também, em virtude das características geométricas dos corpos de prova, foi necessário projetar e construir um dispositivo de movimentação especial. Este dispositivo seria colocado sobre a mesa rotatória da cabina de aspersão original do equipamento, tendo sido projetado com movimento manual no eixo “Y” e motorizado no eixo “X”, com chave de reversão de comando manual. Um esquema do equipamento fabricado é apresentado na FIGURA 18 .

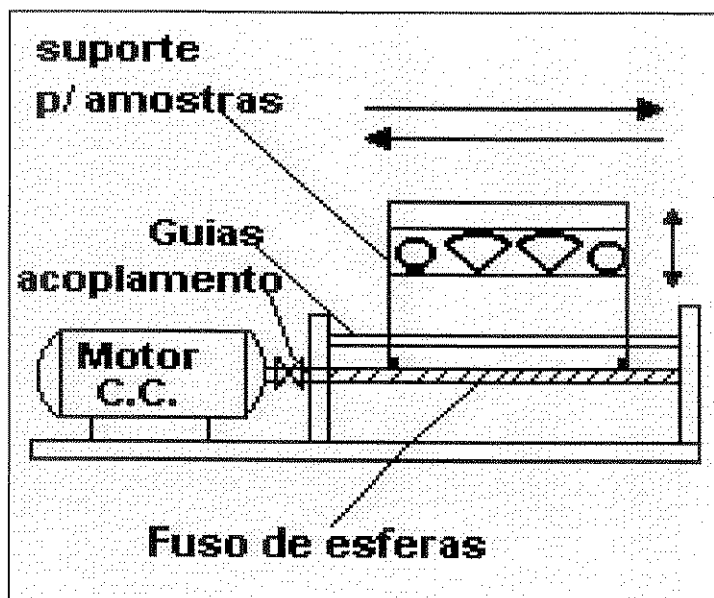


FIGURA 18 - Dispositivo de movimentação X-Y

A temperatura das partículas ao atingir o substrato, bem como a temperatura do próprio substrato, durante o processo de aspersão térmica, exercem grande influência sobre a qualidade final do revestimento. Com o intuito de monitorar estas temperaturas, foi utilizado um equipamento de pirometria ótica e termopares de contato, ambos acoplados a um sistema de conversão analógico-digital, instalado em um microcomputador. O pirômetro utilizado foi um modelo PIROGRAF IS2-SP da RenéGraf, regulado para a faixa de temperatura MB-30, entre 1100 e 3000 °C, com indicador digital. A lente utilizada no pirômetro foi uma lente para distância nominal de medição de 1.300 mm. As características do pirômetro são apresentadas na TABELA 8.

TABELA 8 - Características do Pirômetro PIROGRAF IS2-SP

TIPO	PIROMETRO OTICO DE RADIAÇÃO INFRAVERMELHO
TENSÃO DE ALIMENTAÇÃO	110 OU 220 V CA - 60 Hz.
DISPOSITIVO DE VISUALIZAÇÃO	VISOR INCORPORADO CLARO, SEM PARALAXE
DETETOR DE INFRAVERMELHO	FOTO ELEMENTO DE SILICIO
ABRANGENCIA DE ESPECTRO	0,6.....1,1 mm
SINAL DE SAIDA	0 OU 4 A 20 mA LINEARIZADO
CARGA MAXIMA	500 OHMS
TEMPO DE RESPOSTA MEMORIZAÇÃO	1 mseg (T99)

Os termopares utilizados foram do Tipo “K”, Chromel-Alumel, com ϕ 0,1 mm. A escolha deste termopar, com este diâmetro, deveu-se, além da sua adequabilidade para medição de temperaturas neste tipo de material, a sua menor inércia térmica, ideal para registrar o aquecimento provocado por partículas micrométricas, como no caso da aspersão de pós.

O micro computador utilizado para tratamento dos dados de temperatura foi um PC-AT-286-DX. Foi instalado neste micro computador um cartão conversor analógico-digital STD-AQ5012, com 12 bits de resolução. Este cartão era dotado de 16 canais absolutos ou 8 canais diferenciais. O programa que acompanhava o cartão era o programa AQ-5012.EXE, versão 1.00/1.05, fornecido pelo fabricante do cartão conversor. Para aquisição e processamento ou tratamento de dados (sinais) de temperatura, foi utilizado um programa denominado SINAL, desenvolvido pelo Departamento de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal de Minas Gerais. Os parâmetros de controle introduzidos no programa foram os seguintes:

- número de canais : 2
- número de pontos: 6000
- fator de compressão: 5000
- atraso: 10
- ganho: 100

Estes parâmetros definem a quantidade de pontos a serem aquisitados e a amplificação do sinal elétrico recebido. Além dos equipamentos já citados, houve a necessidade de construção de suportes especiais para a fixação do pirômetro ótico e da pistola de aspersão, com regulagem de altura, posicionamento dos pés de sustentação, giro e nivelamento da base superior. As FIGURAS 19a e 19b apresentam um esquema dos suportes utilizados para a fixação do pirômetro e da pistola, respectivamente.

Em função da reduzida dimensão do termopar utilizado, com 0,1 mm de diâmetro, qualquer sistema convencional de fixação por soldagem foi descartado, pois haveria a destruição do próprio elemento, por fusão. Por conseguinte, foi construído um dispositivo para soldagem por descarga capacitiva, utilizando um banco de capacitores, com capacidade de ajuste de até 16000 μ F e 40 V, conforme esquema da FIGURA 20.

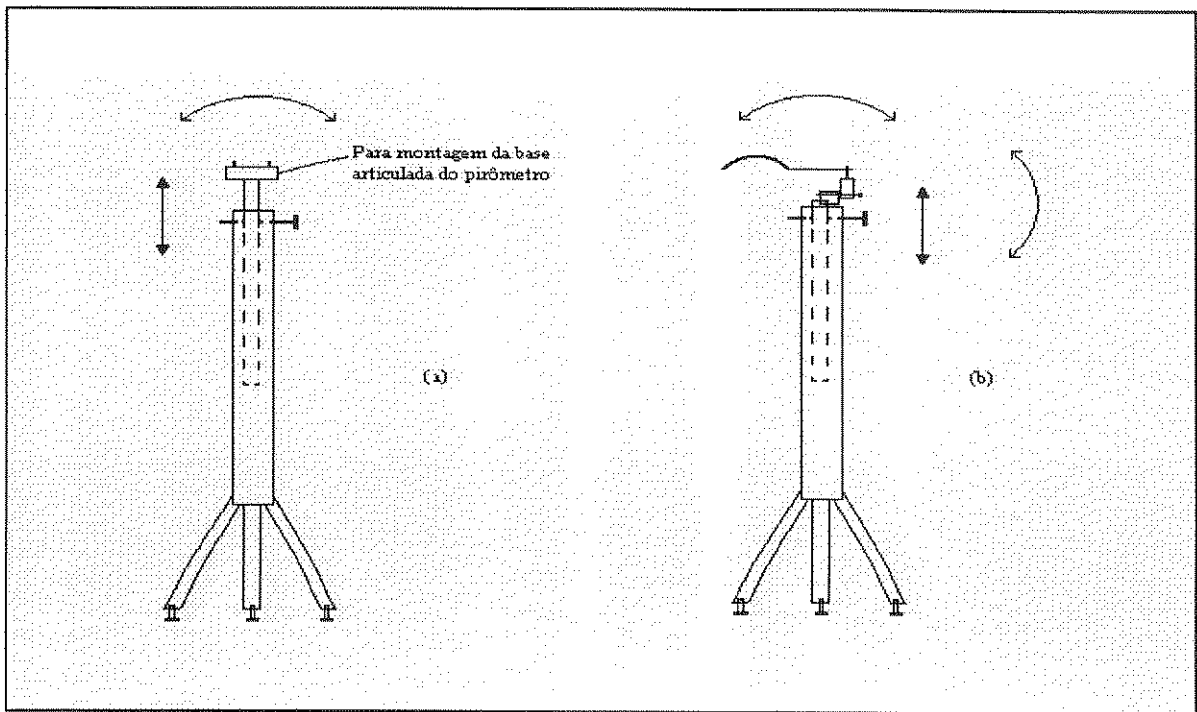


FIG. 19a- Suporte fixação do pirômetro

FIG. 19b- Suporte fixação da pistola

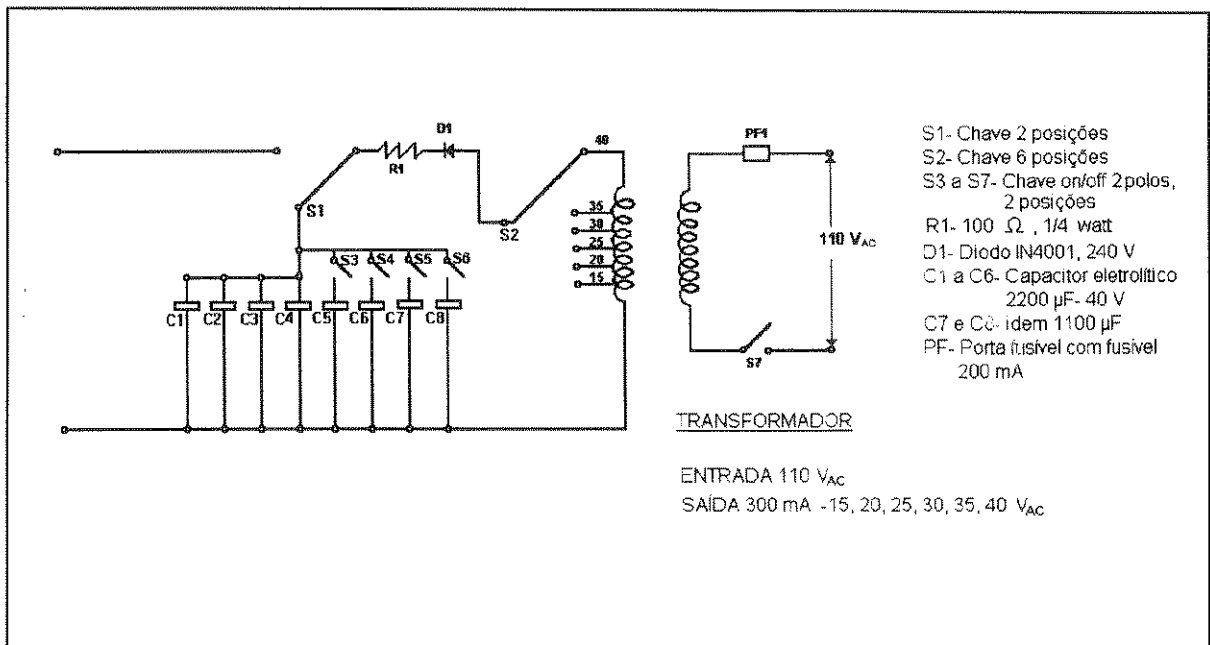


FIGURA 20 - Esquema elétrico do dispositivo de soldagem por descarga capacitiva.

Como acessórios, foram utilizados durante os experimentos, também, um termo-higrômetro de parede, colocado na cabina de aspersão térmica, para medição da temperatura e umidade relativa do ar ambiental, durante o processo de execução dos revestimentos. Para a medição da espessura das camadas depositadas, utilizou-se um

micrômetro com retorno automático, com escala em milésimos de polegadas (mils) e precisão de 0,0001". Para o jateamento abrasivo dos corpos de prova, antes da deposição dos pós, foi utilizado um equipamento de jato estacionário, instalado na empresa, adjacente à cabina de aspersão.

3.4 - PROCEDIMENTOS OPERACIONAIS

3.4.1 - PLANEJAMENTO

Dentro dos objetivos preestabelecidos com a proposta de um novo sistema de aplicação de revestimento cerâmico sobre substrato metálico e na tentativa de se correlacionar os resultados, então obtidos, com os sistemas "duplex", tradicionalmente utilizados na maioria das aplicações de revestimentos cerâmicos, foram definidos os parâmetros de graduação dos revestimentos, conforme apresentado na TABELA 9.

TABELA 9 - Parâmetros de graduação dos revestimentos propostos

VARIÁVEL	ALTERNATIVAS (NÍVEIS)		
TIPO DE BASE (1a. camada)	A-100% METÁLICA	B - 50 % METÁLICA 50 % CERÂMICA	C -25 % METÁLICA 75 % CERÂMICA
QUANTIDADE CAMADAS	2	3	4
ESPESSURA TOTAL (µm)	300	500	700

A escolha dos níveis levou em consideração a prática usual, ou seja, procurou-se uma aproximação dos valores usuais de quantidades de camadas e espessuras. No caso da proporção de mistura metal-cerâmica da primeira camada, ou camada de base, descartou-se a opção da camada 100 % cerâmica, a qual, obviamente, fugiria aos objetivos deste trabalho de estudar a eficiência de camadas mistas metal-cerâmicas entre o substrato e a camada cerâmica de isolamento. A escolha das demais opções de camada de base permite evidenciar a influência da proporção de cerâmica na mistura sobre as características do revestimento, como um todo.

Foi definido, então, um planejamento experimental em função das duas fontes de variabilidade (espessura e quantidade de camadas), com aleatorização baseada em um “quadrado latino” (HOGG e LEDOLTER, 1992).

Com os dados da TABELA 9, montou-se, aleatoriamente, a seguinte matriz para os tipos de camada de base:

ESPESSURAS (μm) / →	300	500	700
No. DE CAMADAS ↓			
2	A	B	C
3	B	C	A
4	C	A	B

onde A, B e C são os tipos de camadas de base, ou seja,

A = 100 % metálica

B = 50 % metálica e 50 % cerâmica

C = 25 % metálica e 75 % cerâmica

Com esta distribuição, a matriz operacional para a realização dos revestimentos passou a ser o seguinte:

ESPESSURA (μm) / →	300	500	700
No. DE CAMADAS ↓			
2	100-0 / 150	50-50 / 250	25-75 / 350
	0-100 / 150	0-100 / 250	0-100 / 350
3	50-50 / 100	25-75 / 150	100-0 / 250
	25-75 / 100	10-90 / 150	50-50 / 250
	0-100 / 100	0-100 / 200	0-100 / 200
4	25-75 / 70	100-0 / 125	50-50 / 200
	20-80 / 70	75-25 / 125	25-75 / 200
	10-90 / 80	50-50 / 125	10-90 / 150
	0-100 / 80	0-100 / 125	0-100 / 150

As especificações dentro de cada seção da matriz operacional ficam definidas pelo tipo de base prevista, espessura e quantidade de camadas, procurando-se, sempre, aumentar a proporção de cerâmica na mistura, até que se alcance a camada final, totalmente cerâmica. Desta forma, cada tipo de revestimento da camada de base (A, B e C) foi testado para as três espessuras e para as três quantidades de camadas. Por exemplo, no quadro central, definida a base com 25 % de metal e 75 % de cerâmica (tipo C), 3 camadas e espessura total de 500 μm , foram aplicadas camadas na seguinte sequência:

- uma camada de base com 25 % de metal e 75 % de cerâmica (25-75), 150 μm de espessura
- segunda camada com 10 % de metal e 90 % de cerâmica (10-90), 150 μm de espessura
- uma camada final totalmente cerâmica (0-100), com 200 μm de espessura.

O mesmo procedimento vale para as demais opções do quadro operacional. Numerando os quadros internos, por opção, de baixo para cima e da direita para a esquerda, foi feita uma listagem do procedimento operacional, a qual orientou a execução dos revestimentos e a numeração dos corpos de prova. Esta listagem é apresentada na TABELA 10. Pela listagem observa-se que, por exemplo, o corpo de prova CP1, disco com 3 mm de espessura, recebeu apenas uma camada de revestimento na proporção de 50 % de metal e 50 % de cerâmica, com espessura de 200 μm . Já os corpos de prova CP 4 (disco de 3 mm) e CP 4a, cilindro de ϕ 25 mm, com 25 mm de altura, receberam quatro camadas de revestimento, sendo:

- 1a. camada 50 % metal e 50% cerâmica, com 200 μm . de espessura
- 2a. camada 25 % metal e 75 % cerâmica, com 200 μm . de espessura
- 3a. camada 10 % metal e 90 % cerâmica, com 150 μm . de espessura
- 4a. camada 100 % cerâmica, 150 μm . de espessura, totalizando 700 μm de revestimento.

3.4.2 - METODOLOGIA OPERACIONAL

Foram realizados alguns testes preliminares para ajustagem das variáveis de processo a serem fixadas no experimento. Os fatores básicos para a escolha das variáveis foram as indicações tabeladas pelo fabricante para a aplicação dos pós cerâmico e metálico, individualmente, conforme apresentado no ANEXO I. Após os testes preliminares, foram

TABELA 10 - Listagem do procedimento operacional.

	▽	▽	▽	▽	O	O	
1)	CP1	CP2	CP3	CP4	CP1a	CP4a	espessura
1a. aplicação	50-50	50-50	50-50	50-50	50-50	50-50	200 µm
2a. aplicação		25-75	25-75	25-75		25-75	200 µm
3a. aplicação			10-90	10-90		10-90	150 µm
4a. aplicação				0-100		0-100	150 µm
2)	CP5	CP6	CP7	CP8	CP5a	CP8a	espessura
1a. aplicação	100-0	100-0	100-0	100-0	100-0	100-0	125 µm
2a. aplicação		75-25	75-25	75-25		75-25	125 µm
3a. aplicação			50-50	50-50		50-50	125 µm
4a. aplicação				0-100		0-100	125 µm
3)	CP9	CP10	CP11	CP12	CP9a	CP12a	espessura
1a. aplicação	25-75	25-75	25-75	25-75	25-75	25-75	70 µm
2a. aplicação		20-80	20-80	20-80		20-80	70 µm
3a. aplicação			10-90	10-90		10-90	80 µm
4a. aplicação				0-100		0-100	80 µm
4)	CP13	CP14	CP15	CP13a	CP15a		espessura
1a. aplicação	100-0	100-0	100-0	100-0	100-0		250 µm
2a. aplicação		50-50	50-50		50-50		250 µm
3a. aplicação			0-100		0-100		200 µm
5)	CP16	CP17	CP18	CP16a	CP18a		espessura
1a. aplicação	25-75	25-75	25-75	25-75	25-75		150 µm
2a. aplicação		10-90	10-90		10-90		150 µm
a. aplicação			0-100		0-100		200 µm
6)	CP19	CP20	CP21	CP19a	CP21a		espessura
1a. aplicação	50-50	50-50	50-50	50-50	50-50		100 µm
2a. aplicação		25-75	25-75		25-75		100 µm
3a. aplicação			0-100		0-100		100 µm
7)	CP22	CP23	CP22a	CP23a			espessura
1a. aplicação	25-75	25-75	25-75	25-75			350 µm
2a. aplicação		0-100		0-100			350 µm
8)	CP24	CP25	CP24a	CP25a			espessura
1a. aplicação	50-50	50-50	50-50	50-50			250 µm
2a. aplicação		0-100		0-100			250 µm
9)	CP26	CP27	CP26a	CP27a			espessura
1a. aplicação	100-0	100-0	100-0	100-0			150 µm
2a. aplicação		0-100		0-100			150 µm

selecionados os parâmetros de aplicação, conforme apresentado na TABELA 11. Estes parâmetros satisfazem, praticamente, às indicações de ambas as tabelas dos diferentes pós, cerâmico e metálico, utilizados.

TABELA 11 - Parâmetros operacionais fixados para o experimento.

PISTOLA DE ASPERSÃO	ALIMENTADOR DE PÓ
-TIPO: 9MB -BICO: GH-732 -PORTA PÓ: #2 -ISOLADOR: 7M50	-UNIDADE: 3MP -ROLDANA: S-20 RPM -FLUXO GÁS DE ARRASTE: 37
GÁS	ENERGIA
PRIMÁRIO -Ar - PRESSÃO: 100 psi - FLUXO: 80 SECUNDÁRIO - H ₂ - PRESSÃO: 50 psi - FLUXO: 20	-AMPERAGEM DO ARCO: 500 AMP -VOLTAGEM: 70 Volts DC
ASPERSÃO	
-DISTÂNCIA: 80 mm -TAXA DE DEPOSIÇÃO: 2,4 lbs/h -EFICIÊNCIA DO DEPÓSITO: 65 % -VEL. DESLOCAMENTO (dispositivo): 0,10 m/s	

O arranjo físico do experimento é esquematizado na FIGURA 21. O posicionamento do pirômetro, a 45 ° do eixo de aplicação dos pós, foi definido após alguns ensaios para verificação da influência da chama plásmica sobre a leitura da temperatura das partículas atingindo o substrato, ou seja, como definido por SÖLTER et al. (1992), sobre a “transparência” da chama plásmica. Estes ensaios serão descritos no capítulo seguinte, de resultados.

A fim de facilitar a visualização da situação real, é apresentada uma ilustração fotográfica do equipamento e do arranjo físico, através das FIGURAS 22 e 23, respectivamente.

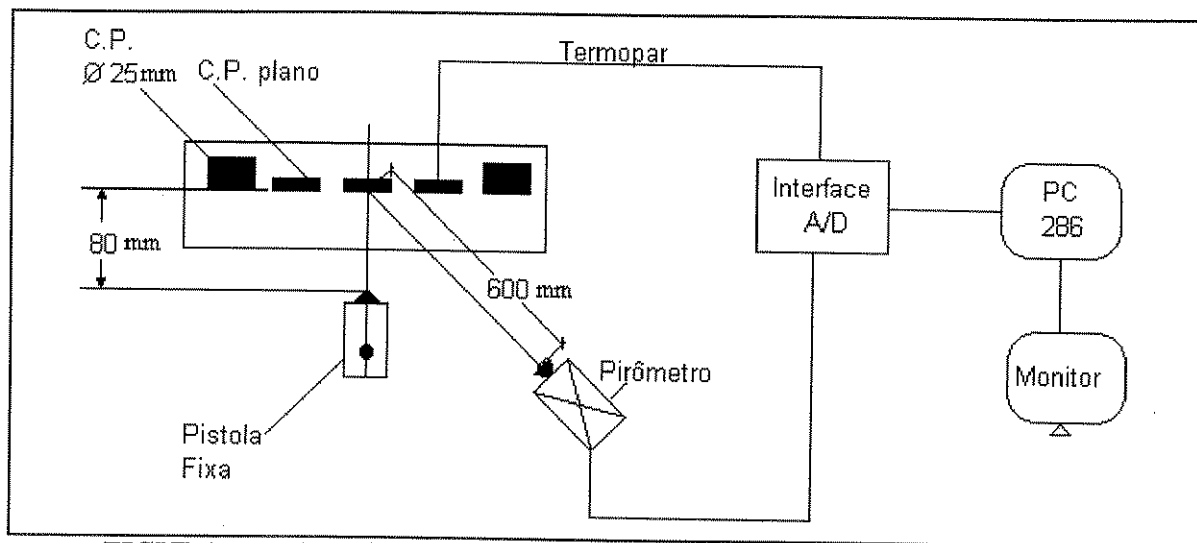


FIGURA 21 - Arranjo físico do experimento (esquemático). Medidas em mm.

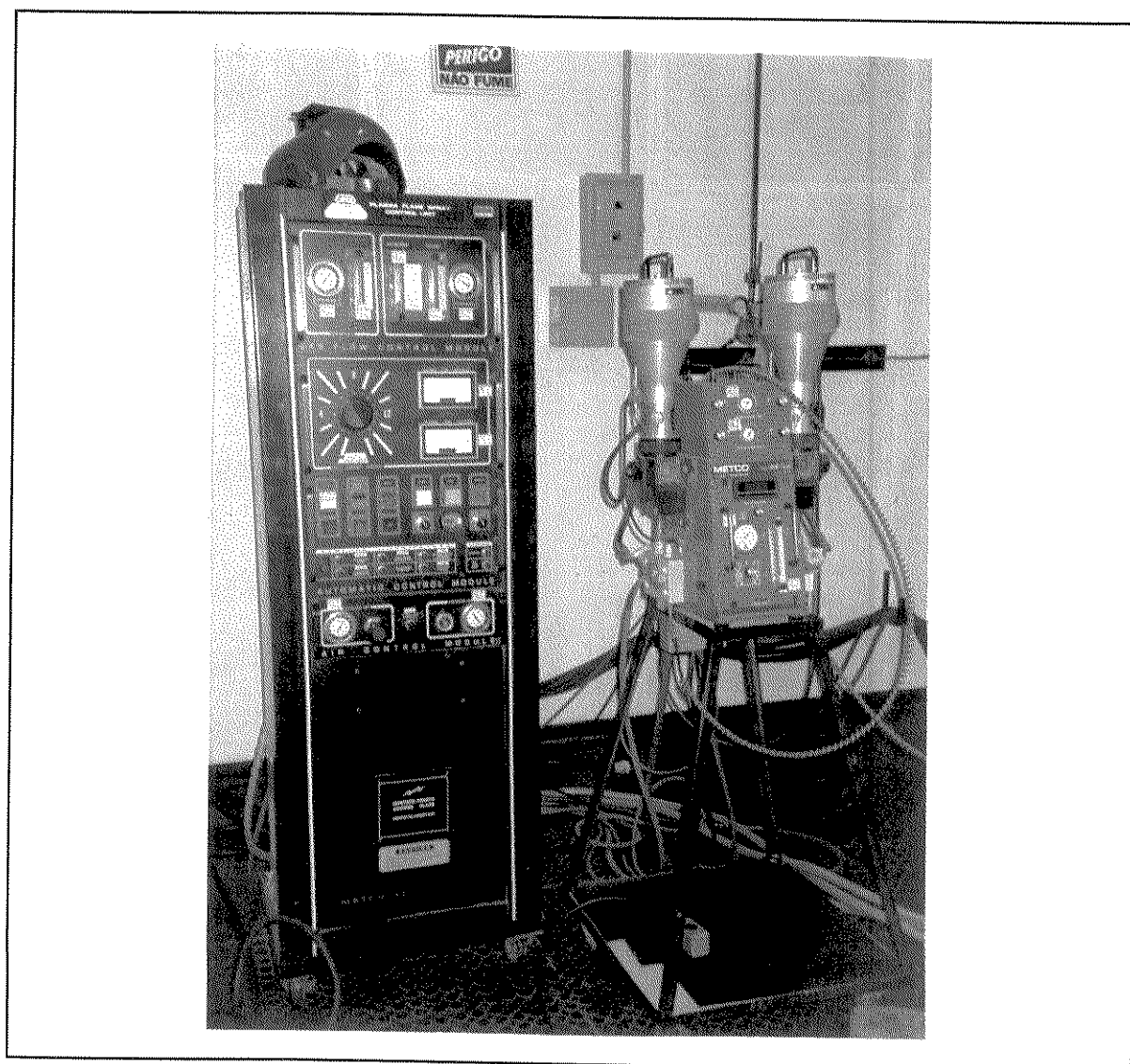


FIGURA 22 - Equipamento de Aspersão Térmica por Plasma. Unidade de comando/controle (esquerda) e alimentador de pós (direita).

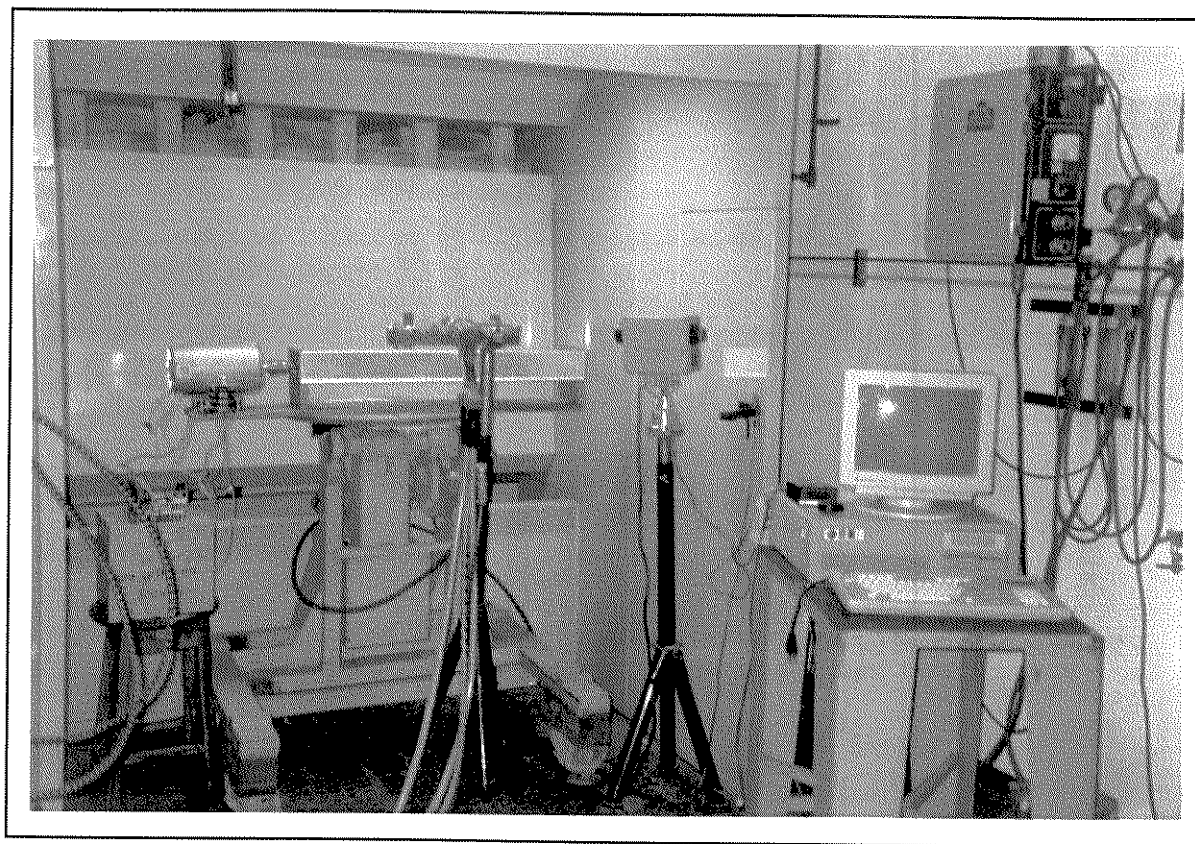


FIGURA 23 - Arranjo Físico do Experimento (real).

O pirômetro PIROGRAF IS2-SP possui ajustagem manual do fator de emissividade em função das características físicas do objeto cuja temperatura se pretende medir. Foram realizados alguns testes, com leituras de temperaturas em fornos de tratamento térmico, para avaliação da influência da regulação do fator de emissividade sobre as temperaturas lidas pelo aparelho. Como a faixa espectral é estreita (0,6 a 1,1 μm de abrangência) devido ao foto elemento utilizado, torna-se possível alcançar uma baixa dependência do fator de emissividade. Chegou-se à conclusão que um fator entre 0,15 e 0,25 levava a leituras corretas pelo pirômetro. Portanto, o pirômetro foi regulado com um fator de emissividade 0,2, em concordância com SÖLTER et al. (1992) que, após diversos testes comparativos, definiu um fator de emissividade de 0,17 para determinação de temperaturas em chapas de aço e alumínio, utilizando pirômetro de radiação infravermelho.

A aplicação dos revestimentos foi realizada como descrito a seguir, para os nove grupos de corpos de prova da TABELA 10:

1- Inicialmente, realizava-se a limpeza e o desengraxe dos corpos de prova em solução de tricloroetileno, para minimizar a influência de sujeira, óleo ou outros elementos indesejáveis.

2- Imediatamente em seguida, era executado o jateamento dos corpos de prova, utilizando-se como elemento abrasivo óxido de alumínio triangular, 16x24 da Carborundum. A pressão de trabalho no jateamento era de 40 psi. A rugosidade média conseguida era de $8,2 \mu\text{m}$ (Ra).

3- Após o jateamento, os corpos de prova eram posicionados no dispositivo de movimentação, na quantidade prevista para o grupo em questão. É importante ressaltar que eram posicionados dois corpos de prova cilíndricos, para cada grupo, sendo um para receber somente a camada de base e outro para receber o revestimento completo.

4- Sempre na mesma posição do dispositivo, ou seja, no primeiro CP em disco do lado direito, era soldado o termopar, na face posterior do disco, conforme ilustrado pela FIGURA 24.

5- A seguir, realizava-se a limpeza, por ar comprimido, de todo o circuito de fluxo de pós, ou seja, alimentador, mangueiras e pistola. Desta forma, era garantida a não contaminação entre os pós e/ou misturas utilizados.

6- Então, era colocado no alimentador o pó ou mistura a ser aplicado na camada, em quantidade nunca inferior a 300 gramas, quantidade mínima para suprir eficientemente o alimentador.

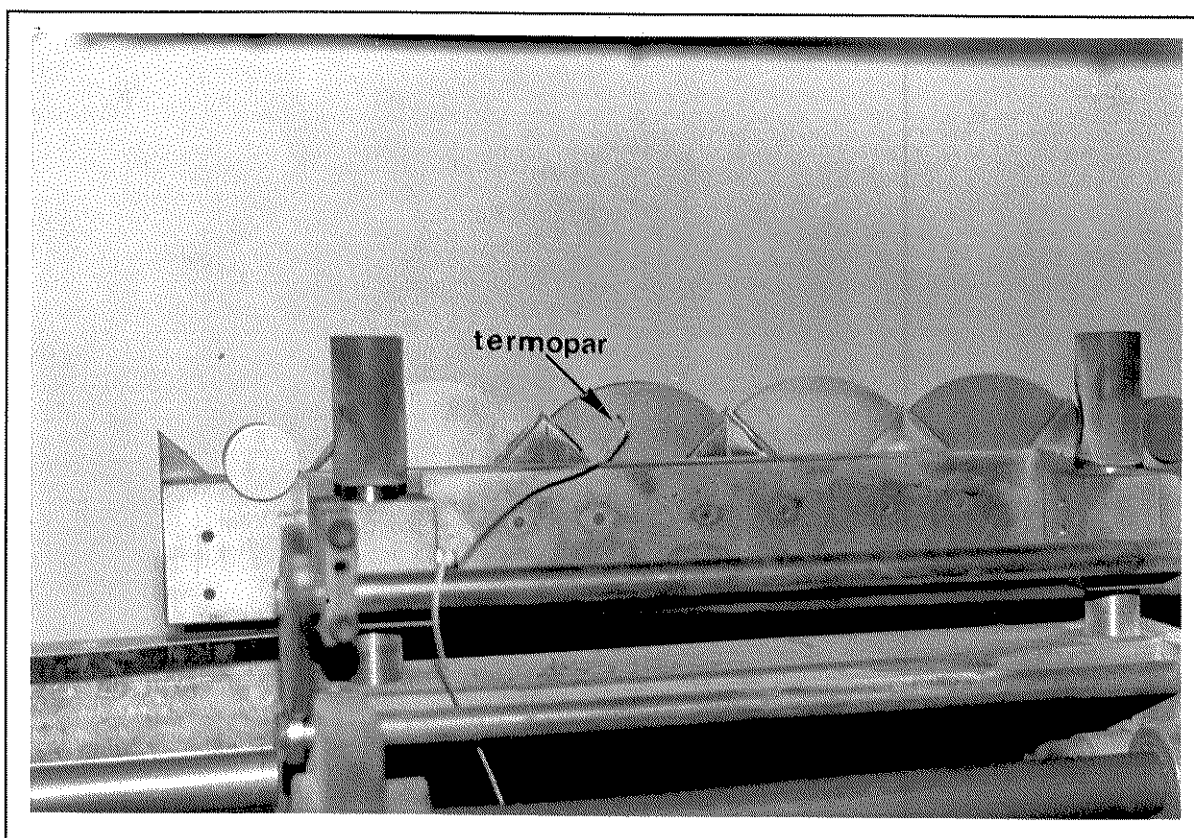


FIGURA 24 - Termopar soldado no CP em disco.

7- Na sequência, o equipamento de aspersão era ligado e colocado para operar, já regulado, no automático, com a pistola travada, sem fluxo de pó.

8- Somente neste momento, o micro computador era ligado e o programa de aquisição preparado, devido à interferência da alta frequência na ignição do plasma, que travava o programa.

9- Com o programa de aquisição ativo, a pistola era destravada e iniciava-se, simultaneamente, a aspersão da 1ª. camada e a aquisição dos dados de temperatura, do pirômetro e do termopar. A temperatura lida no pirômetro podia ser acompanhada pelo mostrador digital, colocado próximo ao microcomputador.

10- Concluído o número de passes previstos para aquela camada (função da espessura da camada), encerrava-se a aquisição. A pistola era travada e o sistema de aspersão desligado.

11- Executava-se, então, a medida da espessura da camada, com o uso do micrômetro, em todos os corpos de prova. Caso necessário, fazia-se o complemento da espessura, antes da retirada dos corpos de prova. Os corpos de prova cilíndricos eram, a cada passe, rotacionados 90° , para garantia da homogeneidade da espessura do revestimento, em toda a área de aplicação, necessária aos ensaios de adesão/coesão.

12- Alcançada a espessura prevista para a camada, eram retirados, sempre, um corpo de prova em disco e um cilíndrico, garantindo a possibilidade de verificação e análise das camadas intermediárias componentes dos revestimentos.

13- Em seguida, o pó era retirado do alimentador e o sistema de alimentação era limpo com ar comprimido filtrado, eliminando a possibilidade de contaminação.

14- Limpo o sistema, era colocado no alimentador o pó ou mistura previsto para a 2ª. camada, sendo repetidos, então, os itens de 7 a 14 e assim sucessivamente até a conclusão do revestimento total, com a retirada do 2º. corpo de prova cilíndrico e do corpo de prova em disco, onde estava fixado o termopar.

Convém salientar que não houve alteração de posição do dispositivo de movimentação no eixo “Y”, ou seja, os revestimentos foram sempre executados na largura de abrangência do “spray”, em torno de 20 a 25 mm (faixa útil do revestimento), garantindo uma homogeneidade nesta região, quanto à sobreposição de passes.

3.5.2 - ENSAIO DE ADESÃO POR TESTE COM FITA

Um dos métodos utilizados para a medida de adesão do revestimento, conforme a American Welding Society (AWS, 1985) é definida na Norma ASTM - D3359, “Standard Methods for Measuring Adhesion by Tape Test”, sendo designado para revestimentos na faixa de adesão de até 6 MPa. Este método consiste na marcação de um padrão com corte em “X” sobre o revestimento, sobreposto por uma fita adesiva que é, posteriormente, “arrancada”, com um único golpe. Dependendo da área do material de revestimento que é destacada pela fita a adesão é avaliada, de forma qualitativa. A avaliação é feita de acordo com a norma, com o uso de um estereoscópio com aumento de 10 vezes.

O teste foi aplicado como uma avaliação preliminar da condição dos revestimentos obtidos nos experimentos. A fita adesiva utilizada para os testes foi uma fita filamentosa SCOTH-880 da 3M, com 12 mm de largura e dorso de poliéster. A resistência à tração da fita era de 66,6 g/mm de largura. A norma exige uma resistência mínima de $40 \pm 2,8$ g/mm de largura. Os cortes (método “A” da norma) no revestimento foram realizados com disco de corte de 1 mm de largura, em função da dificuldade de “riscar” o revestimento cerâmico com elementos cortantes. Um esquema da forma do corte é apresentado na FIGURA 26. A FIGURA 27 ilustra, fotograficamente, o corte realizado em um corpo de prova.

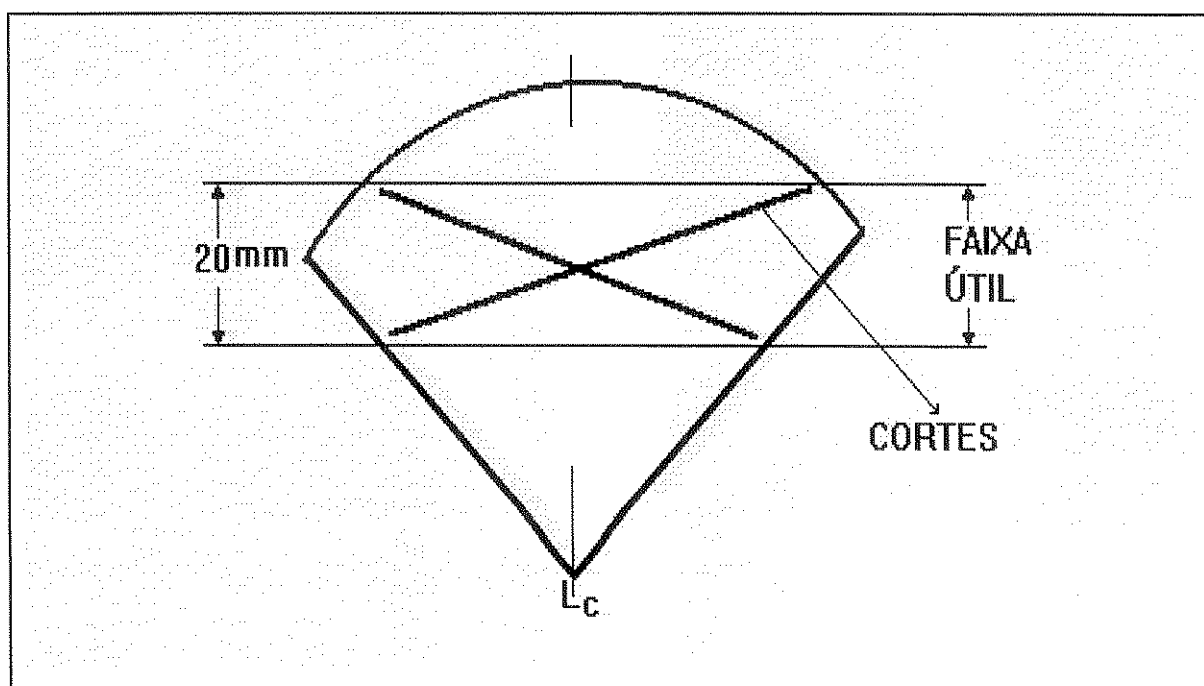


FIGURA 26 - Esquema do corte do revestimento para teste de adesão com fita.

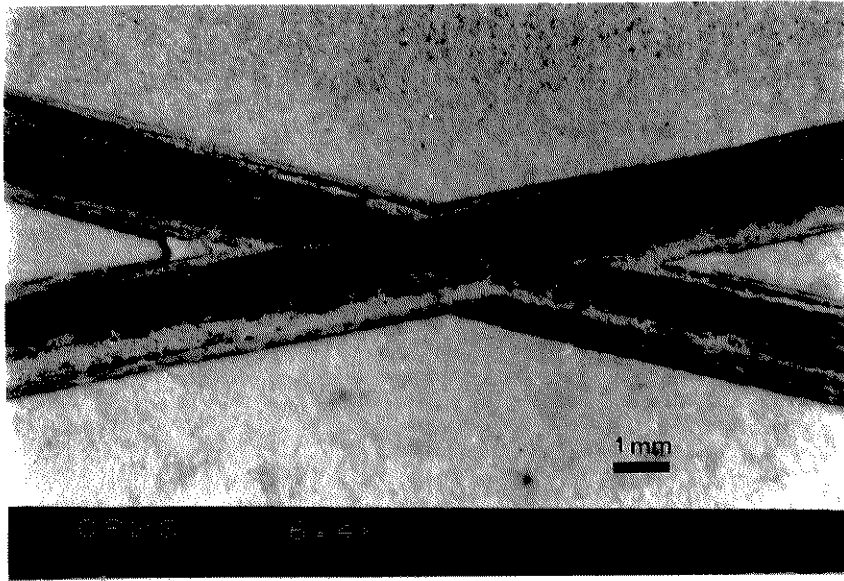


FIGURA 27 - Ilustração do corte no revestimento para ensaio de adesão com fita.

Estes testes foram realizados em seis corpos de prova, com espessuras e revestimentos variados. Visto não ter havido nenhum destacamento em nenhum dos corpos de prova, o teste foi considerado inadequado para o tipo de revestimento em questão. Aparentemente, o teste se apropria a materiais com menor nível de aderência ou coesão, do tipo de tintas, vernizes e plásticos aplicados sobre metais.

3.5.3 - ENSAIO DE ADESÃO / COESÃO COM ADESIVO EPOXI

Os corpos de prova cilíndricos (ϕ 25 x 25 mm) foram utilizados nos ensaios de adesão/ coesão do revestimento, de acordo com a norma ANSI- ASTM -C633-79 (Adhesion or Cohesive Strength of Flame-Sprayed Coatings). Este ensaio prevê a junção do corpo de prova com uma contra-parte, de mesmas dimensões em aço 1020. Para a junção é utilizado um adesivo epoxi. Após a cura do adesivo, o conjunto montado é tracionado até que ocorra a separação. Avalia-se, então, a adesão do revestimento e a região da fratura. Para tanto, foi necessário confeccionar um dispositivo de compensação para os ensaios, conforme definido na norma, o qual é ilustrado pela FIGURA 28.

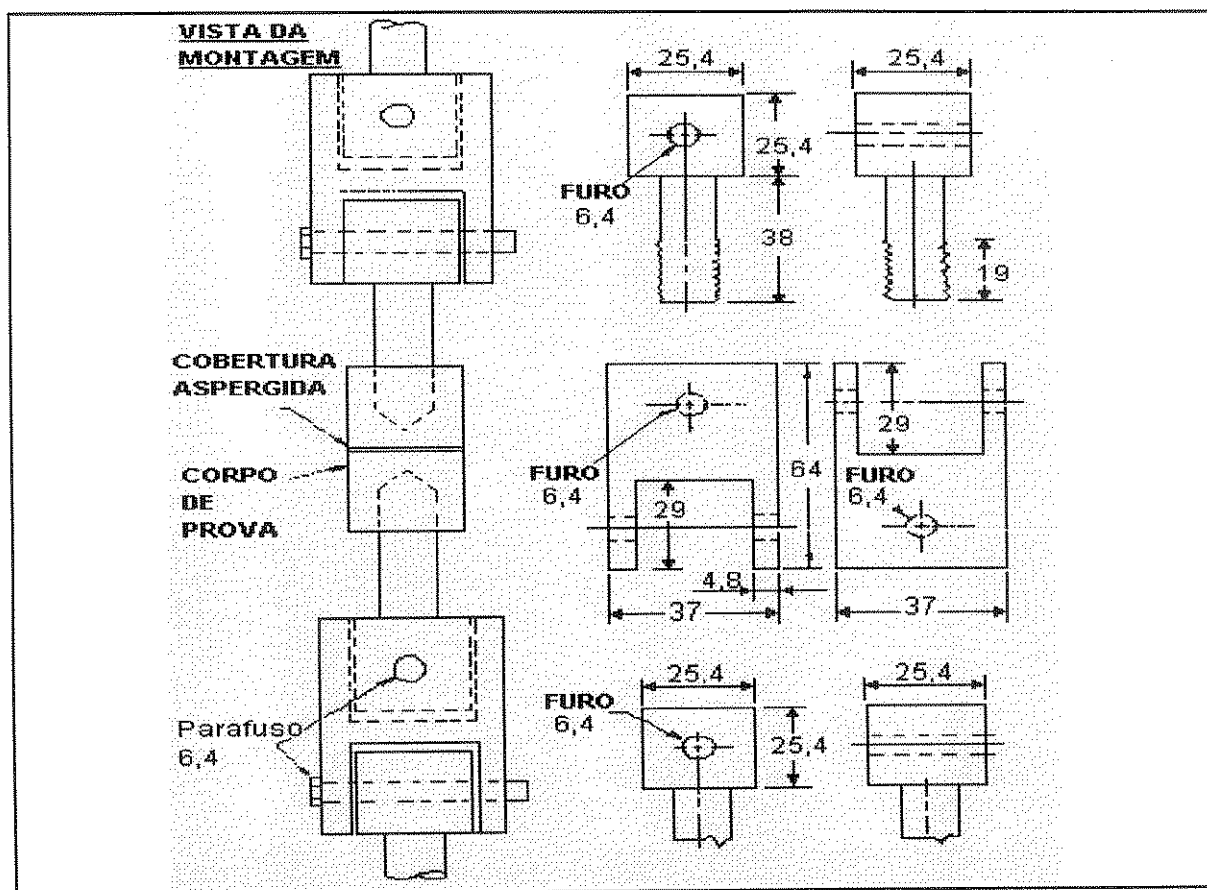


FIGURA 28 - Dispositivo de compensação para tracionamento no ensaio -ASTM-C633 (medidas em mm) FONTE: ANSI/ASTM-C633-79

Os corpos de prova tiveram que sofrer usinagem para confecção de uma rosca interna, como ilustrado na FIGURA 29, em conformidade com o especificado na norma.

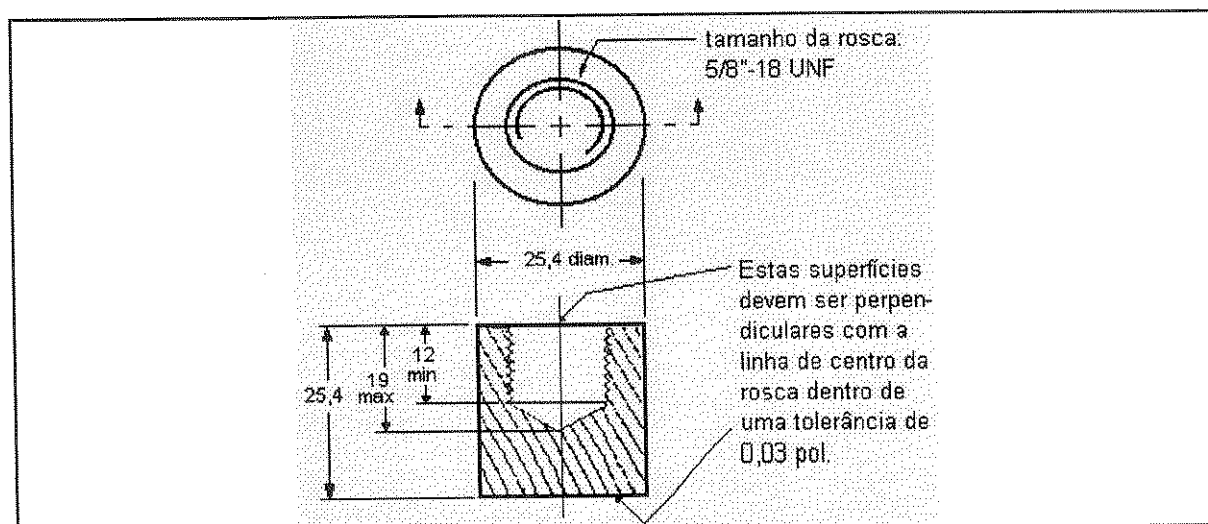


FIGURA 29 - Desenho para execução de rosca interna- Ensaio ASTM-C633 (medidas não especificadas estão em mm) FONTE: ANSI/ASTM- C633-79

Vale novamente salientar que a usinagem interna destes corpos de prova em Inconel 718 foi, assim como o próprio corte das peças, uma tarefa bastante difícil. Esta usinagem foi executada em uma ferramentaria, fabricante de dispositivos e ferramentas especiais para máquinas-ferramenta, utilizando uma ferramenta especialmente desenvolvida para este fim.

O adesivo utilizado foi um adesivo epoxi Scotch Weld- DP-460 da 3M, de dois componentes, curado à temperatura ambiente. A resistência nominal ao cisalhamento do adesivo era de 4500 psi (31 MPa). Os cilindros de aço 1020 eram posicionados verticalmente e era aplicado na sua superfície o adesivo, utilizando-se aplicador e bico misturador específico. A camada aplicada era de, aproximadamente, 2 mm de espessura. Em seguida, o corpo de prova era posicionado sobre o cilindro, concentricamente, sendo mantido assim até a cura parcial (60 min). Com este procedimento, garantia-se uma pressão na junção de $0,2 \text{ g/mm}^2$ (0,00196 MPa). O excesso lateral de adesivo escorria, por gravidade, da região da junta, não interferindo nos testes. Os ensaios de tração eram realizados após 160 hs, garantindo a cura total do adesivo. A FIGURA 30 ilustra a fixação dos corpos de prova no dispositivo de compensação, durante o ensaio.

Os ensaios de tração foram realizados em um equipamento KRATOS, utilizando carga nominal de 3000 Kg e taxa de deslocamento de 0,02 mm/s. A FIGURA 31 ilustra o equipamento utilizado .

Após o rompimento , na região do revestimento/adesivo, os corpos de prova e as contra-partes de aço eram separados e acondicionados para análise posterior da região de fratura. A carga máxima registrada era dividida pela área da seção transversal dos corpos de prova, para definição da resistência adesiva/ coesiva. A análise da região de fratura era feita com o uso de um estereoscópio, com aumento de até 50 vezes.

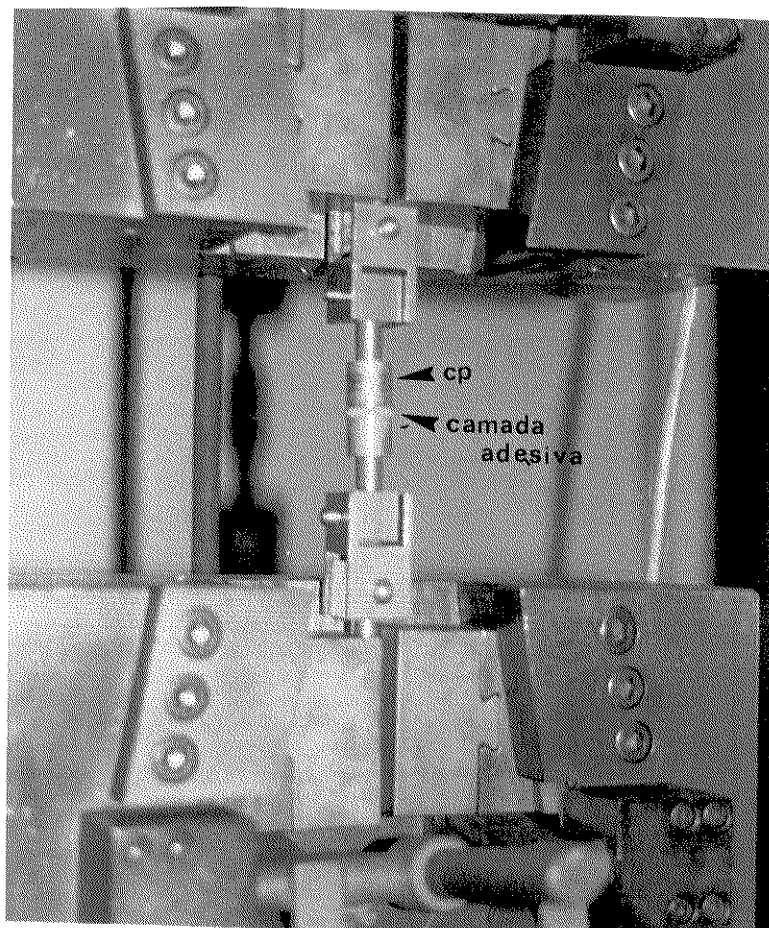


FIGURA 30 - Dispositivo de compensação / fixação dos corpos de prova - Ensaio C-633

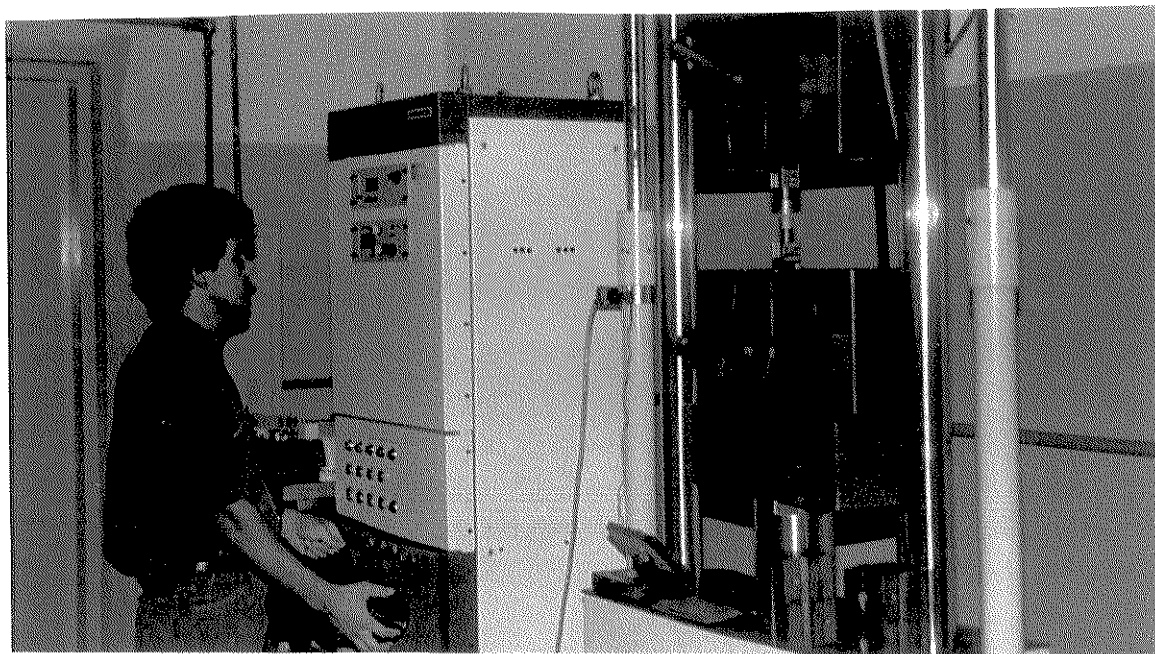


FIGURA 31 - Equipamento KRATOS executando ensaio de adesão - C-633

3.5.4 - METALOGRAFIA

A retirada das amostras dos corpos de prova para metalografia e para difração de raios x foi realizada conforme esquema apresentado na FIGURA 32. O corte foi realizado em um cortador de amostra tipo “cut-off”, com disco diamantado de 1 mm de espessura. O sentido de rotação na entrada do disco foi, sempre, contra o revestimento, a fim de evitar o destacamento ou avaria na camada revestida (BLANN, 1991).

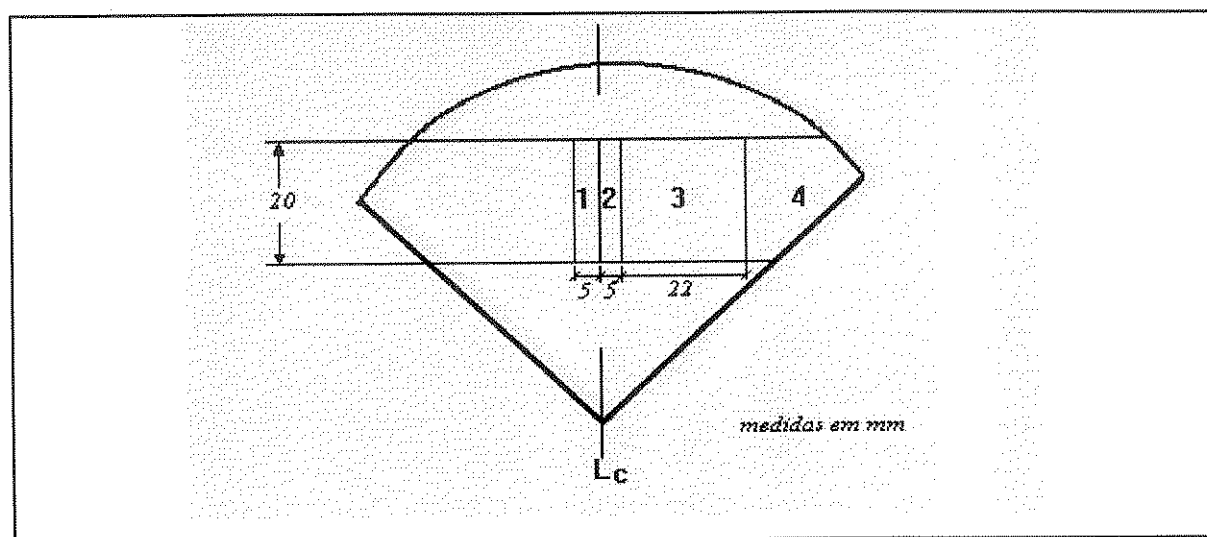


FIGURA 32 - Esquema de retirada das amostras para análises metalográficas e difração.

As amostras posição 1 e 2 da FIGURA 32, foram, então, embutidas em baquelite (moldagem por compressão). Foram realizados alguns embutimentos com resina epoxi, à temperatura ambiente, sem pressão. Após comparação de eficiência e tempo de execução, optou-se pelo embutimento em baquelite, com tempo de aquecimento de 6 minutos. Depois de embutidas, as amostras foram polidas metalograficamente, na seguinte sequência (BLANN, 1991):

- Desbaste planar com disco diamantado de 8" x 45 μm , modelo ultra-preparação, durante 2 minutos, lubrificado com água.
- Desbaste intermediário com disco diamantado 8" x 15 μm , modelo ultra-preparação, durante 4 minutos, lubrificado com água.
- Desbaste de acabamento em pano com pasta de diamante de 6 μm , durante 4 minutos.
- Acabamento final em pano com pasta de diamante de 1 μm , por 3 minutos.

Foram realizados alguns ataques com glyceresia nas amostras. Porém, para utilização nos ensaios preferiu-se utilizar as amostras “como polidas”.

3.5.5 - ANÁLISES

3.5.5.1 - MICROSCOPIA ÓTICA

Todas as amostras da posição 1 (FIGURA 32) dos corpos de prova foram analisadas em um banco metalográfico Carl Zeiss, modelo NEOPHOT-32, tipo invertido, com capacidade de ampliação de 10 a 2000 vezes. Foram realizadas medidas das espessuras dos revestimentos, sendo apontadas cinco medidas para cada amostra. Procurou-se verificar a microestrutura do revestimento e da interface metal-cerâmica e os defeitos de formação. Foram realizadas imagens fotográficas das amostras e interfaces.

3.5.5.2 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA

Todas as amostras da posição 2 (seção transversal, FIGURA 32) e posição 4 (vista de topo, FIG. 32) dos corpos de prova foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL - JXA -840-A, com sistema de micro-análise por energia dispersiva. Foram realizadas imagens normais por elétrons secundários e imagens de raios x, além de análises semi-quantitativas. O diâmetro médio do feixe incidente foi de 2 μm . Procurou-se analisar a morfologia da superfície, a microestrutura e a concentração dos elementos, além da distribuição e grau de mistura metal-cerâmica depositada. As análise semi-quantitativas varreram toda a área de revestimento na seção transversal dos corpos de prova (pos. 2), num total médio aproximado de 6 mm^2 . A varredura para as amostras de topo (pos. 4) foi de 4,8 mm^2 , total de 10 leituras de 0,8 x 0,6 mm, numa ampliação de 140 vezes (no monitor).

3.5.5.3 - ANÁLISE DE IMAGEM

Todos os corpos de prova da posição 1 (FIG. 32) foram analisados em um equipamento analisador-quantificador de imagens, composto de um microscópio LEITZ-

DM RX, visor SONY Triniton, microcomputador Gateway 2000 - P4D-100, utilizando um “software” MOCHA IMAGE ANALISES para Windows da Jandel Scientific, 1993. O principal objetivo foi quantificar o grau de mistura metal-cerâmica nas amostras e a quantidade de defeitos. Todas as amostras foram analisadas como polidas, sem ataque. A área total de análise foi, em média de 3 mm², com uma média de 10 medições para cada amostra.

3.5.5.4 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Todas as amostras da posição 3 (FIG. 32) foram analisadas por difração de raios x, com o objetivo de verificar a composição de fases nos revestimentos. As amostras não sofreram qualquer tratamento especial para o ensaio. Foram realizados, também, ensaios de difração com amostras originais dos pós metálico e cerâmico utilizados, para auxílio nas análises posteriores. Os ensaios ocorreram com as seguintes características:

- Tensão e corrente no feixe: 30 KV e 15 mA
- Velocidade de varredura: 2 θ /min e θ /cm
- Comprimento de onda: Mo K α
- Varredura - 2 θ [10 a 90°]
- Contagem máxima: 5 Kcps

A área total analisada, para cada corpo de prova, foi de 440 mm² (área total da posição 3 na FIGURA 32).

4 - RESULTADOS OBTIDOS

4.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nos diversos testes, ensaios e medidas realizados, em conformidade com a metodologia descrita no capítulo anterior. A apresentação está na mesma ordem de explanação dos diversos ensaios no capítulo precedente.

4.2 - DUREZA DOS REVESTIMENTOS

Nas TABELAS 12, 13 e 14, abaixo, são apresentados os resultados dos valores medidos de dureza superficial, categorizados pelo tipo de base utilizada. As tabelas mostram, adicionalmente, os valores das espessuras e número de camadas nominais de cada corpo de prova, com o intuito de auxiliar nas análises posteriores.

TABELA 12 -- Resultados de Dureza Superficial - Base 25-75

No. CORPO DE PROVA	ESPESSURA (μm)	No. CAMADAS	DUREZA (HRC)
CP 09	70	1	19,0
CP 10	140	2	24,5
CP 11	220	3	22,2
CP 12	300	4	15,7
CP 16	150	1	28,5
CP 17	300	2	38,4
CP 18	500	3	31,7
CP 22	350	1	36,2
CP 23	700	2	31,3

TABELA 13 - Resultados de Dureza Superficial - Base 50-50

No. CORPO DE PROVA	ESPESSURA (μm)	No. CAMADAS	DUREZA (HRC)
CP 01	200	1	32,6
CP 02	400	2	27,5
CP 03	550	3	39,4
CP 04	700	4	27,1
CP 19	100	1	15,5
CP 20	200	2	18,4
CP 21	300	3	31,7
CP 24	250	1	33,6
CP 25	500	2	30,3

TABELA 14 - Resultados de Dureza Superficial - Base 100-0

No. CORPO DE PROVA	ESPESSURA (μm)	No. CAMADAS	DUREZA (HRC)
CP 05	125	1	22,7
CP 06	250	2	24,1
CP 07	375	3	23,7
CP 08	500	4	35,2
CP 13	250	1	20,5
CP 14	500	2	37,8
CP 15	700	3	35,6
CP 26	150	1	31,0
CP 27	300	2	29,2

As FIGURAS 33, 34 e 35, a seguir, mostram graficamente os dados das TABELAS 12, 13 e 14, respectivamente, relacionando os valores de dureza com as espessuras dos revestimentos.

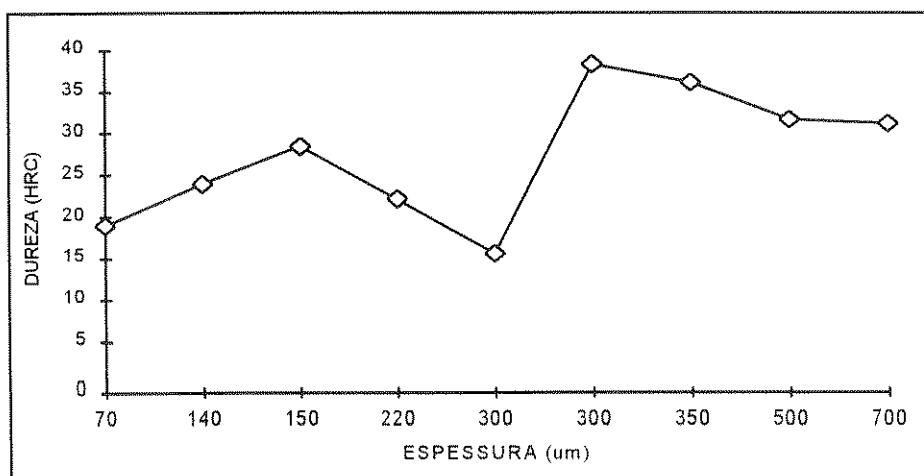


FIGURA 33 - Dureza em função da espessura - Base 25-75

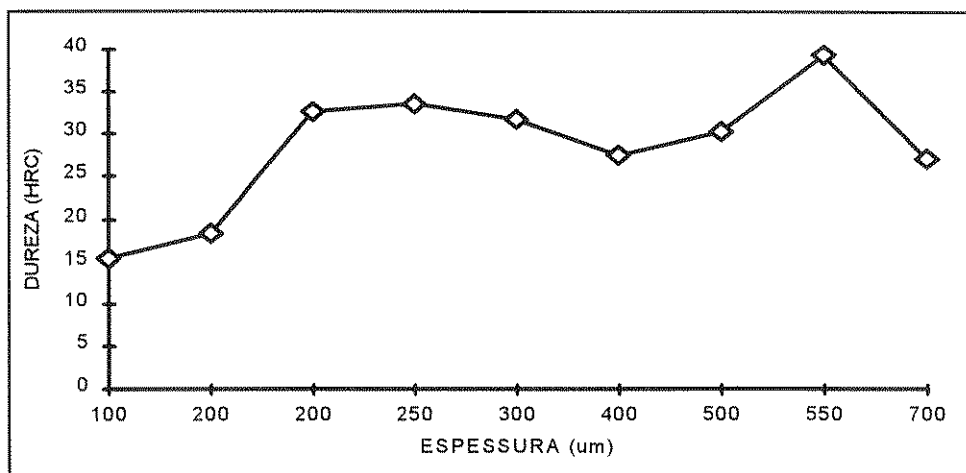


FIGURA 34 - Dureza em função da espessura - Base 50-50

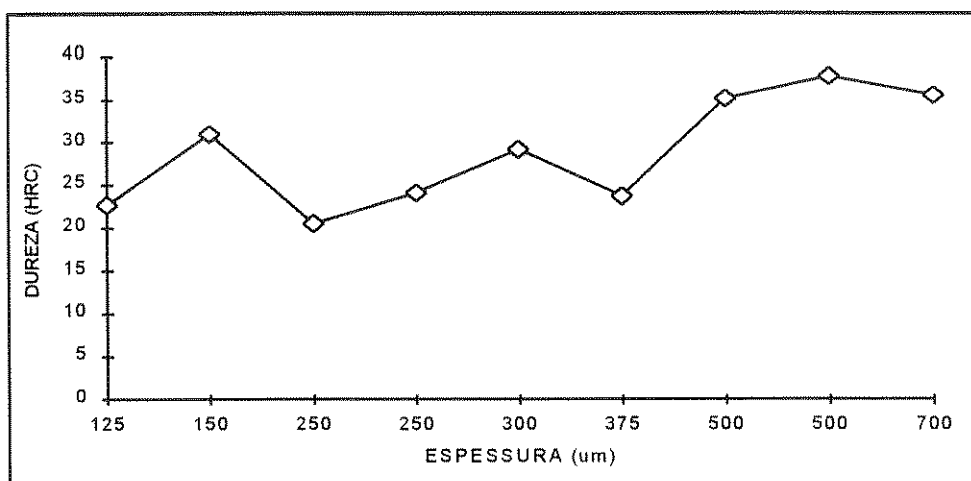


FIGURA 35 - Dureza em função da espessura - Base 100-0

Os gráficos das FIGURAS 36, 37 e 38, a seguir, relacionam os valores de dureza com as quantidades de camadas dos revestimentos, separadas por tipos de base.

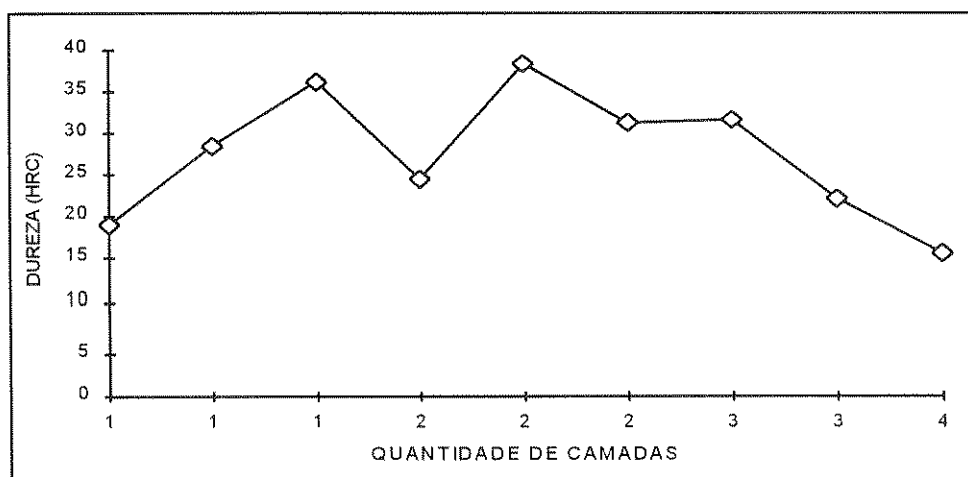


FIGURA 36 - Dureza em função do número de camadas-Base 25-75

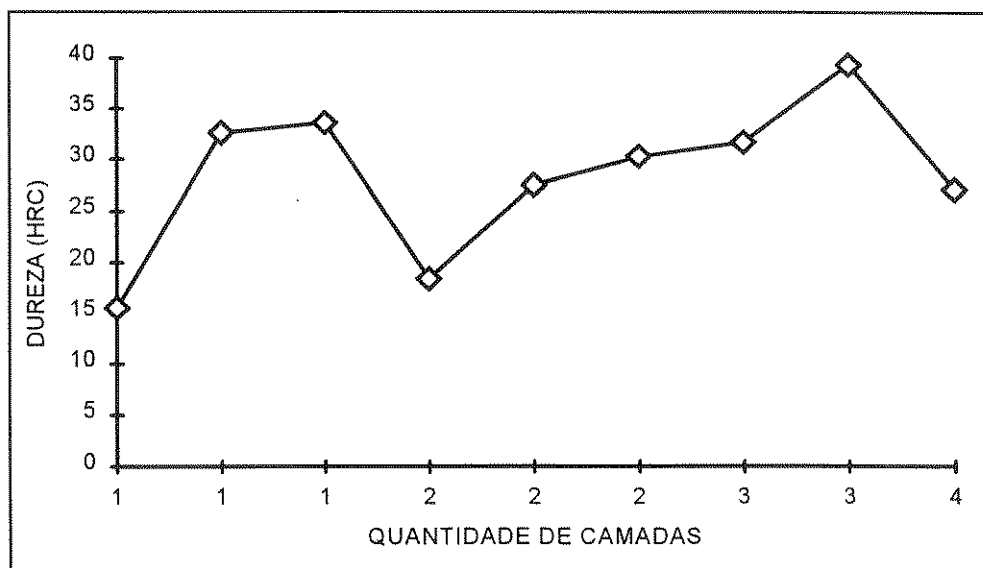


FIGURA 37 -Dureza em função do número de camadas - Base 50-50

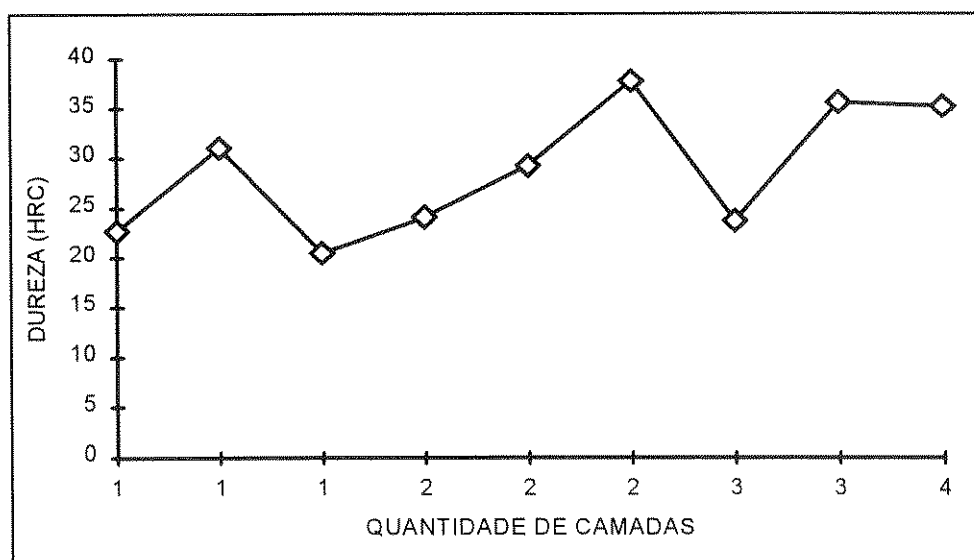


FIGURA 38 - Dureza em função do número de camadas - Base 100-0

4.3 - ADESÃO DOS REVESTIMENTOS

Os resultados do ensaio de adesão são apresentados nas TABELAS 15, 16 e 17, para cada tipo de base, separadamente. Como nas tabelas anteriores, os valores da espessura nominal e número de camadas são adicionados para facilitar análises posteriores.

TABELA 15 -- Resultados de Adesão CP's cilíndricos - Base 25-75

No. CORPO DE PROVA	ESPESSURA (μm)	No. CAMADAS	ADESÃO (MPa)
CP 09	70	1	19,5
CP 12	300	4	14,0
CP 16	150	1	31,3
CP 18	500	3	16,8
CP 22	350	1	12,7
CP 23	700	2	11,7

TABELA 16 - Resultados de Adesão CP's cilíndricos - Base 50-50

No. CORPO DE PROVA	ESPESSURA (μm)	No. CAMADAS	ADESÃO (MPa)
CP 01	200	1	20,89
CP 04	700	4	8,82
CP 19	100	1	12,5
CP 21	300	3	13,5
CP 24	250	1	17,9
CP 25	500	2	19,4

TABELA 17 - Resultados de Adesão CP's cilíndricos - Base 100-0

No. CORPO DE PROVA	ESPESSURA (μm)	No. CAMADAS	ADESÃO (MPa)
CP 05	125	1	33,8
CP 08	500	4	16,6
CP 13	250	1	18,2
CP 15	700	3	30,43
CP 26	150	1	38,7
CP 27	300	2	36,11

As FIGURAS 39, 40 e 41 mostram, graficamente, os resultados de adesão em função da espessura para cada grupo de CP's, por tipo de base.

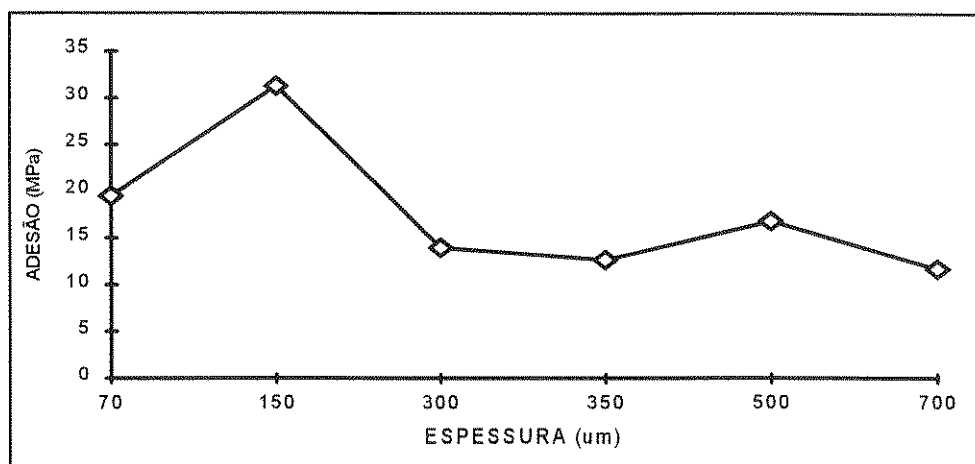


FIGURA 39 - Adesão em função da espessura - Base 25-75

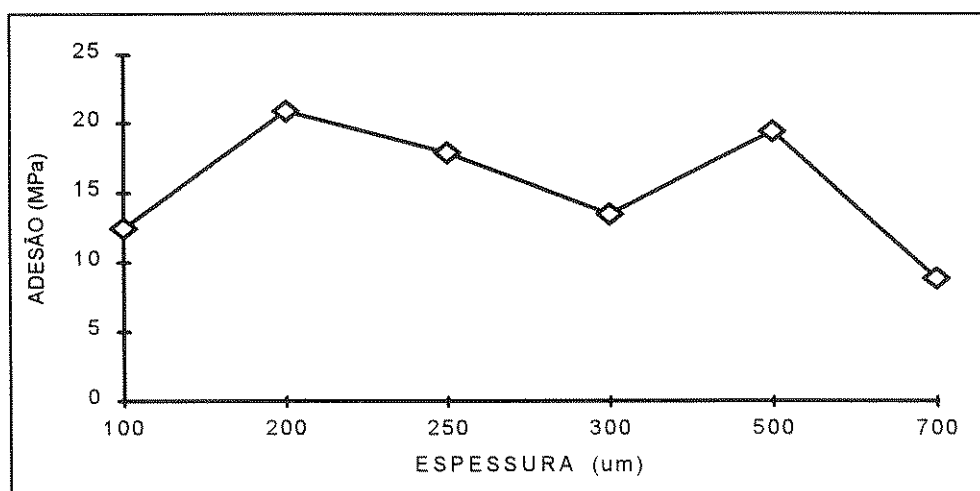


FIGURA 40 - Adesão em função da espessura - Base 50-50

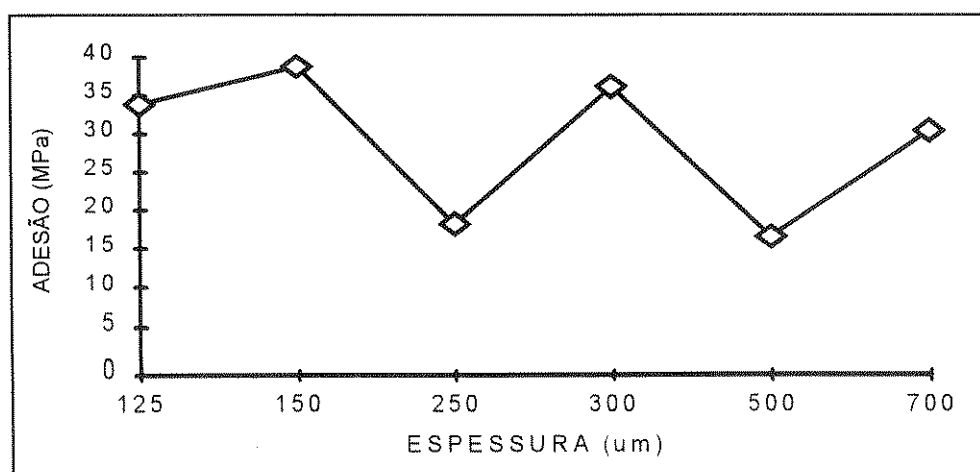


FIGURA 41 - Adesão em função da espessura - Base 100-0

As FIGURAS 42, 43 e 44 correlacionam, para cada tipo de base, os resultados de adesão em função do número de camadas dos revestimentos.

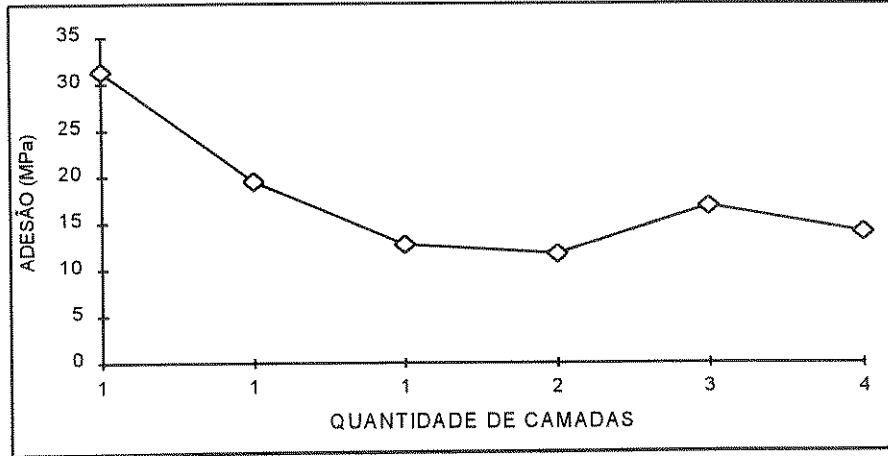


FIGURA 42 - Adesão em função da quantidade de camadas - Base 25-75

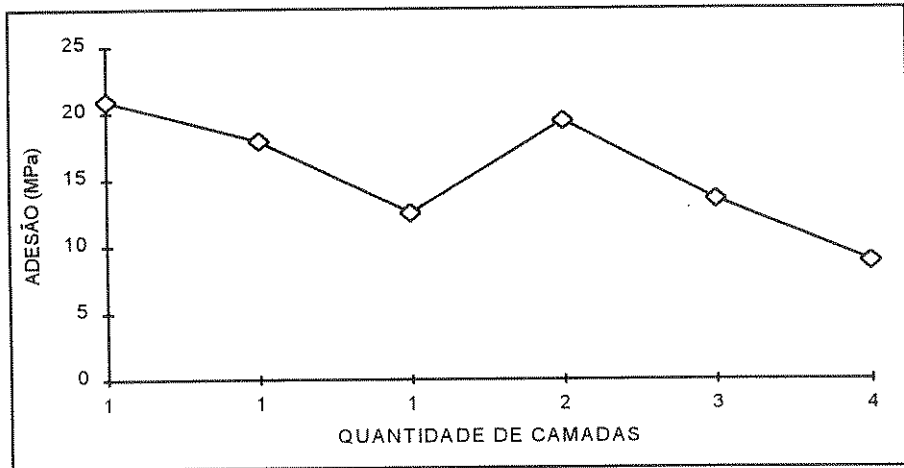


FIGURA 43 - Adesão em função da quantidade de camadas - Base 50-50

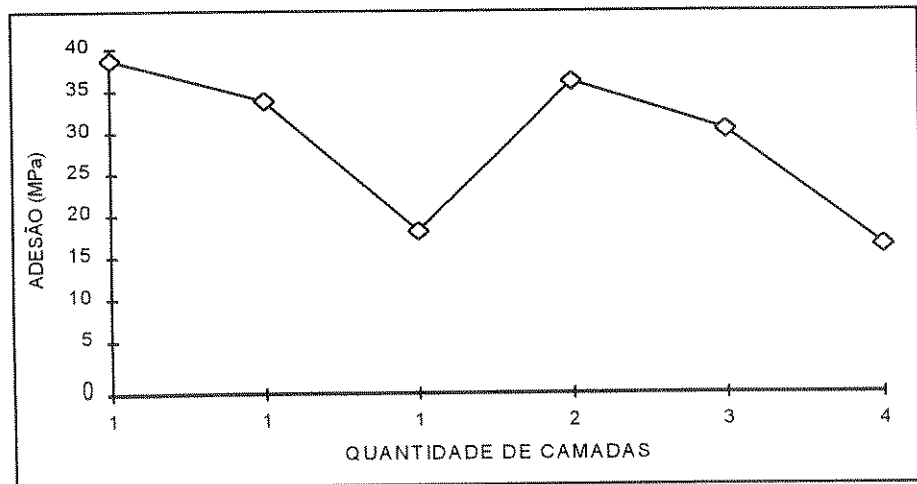


FIGURA 44 - Adesão em função da quantidade de camadas - Base 100-0

Os resultados das análises realizadas sobre as superfícies de fratura dos CP's cilíndricos, rompidos no ensaio de adesão, são apresentados nas Tabelas 18, 19 e 20, por tipo de base. A informação contida nas tabelas é a localização da fratura no revestimento, sendo apontado, apenas, a região percentualmente mais afetada e este valor percentual, o qual foi obtido por medição direta sobre a superfície fraturada. Os valores de adesão, quantidade de camadas e espessuras nominais são adicionados às tabelas para possibilitar análises posteriores.

TABELA 18 - Análise local de fratura / valor de adesão - Base 25-75

No. CP	ESP.(μm)	No. CAM.	ADESÃO (MPa)	ANÁLISE LOCAL FRATURA
CP 09	70	1	19,5	INTERFACE SUBSTRATO-BASE - 80 %
CP 12	300	4	14,0	INTERFACE SUBSTRATO -BASE - 50 %
CP 16	150	1	31,3	INTERFACE SUBSTRATO-BASE - 60 %
CP 18	500	3	16,8	INTERFACE 1a.-2a. CAMADA - 50 %
CP 22	350	1	12,7	CAMADA BASE - 70 %
CP 23	700	2	11,7	INT.SUBSTR.-BASE -40 % / CAMADA BASE 40%

TABELA 19 - Análise local de fratura / valor de adesão - Base 50-50

No. CP	ESP.(μm)	No. CAM.	ADESÃO (MPa)	ANÁLISE LOCAL FRATURA
CP 01	200	1	20,89	INTERFACE SUBSTRATO-BASE - 90 %
CP 04	700	4	8,82	INTERFACE SUBSTRATO -BASE - 60 %
CP 19	100	1	12,5	INTERFACE SUBSTRATO-BASE - 80 %
CP 21	300	3	13,5	INTERFACE 2a.-3a. CAMADA - 50 %
CP 24	250	1	17,9	INTERFACE SUBSTRATO-BASE - 70 %
CP 25	500	2	19,4	INTERFACE SUBSTRATO-BASE - 70 %

TABELA 20 - Análise local de fratura / valor de adesão - Base 100-0

No. CP	ESP.(μm)	No. CAM.	ADESÃO (MPa)	ANÁLISE LOCAL FRATURA
CP 05	125	1	33,8	INTERFACE SUBSTRATO-BASE - 70 %
CP 08	500	4	16,6	INTERFACE 2a.-3a. CAMADA - 50 %
CP 13	250	1	18,2	ADESIVO EPOXI
CP 15	700	3	30,43	INTERFACE 1a.-2a. CAMADA - 80 %
CP 26	150	1	38,7	INTERFACE SUBSTRATO-BASE - 60 %
CP 27	300	2	36,11	INTERFACE SUBSTRATO-BASE -60 %

As Figuras 45, 46 e 47 ilustram, fotograficamente, as superfícies de fratura dos CP's testados, para cada tipo de base, de acordo com as TABELAS 18, 19 e 20, respectivamente. As fotografias estão em escala original, 1:1.

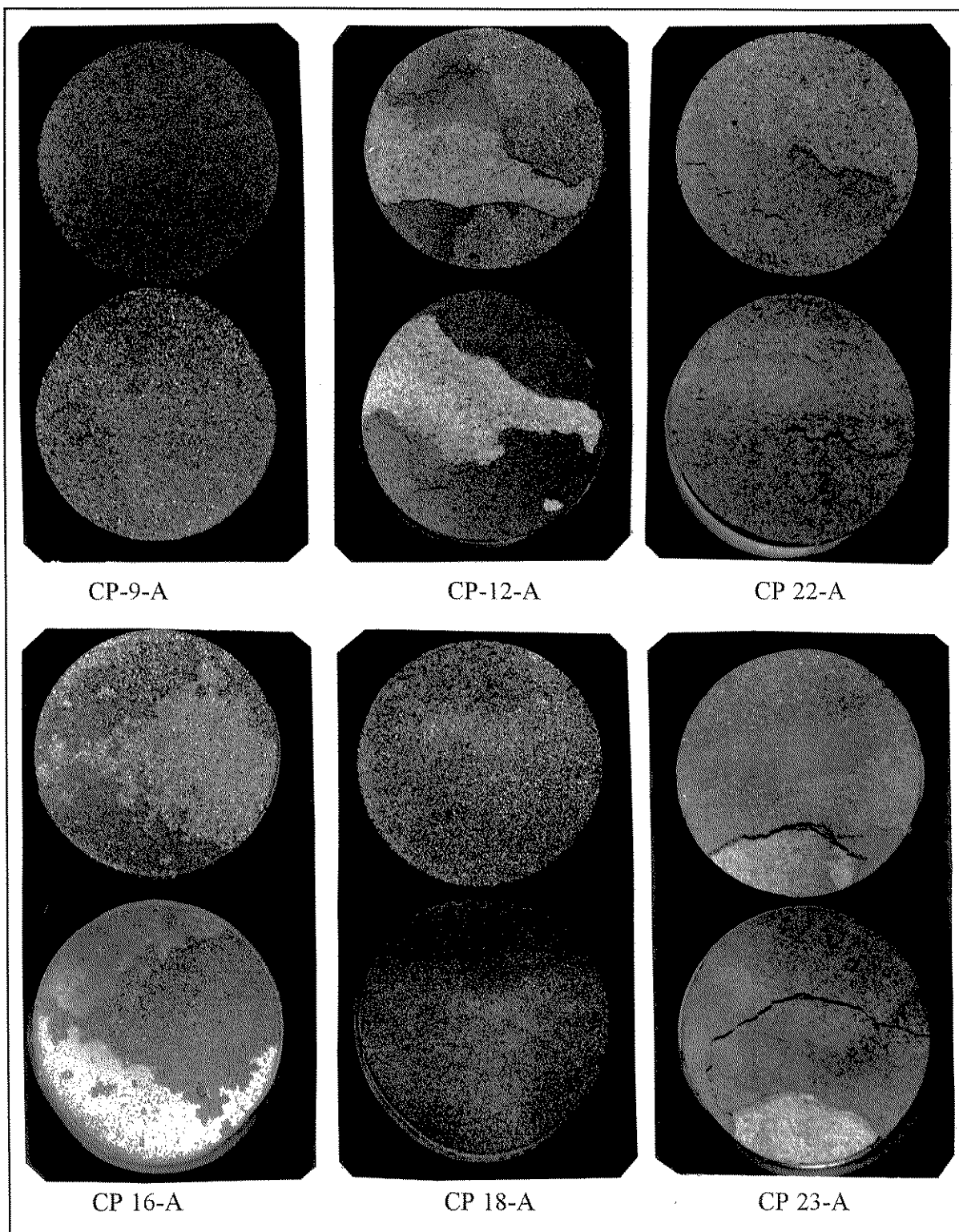
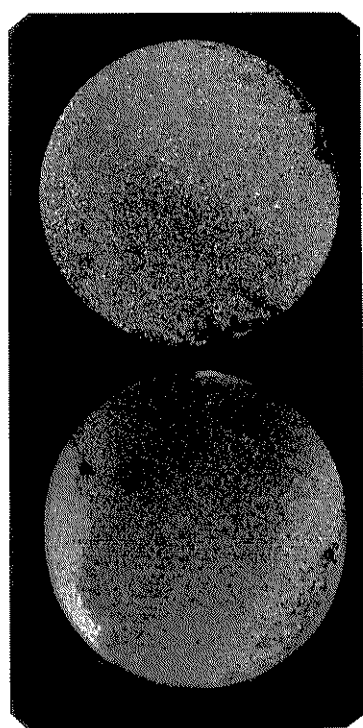


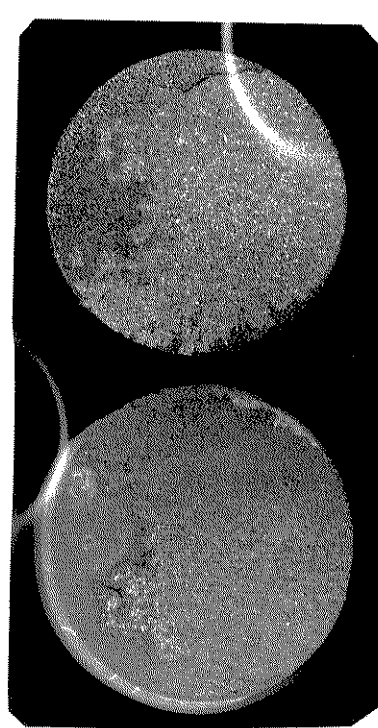
FIGURA 45 - Superfícies de fratura - Ensaio ASTM- C-633 - Base 25-75



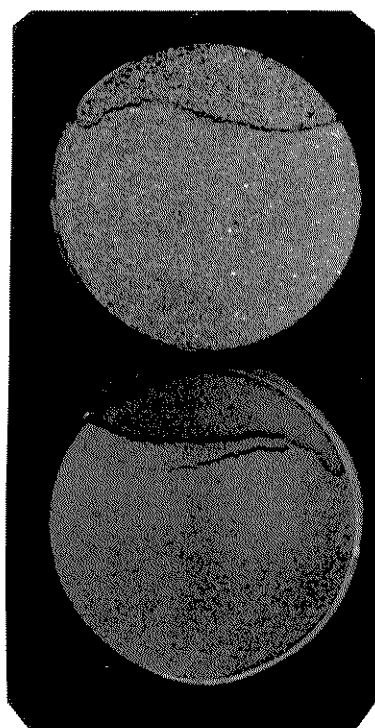
CP 1-A



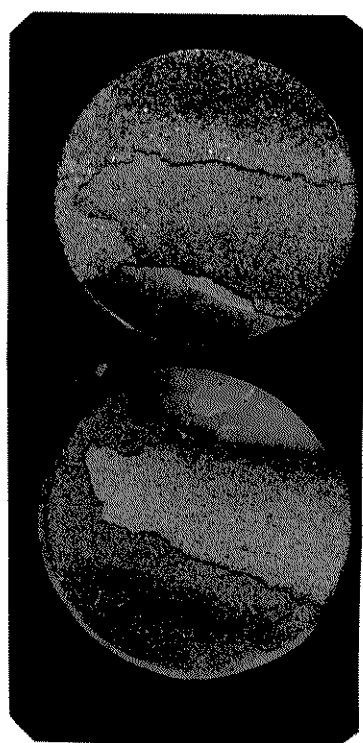
CP 4-A



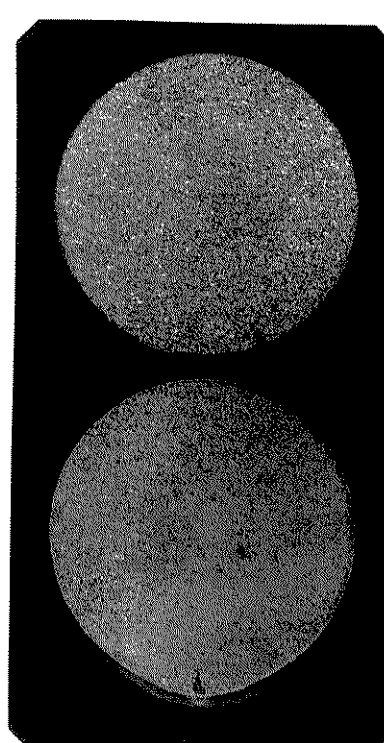
CP 24-A



CP 19-A



CP 21-A



CP 25-A

FIGURA 46 - Superfícies de fratura - Ensaio ASTM- C-633 - Base 50-50

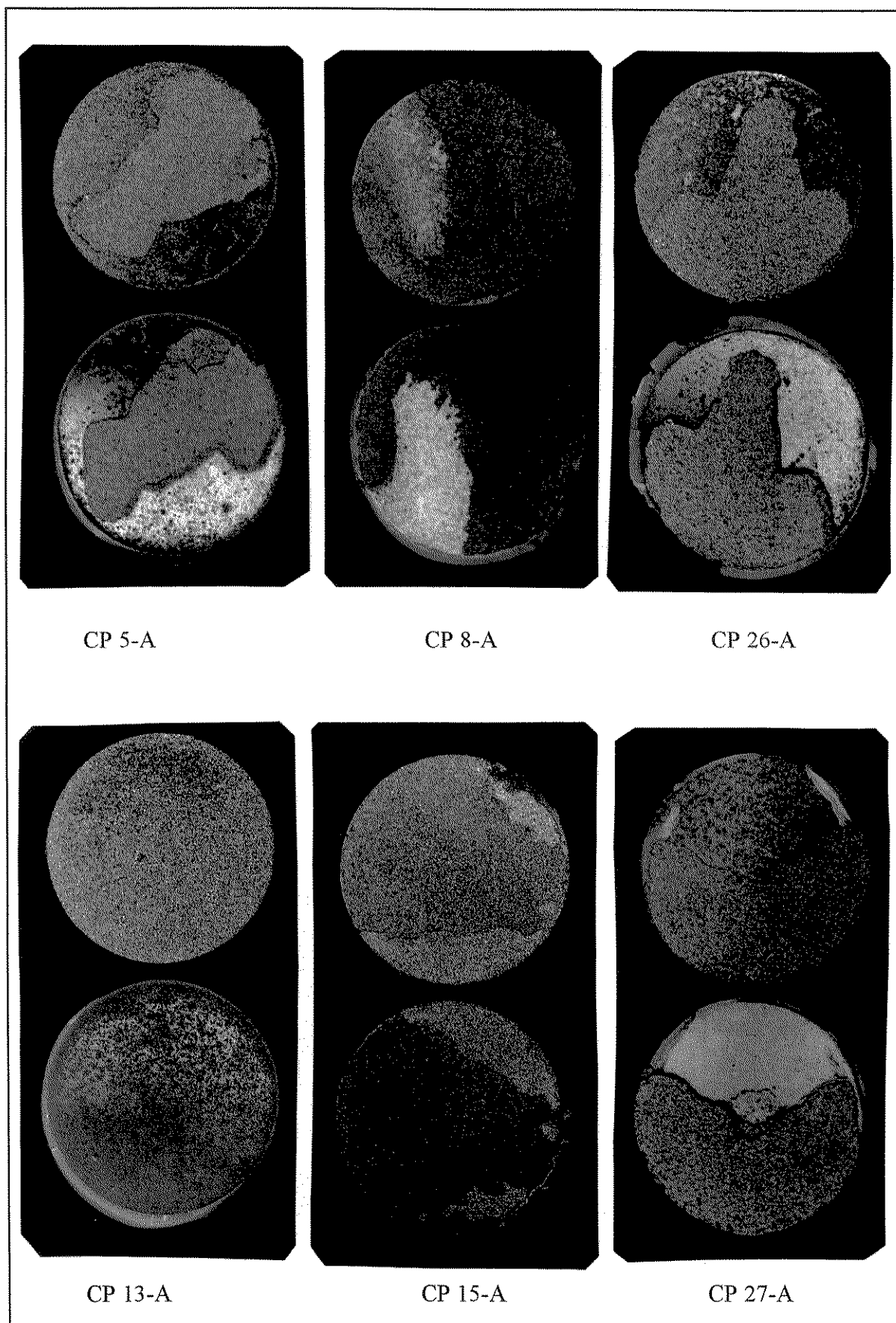


FIGURA 47 - Superfícies de fratura - Ensaio ASTM- C-633 - Base 100-0

4.4 - MICROSCOPIA ÓTICA

A TABELA 21 apresenta os valores das medidas de espessura dos corpos de prova.

TABELA 21 - Medidas de espessura dos corpos de prova planos

No. CP	ESP. (μm) MEDIDA	ESP. NOMINAL (μm)	VAR. %	No. CP	ESP. (μm) MEDIDA	ESP. NOMINAL (μm)	VAR. %
CP 01	168	200	- 16.0	CP 15	760	700	8.5
CP 02	420	400	5.0	CP 16	150	150	0
CP 03	620	550	12.7	CP 17	330	300	10.0
CP 04	810	700	15.7	CP 18	570	500	14.0
CP 05	150	125	20.0	CP 19	120	100	20.0
CP 06	310	250	24.0	CP 20	240	200	20.0
CP 07	408	375	8.8	CP 21	310	300	3.3
CP 08	580	500	16.0	CP 22	370	350	5.7
CP 09	80	70	14.2	CP 23	830	700	18.5
CP 10	170	140	21.4	CP 24	280	250	12.0
CP 11	270	220	22.7	CP 25	510	500	2.0
CP 12	345	300	15.0	CP 26	190	150	26.6
CP 13	320	250	28.0	CP 27	340	300	13.3
CP 14	640	500	28.0	-	-	-	-

A TABELA 21 inclui, ainda, os valores nominais de espessuras definidos para cada corpo de prova, bem como as variações percentuais dos valores medidos em relação aos valores nominais.

As FIGURAS 48, 49 e 50 trazem ilustrações fotográficas de seções transversais dos corpos de prova CP 11, CP 04 e CP 08. Estes corpos de prova são representativos de revestimentos com bases 25-75, 50-50 e 100-0, respectivamente. De maneira geral, as regiões mais claras representam as regiões metálicas, sendo visualizado na parte inferior o metal do substrato.

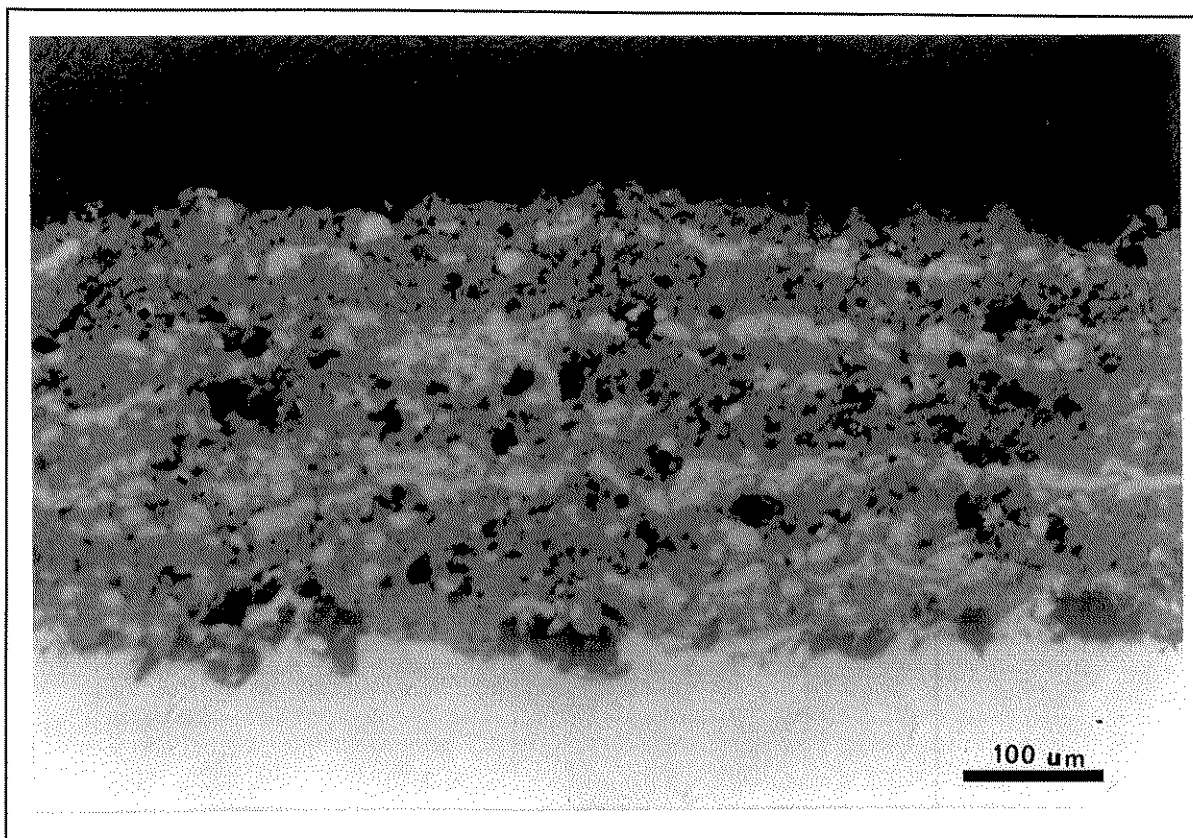


FIGURA 48 - Seção transversal do CP 11, com 3 camadas (base 25-75), mostrando desde o metal do substrato (parte inferior) até a última camada com composição nominal 10-90.

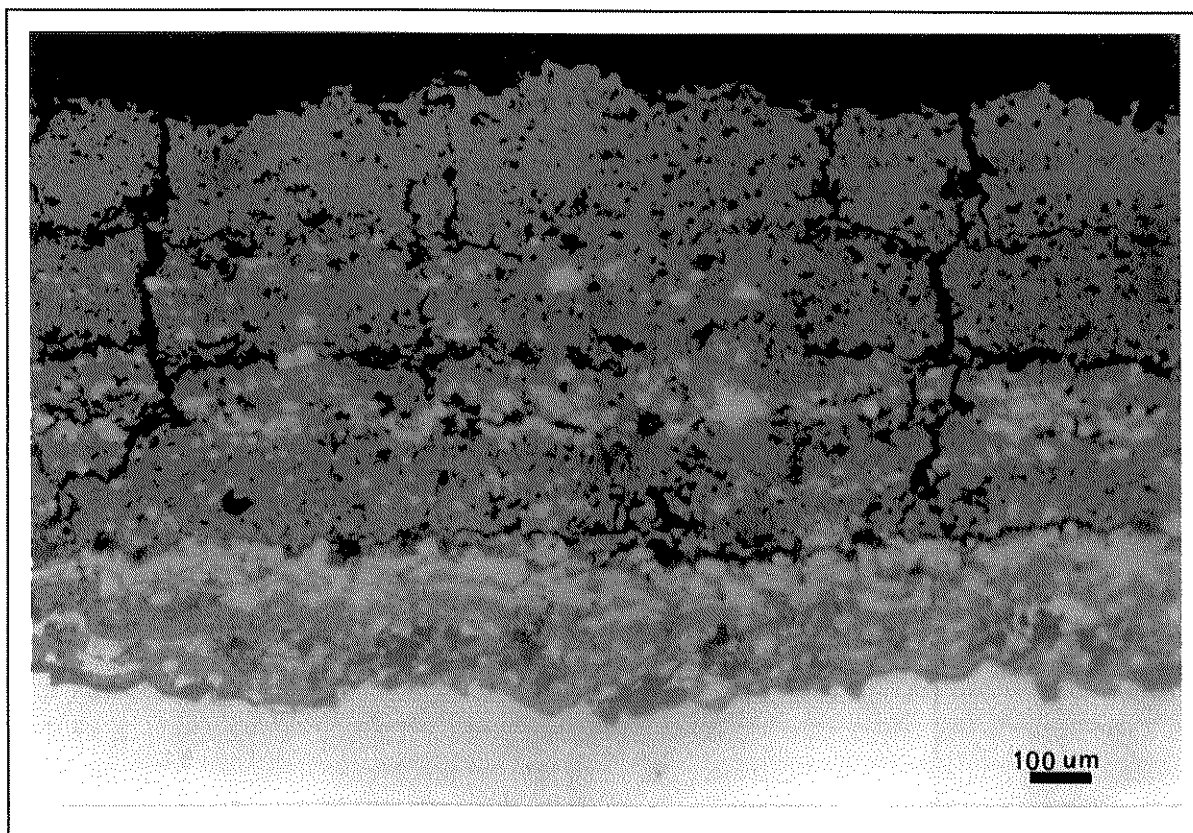


FIGURA 49 - Seção transversal do CP 04, com 4 camadas (base 50-50), mostrando desde o metal do substrato (parte inferior) até a camada externa totalmente cerâmica

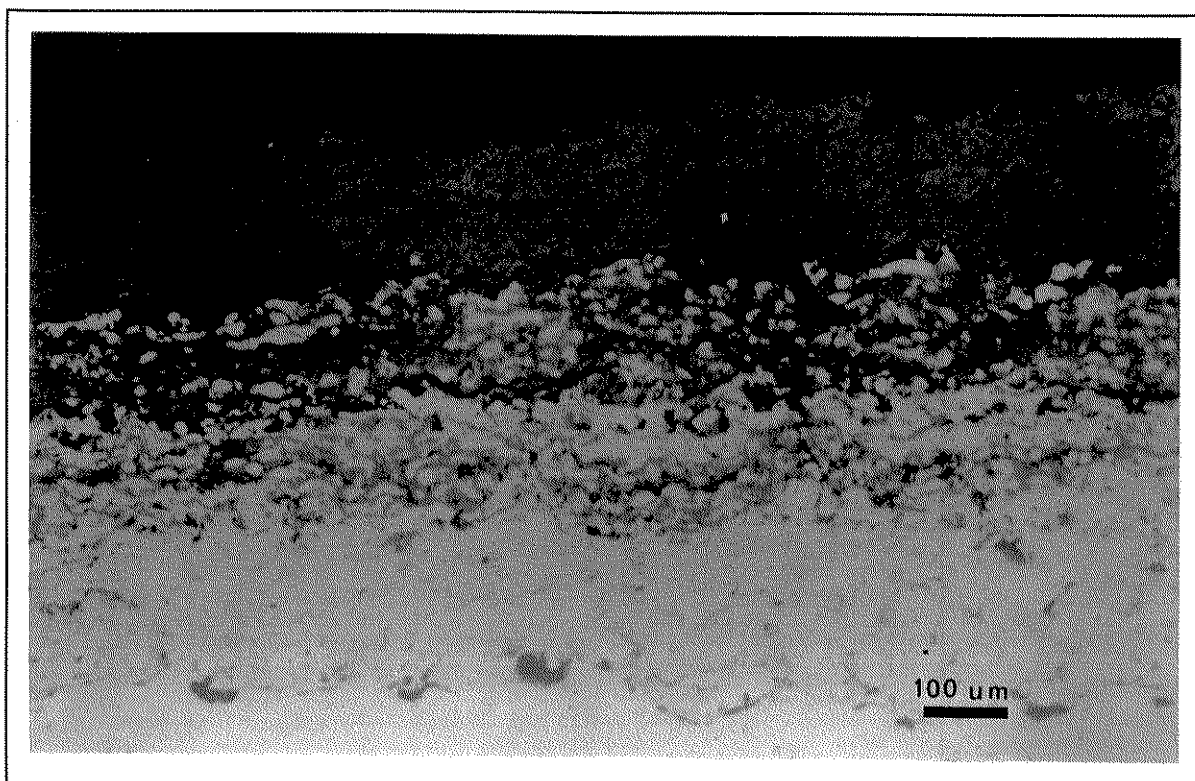


FIGURA 50 - Seção transversal do CP 08, com 4 camadas (base 100-0), mostrando desde o metal do substrato, na parte inferior, até a última camada totalmente cerâmica.

A FIGURA 51 mostra a interface entre a primeira e a segunda camada (Base 100-0 / camada 75-25) do CP 08. As regiões mais claras são as regiões metálicas.

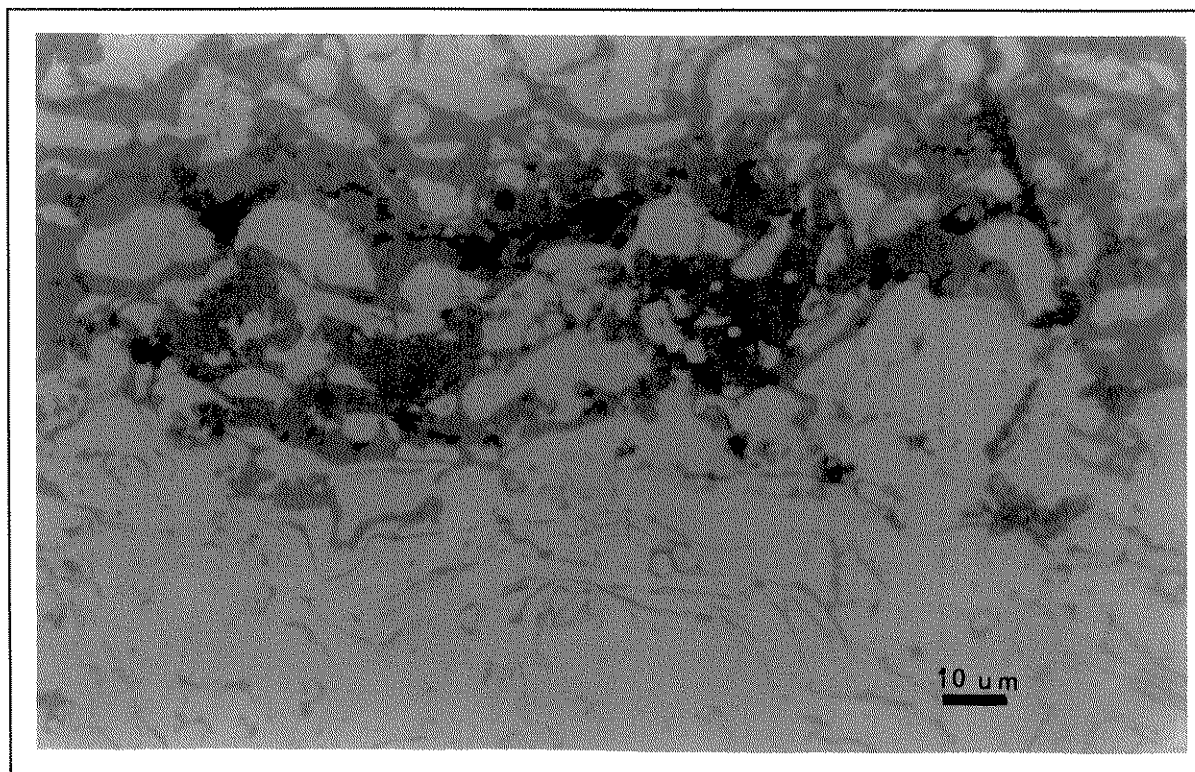


FIGURA 51- Seção transversal CP 08 - Interface camada de base 100-0 com camada 75-25

A FIGURA 52 mostra a interface entre a camada de base e o substrato do CP 04. As regiões mais claras são as regiões metálicas.



FIGURA 52 - Seção transversal do CP 04 - Interface substrato / camada de base 50-50.

4.5 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA

A TABELA 22 traz os resultados do grau de mistura metal-cerâmica depositada, de acordo com as análises realizadas por energia dispersiva, nas seções transversais dos corpos de prova. Como já verificado em outras tabelas, são adicionados as espessuras nominais e as quantidades de camadas dos corpos de prova na tabela, para auxiliar análises posteriores. Os corpos de prova estão agrupados na tabela por tipo de base. A TABELA 23 traz os resultados das mesmas análises realizadas nas amostras de “topo” dos corpos de prova. O procedimento para construção da tabela é o mesmo da anterior. Nas duas tabelas são apontadas as variações percentuais em relação aos valores nominais previstos.

TABELA 22 - Análise do grau de mistura metal / cerâmica - Seção Transversal

No. CP	ESPESSURA (μm)	No. DE CAMA- DAS	COMPOSIÇÃO PREVISTA (%) (Metal-Cerâmica)	COMPOSIÇÃO (%) ENERGIA DISPERSIVA (Metal-Cerâmica)	VARIAÇÃO (%)
BASE 25-75					
CP 09	70	1	25 - 75	4,9 - 95,1	20,1
CP 12	300	4	13,5 - 86,5	9,2 - 91,8	4,3
CP 16	150	1	25 - 75	15,2 - 84,8	9,8
CP 18	500	3	10,5 - 89,5	2,3 - 97,7	8,2
CP 22	350	1	25 - 75	32,3 - 67,7	7,3
CP 23	700	2	12,5 - 87,5	16,8 - 83,2	4,3
BASE 50-50					
CP 01	200	1	50 - 50	56,8 - 43,2	6,8
CP 04	700	4	23,5 - 76,5	36,3 - 63,7	12,8
CP 19	100	1	50 - 50	45,2 - 54,8	4,8
CP 21	300	3	25 - 75	33,4 - 66,6	8,4
CP 24	250	1	50 - 50	17,9 - 82,1	32,1
CP 25	500	2	25 - 75	23,9 - 76,1	1,1
BASE 100-0					
CP 05	125	1	100 - 0	100 - 0	0
CP 08	500	4	56,2 - 43,8	34,9 - 65,1	21,3
CP 13	250	1	100 - 0	100 - 0	0
CP 15	700	3	53,5 - 46,5	40,1 - 59,9	13,4
CP 26	150	1	100 - 0	100 - 0	0
CP 27	300	2	50 - 50	34,9 - 65,1	15,1

TABELA 23 - Análise do grau de mistura metal / cerâmica - Topo

No. CP	ESPESSURA (μm)	No. DE CAMA DAS	COMPOSIÇÃO PREVISTA (%) (Metal-Cerâmica)	COMPOSIÇÃO (%) ENERGIA DISPERSIVA (Metal-Cerâmica)	VARIAÇÃO (%)
BASE 25-75					
CP 09	70	1	25 - 75	12,9 - 87,1	12,1
CP 10	140	2	20 - 80	36,7 - 63,3	16,7
CP 11	220	3	10 - 90	0,2 - 99,8	9,8
CP 17	300	2	10 - 90	2 - 98	8
CP 22	350	1	25 - 75	12,5 - 87,5	12,5
CP 23	700	2	0 - 100	4,8 - 95,2	4,8
BASE 50-50					
CP 19	100	1	50 - 50	25,3 - 74,7	24,7
CP 20	200	2	25 - 75	22,6 - 77,4	9,6
CP 21	300	3	0 - 100	6,9 - 93,1	6,9
BASE 100-0					
CP 05	125	1	100 - 0	100 - 0	0
CP 06	250	2	75 - 25	78,3 - 21,7	3,3
CP 07	375	3	50 - 50	74,1 - 25,4	24,6
CP 08	500	4	0 - 100	0 - 100	0
CP 13	250	1	100 - 0	100 - 0	0
CP 27	300	2	0 - 100	0,6 - 99,4	0,6

As FIGURAS 53, 54 e 55 são representativas das imagens normais das seções transversais, realizadas por eletrons secundários e imagens de raios x dos elementos Níquel e Zircônio, para os corpos de prova com bases 50-50, 25-75 e 100-0, respectivamente.

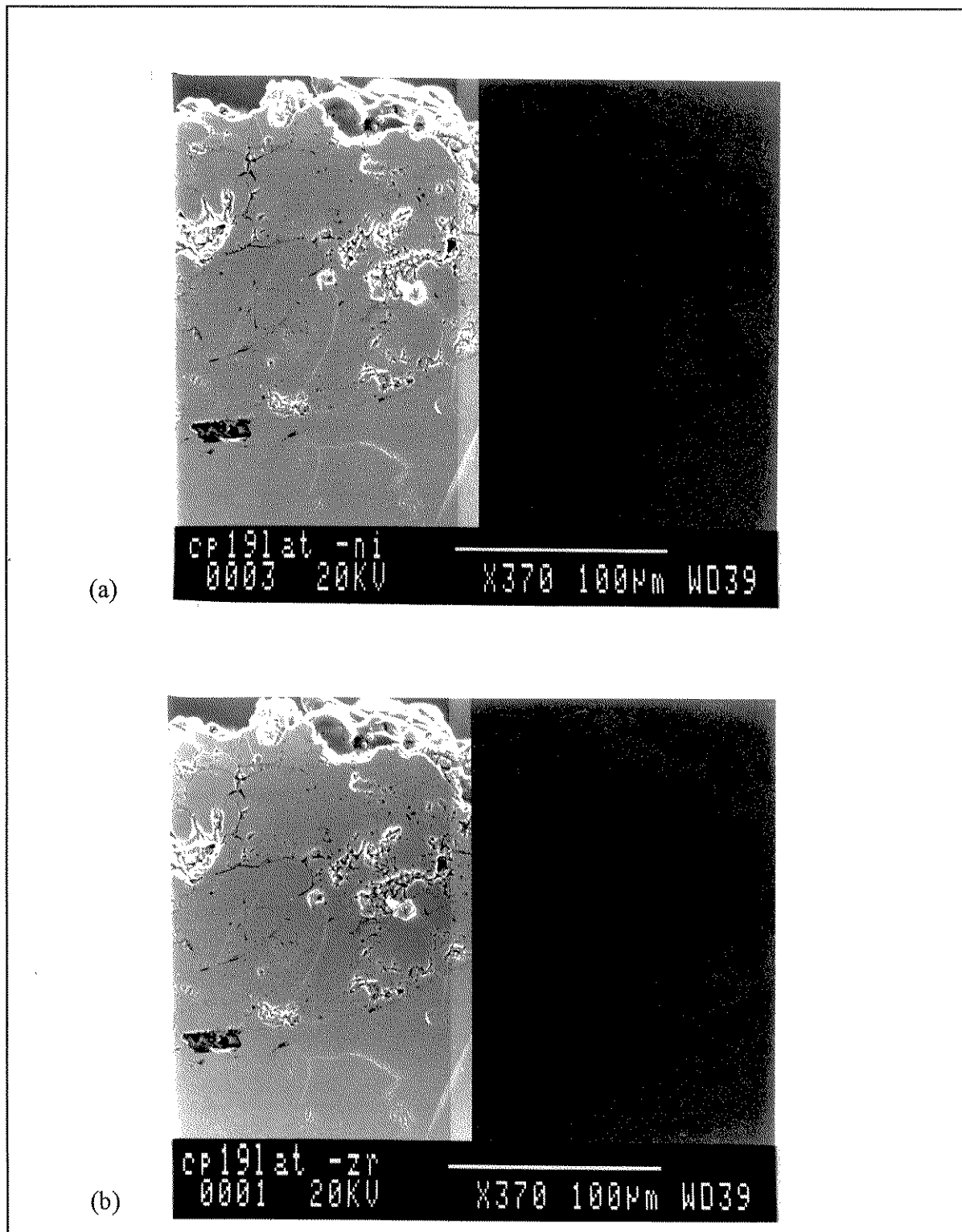


FIGURA 53 - Seção transversal (lado esquerdo) e imagens de raios x (lado direito) de Ni

(a) e Zr (b) - CP com base 50-50

(a)

cp16 lat
0001 20KV X270 100µm WD39

(b)

cp16 latRXNi
0004 20KV X270 100µm WD39

(c)

cp16 latRXZr
0002 20KV X270 100µm WD39

FIGURA 54 - Seção transversal (a) e imagens de raios x de Ni (b) e Zr (c) - CP com base 25-75

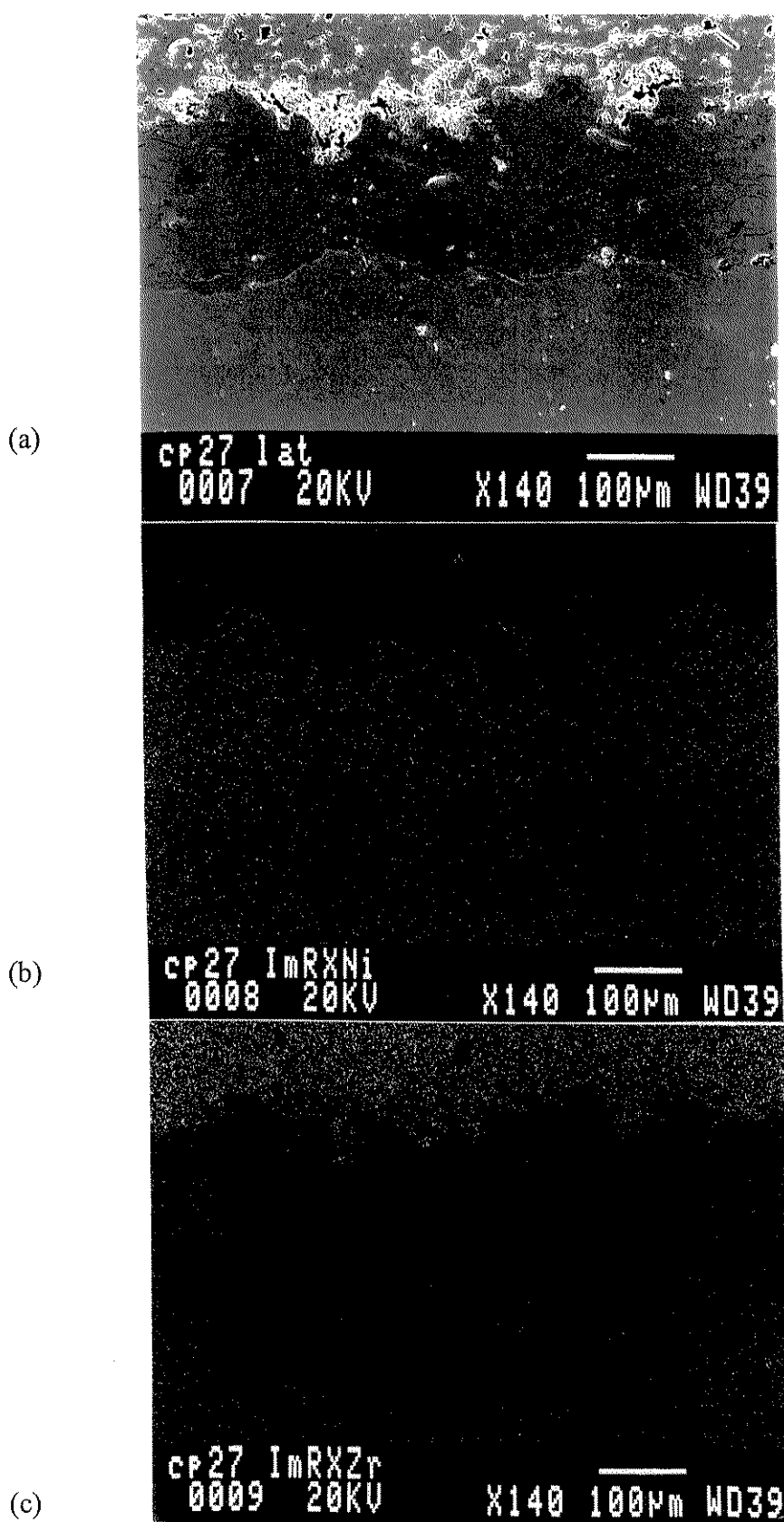


FIGURA 55 - Seção transversal (a) e imagens de raios x de Ni (b) e Zr (c) - CP com base 100-0

As FIGURAS 56 a 59 mostram imagens normais por eletrons secundários realizadas nas amostras de topo dos corpos de prova. A FIGURA 56 é representativa dos corpos de prova com base 25-75, mostrando os CP's 16 (a), 17 (b) e 18 (c), que equivalem ao grupo 5 da TABELA 10 (Listagem do procedimento operacional). Apesar da difícil visualização com a ampliação apresentada, o aumento da quantidade de cerâmica diminui a incidência de áreas completamente fundidas (espalhadas). O CP 16 tem 75 % de cerâmica e o CP 18 tem 100 % de cerâmica.

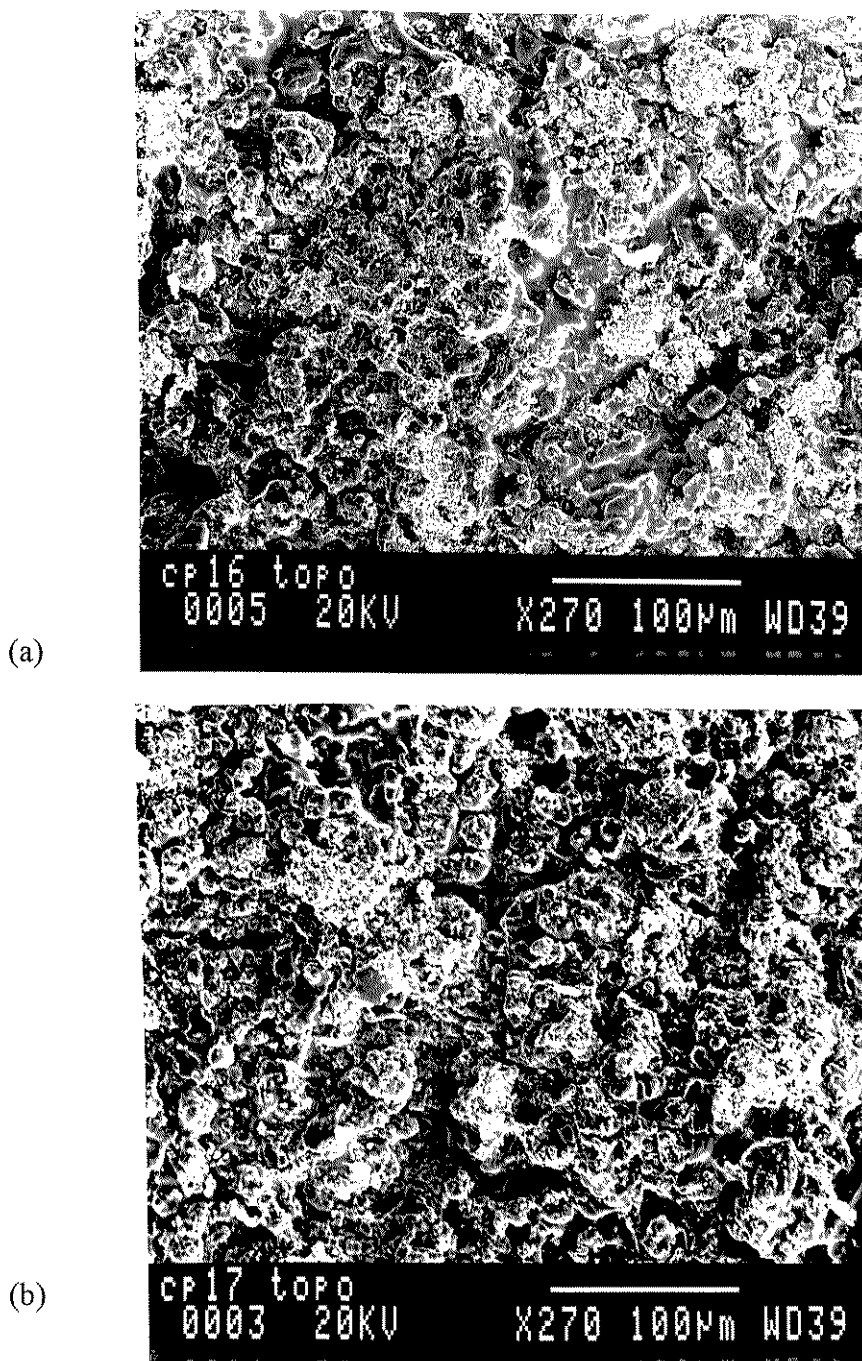
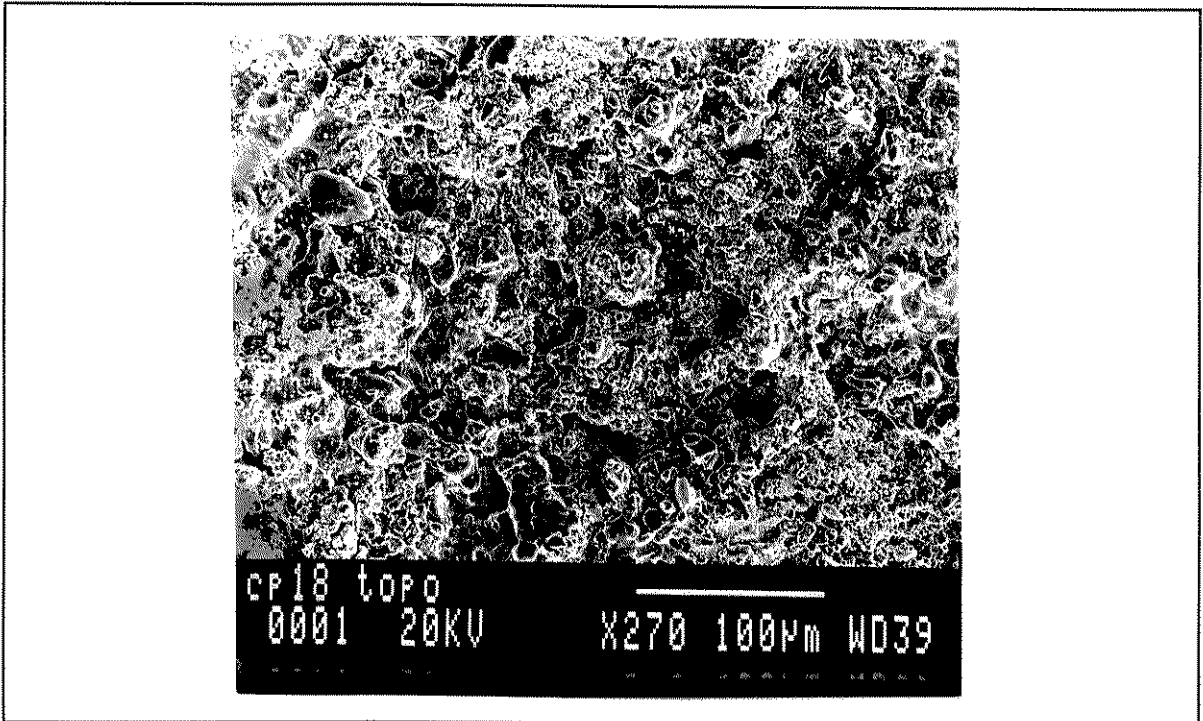


FIGURA 56 - Vista de topo de corpos de prova com base 25-75 - (a) CP 16, (b) CP 17



cont. FIGURA 56 - Vista de topo de corpos de prova com base 25-75 - (c) CP 18

A FIGURA 57 mostra os CP's 1, 2, 3 e 4, representativos dos corpos de prova com base 50-50, que equivalem ao grupo 1 da TABELA 10. A observação anterior também pode ser feita, neste caso. O CP 1 tem 50 % de cerâmica, o CP 2 tem 75 %, o CP 3 tem 90 % e o CP 4 é 100 % cerâmico.

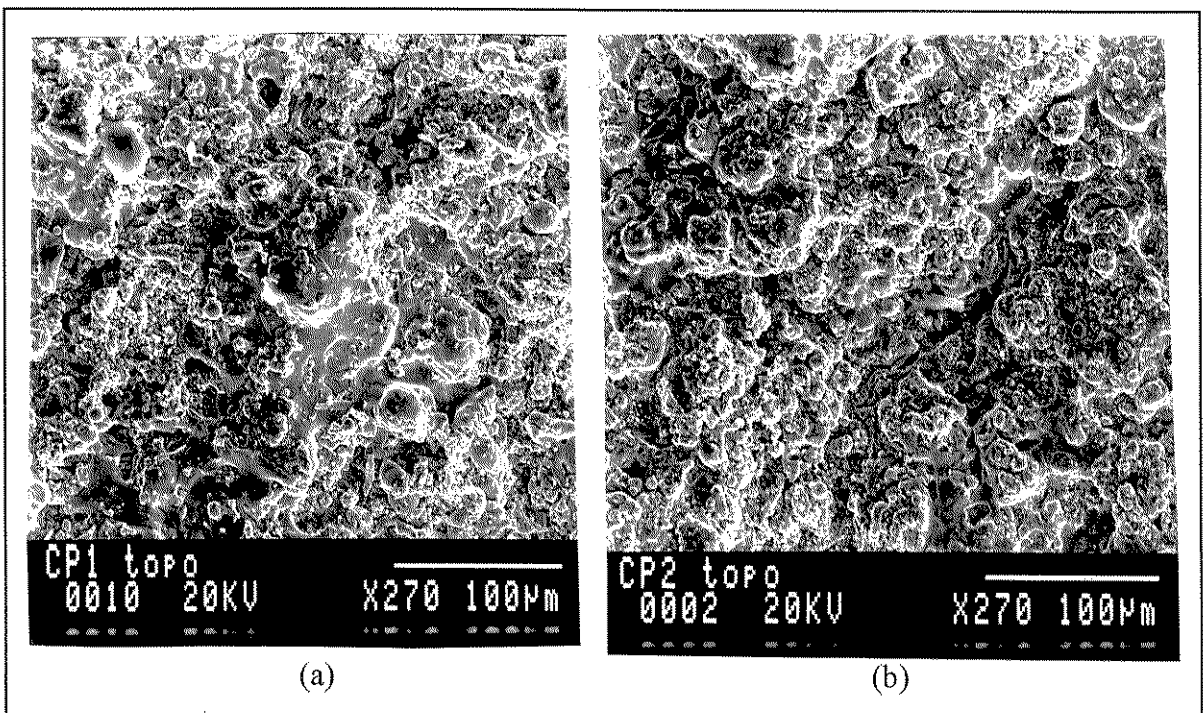
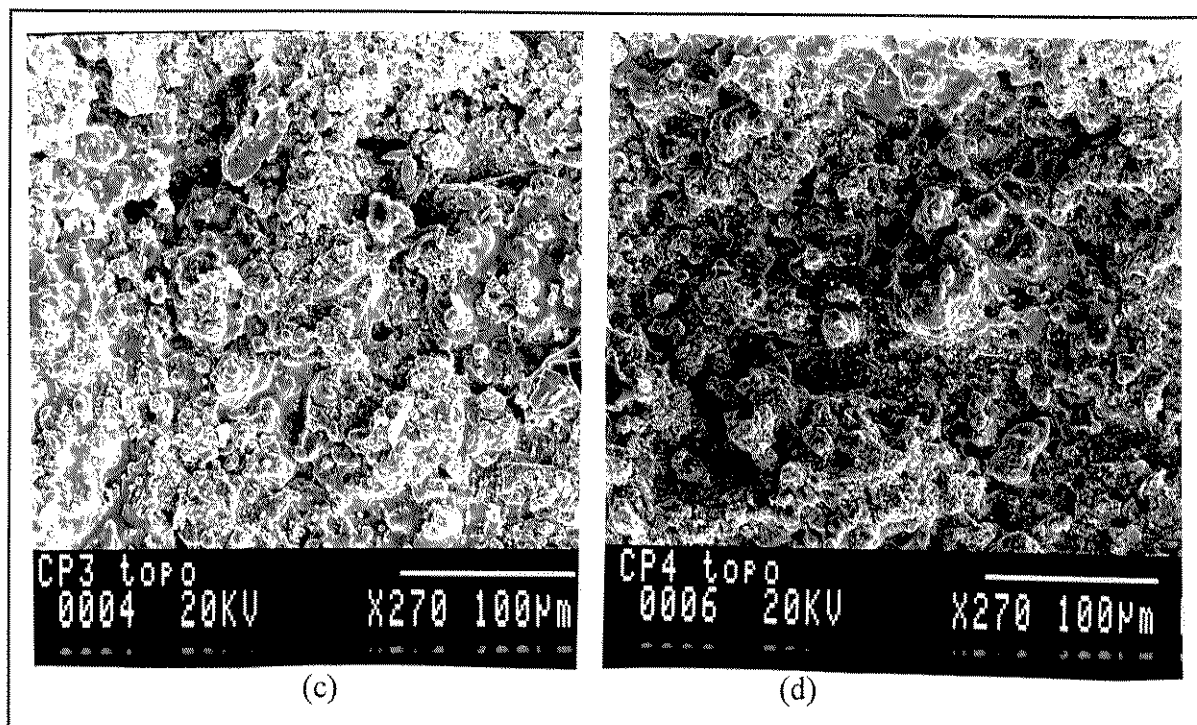


FIGURA 57 - Vista de topo de corpos de prova com base 50-50 - (a) CP 1, (b) CP 2



cont. FIGURA 57 -Vista de topo de corpos de prova com base 50-50 - (c) CP 3, (d) CP 4

As FIGURAS 58 e 59 são representativas dos corpos de prova com base 100-0. Nestas figuras são mostrados, respectivamente, os CP's 5, 6 e 7, 8 que equivalem ao grupo 2 da TABELA 10. Neste caso, a quantidade de áreas fundidas aumenta do CP 5 (FIG. 58 a, 100 % metálico) para o CP 6 (FIG. 56 b, com 75 % de metal) e até o CP 7 (FIG. 59 a, com 50 % de metal), em função, provavelmente, da refusão do metal depositado, a cada passe. No CP 8 (FIG. 59 b, 100 % cerâmico), volta a ocorrer a redução de áreas fundidas, como nos casos anteriores.

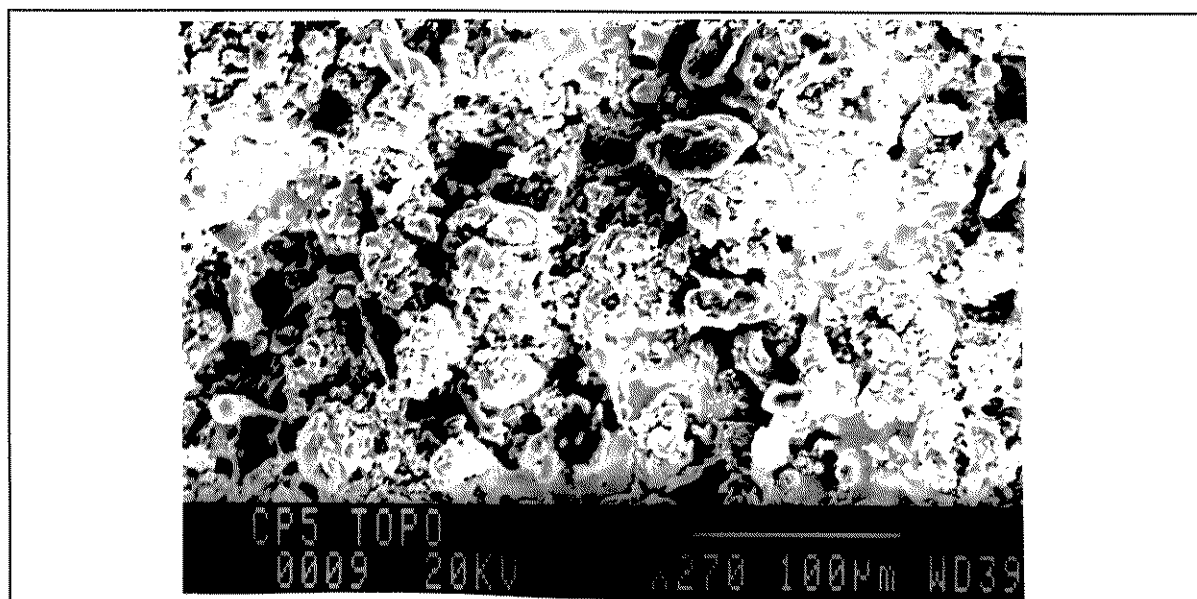


FIGURA 58 a -Vista de topo de corpos de prova com base 100-0 - CP 5

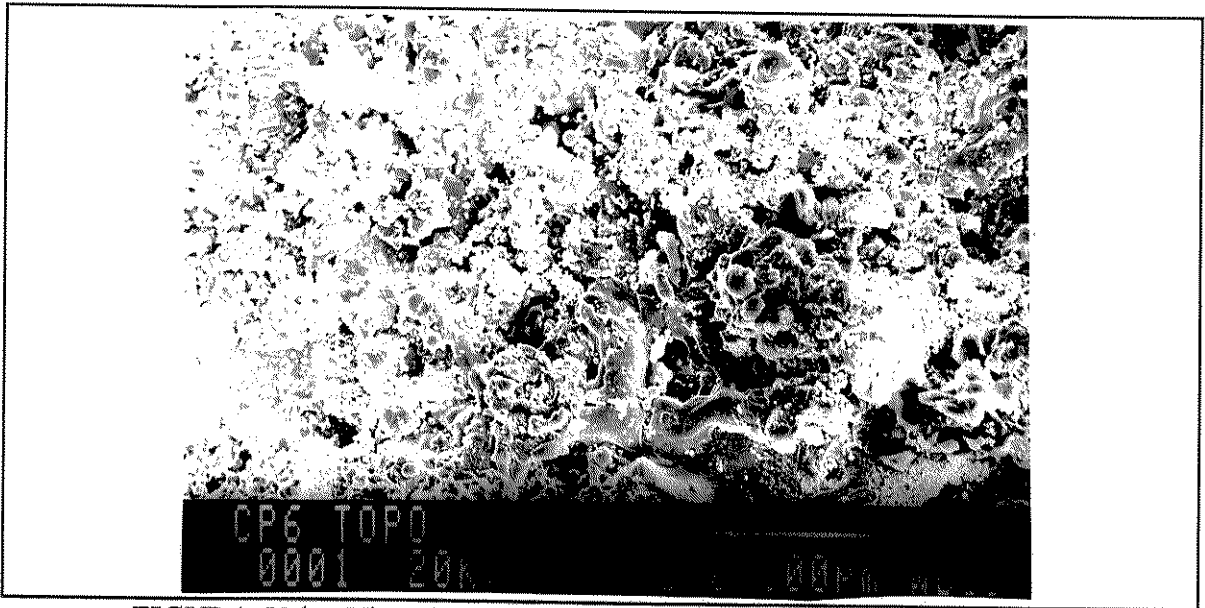


FIGURA 58 b - Vista de topo de corpos de prova com base 100-0 - CP 6

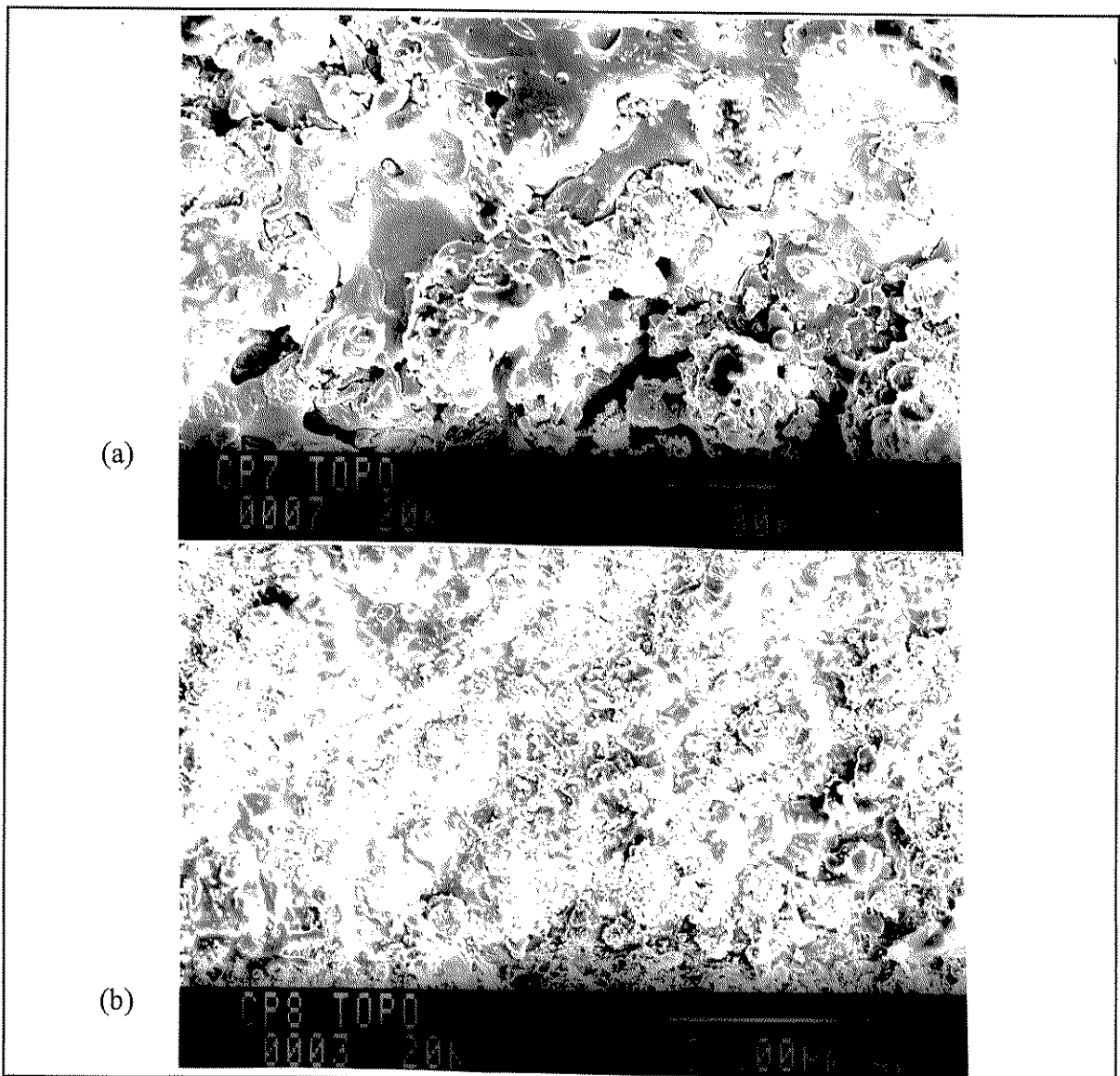


FIGURA 59 - Vista de topo dos corpos de prova com base 100-0 - CP 7 (a) e CP 8 (b)

4.6 - ANÁLISE DE IMAGEM

A TABELA 24 mostra o resultado da quantificação do grau de mistura metal-cerâmica nas amostras dos revestimentos, realizadas com a utilização do software “MOCHA”. São adicionados os valores de espessura e quantidade de camadas dos corpos de prova, assim como a composição prevista da mistura, para facilidade de análise posterior. Como nas demais tabelas, os corpos de prova estão agrupados por tipo de base.

TABELA 24 - Análise do grau de mistura metal-cerâmica com software Mocha

No. CP	ESPES. (μm)	No. DE. CAMA- DAS	COMPOSIÇÃO PREVISTA (%) (Metal- Cerâmica)	COMPOSIÇÃO ANALISE DE IMAGEM (%) (Metal-Cerâmica)	VARIAÇÃO (%)
BASE 25-75					
CP 09	70	1	25 - 75	12 - 88	13
CP 12	300	4	13,5 - 86,5	15,8 - 84,2	2,3
CP 16	150	1	25 - 75	16,9 - 83,1	8,1
CP 18	500	3	10,5 - 89,5	29,1 - 70,9	18,6
CP 22	350	1	25 - 75	16,3 - 83,7	8,7
CP 23	700	2	12,5 - 87,5	16,8 - 83,2	4,3
BASE 50-50					
CP 01	200	1	50 - 50	18,1 - 81,9	31,9
CP 04	700	4	23,5 - 76,5	17,7 - 82,3	5,8
CP 19	100	1	50 - 50	29,2 - 70,8	20,8
CP 21	300	3	25 - 75	19,8 - 80,2	5,2
CP 24	250	1	50 - 50	56,5 - 43,5	6,5
CP 25	500	2	25 - 75	52,4 - 47,6	27,4
BASE 100-0					
CP 05	125	1	100 - 0	100 - 0	0
CP 08	500	4	56,2 - 43,8	53,3 - 46,7	2,9
CP 13	250	1	100 - 0	100 - 0	0
CP 15	700	3	53,5 - 46,5	72,7 - 27,3	19,2
CP 26	150	1	100 - 0	100 - 0	0
CP 27	300	2	50 - 50	47,3 - 52,7	2,7

4.7 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A composição de fases dos revestimentos nos diversos corpos de prova foi analisada por difração de raios x e os resultados são apresentados na TABELA 25. São relacionados os elementos/ fases componentes em ordem de maior intensidade de pico, diminuindo a intensidade no sentido esquerda - direita. São adicionadas as espessuras e quantidades de camadas de cada corpo de prova, como também o resultado das análises dos pós originais,

para auxílio nas análises subsequentes. Os corpos de prova estão agrupados por grau de mistura metal-cerâmica nominal. Os difratogramas originais das bases de cada grupo da TAB. 10 estão apresentados no ANEXO 2.

TABELA 25 - Distribuição elementos/fases componentes na análise por difração de raios x

No. CP	ESP. (μm)	No.CAM.	ELEMENTOS/FASES COMPONENTES (→ menor intensidade →)						
PO METALICO			Cr	Ni	Al				
PO CERAMICO			ZrO ₂ (T)	ZrO ₂ (M)	Y ₂ O ₃				
MISTURA 100-0									
CP 05	125	1	Cr	Ni					
CP 13	250	1	Cr	Ni					
CP 26	150	1	Cr	Ni					
MISTURA 75-25									
CP 06	250	2	Cr	Ni	ZrO ₂ (T)	ZrO ₂ (C)	ZrO ₂ (M)	AlNi	
MISTURA 50-50									
CP 01	200	1	ZrO ₂ (T)	Cr	Ni	ZrO ₂ (C)	ZrO ₂ (M)	AlNi	Y ₂ O ₃
CP 07	375	3	Cr	ZrO ₂ (T)	Ni	ZrO ₂ (C)	ZrO ₂ (T)	AlNi	Y ₂ O ₃
CP 14	500	2	Cr	ZrO ₂ (T)	Ni	ZrO ₂ (C)	ZrO ₂ (M)	AlNi	NiCrO ₃
CP 19	100	1	ZrO ₂ (T)	Cr	NiCrO ₃	AlNi			
CP 24	250	1	ZrO ₂ (T)	Cr	ZrO ₂ (C)	Ni	AlNi		
MISTURA 25-75									
CP 02	400	2	ZrO ₂ (T)	ZrO ₂ (C)	Cr	Ni	ZrO ₂ (M)		
CP 09	70	1	ZrO ₂ (T)	Al ₃ Ni	Cr	Zr ₃ O			
CP 16	150	1	ZrO ₂ (T)	Ni	Al ₂ Cr	ZrO ₂ (C)	Cr	ZrO ₂ (M)	
CP 20	200	2	Zr ₃ O(H)	ZrO ₂ (T)	Al ₂ Cr	ZrO ₂ (C)	NiCrO ₃	ZrO ₂ (M)	
CP 22	350	1	Cr	ZrO ₂ (T)	ZrO ₂ (M)	ZrO ₂ (C)	Ni	Al ₂ Cr	
MISTURA 20-80									
CP 10	150	2	ZrO ₂ (T)	Al ₃ Ni	ZrO ₂ (M)	ZrO ₂ (C)			
MISTURA 10-90									
CP 03	550	3	ZrO ₂ (T)	AlNi	ZrO ₂ (C)	Cr	ZrO ₂ (M)		
CP 11	220	3	ZrO ₂ (T)	ZrO ₂ (M)	Al ₃ Cr	Al ₃ Ni			
CP 17	150	2	ZrO ₂ (T)	ZrO ₂ (C)	ZrO ₂ (M)	AlNi	Cr	Al ₂ Cr	
MISTURA 0-100									
CP 04	700	4	ZrO ₂ (T)	ZrO ₂ (C)	ZrO ₂ (M)				
CP 08	500	4	ZrO ₂ (T)	ZrO ₂ (C)	ZrO ₂ (M)				
CP 12	300	4	ZrO ₂ (T)	ZrO ₂ (C)	ZrO ₂ (M)				
CP 15	700	3	ZrO ₂ (T)	ZrO ₂ (C)	ZrO ₂ (M)				
CP 18	500	3	ZrO ₂ (T)	ZrO ₂ (C)	ZrO ₂ (M)				
CP 21	300	3	ZrO ₂ (T)	ZrO ₂ (C)					
CP 23	700	2	ZrO ₂ (T)	ZrO ₂ (C)					
CP 25	500	2	ZrO ₂ (T)	ZrO ₂ (C)					
CP 27	300	2	ZrO ₂ (T)	ZrO ₂ (C)	ZrO ₂ (M)	Y ₂ O ₃	ZrO		

4.8 - MEDIDAS DE TEMPERATURA

A TABELA 26 mostra os valores médios de temperatura aqisitados com o pirômetro ótico e com termopares, durante a execução dos revestimentos dos corpos de prova. As FIGURAS 60 a 63 ilustram, graficamente, os dados da TABELA 26, para cada grupo de corpos de prova, por tipo de base. Como pode ser notado, não constam todos os corpos de prova na TABELA 26. O motivo é que alguns dados foram perdidos, durante a aquisição, em virtude da interferência da alta frequência do equipamento de plasma, que travou o programa de aquisição por diversas vezes.

TABELA 26 - Valores de temperatura aqisitados durante a execução dos revestimentos

NUMERO CP	PIRÔMETRO (°C)			TERMOPAR (°C)		
	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	MÉDIA EFETIVA	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	MÉDIA EFETIVA
BASE 25-75						
CP 09	1479.2	128.4	1484.8	140.9	50.3	149.6
CP 10	1411.5	147.9	1419.3	156.6	44.4	162.8
CP 11	1392.0	162.9	1401.5	123.2	41.7	130.0
CP 12	1274.4	115.2	1279.5	124.9	40.8	131.4
CP 22	1377.7	112.2	1382.2	161.3	44.3	167.2
CP 23	1347.9	190.7	1361.3	98.9	34.3	104.6
BASE 50-50						
CP 19	1213.4	255.5	1240.0	158.7	51.4	166.8
CP 20	1205.2	141.8	1213.5	162.3	38.5	166.8
CP 21	1157.3	135.9	1165.3	156.9	40.7	162.1
CP 24	975.1	104.4	980.6	148.8	39.9	154.1
CP 25	1186.5	166.8	1198.2	125.7	65.8	141.9
BASE 100-0						
CP 13	1423.7	173.6	1434.3	70.4	46.1	84.1
CP 14	1477.3	266.3	1501.1	113.3	59.3	127.9
CP 15	1434.4	254.8	1456.8	194.6	55.3	202.2

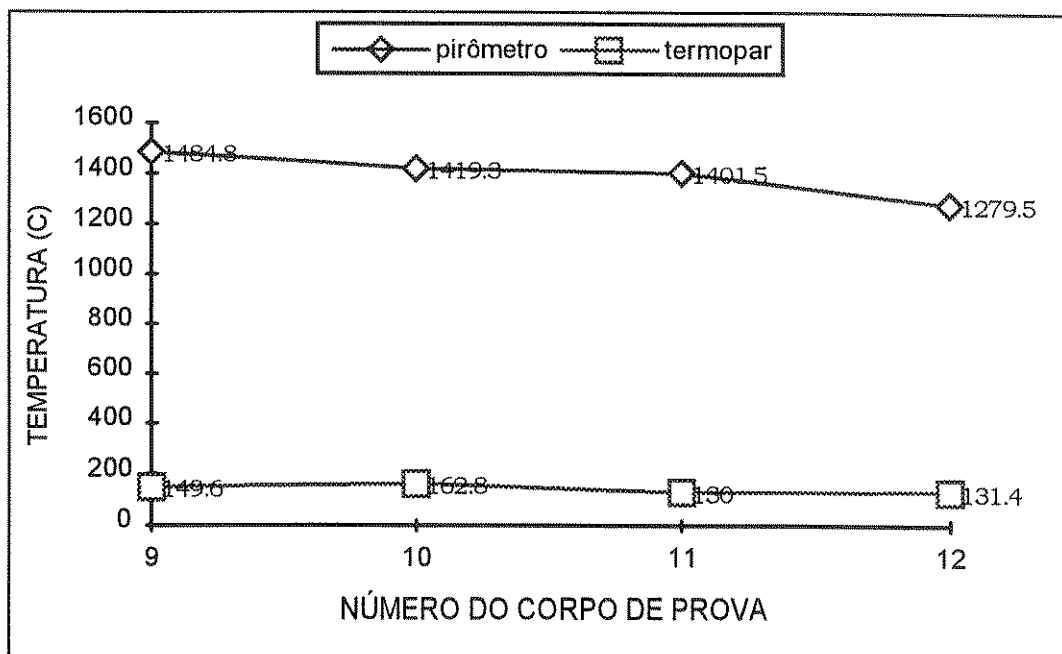


FIGURA 60 - Temperaturas médias na execução dos revestimentos do grupo 3

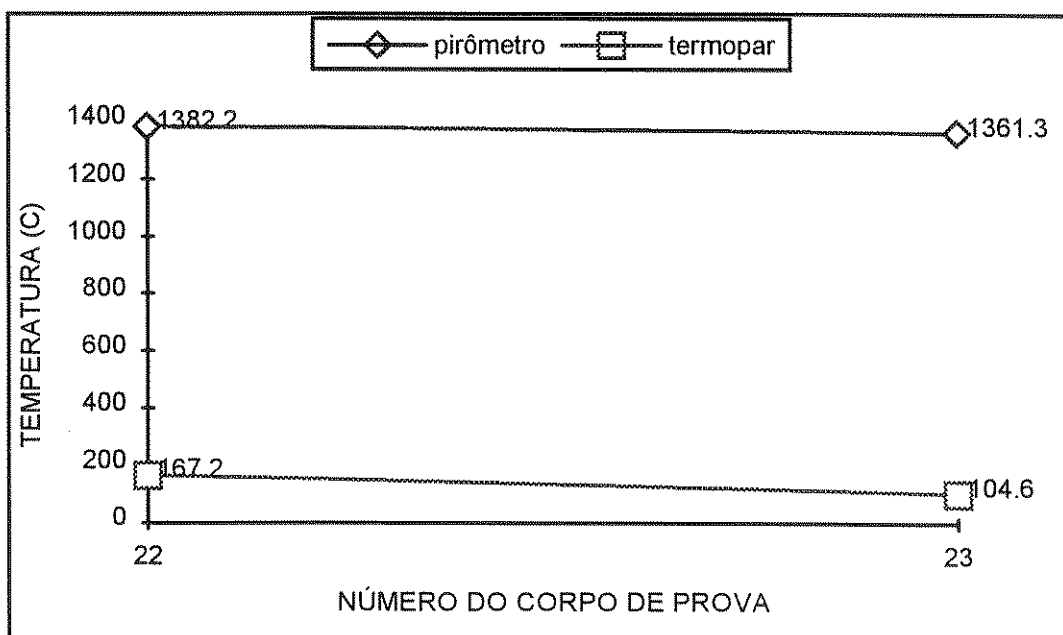


FIGURA 61 - Temperaturas médias na execução dos revestimentos do grupo 7

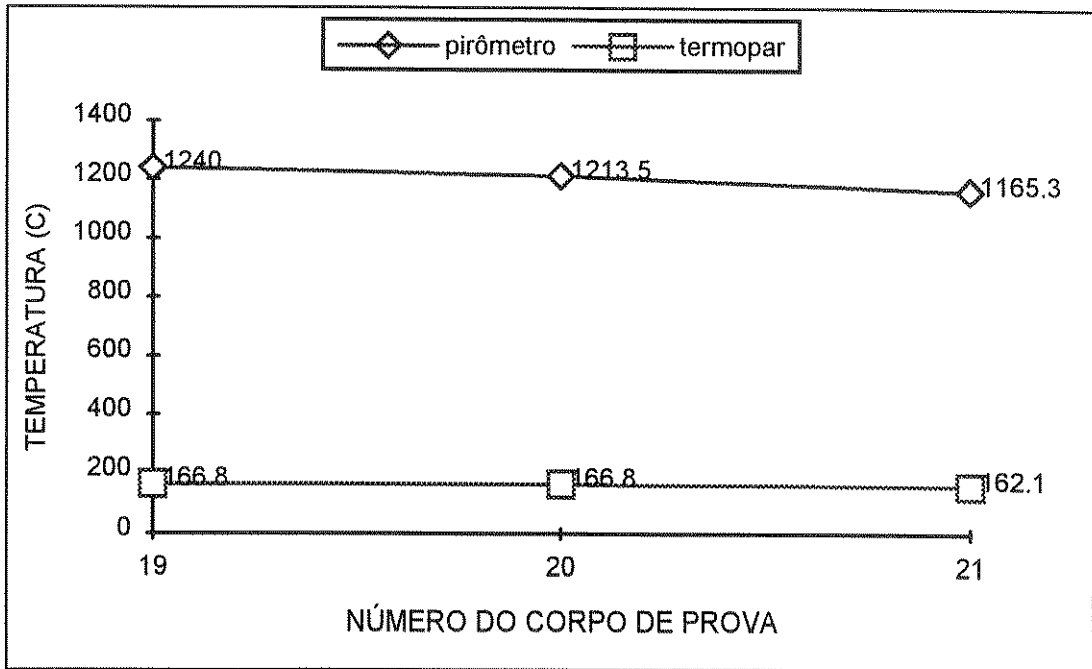


FIGURA 62 - Temperaturas médias na execução dos revestimentos do grupo 6

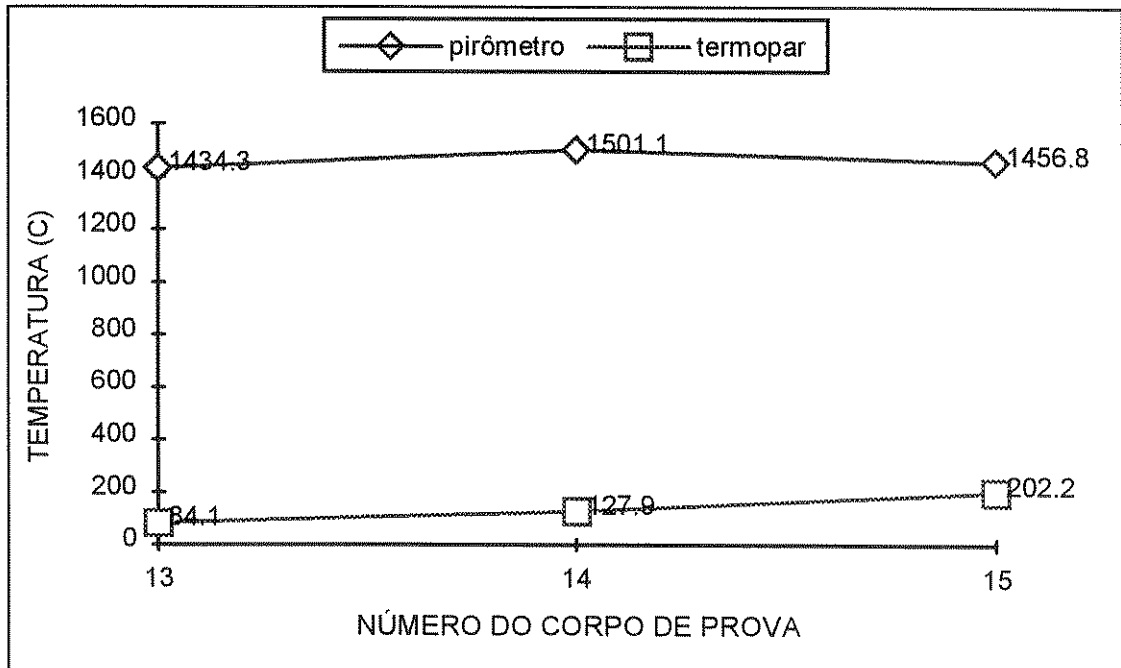


FIGURA 63 - Temperaturas médias na execução dos revestimentos do grupo 4

5- DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Este capítulo tem a finalidade de apresentar discussões sobre os resultados dos ensaios, testes e análises descritas no capítulo anterior, de forma a elucidar dúvidas ou propor explicações para os valores e dados obtidos. A metodologia de análise será baseada no cruzamento ou comparação dos dados obtidos para as diferentes bases (camadas de ligação), com suas características específicas e, sempre que possível ou pertinente, será feita uma comparação com os dados das literaturas disponíveis.

5.1 - DUREZA E ADESÃO

Adesão e dureza são propriedades muito importantes de revestimentos, em geral. Adesão é a mais desejável propriedade de um revestimento por aspersão térmica. Portanto, através destas propriedades, procura-se avaliar a qualidade dos revestimentos obtidos nos experimentos.

Os valores encontrados de dureza superficial apresentados nas FIGURAS 33, 34 e 35, para as bases 25-75, 50-50 e 100-0, respectivamente, são comparados por justaposição no gráfico da FIGURA 64, a qual mostra os valores de dureza em função da espessura nominal dos revestimentos.

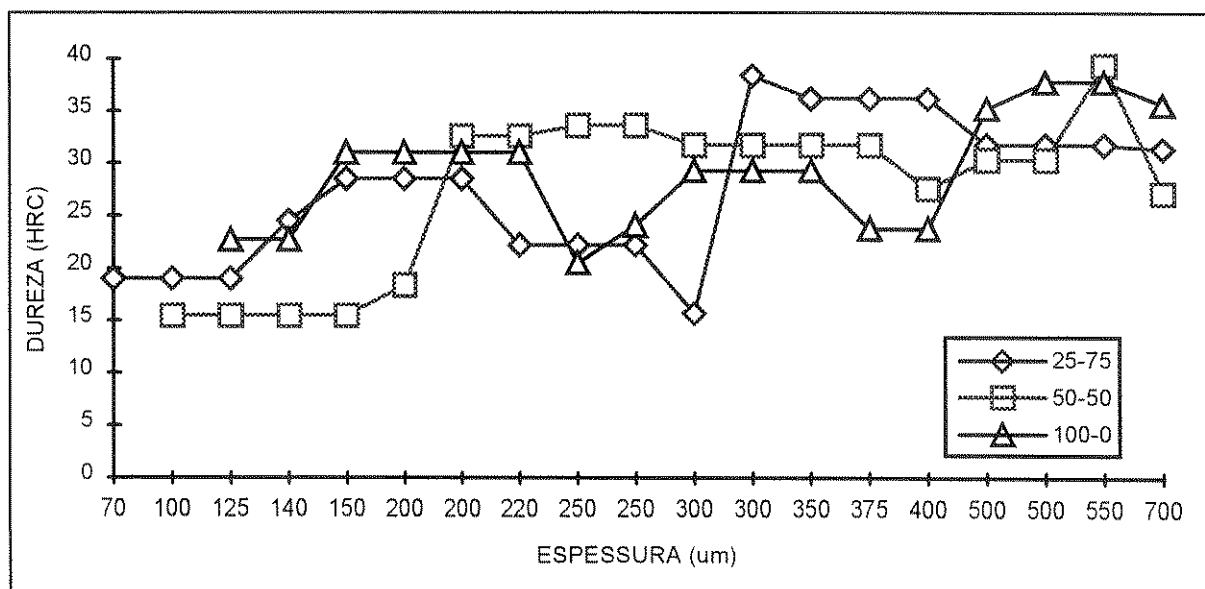


FIGURA 64 - Gráfico comparativo da dureza em função da espessura nominal

Pela análise do gráfico acima, pode-se perceber que os maiores valores de dureza superficial foram registrados para os revestimentos com base metal-cerâmica, ou seja, 39 HRC para a base 50-50 com espessura 550 μm e 38,4 HRC para a base 25-75 com 300 μm de espessura nominal. Porém, a mesma base 25-75, na mesma espessura, apresentou o segundo menor valor de dureza, 15,7 HRC. A diferença entre os corpos de prova de mesma espessura, que apresentaram estes valores controversos, estava, apenas, no número de camadas. O maior valor (38,4) corresponde a um revestimento com 2 camadas e o menor valor (15,7) a um revestimento com 4 camadas. A influência da variação no número de camadas será analisada mais adiante. O menor valor de dureza é 15,5 HRC, referente a um revestimento com base 50-50, de 100 μm de espessura e, apenas, 1 camada. É importante salientar, como referência ou a título de comparação, que a dureza do substrato foi medida e foi obtido um valor de 25 HRC, valor médio de 30 leituras. Na faixa de espessura até 150 μm , a dureza é maior para os revestimentos com base 100-0, 25-75 e, finalmente 50-50, nesta ordem. Na faixa de 350 a 400 μm , a dureza é maior para os revestimentos com base 25-75, 50-50 e 100-0, nesta ordem. Acima de 500 μm de espessura, a dureza é maior para os revestimentos com base 100-0, 25-75 e depois 50-50, na ordem apresentada. Destas análises, parece que, em geral, o aumento do percentual de cerâmica no revestimento leva a um aumento da dureza superficial, salvo onde possam intervir os fatores de qualidade do revestimento, ou seja, defeitos devidos à distâncias incorretas (no caso das pequenas espessuras) ou maior resfriamento entre as camadas (no caso das espessuras acima de 500 μm), onde há um maior número de camadas.

A FIGURA 65 apresenta a mesma análise, alterando-se os valores das espessuras nominais pelos valores das espessuras reais, conforme TABELA 21, agrupando-se os valores mais próximos, para facilidade de análise. Pela FIGURA 65, pode ser notado que as observações feitas quanto aos valores de dureza em faixas distintas de espessura continuam válidos, exceto a faixa de 150 μm , onde a maior dureza passou a ser do revestimento com base 50-50, ao invés da base 100-0, que foi a de menor dureza nesta faixa de espessura. Por esta figura pode-se notar que, para os revestimentos com base 25-75, o maior valor de dureza ocorreu na espessura de 320 μm . A partir desta faixa, o valor tende a cair com o aumento da espessura, atingindo patamares similares aos obtidos na faixa de 150 μm , provavelmente pelos problemas já citados de qualidade do revestimento.

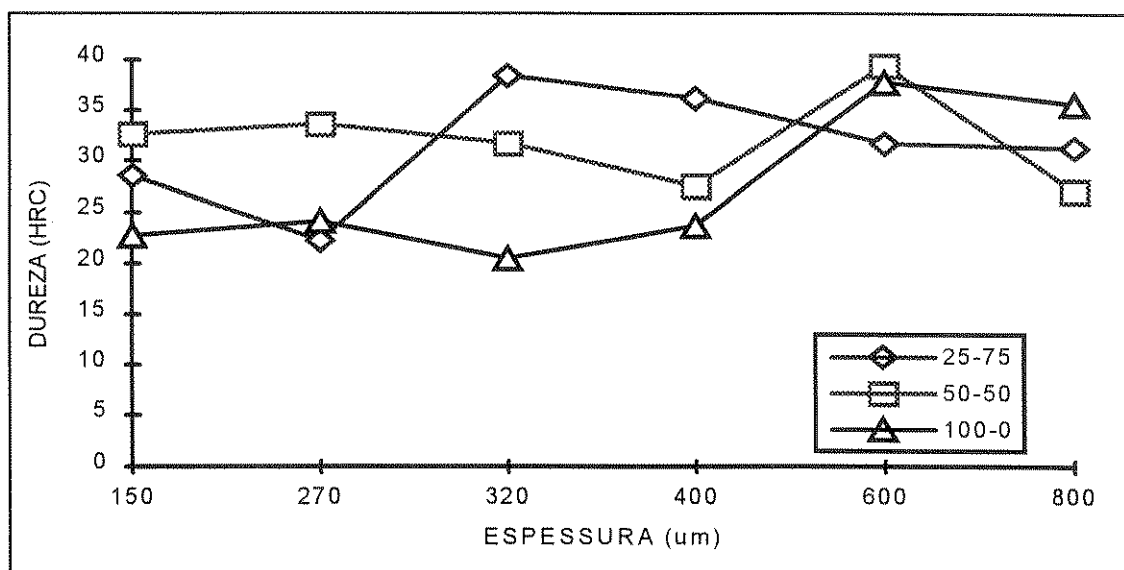


FIGURA 65 -Gráfico comparativo da dureza em função da espessura real

Para os revestimentos com base 50-50 esta redução ocorre acima de 270 μm . Já para os revestimentos de base 100-0, nota-se um valor de dureza praticamente constante até 400 μm de espessura e um aumento a partir desta faixa, talvez, pela refusão do revestimento superficial.

Partindo das FIGURAS 36, 37 e 38, pode-se montar um gráfico comparativo da influência do número de camadas nos valores de dureza registrados para cada revestimento. Este gráfico é apresentado na FIGURA 66. Os valores colocados no gráfico para um mesmo número de camadas estão em ordem crescente de espessuras.

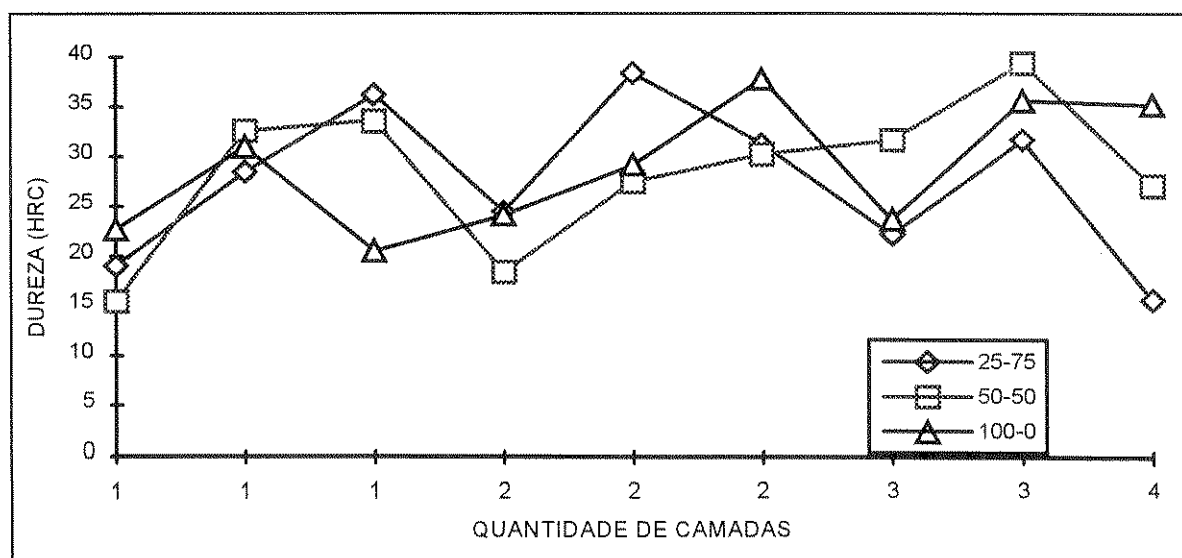


FIGURA 66 - Gráfico comparativo da dureza em função da quantidade de camadas

Pela análise da FIGURA 66 nota-se que os maiores valores de dureza para os corpos de prova com base 25-75 e 100-0 ocorreram nos revestimentos com 2 camadas, enquanto que para os corpos de prova com base 50-50 o maior valor de dureza ocorreu no corpo de prova com revestimento em 3 camadas. Apesar desta avaliação, parece que a quantidade de camadas não tem influência significativa sobre o valor da dureza superficial, sendo preponderante, para igual quantidade de camadas, a influência da espessura. Pela figura pode-se perceber um aumento do valor de dureza conforme aumenta a espessura do revestimento, para o mesmo número de camadas. Conforme discutido por JARAMANI e co-autores (1992), em um trabalho com revestimentos metal-cerâmicos composicionalmente graduados, aplicados por deposição física de vapor, a tendência de aumento da dureza esperada para revestimentos com maior porcentagem de ZrO_2 não ocorre com tal evidência em seus resultados. Neste trabalho, esta tendência foi verificada nas faixas de espessuras intermediárias, variando, porém nas menores e maiores espessuras. Provavelmente, a influência da morfologia e a densificação superficial, que variam durante a formação do revestimento (e, portanto, tem relação com a espessura) sejam mais significativas para os valores apontados no ensaio de dureza superficial. Deve ser ressaltado que os valores de macrodureza esperados pelo fabricante dos pós, para aplicações convencionais sobre substrato de aço são de 9 HRC para o revestimento metálico e de 40-45 HRC para o revestimento cerâmico, valores bastante distintos dos obtidos nos experimentos.

O teste de dureza superficial Rockwell é o teste de macrodureza normalizado geralmente utilizado em revestimentos aspergidos, sendo que a carga de teste é variável em função da espessura do revestimento (AWS, 1985). Quando o revestimento não sofre acabamento superficial por usinagem ou esmerilhamento, o indentador utilizado no teste pode se posicionar em crateras ou picos inerentes ao perfil de rugosidade do revestimento. Por conseguinte, os valores medidos podem ter certa variação. Porém, na média, os valores medidos são válidos, principalmente para análises comparativas entre revestimentos com o mesmo nível de rugosidade.

O ensaio de adesão da norma ASTM-C633-79 é um dos ensaios indicados e dos mais utilizados para testar a adesão de revestimentos sobre substratos metálicos. O modo de fratura do revestimento no teste pode ser adesivo (quando ocorre na interface do revestimento com o substrato) ou coesivo (quando ocorre dentro do revestimento). Se a

fratura ocorrer no interior do adesivo utilizado no teste, o referido teste é considerado sem validade objetiva. Assim, pode-se avaliar, pelos resultados obtidos nos testes, qual o tipo de base mista metal-cerâmica oferece melhor adesão, em relação à base convencional metálica, nas mesmas condições de aplicação. Deve-se ressaltar, entretanto, que o valor medido de adesão é obtido pela carga de ruptura no ensaio dividida pela área da seção transversal testada e, portanto, o que se mede é a adesão prática e não a adesão básica, conforme MITTAL (1978). A adesão básica, conforme defendido por STEFFENS, WIELAGE e DROZAK, (1991), deve ser avaliada considerando-se o grau de cobertura de partículas após o ensaio de adesão (o que ficou no substrato).

Os valores registrados nos testes de adesão, conforme apresentado no capítulo anterior através das FIGURAS 39, 40 e 41, são comparados no gráfico da FIGURA 67, em relação aos valores das espessuras medidas.

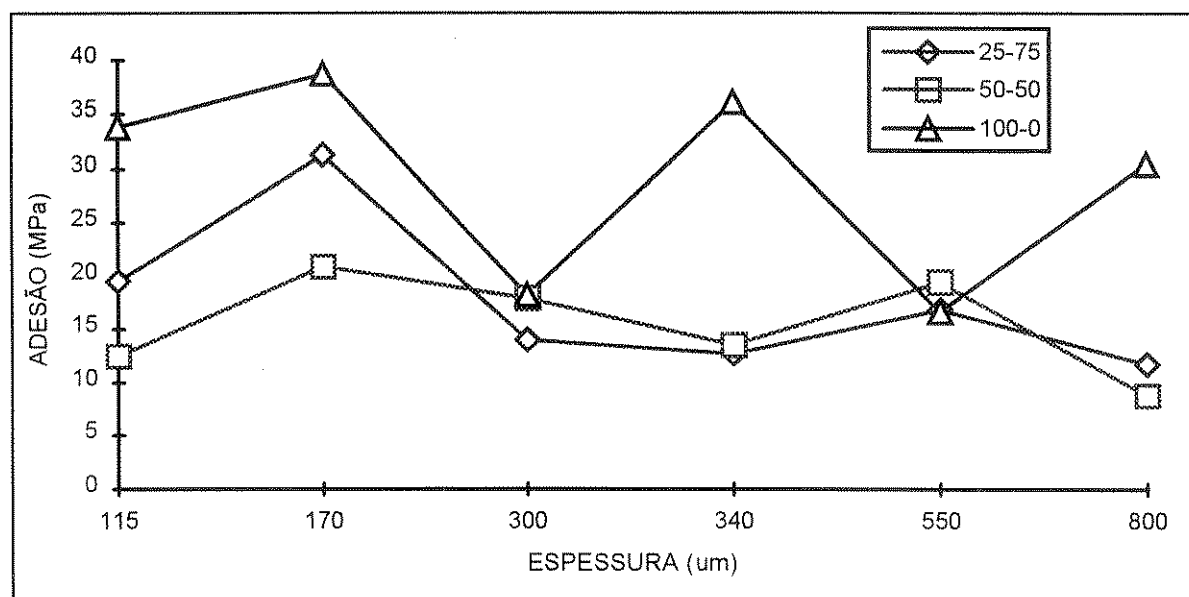


FIGURA 67 - Gráfico comparativo da adesão em função da espessura real

Pela análise da FIGURA 67 verifica-se que, independente da espessura, os revestimentos com base 100-0 apresentam os maiores valores de adesão. A única exceção ocorreu para a espessura na faixa de 550 μm. A explicação para esta exceção encontra-se na TABELA 20 (Análise do local de fratura), onde se observa que o corpo de prova nesta faixa de espessura rompeu na interface entre a 2a. e 3a. camadas, ou seja, a base não foi o fator limitante da adesão. O mesmo ocorre para o valor de adesão do revestimento com base 100-

0, na faixa de espessura de 300 μm , observado na mesma figura, o qual corresponde, na TABELA 20, a um corpo de prova cujo local de fratura do revestimento foi o adesivo epoxi utilizado no teste.

No intuito de auxiliar a análise dos valores de adesão, a FIGURA 68 apresenta, de forma gráfica, uma comparação entre os valores de adesão em função do número de camadas. Os dados desta figura foram obtidos das FIGURAS 42, 43 e 44. Por facilidade de construção, assim como para eliminar dados não conclusivos, os valores referentes a revestimentos com 1 camada foram tomados na espessura de valor intermediário, em cada tabela.

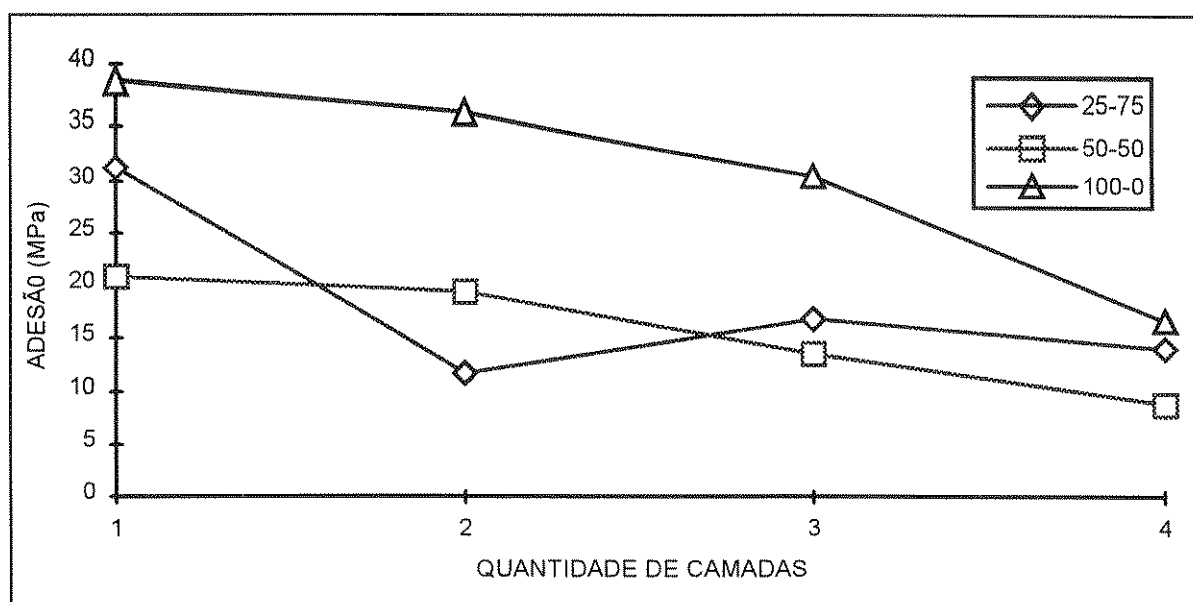


FIGURA 68 - Gráfico comparativo da adesão em função da quantidade de camadas

A figura acima mostra uma clara tendência de diminuição da adesão quando do aumento da quantidade de camadas. Esta tendência não aparece tão claramente em função da espessura (FIG. 67), apesar de haver um certo consenso neste sentido, como apresentado por GREVING, SHADLEY e RYBICKI (1994), numa aplicação de revestimento metálico por aspersão térmica de arame, com espessuras variando de 254 a 1524 μm . O ponto no gráfico da FIGURA 68 referente à base 25-75 com 2 camadas, o qual se encontra em desacordo com a tendência presumida, foi o revestimento de maior espessura (830 μm , real), o que pode explicar o baixo valor da adesão. Na forma em que foi montado o experimento, deve-se ter em mente que o aumento do número de camadas significa que houve um maior tempo de interrupção entre os passes executados com proporções de mistura de pós distintas. Isto se

deve à necessidade de parada do equipamento para troca dos pós a serem aplicados e limpeza, com jato de ar comprimido, de todo o sistema de alimentação dos pós, levando-se em conta que, na montagem dos experimentos, só foi utilizado um alimentador de pós. A restrição na quantidade de alimentadores distintos visou melhor sistematização e acompanhamento durante os procedimentos experimentais. Na prática, este tempo entre passes pode ser bastante agilizado pelo uso de alimentadores duplos e sistemas similares. É importante salientar, ainda, que o aumento da quantidade de camadas no gráfico apresentado não corresponde, necessariamente, a um aumento na espessura.

A FIGURA 69 mostra, de forma gráfica, a relação entre os valores de adesão e dureza, para os diversos tipos de bases. Pode-se notar pela figura que, para os revestimentos com base 100-0, a adesão aumenta com o aumento da dureza, pelo menos até a faixa de 31 HRC. O mesmo pode ser concluído para os revestimentos com base 50-50 na faixa de 28 a 35 HRC. Os revestimentos com base 25-75 têm o mesmo comportamento na faixa de dureza de 15 a 28 HRC, diminuindo acima deste valor. Apesar destas avaliações, não é possível se estabelecer uma relação efetiva entre a dureza e a adesão pela análise dos dados aqui obtidos, em função da dispersão de tendências.

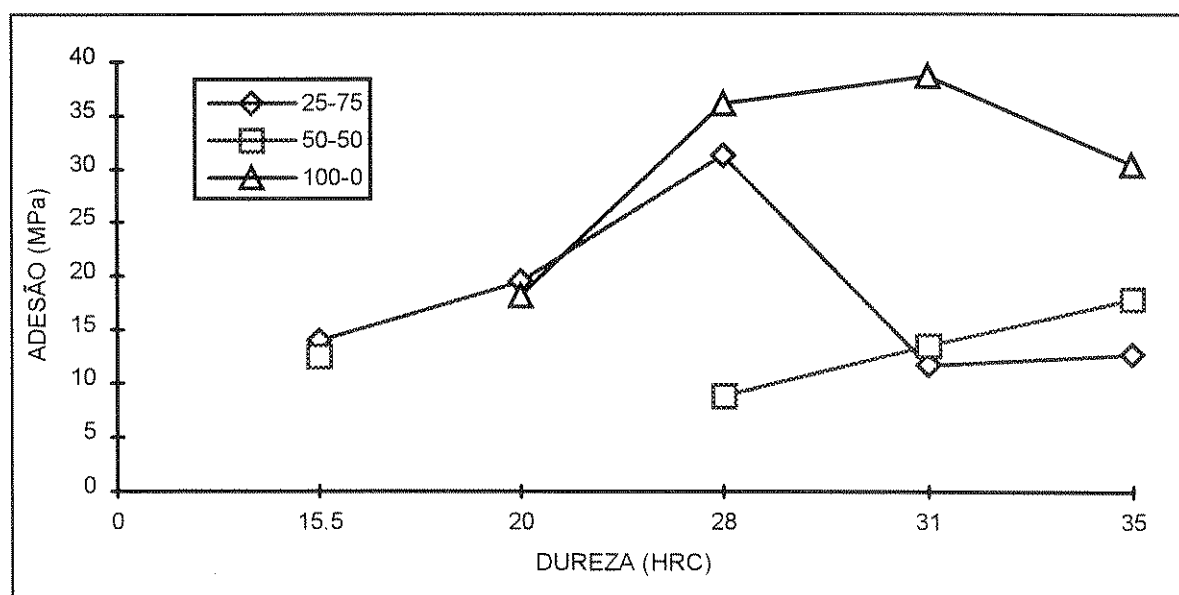


FIGURA 69 - Gráfico comparativo da adesão em função da dureza

Um estudo executado por SHAW e GERMAN (1994), utilizando aspersão simultânea de pós metálico e cerâmico (Ni e Al_2O_3), constataram que partículas dos pós na

faixa de 0 a 50 μm tendem a ser classificadas durante a aspersão, ficando as partículas cerâmicas concentradas no centro do jato de plasma e as metálicas radialmente mais afastadas. Isto é devido, segundo os autores, à inércia radial da partícula, a qual é proporcional a seu tamanho, densidade e velocidade de projeção.

Em outro estudo, SEXSMITH e TROCZYNSKI (1994), baseados numa análise similar durante a aspersão de pós cerâmicos, confrontada com simulação de dados, verificam que ocorre uma adesão mais baixa na periferia do padrão aspergido (em forma de panqueca), ou seja, adesão maior no centro e menor nas bordas do padrão individual. A comparação destes trabalhos com os resultados aqui apresentados leva a algumas avaliações:

- Para os revestimentos com base 25-75, o menor valor de adesão (11,7 MPa) refere-se ao revestimento com 2 camadas e 830 μm de espessura real. Neste caso, o efeito de classificação das partículas, aliado à menor adesão na periferia do depósito cerâmico, provavelmente, influenciou o valor de adesão média final, visto terem sido aplicados vários passes e ter havido um tempo de paralização entre as aplicações de 1a. e 2a. camadas, o que permitiu o resfriamento completo do substrato com a 1a. camada aplicada (com grande espessura), antes do início da aplicação da 2a. camada. Isto, certamente , agravou os efeitos citados pela geração de tensões residuais térmicas e, por conseguinte, a somatória dos diversos padrões individuais aspergidos gerou um revestimento de menor adesão. Note-se, ainda, que a fratura deste corpo de prova ocorreu em 40 % no interior da camada de base, ou seja, quase metade da fratura ocorreu de forma coesiva e não adesiva.

-Ainda nos revestimentos com base 25-75, o maior valor de adesão (31,3 MPa) refere-se ao revestimento com apenas 1 camada e 150 μm espessura real. Percebe-se, claramente, que a influência dos fatores de classificação e distribuição radial das medidas de adesão são, aqui, menos problemáticas, pois não há tantas superposições de padrões individuais, o que leva a uma média de adesão maior.

-Nos revestimentos com base 50-50, o menor valor de adesão (8,82 MPa) refere-se ao revestimento com 4 camadas e 810 μm de espessura real. O maior valor de adesão (20,89 MPa) refere-se ao revestimento com 1 camada e 168 μm de espessura real. Portanto, as mesmas considerações dos revestimentos com base 25-75 podem ser realizadas.

-Quanto aos revestimentos com base 100-0, o menor valor de adesão (16,6 MPa) refere-se ao revestimento com 4 camadas e 580 μm de espessura real. O maior valor (38,7 MPa) refere-se ao revestimento com 1 camada e 190 μm de espessura real. Pode-se, portanto, depreender as mesmas considerações anteriores, onde o aumento da espessura e, concomitantemente, o aumento do número de camadas são prejudiciais à adesão. Conforme o trabalho realizado por GREVING, SHADLEY e RYBICKI (1994), utilizando aspersão térmica de metal por arame, a tensão residual média é quase independente da espessura do revestimento. Existe, porém, continuam os autores, uma zona de tensões residuais compressivas no substrato, próximo à interface, as quais aliviam as tensões residuais trativas (oriundas da formação do revestimento), que favorecem a decoesão do próprio revestimento. Os autores afirmam que esta ocorrência é verificada em filmes finos, sendo que a resistência adesiva diminui com o aumento da espessura do revestimento, pois estes revestimentos mais espessos geram maiores tensões residuais de tração (não compensadas pelas tensões de compressão), aumentando a tendência à decoesão (efeito de margem).

Para que se possa ter melhor avaliação quanto aos valores de adesão obtidos neste trabalho, é importante frisar que o fabricante dos pós define, em seus boletins técnicos, os valores de adesão da seguinte forma (Anexo 1):

- Pó metálico 443-NS - Adesão = 27,6 MPa em substrato de aço inoxidável série 300, com distância de aspersão entre 127 e 152 mm
- Pó cerâmico 204-BNS - Adesão = 21 Mpa, com camada de base convencional (NiCrAl), sobre aço baixo carbono, com distância de 64 mm..

Ainda, METERNS-LECOMTE, MUCK e GARCIA (1994), caracterizando diversos tipos de pós de Zircônia estabilizada com Ytria, de fabricantes diferentes, aplicados sobre liga Hastelloy X, utilizando camada de ligação convencional NiCrAlY, chegaram a valores de adesão variando de 12 a 31 Mpa. O teste utilizado para avaliação da adesão foi o mesmo aqui adotado, ou seja, referente à norma ASTM -C633-79. Portanto, os valores de adesão verificados para os revestimentos com base metal-cerâmica, propostos neste trabalho, são bastante animadores em relação à sua eficiência em diversas aplicações, pois estão em níveis similares aos valores obtidos na prática, onde existe otimização dos parâmetros de aplicação, o que, nestes experimentos, não ocorreu. As condições foram pré-estabelecidas e mantidas constantes.

MUSIL e FIALA (1992) estudaram a deposição de pós metal-cerâmicos, utilizando Zircônia estabilizada com MgO e Ni-Cr, alimentados por sistemas individuais. O substrato era um aço com 13 % de Cr. A partir de uma base 100% metálica, o revestimento evoluía continuamente na mistura dos pós até atingir uma camada externa 100% cerâmica. Os autores definem um coeficiente de homogeneidade da região mista metal-cerâmica, baseado na geometria e arranjo da injeção dos pós, individualmente. Pelas imagens de raios-x apresentadas no trabalho citado, mostrando a graduação dos pós, os resultados apresentados neste trabalho (com pós pré-misturados), baseados nas imagens de raios x e análises semi-quantitativas, apresentam muito boa concordância com o trabalho dos autores citados. Uma conclusão importante no trabalho citado é que a graduação de pós reduz, significativamente, a incidência de defeitos (poros, trincas e outros) dentro do revestimento, melhorando a resistência coesiva e adesiva do mesmo. Uma das justificativas apresentadas pelos autores para esta melhora é baseada na coerência das relações topotáticas entre as fases individuais que formam a estrutura do revestimento (espaçamentos interplanares próximos ou iguais das varias famílias de redes cristalográficas). Para estabelecer quantitativamente a relação entre as resistências adesivas de diferentes componentes, deve-se considerar o número de todas as famílias de redes combinadas, levando em conta o fator de multiplicidade p (CULLITY, 1978), que dá o número de famílias de redes cristalograficamente equivalentes de um dado tipo.

Aplicando a mesma metodologia apresentada no trabalho de MUSIL e FIALA (1992) a este trabalho, pode-se proceder como segue: a TABELA 27 apresenta as relações topotáticas no sistema utilizado. Esta tabela utiliza as combinações estruturais entre os cristais de Ni (substrato) e NiCr / ZrO_2 dos revestimentos, a partir dos parâmetros obtidos pela difração de raios x. Os índices h , k e l são os Índices de Miller e d é o espaçamento interplanar em Angstroms. A partir da mesma, monta-se a TABELA 28, que mostra a resistência adesiva entre os componentes individuais da junção, expressa em termos do fator de multiplicidade p .

TABELA 27 - Relações topotáticas no sistema de revestimento Ni-NiCr-ZrO₂ (Y₂O₃)

Ni substrato a = 3,5239 Å		NiCr a = 3,55 Å		ZrO ₂ (Y ₂ O ₃) a = 5,02 Å	
hkl	d (Å)	hkl	d (Å)	hkl	d (Å)
				111	2,92
				200	2,53
111	2,034	111	2,05		
200	1,762	200	1,80	220	1,80
				311	1,53
				222	1,46
220	1,246	220	1,26	400	1,267
				331	1,164
				420	1,133
311	1,0624	311	1,07		
222	1,0172	222	1,035	422	1,035

TABELA 28 - Resistência adesiva entre os componentes individuais do sistema Ni-NiCr-ZrO₂ (Y₂O₃), expresso em termos dos fatores de multiplicidade (Σp)

LIGAÇÃO	FAMÍLIA DE REDE CRISTALOGRÁFICA	P - FATOR DE MULTIPLICIDADE	Σp
ZrO ₂ (Y ₂ O ₃) → NiCr	(220)	12	42
	(400)	6	
	(422)	24	
ZrO ₂ (Y ₂ O ₃) → Ni	(220)	12	42
	(400)	6	
	(422)	24	
Ni → NiCr	(111)	8	58
	(200)	6	
	(220)	12	
	(311)	24	
	(222)	8	
Ni → ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	(200)	6	26
	(220)	12	
	(222)	8	

Pela análise da TABELA 28, a ligação entre Ni e NiCr é a mais forte, com $\Sigma p = 58$, como era de se esperar para elementos derivados. As ligações de ZrO_2 (Y_2O_3) com NiCr e ZrO_2 (Y_2O_3) com Ni apresentam $\Sigma p = 42$, o que significa uma ligação com 72 % do valor da ligação entre materiais metálicos Ni e NiCr. Assim, de forma geral e de acordo com as conclusões de MUSIL e FIALA, a coesão total de um revestimento graduado metal-cerâmico é mais alta do que a coesão de um revestimento cerâmico com uma camada de ligação metálica, pois a probabilidade de ocorrência das interações mencionadas em toda a espessura do revestimento graduado é maior que probabilidade desta ocorrência numa estreita interface do revestimento cerâmico com o metal da camada de ligação. Esta análise, aplicada ao presente trabalho, pode explicar os melhores resultados de adesão do revestimento com base 100-0 em relação aos revestimentos com bases 25-75 e 50-50, nas mesmas faixas de espessura, devido à maior ocorrência de interações fortes entre Ni e NiCr ($\Sigma p = 58$), isto é, na ligação entre partículas individuais de Ni (do substrato) e NiCr (dos pós), há maior coerência entre as famílias de redes, que são cristalograficamente equivalentes. Esta ocorrência, durante a formação do revestimento, está vinculada a uma menor energia interfacial e, portanto, maior resistência coesiva.

5.2 - MICROESTRUTURA E MORFOLOGIA

Uma das preocupações quando das análises executadas por microscopia ótica e eletrônica foi verificar a eficácia da proporção metal cerâmica prevista, quando da pré-mistura, com a proporção efetiva no depósito efetuado. Pelas verificações executadas por energia dispersiva de raios x, conforme mostrado nas TABELAS 22 e 23 referentes, respectivamente, às amostras de seção transversal e de topo, existe uma boa concordância entre a proporção prevista e a realizada. A estatística dos dados das tabelas apresenta um média de variação de 9,43 % para as amostras da seção transversal, com um desvio padrão de 8,58. Para as amostras de topo, a média é de 8,90 %, com um desvio padrão de 8,19. Quanto às verificações executadas por análise de imagens (amostras de seções transversais), conforme apresentado na TABELA 24, verifica-se, também, uma boa concordância entre as proporções previstas e realizadas. A estatística dos dados da tabela apresenta uma média de

variação de 10,9 %, com um desvio padrão de 9,85. A análise dos dados individuais de variação nas TABELAS 22, 23 e 24 não permite avaliar nenhuma tendência ou similaridade entre os diferentes grupos de amostras, não sendo possível, portanto, sugerir alterações na forma de mistura ou nos parâmetros de processo para eliminar esta variabilidade constatada.

As imagens de raios x apresentadas, representativamente, pelas FIGURAS 53, 54 e 55 mostram uma distribuição bastante homogênea da mistura metal-cerâmica dentro de cada camada, bem como das camadas superpostas. O mesmo pode ser observado, por imagens normais, nas seções transversais mostradas pelas FIG. 48, 49 e 50, no capítulo anterior.

Quanto à morfologia, os resultados apresentados podem ser discutidos através da análise das FIGURAS 70 a 74. A FIGURA 70 mostra a seção transversal do CP 27, constituído de uma camada convencional de base metálica e uma camada externa cerâmica. Este corpo de prova foi atacado quimicamente para mostrar, com maior clareza, a estrutura de formação obtida nos revestimentos, em geral. Nota-se a estrutura lamelar de formação da camada metálica e a formação da camada cerâmica lamelar, porém segmentada e mais porosa, como previsto para os diferentes materiais. Esta interface entre as duas camadas é mostrada, em maior ampliação na FIGURA 71. Existe, pela observação da FIGURA 71,

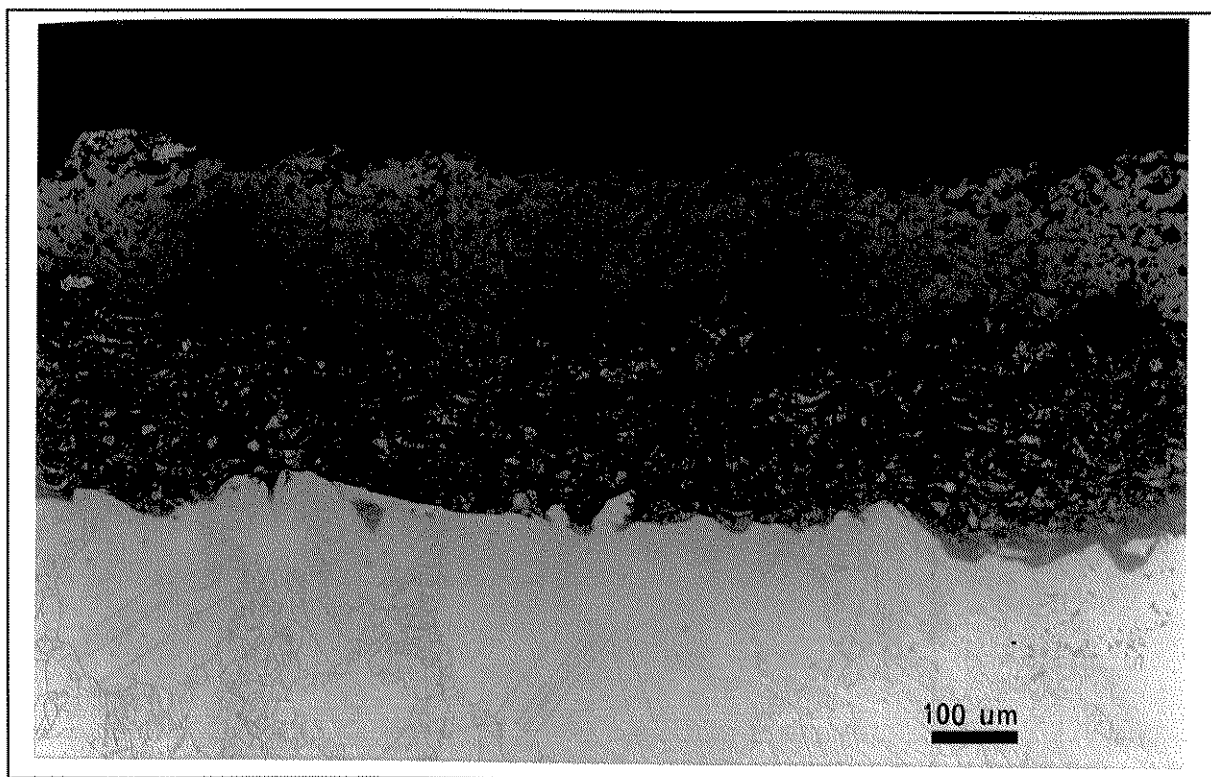


FIGURA 70 - Seção transversal do CP-27, com base metálica e camada externa cerâmica - ataque de glycergia

uma certa quantidade de defeitos como porosidades na região da interface entre as camadas metálica e cerâmica. Isto é previsto, segundo MUSIL e FIALA (1992) em função, principalmente, da diferença de expansão térmica entre os materiais. Este corpo de prova teve parte da fratura no ensaio de adesão ocorrendo nesta interface.

A FIGURA 72 mostra a interface entre a camada de base metálica e a camada subsequente metal-cerâmica (75-25), referente ao CP 08. As regiões mais claras são as

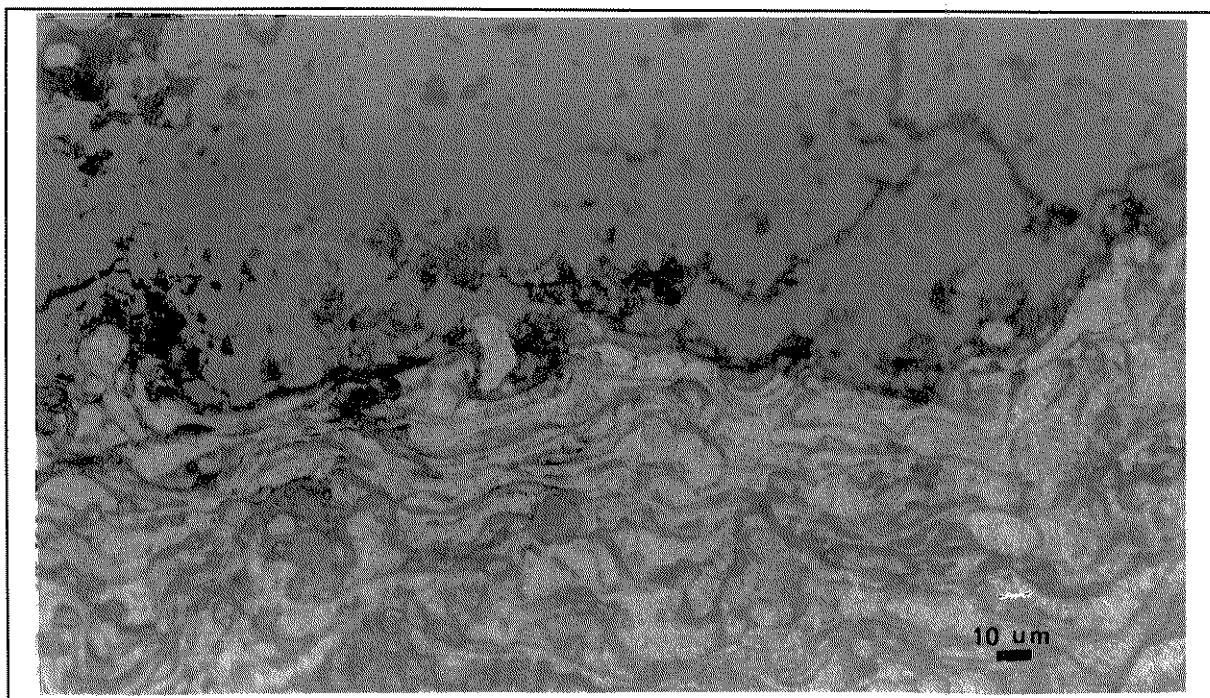


FIGURA 71 - Interface metal-cerâmica no CP-27 - ataque de gliceregia.

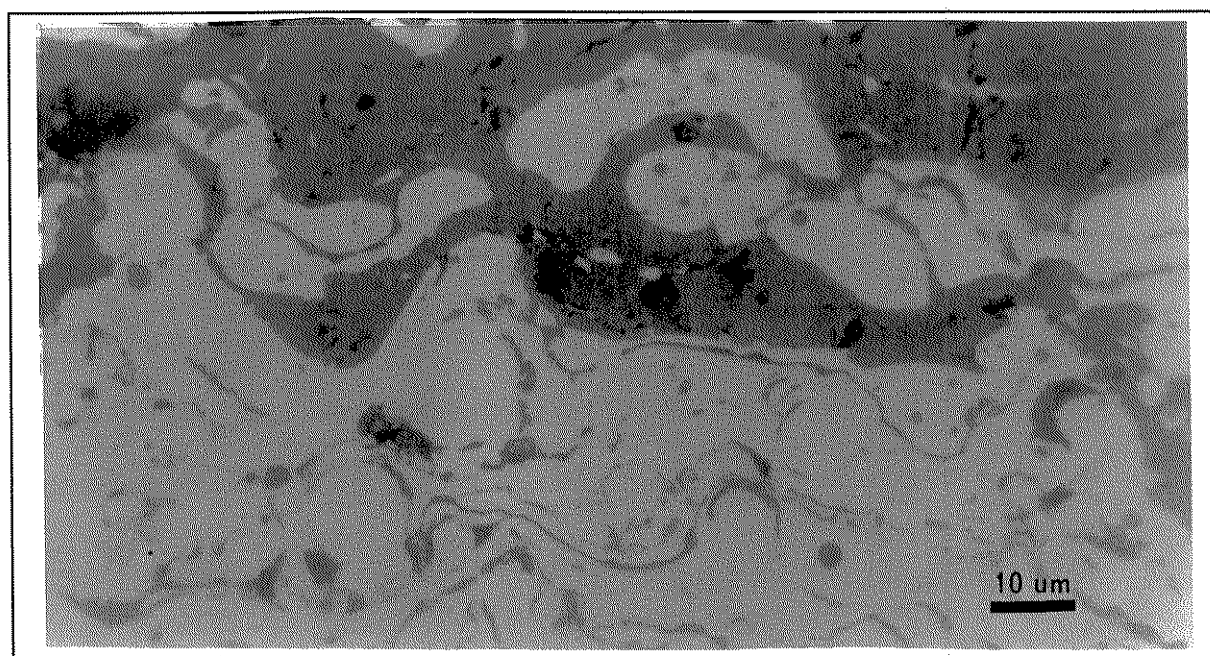


FIGURA 72 - Interface metal / metal-cerâmica - CP-08

regiões metálicas. Pode ser observada bem pouca porosidade e a ausência de trincas. O rompimento deste corpo de prova no teste de adesão se deu, basicamente, na ligação entre a 2a. e a 3a. camada (camada 75-25 com camada 50-50) Neste caso existe, provavelmente, melhor acomodação das tensões devidas a diferença de expansão térmica entre os materiais na formação do revestimento, tendo a fratura ocorrido na interface onde outros fatores, como resfriamento entre as camadas e classificação dos pós, têm maior influência.

A FIGURA 73 mostra uma vista de topo da camada de base do CP 08 (CP 05), completamente metálica (100-0). Ela é uma ampliação da FIGURA 58, ilustrativa dos CP's com base 100-0, apresentada no capítulo anterior. A parte (b) da FIG. 73 é ampliação da

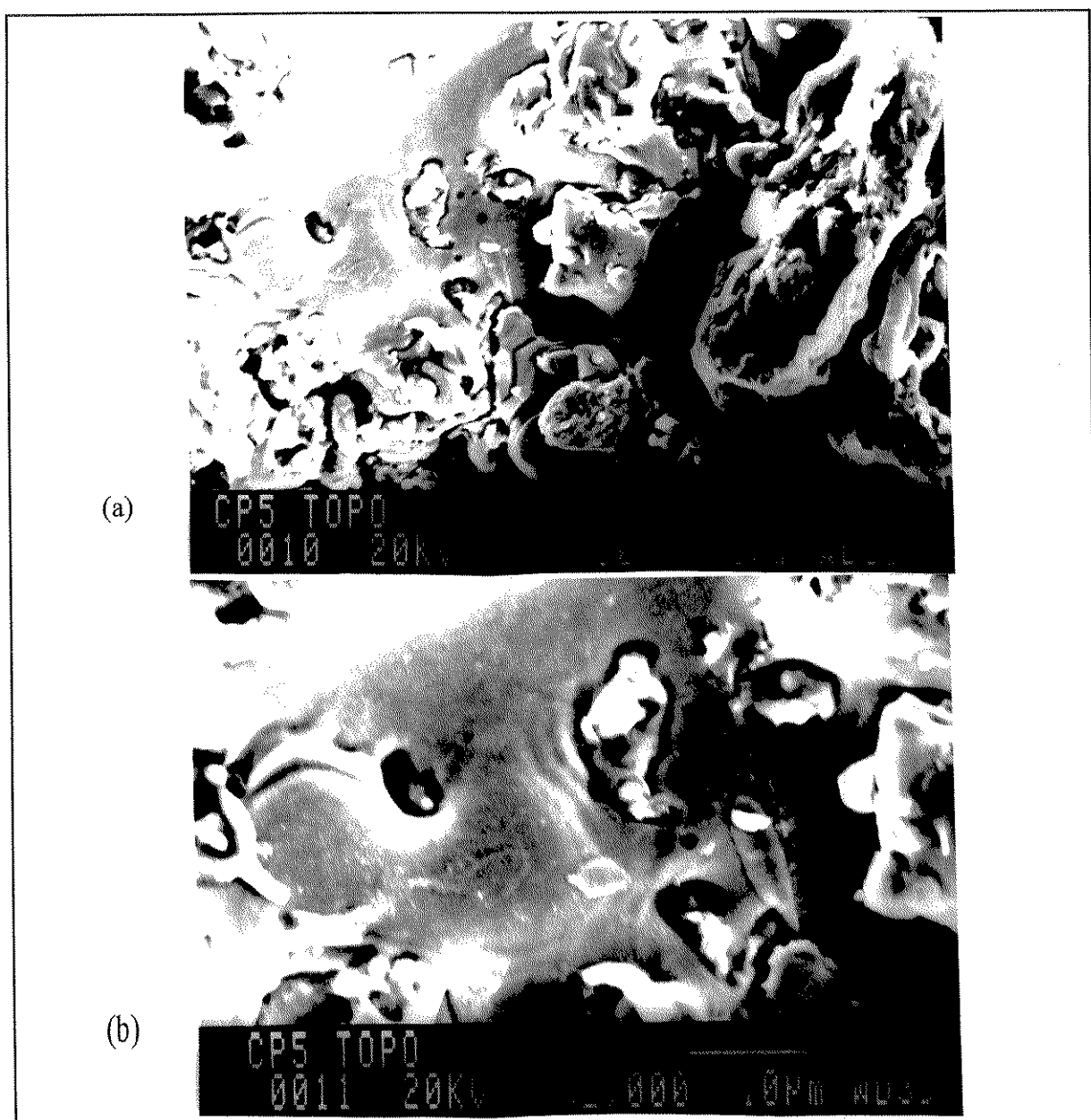


FIGURA 73 - Vista de topo do CP-05, com revestimento metálico -(a) 1000X, (b) 2000X

região fundida , mostrada na FIG.73 (a). Como pode ser observado, existem regiões completamente fundidas durante a formação da “panqueca” e regiões onde as partículas aspergidas solidificaram antes do completo molhamento da superfície do substrato. A solidificação da região espalhada (FIG. 73 b) é perfeita, sem defeitos de contração, ou seja, isenta de trincas.

A última camada aplicada nos corpos de prova do grupo 1, ou seja, o CP 08, tem sua vista de topo mostrada na FIGURA 74. Esta é uma camada completamente cerâmica

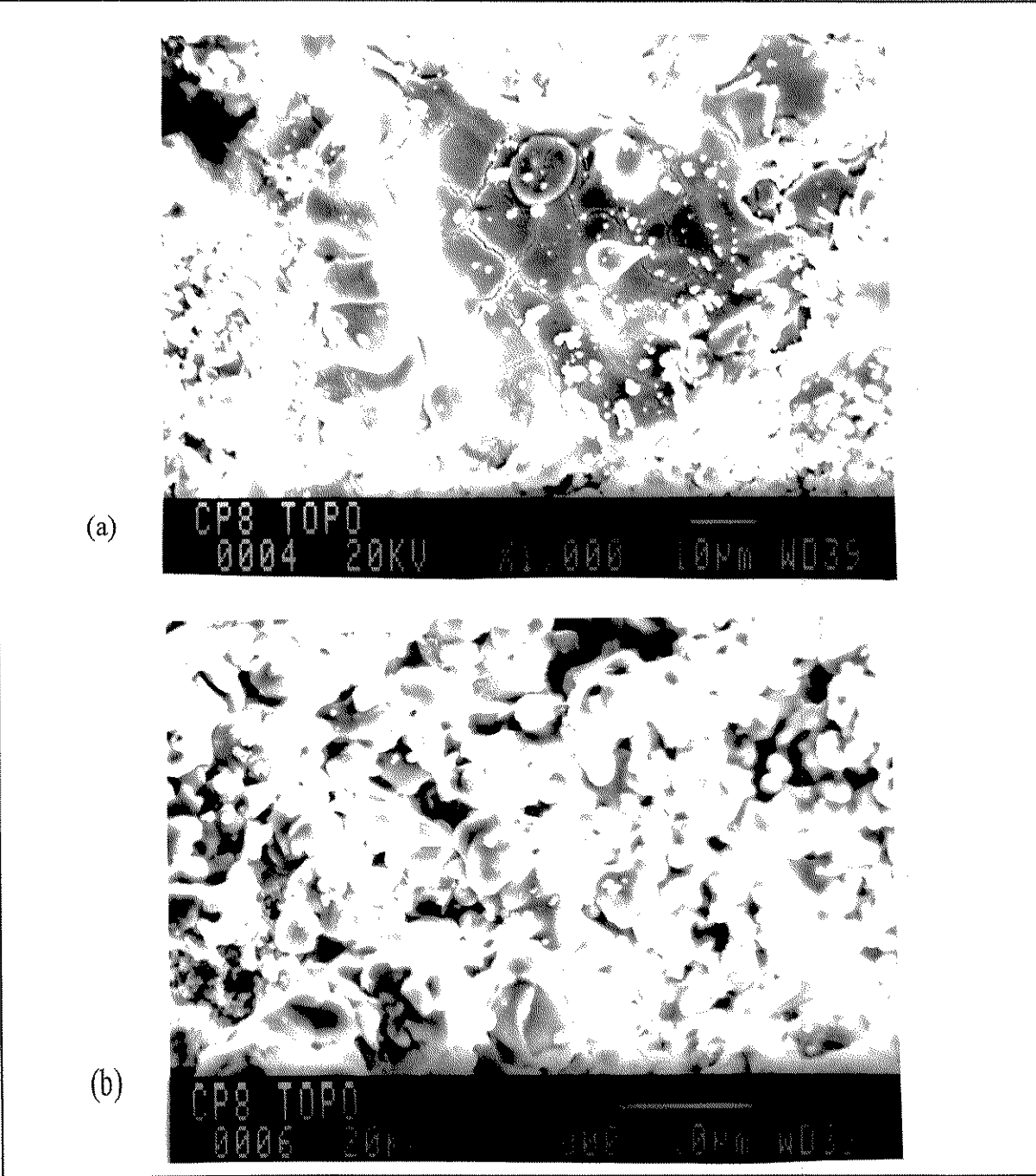


FIGURA 74 - Vista de topo do CP-08, com revestimento cerâmico. (a) 1000X, (b) 2000X

(0-100). Como pode ser observado, em contraposição ao CP-05 (FIG. 73), nas regiões onde o molhamento das partículas cerâmicas foi maior, durante a solidificação, micro-trincas foram geradas. Estas micro-trincas podem aliviar as tensões térmicas na formação do revestimento.

Segundo LEE e co-autores (1992), defeitos microestruturais como poros e microtrincas tem uma grande influência na transformação da estrutura cristalina da Zircônia de tetragonal para monoclinica. Para os autores, a transformação ocorre, predominantemente, nos defeitos interpartículas e intercolunas perpendiculares à tensão radial ou nos defeitos interlamelas, perpendiculares à tensão axial, tensões estas provocadas pelos defeitos ou de origem térmica. Já para BRINDLEY e MILLER (1989), as microtrincas formadas em um revestimento cerâmico aspergido aumentam a complascência do material, permitindo a deformação do mesmo sob tensões térmicas, aumentando a tolerância de deformação e a resistência à fadiga do revestimento. HARRIS (1991) credita às microtrincas e a um certo nível de porosidade a inibição do crescimento de trincas maiores através do revestimento. TSAI e TSAI (1995) também apresentam um trabalho com pós-tratamento a laser sobre revestimentos para barreira térmica, produzindo microtrincas segmentadas que aumentam a vida dos revestimentos pela melhor acomodação das deformações originadas durante o uso. No presente estudo, os resultados obtidos por difração de raios x, apresentados anteriormente na TABELA 25, mostraram que a Zircônia com estrutura tetragonal foi predominante em todos os revestimentos, particularmente no CP-08, sendo que, em alguns corpos de prova, a estrutura monoclinica sequer ocorreu. Portanto, pode-se avaliar que as microtrincas formadas acomodaram deformações mais do que provocaram a indesejada transformação da Zircônia, da fase tetragonal para a fase monoclinica.

A FIGURA 75 mostra a seção transversal do CP-04, na interface substrato/1a. camada (50-50). Pode ser observadas trincas que se propagaram na região de fases intermetálicas precipitadas de alumínio, com ampliações de 430X (a) e 800X (b). O alumínio existente no pó metálico tem a função de oferecer resistência à oxidação acima de 1000 °C, podendo, porém, formar fases frágeis, dependendo da concentração, conforme KVERNES, LUGSCHEIDER e LINDBLOM (1989). O CP-04 foi o que apresentou menor valor de adesão nos referidos testes (8,82 MPa), fraturando 60 % na interface substrato / 1a. camada. O CP-01, que é a amostra representativa da 1a. camada do CP-04, bem como o

próprio CP-04, são mostrados em vista de topo na FIGURA 76. Podem ser observadas as microtrincas de acomodação e as trincas estruturais geradas pelas tensões devidas, provavelmente, ao gradiente térmico durante a formação do revestimento e que se propagaram por poros e por regiões de precipitados frágeis de Al (conf. FIG. 75) e, talvez, por fases de zircônia monoclinica, também observadas tanto no CP-01, como no CP-04.

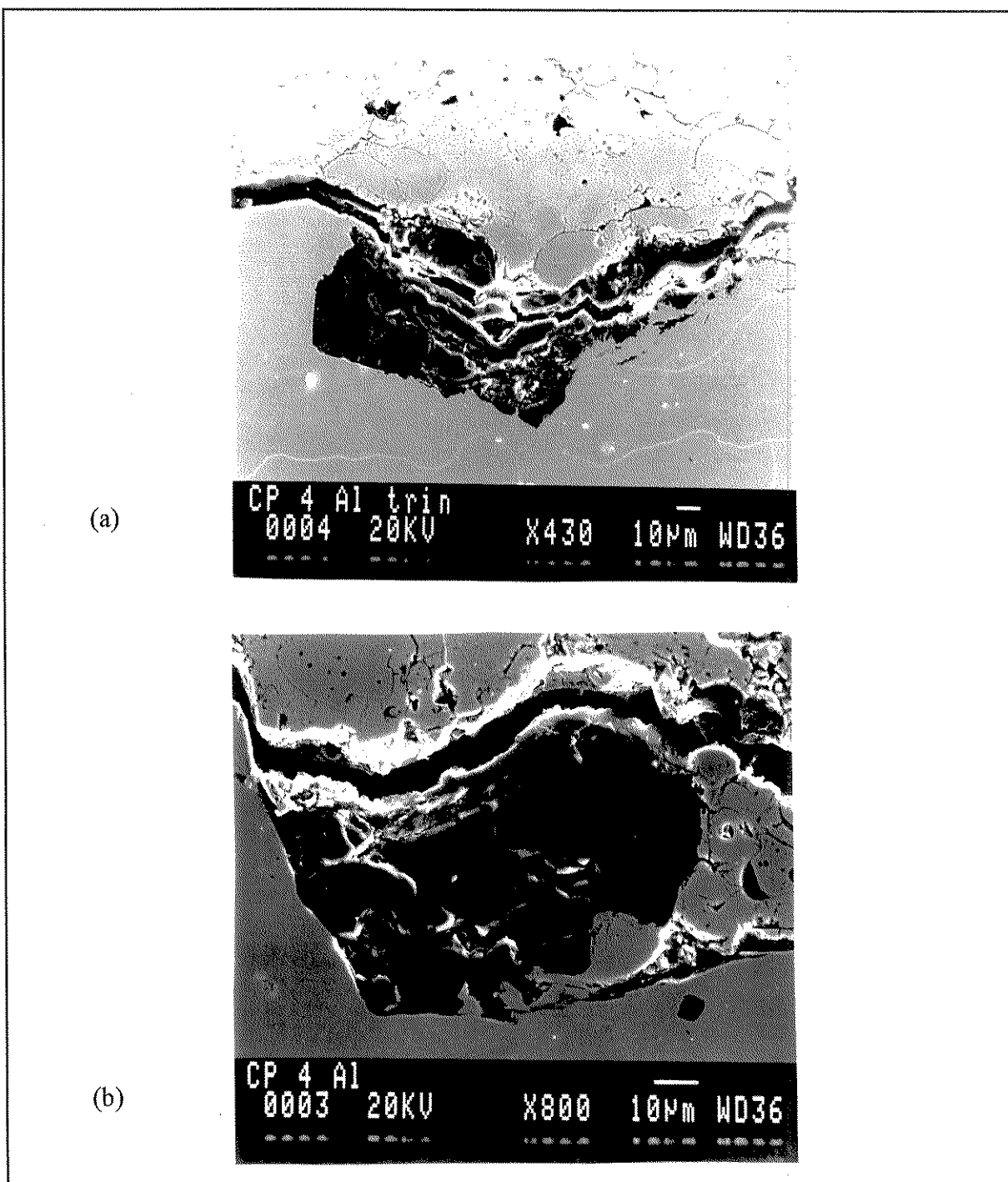


FIGURA 75 -Trincas na interface entre substrato/1a.camada do CP-04 (base 50-50)
propagadas em fases precipitadas de Al

A FIGURA 77 ilustra, também, a ocorrência de precipitados frágeis de alumínio no corpo de prova CP-07, que representa a 3a. camada aplicada no grupo do CP-08 (grupo 2). Pode ser observado um grande precipitado de alumínio (cerca de 90 μm de comprimento) existente na camada mista 50-50. O mesmo precipitado aparece na figura em maior ampliação.

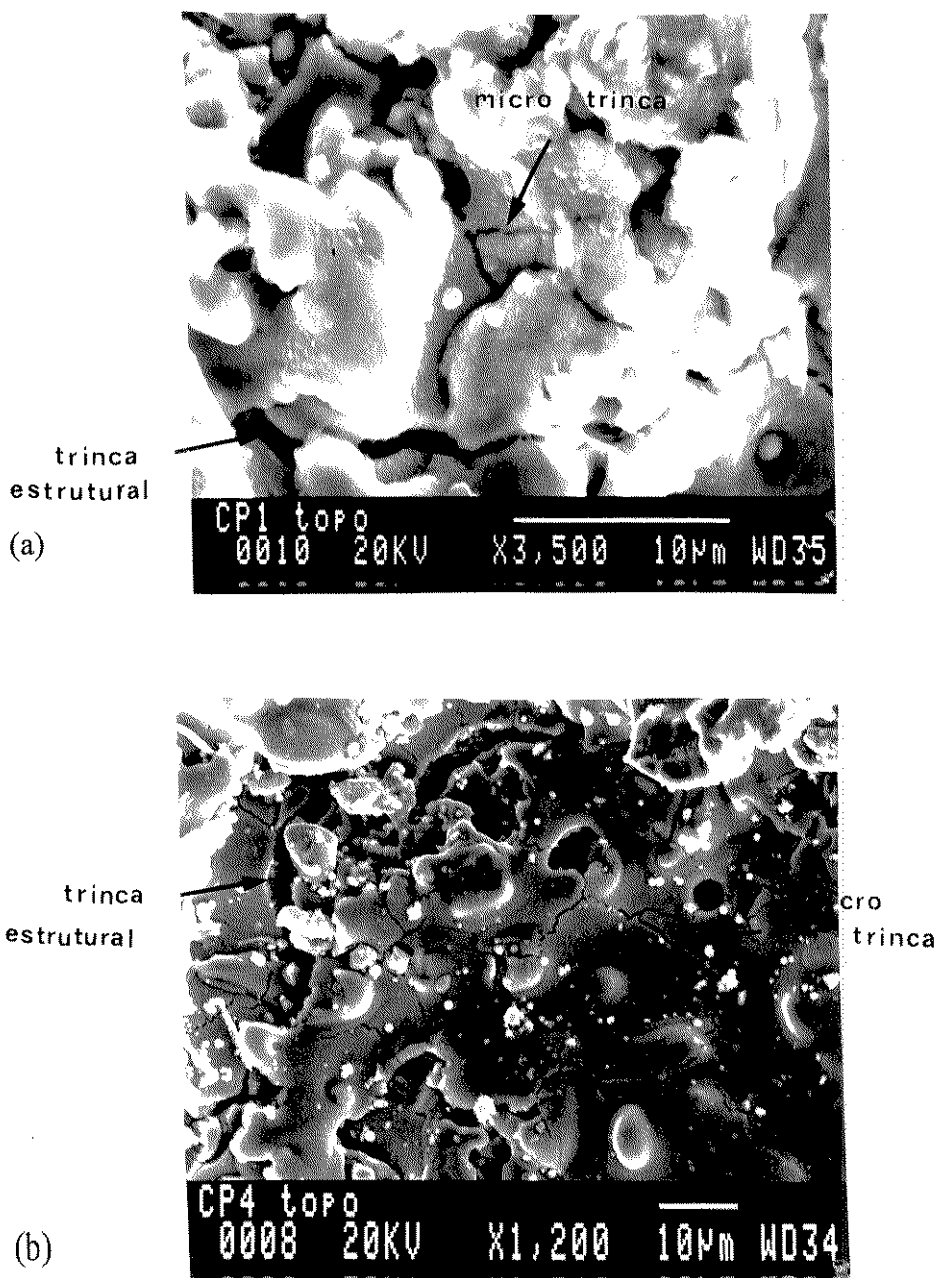


FIGURA 76-Vista de topo de trincas estruturais e micro-trincas de acomodação de tensões nas camadas de base, CP-01 (a) e cerâmica, CP-04 (b)

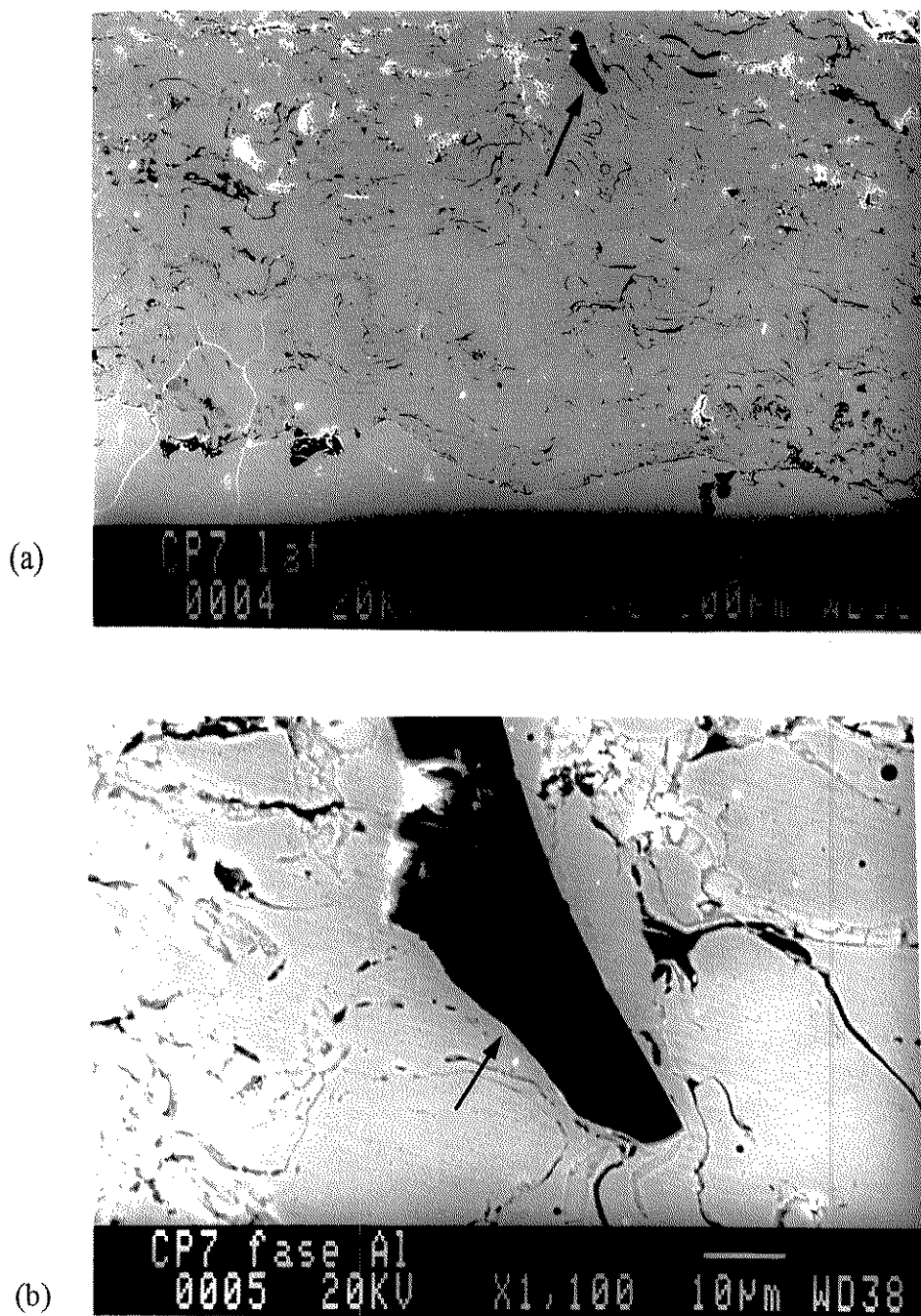


FIGURA 77 - Fase precipitada de alumínio na camada intermediária 50-50 do CP-07 (a), com maior ampliação (b)

Considerando-se que o CP-08, com espessura real de 580 μm , foi o que apresentou menor valor de adesão (16,6 MPa) entre os revestimentos com base metálica 100-0 e que a fratura no teste de adesão ocorreu de forma coesiva (entre a 2a. e 3a. camada), pode-se

avaliar que a presença destas fases de alumínio precipitadas foram extremamente prejudiciais às propriedades mecânicas do revestimento. Os resultados de difração de raios x, para o CP-07, apresentaram fases AlNi, o que vem reforçar a hipótese anterior.

Segundo LEE e SISSON (1994), estes precipitados ricos em Al ocorrem nos revestimentos para barreira térmica, geralmente, em conjunto com óxidos do tipo NiCr_2O_4 , Cr_2O_3 ou NiO . A formação destes óxidos é afetada pela concentração de Al na camada de base. Estes óxidos, assim como os precipitados, são locais preferenciais de fratura na interface do revestimento duplex estudado pelos autores. A FIGURA 78 mostra uma fase formada na interface da camada de base (100-0) com a camada subsequente (50-50) do CP-14, rica em cromo, conforme análise por energia dispersiva. As análises por difração de raios x (TABELA 25) mostraram a presença de AlNi e NiCrO_3 neste corpo de prova, o qual, apesar de apresentar um valor de adesão relativamente alto (30,43 MPa do CP-15), rompeu 80 % na interface entre a 1a. e 2a. camada (100-0 com 50-50), que é exatamente a camada do CP-14, confirmando a teoria de LEE e SISSON.

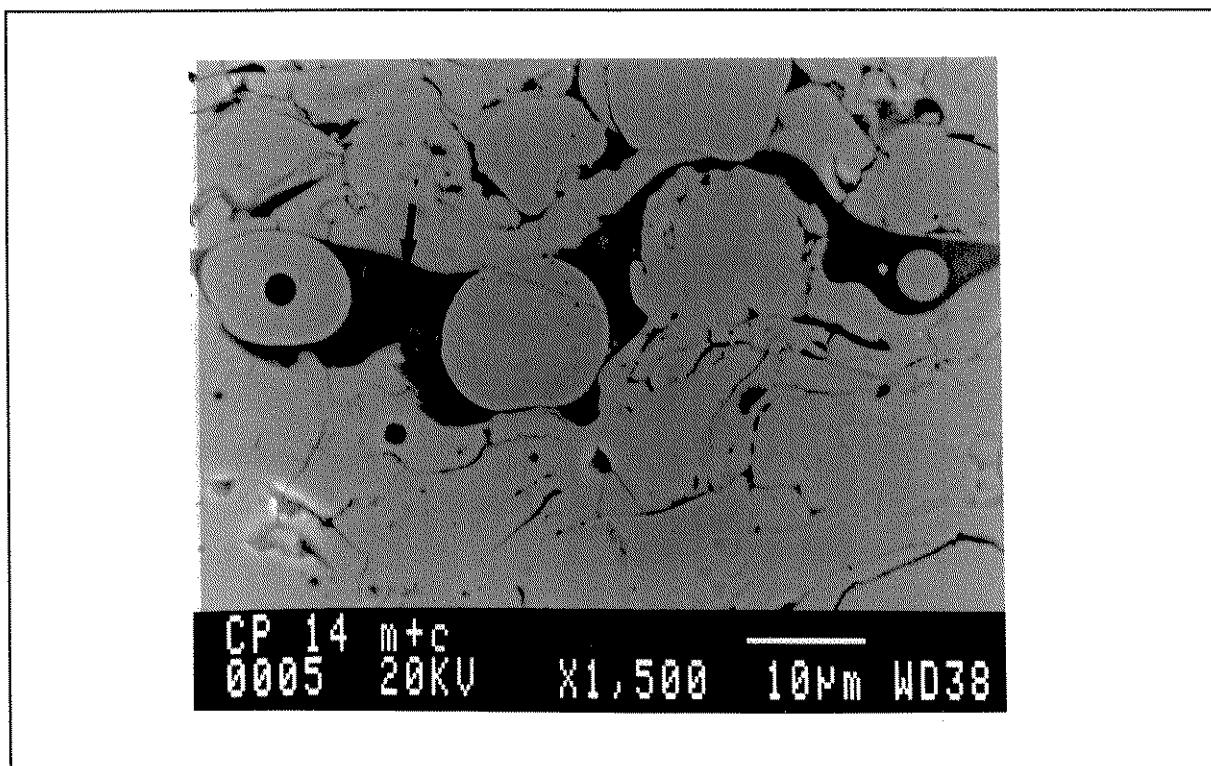


FIGURA 78 - Fase rica em cromo (cinza mais escuro), na interface entre 1a. e 2a. camada do CP-14, com base metálica 100-0

SIITONEM, KONOS e KETTUNEM (1994) discutem a oxidação de partículas metálicas durante o vôo, dentro do jato de plasma, durante a aspersão. Segundo os autores, o jato de plasma com gases argônio e hidrogênio, normalmente usados em aspersão térmica, é bastante turbulento e ar é rapidamente misturado no centro do jato. Se a trajetória de uma partícula completamente líquida for através da região com alta quantidade de oxigênio no jato de plasma, esta partícula irá oxidar completamente, levando à formação de uma lamela de óxido no revestimento. Ainda, segundo os autores, quando uma partícula parcial ou completamente fundida é resolidificada durante o vôo, em virtude do resfriamento provocado pelo contato com o ar frio, uma partícula esférica com a superfície oxidada é formada no revestimento. A FIGURA 79 ilustra este tipo de ocorrência no corpo de prova CP-13, que é uma camada metálica 100-0. Os pequenos círculos brancos são partículas de

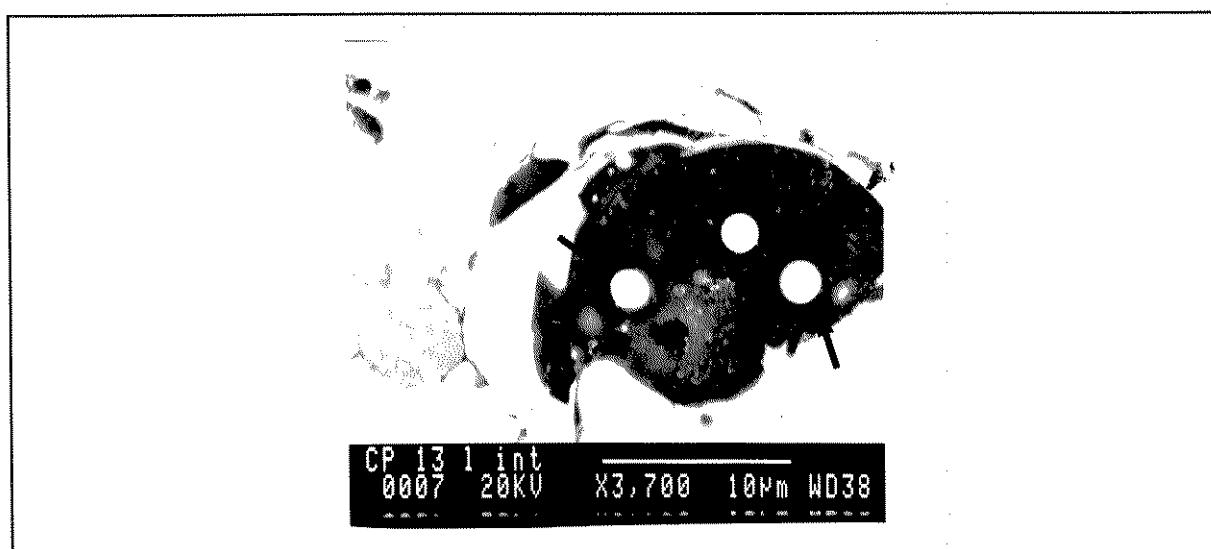


FIGURA 79 - Partículas de níquel, oxidadas durante o vôo, numa fase rica em alumínio no CP-13 (Base 100-0)

níquel com alguma oxidação. A região escura é rica em alumínio. O CP-13 também rompeu com valor comparativamente baixo de adesão para o grupo de revestimentos com base 100 % metálica (18,2 Mpa), o que está dentro da hipótese de SIITONEM e colaboradores. Apesar de não se poder, aqui, tirar conclusões objetivas, visto que o rompimento do CP-13 se deu totalmente na região do adesivo epoxi, certamente estas partículas oxidadas serão prejudiciais aos revestimentos, em conformidade com SIITONEM e colaboradores.

PFENDER (1994), estudando o comportamento do jato de plasma na aspersão térmica, mostra que o aprisionamento do ar externo dentro do jato é prejudicial ao

aquecimento da partícula e também à sua aceleração, o que, aplicado ao presente trabalho, leva ao aumento da quantidade de partículas semi-fundidas na superfície do revestimento em formação. SOBOLEV e GUILMANY (1994) analisaram a formação de porosidade durante a aspersão térmica, devida à presença de gases (gás porosity). Para superfícies rugosas, a captura do gás ocorre devido às concavidades superficiais que são cobertas pela gota fundida, no momento do impacto. No caso da superfície do substrato ser mais lisa, no impacto da gota fundida sobre o substrato, pode haver o aprisionamento de bolhas de gás capturadas durante o voo. Estas situações são ilustradas abaixo pela FIGURA 80 , (a) e (b), respectivamente.

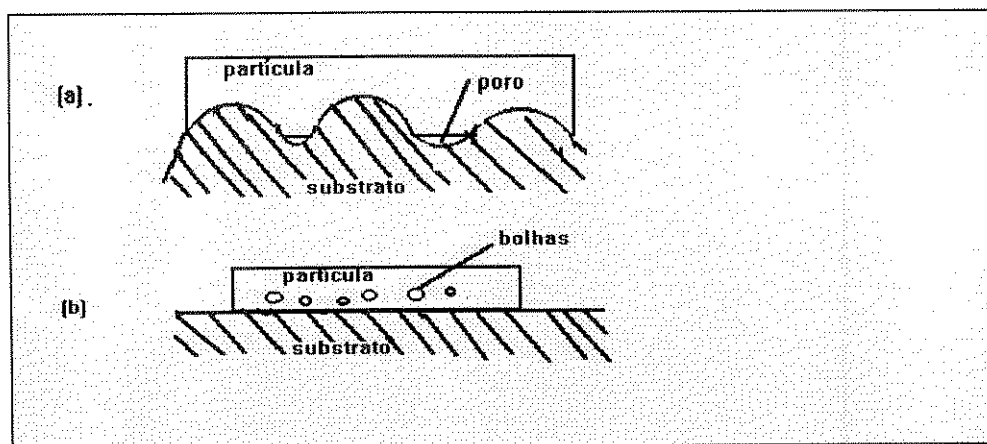


FIGURA 80 - Seção transversal do substrato após o impacto de uma partícula fundida:

a) em superfície rugosa; (b) em superfície lisa, com captura de gas no voo.

FONTE: SOBOLEV e GUILMANY (1994)

Segundo os autores, os poros grandes são devidos à porosidade de gás e os pequenos são devidos à contração dos materiais. A porosidade devida a gases é mínima no centro do padrão aspergido (gota esparramada) e máxima na periferia do mesmo.

Nos experimentos aqui realizados, é possível constatar que ocorre formação de porosidade pelo mecanismo definido para superfícies rugosas, ou seja, quando as partículas aspergidas, no estado fundido ou semi-fundido, atingem o substrato rugoso ou a camada precedente, também rugosa, esparramam-se ou não (em função do seu estado físico, fundido ou semi-fundido), deixando alguns interstícios entre os passes individuais aplicados. Isto ocorre, principalmente, no caso dos revestimentos cerâmicos, devido ao seu maior ponto de fusão. Estas considerações podem ser entendidas pela análise da FIGURA 81, a qual mostra as superfícies dos corpos de prova do grupo 1 do procedimento operacional. O CP-01 (a)

representa uma camada de revestimento (1a. camada) com a mistura metal-cerâmica 50-50. O CP-02 (b) mostra a superfície da camada aplicada sobre a anterior (2a. camada), com mistura 25-75. O CP-03 (c) mostra a superfície da 3a. camada, aplicada sobre a anterior, com mistura 10-90. O CP-04 (d) mostra a superfície da camada final (4a. camada), aplicada sobre a anterior, com mistura 0-100, ou seja, completamente cerâmica. Assim, a somatória das porosidades, devidas às concavidades existentes em cada camada, pode levar à diminuição da adesão, como pode ser depreendido do fato de que o CP-01 (1 camada) teve uma adesão de 20,89 MPa e o CP-04 (4 camadas) uma adesão de 8,82 MPa.

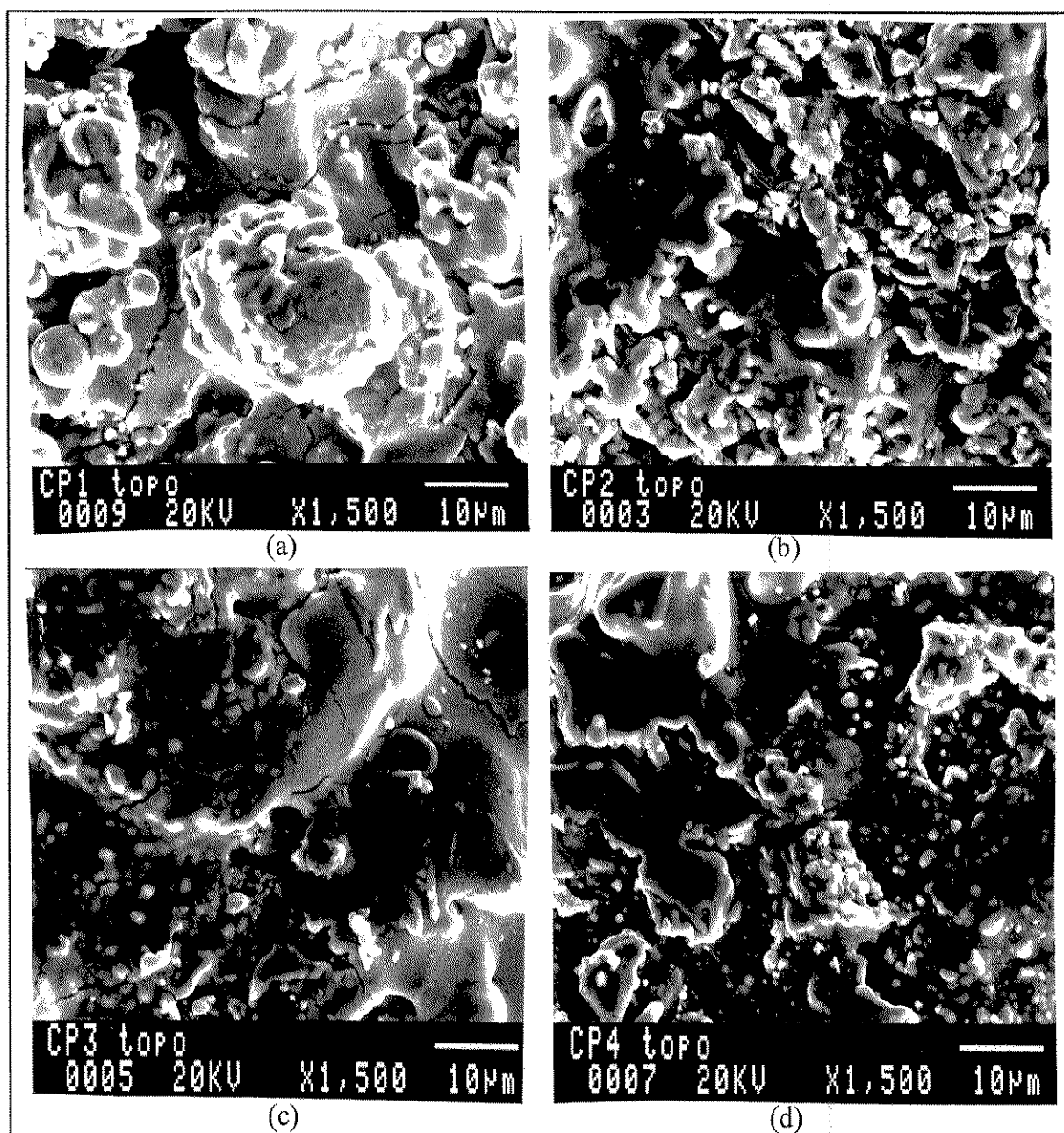


FIGURA 81 - Vista de topo das superfícies irregulares dos corpos de prova do grupo 1 - (a) CP-01, (b) CP-02, (c) CP-03 e (d) CP-04.

Como postulado por PFENDER (1994), a interação de gases dentro do jato de plasma pode justificar a alternância de partículas fundidas e semi-fundidas alcançando a superfície do substrato, como mostrado na FIGURA 81, além da influência da variação da quantidade de calor e da taxa de resfriamento, inerentes ao tamanho das partículas ou grupos de partículas individuais. Quanto à captura de gases durante o voo, é importante observar que as próprias partículas de pós contêm um certo nível de porosidade interna, próprio do processo de fabricação, que, certamente, será incorporada ao produto aspergido. Esta porosidade pode ser observada pela FIGURA 82, que mostra partículas individuais de

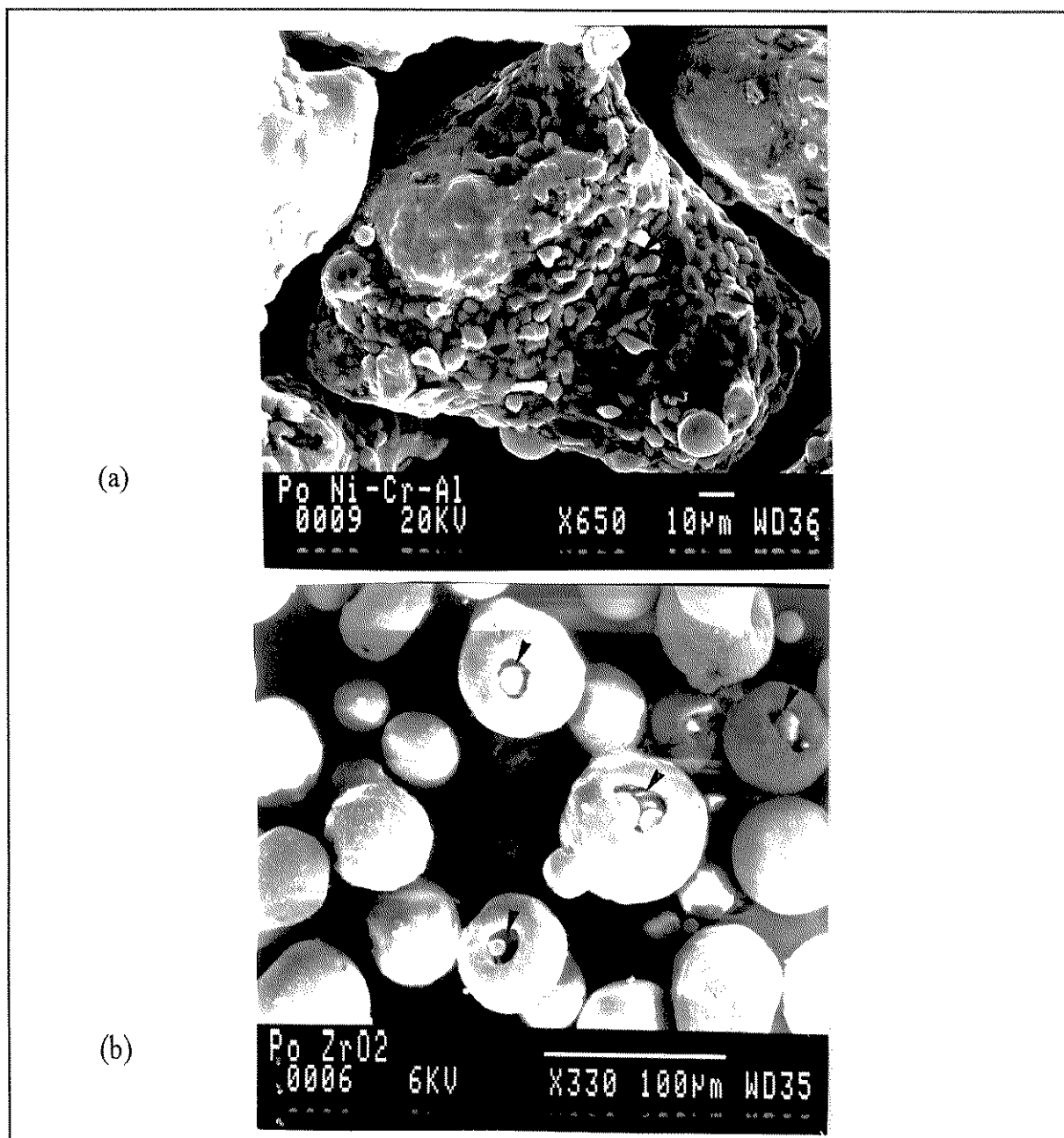


FIGURA 82 - Porosidade dos pós metálico (a) e cerâmico (b) utilizados nos revestimentos

pós metálico e cerâmico. Note-se o maior nível de porosidade nas partículas cerâmicas, o que agrava a situação já comentada na formação do revestimento cerâmico.

A FIGURA 83 ilustra a maior incidência de porosidade na região do revestimento cerâmico. A interface apresentada é referente ao CP-27, que tem uma camada cerâmica aplicada sobre uma camada metálica convencional (note-se as marcas do polimento na região metálica, que não aparecem na região cerâmica, em função das durezas características dos materiais). Esta maior porosidade no revestimento cerâmico talvez ajude a explicar o rompimento dos corpos de prova com base 50-50 e 25-75 na camada de base, com um valor de adesão menor que os revestimentos metálicos. Adicionalmente, as camadas de base são as que estão a uma maior distância de aspersão, dificultando a densificação do revestimento. Possivelmente, a adequação ou otimização da distância de aspersão para as camadas mistas metal-cerâmicas possa melhorar estes resultados.

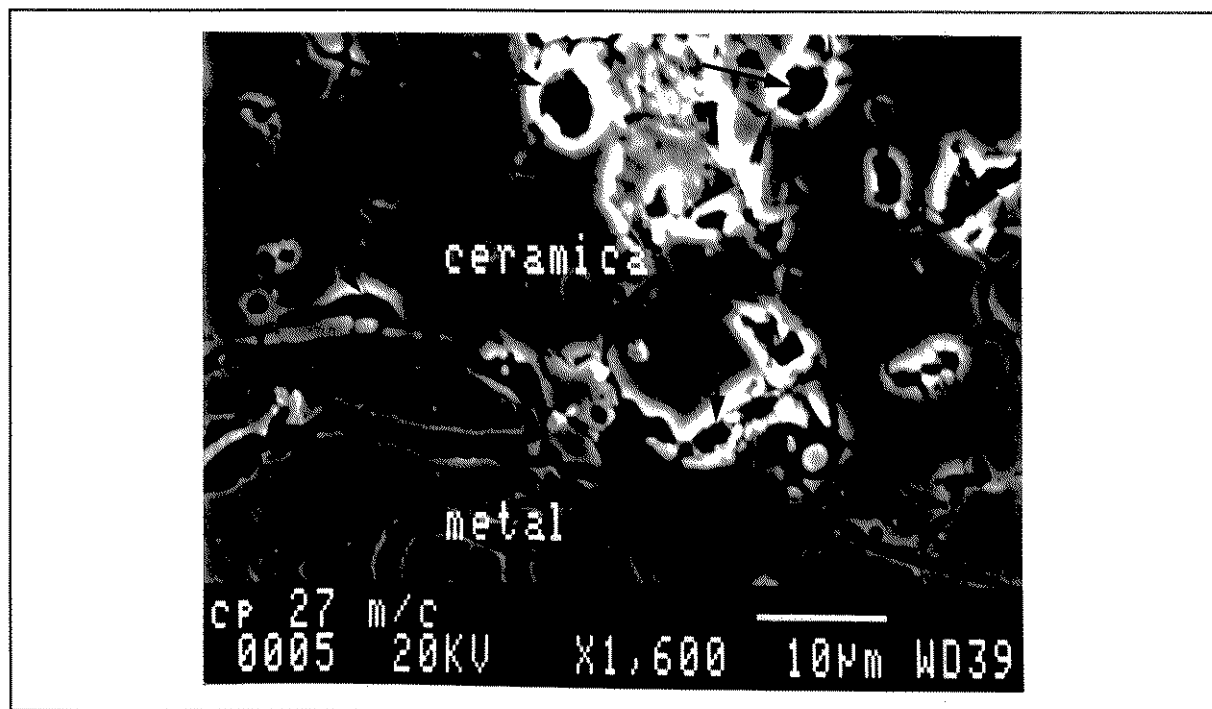


FIGURA 83 - Interface metal-cerâmica, mostrando porosidade intra e inter camadas

A análise da formação das camadas individuais dos revestimentos traz algumas observações importantes. Como apresentado anteriormente nas FIGURAS 60 a 63, as temperaturas médias medidas na superfície do substrato (ou na camada anteriormente depositada) decrescem conforme aumenta a quantidade de cerâmica no depósito. A temperatura do substrato, lida pelo termopar, também diminui com a evolução da quantidade de cerâmica. Isto é esperado para o substrato pois, com o aumento da quantidade de cerâmica

depositada forma-se um depósito mais isolante, termicamente. A excessão ocorreu nos revestimentos do grupo 4, onde a temperatura média do substrato (FIG. 63) aumentou com o aumento da quantidade de cerâmica. Isto pode ser explicado pelo fato de ser este grupo o de maior espessura, sofrendo um maior aquecimento em cada passe, o que aumentou a temperatura média. Como citado anteriormente, conforme SHAW e GERMAN (1994), a cerâmica se concentra no centro do jato durante a aspersão, enquanto o metal fica na periferia. Para BIANCHI e co-autores (1994), que estudaram a formação de revestimentos cerâmicos de zircônia e alumina, a cerâmica que se encontra na região central do jato de plasma alcança maior velocidade e tem maior temperatura de contato com o substrato, apresentando um melhor estado fundido do que a cerâmica que fica na periferia do jato (seleção ocorrida em função de tamanho das partículas, principalmente). Pelos resultados aqui obtidos, com aspersão mista metal-cerâmica, pode-se concluir que, na interação destes fenômenos com as diversas partículas, há uma coexistência de metal e cerâmico por toda a superfície do revestimento, como pode ser visto na FIGURA 84. Pode-se observar na FIG.84 o revestimento parcialmente cerâmico, com microtrincas e parcialmente metálico, liso (a). As fotos na FIG. 84 (b) e (c) são ampliações destas regiões cerâmica e metálica, respectivamente. O corpo de prova apresentado é o CP-07, com mistura 50-50 e espessura de 375 μm . Este corpo de prova (anterior ao CP-08, no grupo) rompeu exatamente nesta interface, com um valor de adesão de 16,6 MPa.

Já a FIGURA 85 ilustra outra camada formada por mistura metal-cerâmica 50-50, com uma espessura de 500 μm . A região completamente fundida é metálica e o restante é cerâmica. Pode-se perceber que nesta amostra a cerâmica não está completamente fundida, ou seja, a temperatura de contato não foi tão alta quanto no caso anterior. Esta figura mostra o CP-14, cuja camada mista 50-50 foi aplicada sobre uma camada de base 100-0 (completamente metálica), o que facilitou a adesão do metal. No caso do CP-07, a camada mista 50-50 foi aplicada sobre uma camada anterior (2a. camada) de mistura 75-25 (25% cerâmica). A composição das fases foi confirmada nas análises por energia dispersiva de raios x. Este corpo de prova (anterior ao CP-15, no grupo) rompeu exatamente nesta interface, com uma adesão de 30,43 MPa. Assim, é possível supor que a co-formação de regiões metálicas e cerâmicas adjacentes, completamente fundidas, é pior para a adesão que no caso de regiões mistas, fundidas e semi-fundidas.

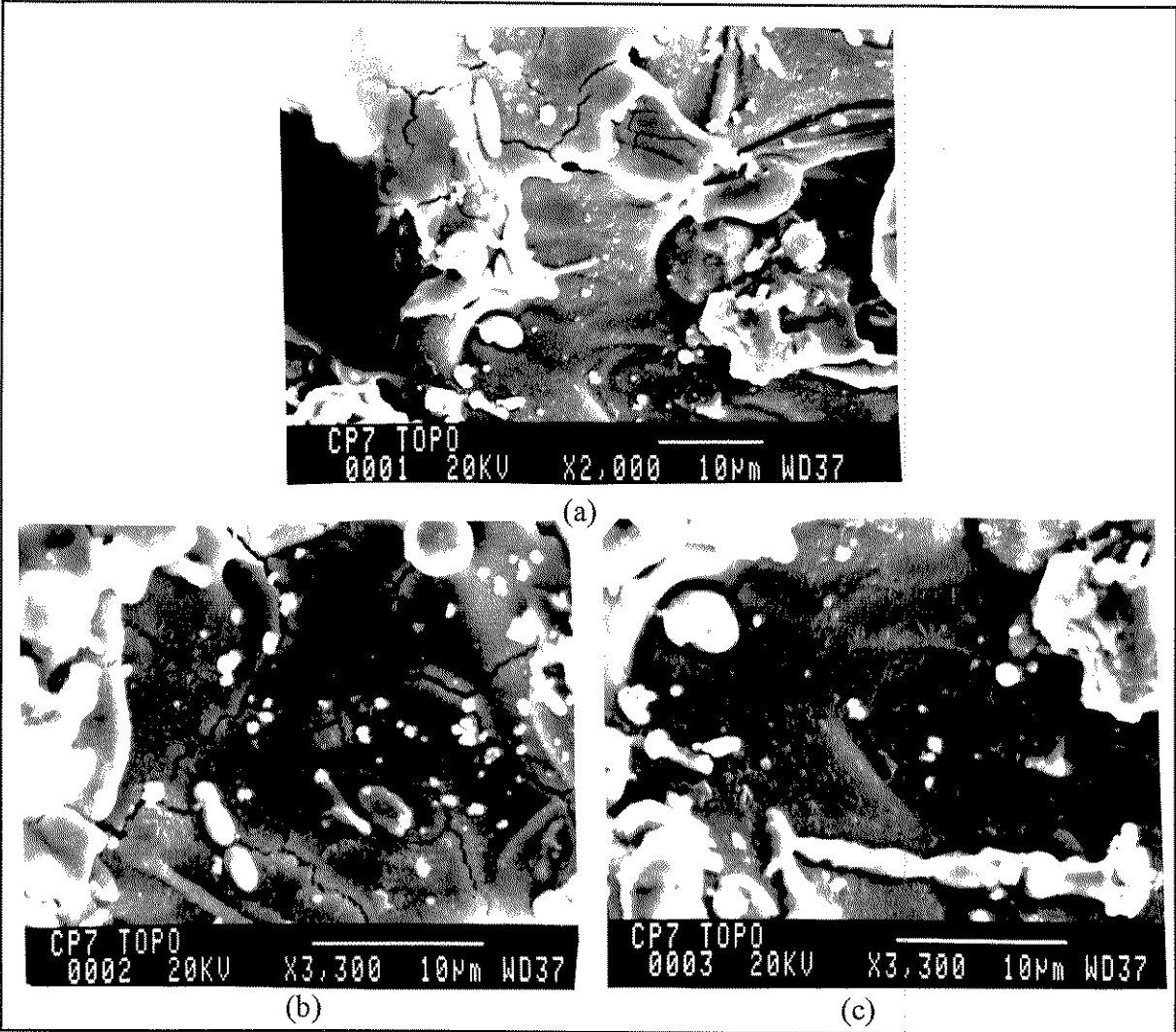


FIGURA 84 - Morfologia de camada metal-cerâmica - 50-50 sobre camada 75-25 (a), mostrando ampliação região cerâmica (b) e região metálica (c).

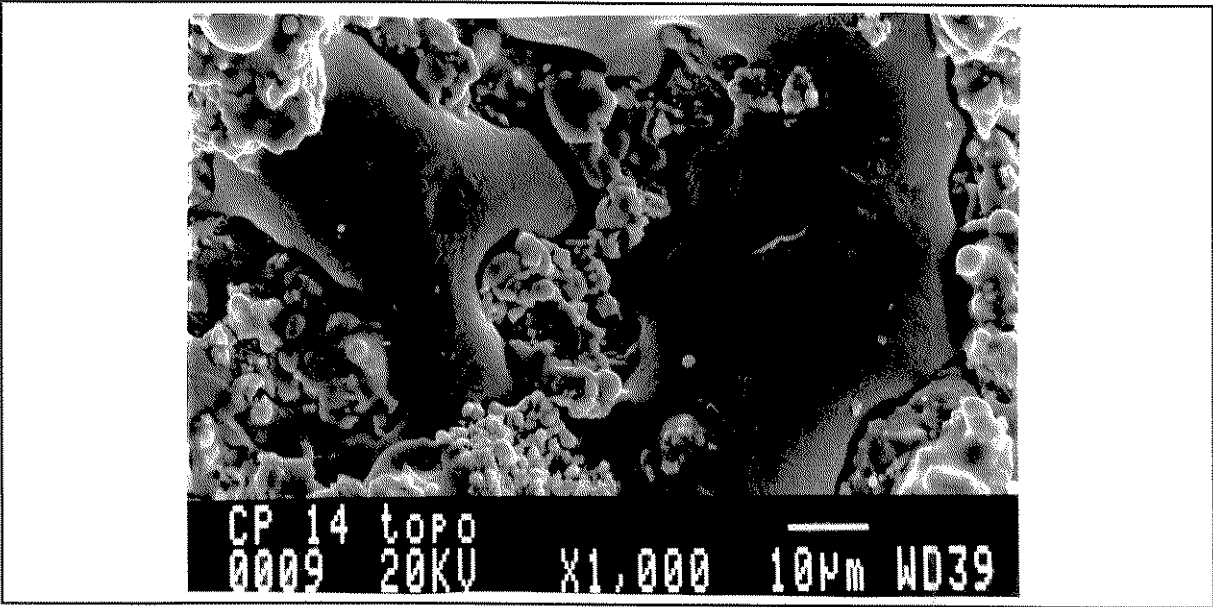


FIGURA 85 - Morfologia de camada metal-cerâmica 50-50 sobre camada 100-0

5.3 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

A análise da TABELA 26, apresentada no capítulo anterior, permite perceber que, em termos dos valores médios medidos, a temperatura na face onde se forma o revestimento (medida pelo pirômetro) tende a diminuir conforme cresce a quantidade de cerâmica, proporcionalmente, no revestimento, para o caso dos revestimentos com base mista metal-cerâmica 25-75. Isto ocorreu nos revestimentos do grupo 3 (CP's 09, 10, 11 e 12), cuja temperatura média na face do revestimento caiu de 1484,8°C na primeira camada (CP-09), para 1279,5 °C na última camada (CP-12). O mesmo ocorreu na temperatura obtida com o termopar, a qual caiu de 149,6°C para 131,4 °C nos mesmos corpos de prova. Neste grupo com base 25-75, foi registrado um valor de temperatura do substrato (lida pelo termopar), para a 1a. camada (CP-09) menor que no grupo de base 50-50. O valor da adesão foi maior que os do grupo de base 50-50. Com os corpos de prova do grupo 7, também com base 25-75, foi verificado o mesmo comportamento, em temperaturas similares. Esta correlação de maior temperatura lida pelo pirômetro e menor temperatura lida pelo termopar parece significar que menor dissipação de calor da interface para o substrato e, portanto, maior temperatura interfacial, favorecendo a adesão.

No caso dos corpos de prova com base mista 50-50, ocorreu diminuição de temperatura média no grupo 6, caindo, na leitura do pirômetro, de 1240°C no CP-19, para 1165,3 °C no CP-21 e, na leitura do termopar, de 166,8°C para 162,1 °C nos mesmos CP's. Porém, houve aumento da temperatura média nos corpos de prova do grupo 8, passando de 980,6 °C no CP-24 (leitura do pirômetro), para 1198,2°C no CP-25. A temperatura média registrada pelo termopar, porém, diminuiu de 154,1 °C para 141,9 °C, nos mesmos CP's. Neste grupo de base 50-50 foi onde se registrou a maior temperatura média do substrato (lida pelo termopar) na 1a. camada e, também, o menor valor de adesão para a mesma camada, o que tem consonância com a hipótese apresentada no caso anterior..

Para os corpos de prova com base metálica 100-0 (grupo 4), a temperatura registrada pelo pirômetro teve uma variação entre as camadas, aumentando, de forma geral. A temperatura média no CP-13 foi de 1434,3 °C, subindo para 1501,1 °C no CP-14 e caindo para 1456,8 °C no CP-15. Quanto à temperatura registrada pelo termopar, houve, também, um aumento da temperatura média, passando de 84,1 °C para 127,9 °C e daí para 202,2 °C,

respectivamente nos CP's 13, 14 e 15. A temperatura do substrato, lida pelo termopar, neste grupo, foi a menor de todas na 1a. camada e foi onde se registrou o maior valor de adesão entre as três bases, também de acordo com a hipótese anteriormente apresentada.

Vale ressaltar que, quanto às temperaturas obtidas na face do corpo de prova onde ocorre a formação do revestimento, registrada pelo pirômetro ótico, os valores estão abaixo dos obtidos por SÖLTER e co-autores (1992) e acima dos valores obtidos por BERGMANN (1993). SÖLTER registrou, utilizando pirometria ótica de alta velocidade, valores na faixa de 2600 a 3000 °C. BERGMANN registrou, utilizando um sistema com três termopares aflorando à superfície do substrato, valores na faixa de 800 a 1200 °C. Considerando-se as dificuldades de obtenção destes valores de temperatura pela dinâmica de formação do revestimento, que altera o registro do termopar a cada instante (pela subsequente formação de novas camadas) e também o registro do pirômetro (pela modificação constante da emissividade), os valores de temperatura obtidos neste trabalho, com a pirometria ótica, são bastante coerentes. As temperaturas médias lidas pelo termopar são consequência, principalmente, da condução de calor através do substrato, ou seja, estão relacionadas às temperaturas na interface de formação do revestimento e ao tempo de permanência nestas temperaturas. Portanto, a melhor referência para análise é, neste caso, a temperatura interfacial (temperatura de contato) lida pelo pirômetro.

Com o intuito de obter um melhor entendimento da influência da temperatura na formação dos revestimentos, principalmente quanto à cada base individual, foram levantadas as curvas de temperaturas lidas pelo pirômetro e pelo termopar, em corpos de prova representativos das três condições de base definidas, 25-75, 50-50 e 100-0. Foi selecionado o momento de execução do passe inicial sobre o corpo de prova que recebeu o termopar, ou seja, as temperaturas foram plotadas entre 1200 e 2200 ms (valores normalizados para os três revestimentos). Os referidos gráficos são apresentados nas FIGURAS 86 a 91, sendo que para cada situação é apresentado um novo gráfico com a região situada entre 1200 e 1300 ms expandida, para avaliação do perfil térmico na construção dos revestimentos.

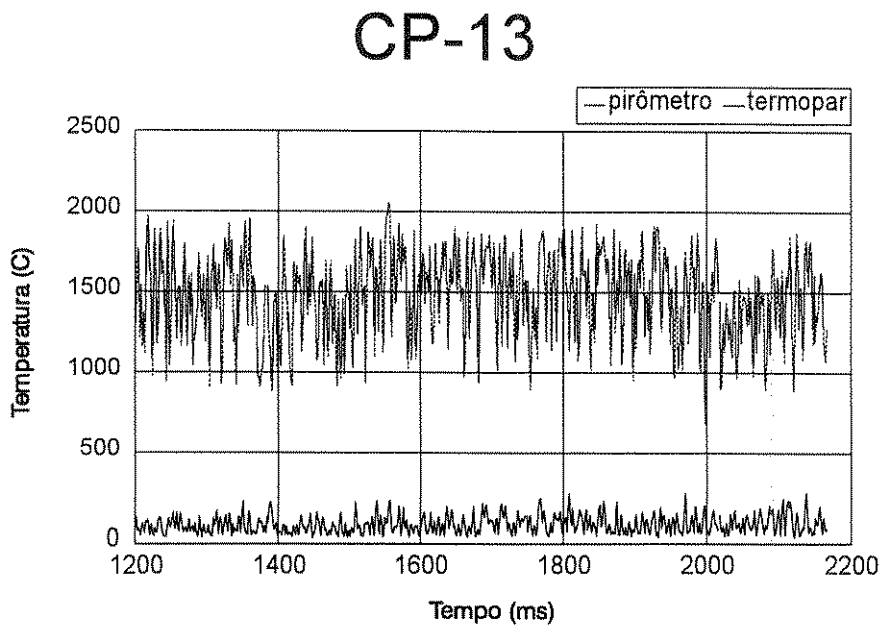


FIGURA 86 - Temperaturas registradas no passe inicial do CP-13 - Base 100-0

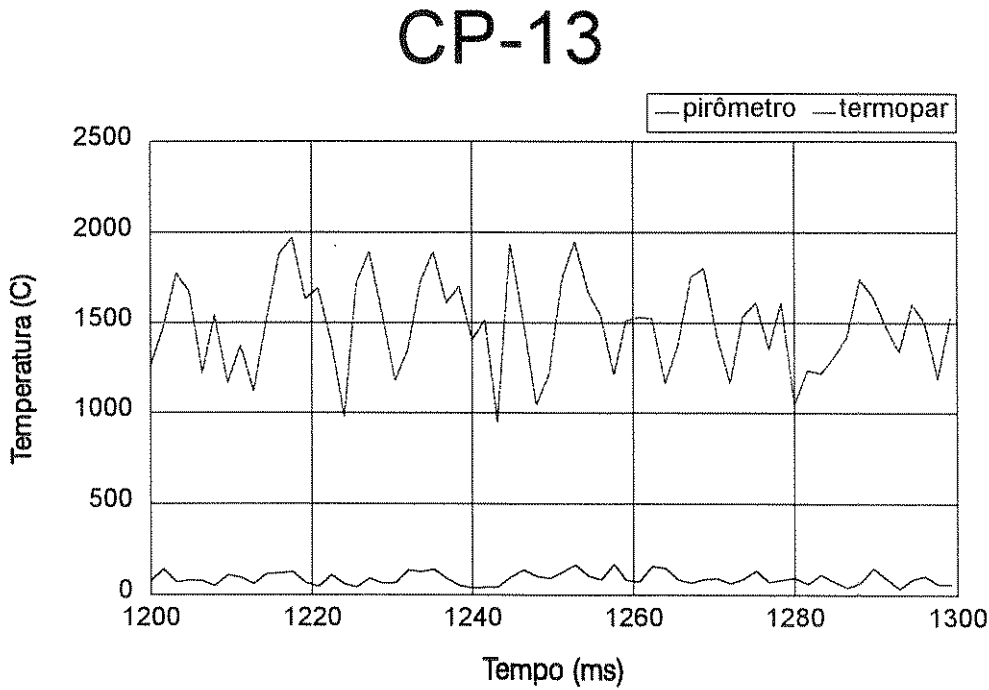


FIGURA 87 - Ampliação do perfil térmico registrado para o CP-13 - Base 100-0

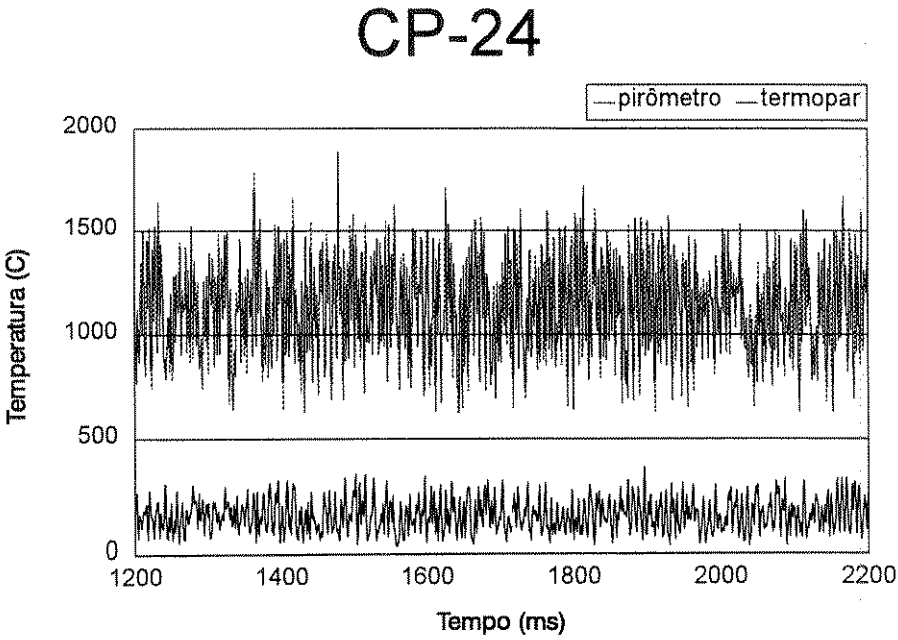


FIGURA 88 - Temperaturas registradas no passe inicial do CP-24 - Base 50-50

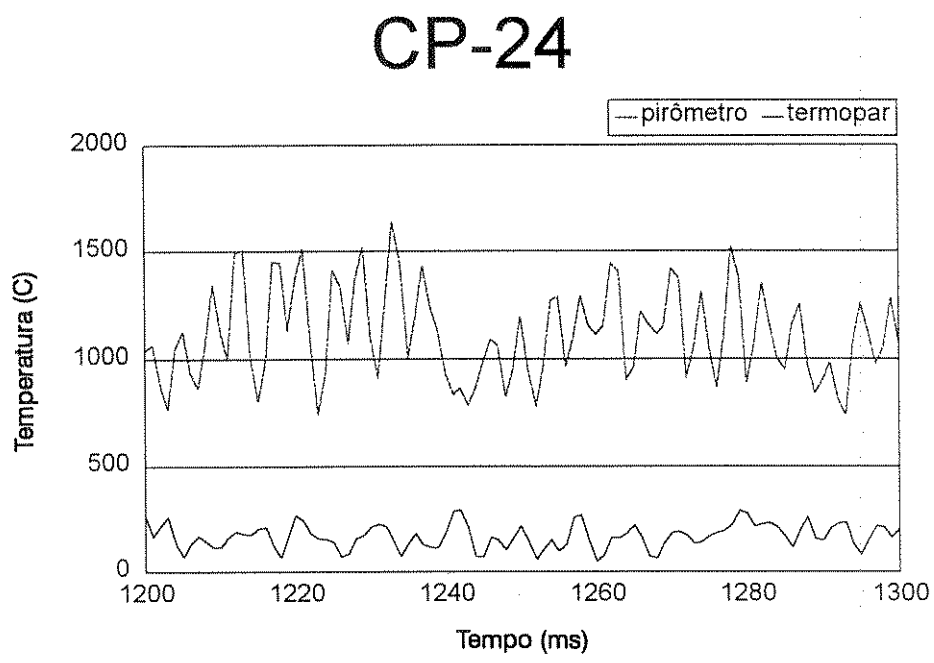


FIGURA 89 - Ampliação do perfil térmico registrado para o CP-24 - Base 50-50

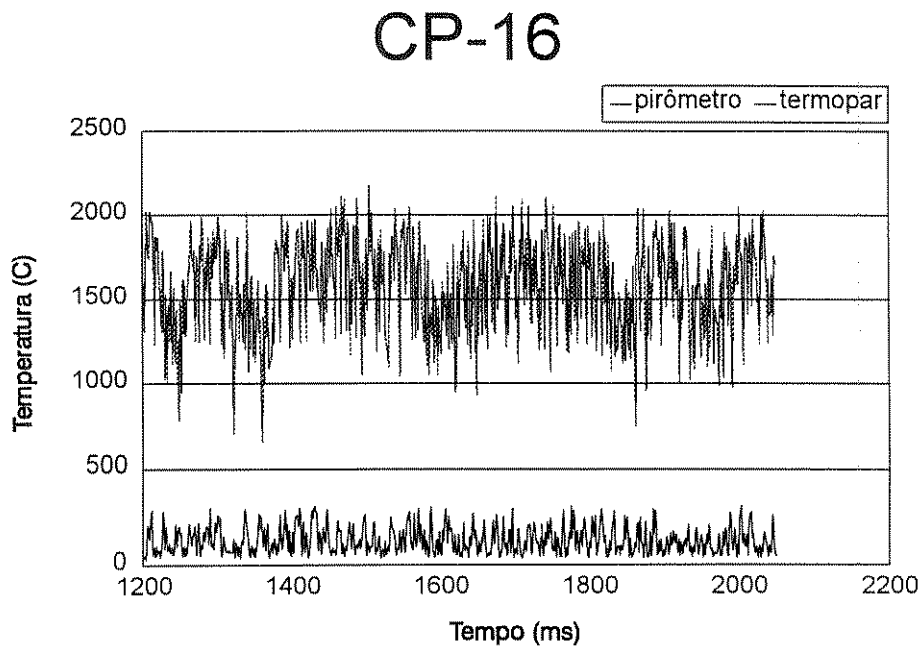


FIGURA 90 - Temperaturas registradas no passe inicial do CP-16 - Base 25-75

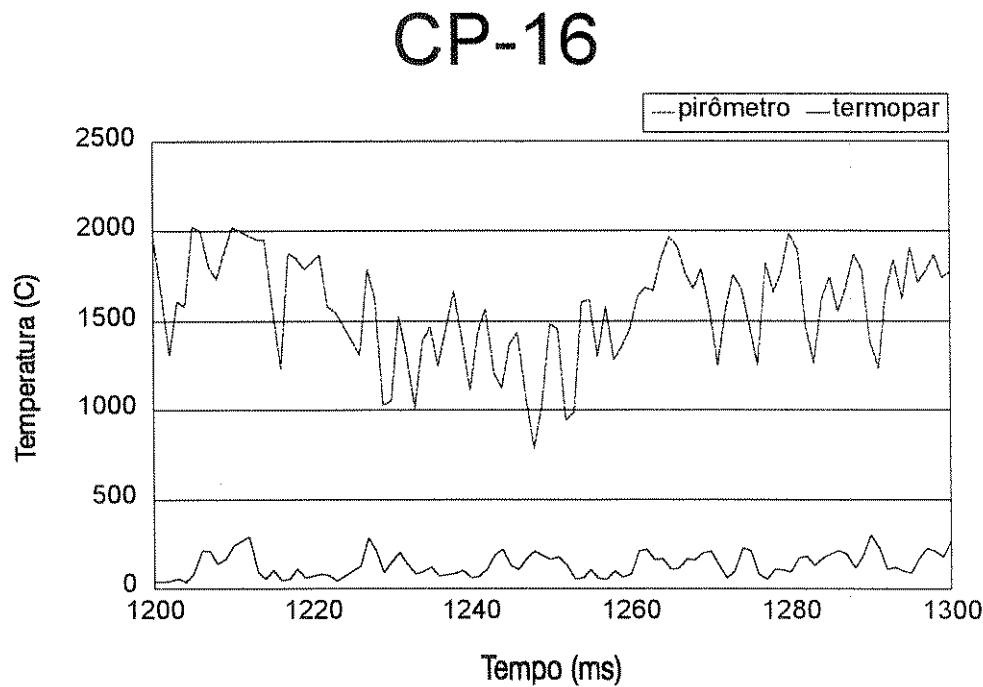


FIGURA 91 - Ampliação do perfil térmico registrado para o CP-16 - Base 25-75

Baseado nos dados estatísticos referentes às FIGURAS 86 a 91, pode-se montar a TABELA 29, abaixo, que apresenta um resumo dos gráficos das temperaturas.

TABELA 29 - Comparação dos valores de temperatura registrados nos passes iniciais dos revestimentos para as diversas bases metal-cerâmicas

Tempo →		1200 a 2200 ms		1200 a 1300 ms	
Sistema de aquisição →		pirômetro °C	termopar °C	pirômetro °C	termopar °C
CP-13 base 100-0	mínimo	683,1	33,9	945,3	38,3
	média	1481,7	104,9	1486,6	91,9
	máximo	2055,4	265,3	1973,0	169,5
	desvio padrão	265,9	47,6	252,8	33,9
CP-24 base 50-50	mínimo	627,4	33,9	741,1	48,6
	média	1136,4	167,5	1115,1	168,9
	máximo	1886,0	368,5	1640,1	294,8
	desvio padrão	240,5	67,5	211,8	58,3
CP-16 base 25-75	mínimo	656,0	35,3	784,0	35,3
	média	1578,4	133,6	1573,2	135,9
	máximo	2178,4	311,0	2025,2	303,6
	desvio padrão	278,0	68,7	286,1	65,9

Pela observação das FIGURAS 86 a 91, é possível perceber que há maior estabilidade térmica nos revestimentos de base completamente metálica (CP-13), onde a variabilidade da temperatura registrada pelo pirômetro durante a formação do revestimento é menor. Como a leitura é realizada sobre as partículas ao atingir o substrato, era esperado este comportamento pela homogeneidade das partículas metálicas. No caso das partículas metal-cerâmicas atingindo o substrato, com temperaturas individuais bastante distintas, a variabilidade da temperatura é esperada ser maior. Na média, isto ocorreu, principalmente com os revestimentos de base 25-75 (CP-16), onde há maior heterogeneidade entre as partículas ao atingir o substrato.

Segundo estudos realizados por STEFFENS e co-autores (1991), aumentando a temperatura de contato entre as partículas e o substrato, há um aumento do número de zonas

de contato e consequente aumento da adesão do revestimento, tanto para metais, quanto para cerâmicas. (maior percentual de adesão, em área, das lamelas formadas). Correlacionando os estudos de STEFFENS com os resultados aqui obtidos, pode-se concluir que às maiores temperaturas lidas pelo pirômetro na interface de formação do revestimento correspondem os maiores valores de adesão dos respectivos corpos de prova, em concordância com o postulado pelo autor. Ou seja, os revestimentos com base 50-50, que apresentam os menores valores de adesão, são os que apresentam, também, menor temperatura na interface. Para os corpos de prova apresentados nos gráficos das FIGURAS 86 a 91, os valores de adesão foram, respectivamente, 31,3, 18,2 e 17,9 MPa para os CP's 16, 13 e 24, confirmando a hipótese apresentada..

5.4 - ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

A fim de obter maiores subsídios quanto às tendências observadas e discutidas nos itens anteriores, bem como no intuito de obter uma relação para o comportamento da adesão e dureza sob influência dos fatores variáveis, é realizada uma avaliação estatística dos dados obtidos nos experimentos.

5.4.1 - ANÁLISE DA VARIÂNCIA

Os resultados obtidos nos experimentos podem ser separados em grupos distintos, para efeito de análise da variância e estudo estatístico da influência das variáveis nos procedimentos (HOGG e LEDOLTER, 1992 ; BOX, HUNTER e HUNTER, 1978) . Assim, serão feitas análises para o agrupamento de:

- a- adesão do revestimento total (CP's 4, 8, 12, 15, 18, 21, 23, 25, 27)
- b- dureza do revestimento total (mesmos CP's de a)
- c- adesão das camadas de base (CP's 1, 5, 9, 13, 16, 19, 22, 24, 26)
- d- dureza das camadas de base (mesmos CP's de c)

É importante lembrar da forma de distribuição escolhida para os experimentos, quanto ao tipo de base, espessuras e quantidade de camadas, distribuídas no quadrado latino

(a x b , a = 3 e b = 3) abaixo, onde as linhas referem-se às quantidades de camadas e as colunas referem-se às espessuras:

	300	500	700
2	A	B	C
3	B	C	A
4	C	A	B

a- Adesão do revestimento total - Os valores obtidos para cada situação do quadrado latino acima, são apresentados no quadro abaixo:

				Totais		
	36,11	19,4	11,7	67,21	ΣA	83,14
	13,5	16,8	30,43	60,73	ΣB	41,72
	14,0	16,6	8,82	39,42	ΣC	42,5
Totais	63,61	52,8	50,95	167,36	Total	167,36

A variação total (v) e as variações para linhas (vl), colunas (vc) e tratamentos (vt) são então calculadas:

$$v = \frac{(36,11)^2 + (19,4)^2 + (11,7)^2 + (13,5)^2 + (16,8)^2 + (30,43)^2 + (14,0)^2 + (16,6)^2 + (8,82)^2 - (167,36)^2}{9} = 3757,0 - 3112,15 = 644,85$$

$$vl = \frac{(67,21)^2}{3} + \frac{(60,73)^2}{3} + \frac{(39,42)^2}{3} - \frac{(167,36)^2}{9} = 3253,08 - 3112,15 = 140,93$$

$$vc = \frac{(63,61)^2}{3} + \frac{(52,8)^2}{3} + \frac{(50,95)^2}{3} - \frac{(167,36)^2}{9} = 3143,32 - 3112,15 = 31,17$$

$$vt = \frac{(83,14)^2}{3} + \frac{(41,72)^2}{3} + \frac{(42,5)^2}{3} - \frac{(167,36)^2}{9} = 3486,35 - 3112,15 = 374,2$$

A partir destes dados, monta-se a tábua de análise abaixo:

Variação v	Graus de liberdade g	Quadrado médio v/g	F (distribuição F)
Linhas - vl = 140,93	a-1 = 2	70,465 ^a	70,465 / R = 1,43
colunas - vc = 31,17	b-1 = 2	15,585	15,585 / R = 0,31
tratamentos - vt = 374,2	t-1 = 2	187,1	187,1 / R = 3,79
Resíduos - 98,55 r = v - (vl + vc + vt)	2	49,275 (R)	
Total - v = 644,85	(a x b) - 1 = 8		

O objetivo, agora é o de se determinar se há diferença significativa entre os três tipos de base (diferença entre tratamentos), pela medida da adesão do revestimento. A variação entre linhas, significa variação em função da quantidade de camadas e a variação entre colunas significa variação em função da espessura. Utilizando uma tabela de percentis para a distribuição F, tem-se:

$F_{0,95; 2,2} = 19,0$; $F_{0,99; 2,2} = 99,0$; $F_{0,75; 2,2} = 3,0$

Portanto, como apenas F para os tratamentos (3,79) é maior que $F_{0,75; 2,2} = 3,0$, significa que deve-se aceitar a hipótese de que há diferença entre os tipos de bases, ao nível de significância de 0,25, para a medição da adesão. Não há diferenças, nos três níveis de significância, quanto à quantidade de camadas e espessuras (F menor que os valores referidos para os níveis avaliados).

b-Dureza do revestimento total- Utilizando o mesmo procedimento anterior, tem-se:

				Totais			
Totais	29,2	30,3	31,3	90,8	ΣA	100,0	
	31,7	31,7	35,6	99,0	ΣB	89,1	
	15,7	35,2	27,1	78,0	ΣC	78,7	
	76,6	97,2	94,0	267,8	Total	267,8	

A variação total (v) e as variações para linhas (vl), colunas (vc) e tratamentos (vt) são:

$$v = \frac{(29,2)^2 + (30,3)^2 + (31,3)^2 + (31,7)^2 + (31,7)^2 + (35,63)^2 + (15,7)^2 + (35,2)^2 + (27,1)^2 - (267,80)^2}{9} = 278,96$$

$$vl = \frac{(90,8)^2}{3} + \frac{(99,0)^2}{3} + \frac{(78,0)^2}{3} - \frac{(267,80)^2}{9} = 74,67$$

$$vc = \frac{(76,6)^2}{3} + \frac{(97,2)^2}{3} + \frac{(94,0)^2}{3} - \frac{(267,80)^2}{9} = 81,92$$

$$vt = \frac{(100,0)^2}{3} + \frac{(89,1)^2}{3} + \frac{(78,7)^2}{3} - \frac{(267,80)^2}{9} = 75,62$$

A partir destes dados, monta-se a tábua de análise abaixo:

Variação v	Graus de liberdade g	Quadrado médio v/g	F
vl = 74,67	2	37,335	1,59
vc = 81,92	2	40,96	1,75
vt = 75,62	2	37,81	1,61
r = 46,75	2	23,375	
Total - v = 278,96	8		

Determina se, então, se há diferença significativa entre os três tipos de base, pela medida do valor de dureza obtido para cada tipo de base (diferença entre tratamentos). A variação entre linhas, significa variação em função da quantidade de camadas e a variação entre colunas significa variação em função da espessura. Como:

$$F_{0,95; 2,2} = 19,0 \; ; \; F_{0,99; 2,2} = 99,0 \; ; \; F_{0,75; 2,2} = 3,0$$

significa que deve-se rejeitar a hipótese de que há diferença entre os tipos de bases, ao nível de significância de 0,01 , 0,05 e 0,25, para a medição da dureza. Também não há diferenças,

nos três níveis de significância, quanto à quantidade de camadas e espessuras (F menor que os valores referidos para os níveis avaliados).

c- Adesão das camadas de base-

				Totais			
Totais	38,7	17,9	12,7	69,3	ΣA	90,7	
	12,5	31,3	18,2	62,0	ΣB	51,29	
	19,5	33,8	20,89	74,19	ΣC	63,5	
	70,7	83,0	51,79	205,49	Total	205,49	

A variação total (v) e as variações (vl), (vc) e (vt) são:

$$v = \frac{(38,7)^2 + (17,9)^2 + (12,7)^2 + (12,5)^2 + (31,3)^2 + (18,2)^2 + (19,5)^2 + (33,8)^2 + (20,89)^2 - (205,49)^2}{9} = 5405,65 - 4691,79 = 713,86$$

$$vl = \frac{(69,3)^2 + (62,0)^2 + (74,19)^2}{3} - \frac{(205,49)^2}{9} = 4716,88 - 4691,79 = 25,09$$

$$vc = \frac{(70,7)^2 + (83,0)^2 + (51,79)^2}{3} - \frac{(205,49)^2}{9} = 4856,56 - 4691,79 = 164,77$$

$$vt = \frac{(90,7)^2 + (51,29)^2 + (63,5)^2}{3} - \frac{(205,49)^2}{9} = 4963,13 - 4691,79 = 271,34$$

A partir destes dados, monta-se a tábua de análise abaixo:

Variação v	Graus de liberdade g	Quadrado médio v/g	F
vl = 25,09	2	12,545	0,099
vc = 164,77	2	82,385	0,65
vt = 271,34	2	135,67	1,07
r = 252,66	2	126,33	
Total - v = 713,86	8		

Deve ser, então, determinado se há diferença significativa entre os três tipos de base (diferença entre tratamentos), pela medida da adesão do revestimento. Como:

$F_{0,95; 2,2} = 19,0$; $F_{0,99; 2,2} = 99,0$; $F_{0,75; 2,2} = 3,0$

significa que deve-se rejeitar a hipótese de que há diferença entre os tipos de bases, ao nível de significância de 0,01, 0,05 e 0,25, pois todos os valores de F são menores que os de referência.

d- Dureza das camadas de base -

				Totais			
Totais	31,0	33,6	36,2	100,8	ΣA	74,2	
	15,5	28,5	20,5	64,5	ΣB	81,7	
	19,0	22,7	32,6	74,3	ΣC	83,7	
	65,5	84,8	89,3	239,6	Total	239,6	

A variação total (v) e as variações (vl), (vc) e (vt) são:

$$v = \frac{(31,0)^2 + (33,6)^2 + (36,2)^2 + (15,5)^2 + (28,5)^2 + (20,5)^2 + (19,0)^2 + (22,7)^2 + (32,6)^2 - (239,6)^2}{9} = 6812,2 - 6378,68 = 433,52$$

$$vl = \frac{(100,8)^2}{3} + \frac{(64,5)^2}{3} + \frac{(74,3)^2}{3} - \frac{(239,6)^2}{9} = 6613,79 - 6378,68 = 235,11$$

$$vc = \frac{(65,5)^2}{3} + \frac{(84,8)^2}{3} + \frac{(89,3)^2}{3} - \frac{(239,6)^2}{9} = 6485,25 - 6378,68 = 106,57$$

$$vt = \frac{(74,2)^2}{3} + \frac{(81,7)^2}{3} + \frac{(83,7)^2}{3} - \frac{(239,6)^2}{9} = 6395,4 - 6378,68 = 16,72$$

A partir destes dados, monta-se a tábua de análise abaixo:

Variação v	Graus de liberdade g	Quadrado médio v/g	F
vl = 235,11	2	117,55	3,12
vc = 106,57	2	53,28	1,41
vt = 16,72	2	8,36	0,22
r =75,12	2	37,56	
Total - v = 433,52	8		

Deve ser, então, determinado se há diferença significativa entre os três tipos de base (diferença entre tratamentos), pela medida da dureza do revestimento. Como:

$$F_{0,95; 2,2} = 19,0 \; ; \; F_{0,99; 2,2} = 99,0 \; ; \; F_{0,75; 2,2} = 3,0$$

significa que deve-se rejeitar a hipótese de que há diferença entre os tipos de bases, ao nível de significância de 0,01, 0,05, pois todos os valores de F são menores que os de referência. Porém, ao nível de significância de 0,25, dever-se-ia aceitar a hipótese de que há diferença entre as linhas, que significa diferença em relação à quantidade de camadas. Como nesta distribuição de amostras todas são formadas, apenas, pela camada de base, deve-se associar este resultado à variação das espessuras entre as bases, em cada linha.

5.4.2 - AJUSTAMENTO DE CURVAS DE INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS SOBRE A ADESÃO E DUREZA DOS REVESTIMENTOS.

A análise de variância anteriormente realizada aponta, de forma relativa, a influência dos tratamentos e/ou dos fatores variáveis, ou seja, do tipo de base, espessura e quantidade de camadas sobre os resultados obtidos de dureza e adesão do revestimento. Porém, em função do experimento planejado, tem-se um número de graus de liberdade bastante pequeno, tanto nos tratamentos quanto nos resíduos (erro), o que requer, segundo BOX, HUNTER e HUNTER (1978), replicar o quadrado latino mais vezes. Assim, sem a réplica dos experimentos, foram utilizados todos os resultados obtidos para os diversos tipos de

base, com as espessuras reais medidas, a fim de montar uma base de dados que possibilitasse o ajustamento e regressão para as curvas de comportamento representativas da influência da espessura sobre a dureza e sobre a adesão do revestimento. Estes dados estão separados em seis grupos distintos:

- A- Influência da espessura na dureza para os revestimentos com base 25-75 (CP's 9, 10, 11, 12, 16, 17, 18, 22 e 23).
- B- Influência da espessura na dureza para os revestimentos com base 50-50 (CP's 1, 2, 3, 4, 19, 20, 21, 24 e 25).
- C- Influência da espessura na dureza para os revestimentos com base 100-0 (CP's 5, 6, 7, 8, 13, 14, 15, 26 e 27).
- D- Influência da espessura na adesão para os revestimentos com base 25-75 (CP's 9, 12, 16, 18 22 e 23)
- E- Influência da espessura na adesão para os revestimentos com base 50-50 (CP's 1, 4, 19, 21, 24 e 25)
- F- Influência da espessura na adesão para os revestimentos com base 100-0 (CP's 5, 8, 13, 15, 26 e 27).

Como todas as análises anteriores, inclusive estatísticas, levam à conclusão de que a quantidade de camadas, individualmente, não tem influência sobre os resultados de adesão ou dureza, salvo quando aliada à espessura ou ao resfriamento do substrato durante as paradas entre passes, só se tratará, aqui, da influência da espessura sobre os resultados.

A- Influência da espessura na dureza para os revestimentos com base 25-75

Os dados para este grupo são os resumidos no quadro abaixo, incluindo todos os parâmetros necessários para os cálculos de ajustamento e regressão (HOGG e LEDOLTER, 1992), sendo "x" a espessura em μm e "y" a dureza ou adesão em cada caso.

No. ordem	Espessura (μm) -x	Dureza medida (HRC)-y	x.y	x^2
1	80	19	1.520	6.400
2	150	28,5	4.275	22.500
3	170	24,5	4.165	28.900
4	270	22,2	5.994	72.900
5	330	38,4	12.672	108.900
6	345	15,7	5.416,5	119.025
7	370	36,2	13.394	136.900
8	570	31,7	18.069	324.900
9	830	31,3	25.979	688.900
Σ	3.115	247,5	91484,5	1.509.325

Serão efetuados ajustamentos para reta e parábola de mínimos quadrados. Para o ajustamento da reta $y = a + bx$ tem-se:

$$\Sigma y = a.n + b \Sigma x \quad \text{e} \quad \Sigma xy = a \Sigma x + b \Sigma x^2$$

Resolvendo o sistema, vem:

$$247,5 = 9a + 3115b \quad \text{e} \quad 91484,5 = 3115a + 1509325b$$

$$b = 0,0135 \quad \text{e} \quad a = 22,827$$

Assim, a equação representativa será: $y = 22,827 + 0,0135 x$ (I)

Obtida esta equação para a reta, pode-se obter, analogamente, uma equação para a parábola de mínimos quadrados. Depois disto, passa-se a avaliar a validade do ajustamento, ou aderência, utilizando-se os valores de erro ou desvio (d). A curva que apresenta menor somatória dos valores de d^2 é a melhor curva ajustadora.

No caso da parábola $y = a + bx + cx^2$ tem-se:

$$\Sigma y = n.a + b \Sigma x + c \Sigma x^2$$

$$\Sigma xy = a \Sigma x + b \Sigma x^2 + c \Sigma x^3$$

$$\Sigma x^2 y = a \Sigma x^2 + b \Sigma x^3 + c \Sigma x^4$$

$$\text{onde: } \Sigma x^3 = 913.116.625$$

$$\Sigma x^4 = 631.607.820.625$$

$$\Sigma x^2 y = 45.957.412,5$$

Resolvendo o sistema acima tem-se:

$a = 23,91 \quad b = 0,0179 \quad e \quad c = - 0,0000015.$

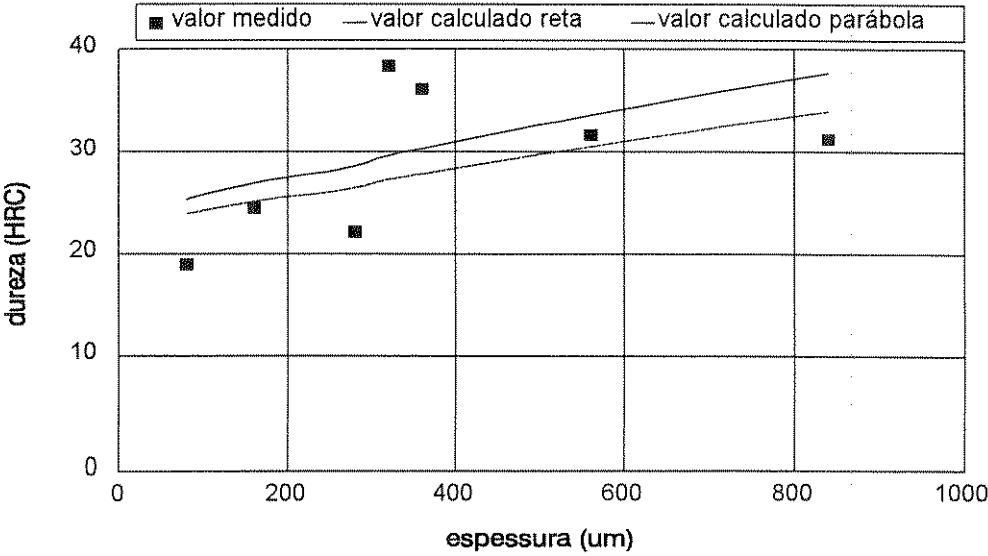
Assim: a equação da parábola é : $y = 23,91 + 0,0179 x - 0,0000015 x^2$ (II)

Pode-se, então, montar um quadro para verificação da aderência das curvas dadas pelas equações (I) e (II). No referido quadro, abaixo, os valores de desvio“d” são definidos pela diferença entre os valores medidos da dureza e os valores calculados com a utilização da equação da curva.

No.	Valor medido	Valor calculado (reta)	Erro (d)	d ²	Valor calculado (parábola)	Erro (d)	d ²		
1	19	23,9	-4,9	24,01	25,33	-6,3	39,7		
2	28,5	24,85	3,65	13,32	26,56	-1,9	3,76		
3	24,5	25,12	-0,62	0,38	26,9	-2,4	5,76		
4	22,2	26,47	-4,27	18,23	28,6	-6,4	40,96		
5	38,4	27,28	11,12	123,65	29,65	8,75	76,56		
6	15,7	27,48	-11,78	138,76	29,9	-14,2	201,64		
7	36,2	27,82	8,38	70,22	30,32	5,88	34,57		
8	31,7	30,52	1,18	1,39	33,62	-1,92	3,68		
9	31,3	34,03	-2,73	7,45	37,73	-6,43	41,34		
			Σ d ²	397,41				Σ d ²	447,97

Portanto, pela análise acima, a equação I, da reta , tem melhor ajustamento para o modelo em questão. A visualização do ajustamento pode ser feita pela representação abaixo:

Curvas I e II



B- Influência da espessura na dureza dos revestimentos com base 50-50

No. ordem	Espessura (µm) -x	Dureza medida (HRC)-y	x.y	x ²
1	120	15,5	1.860	14.400
2	168	32,6	5.476,8	28.224
3	240	18,4	4.416	57.600
4	280	33,6	9.408	78.400
5	310	31,7	9.827	96.100
6	420	27,5	11.550	176.400
7	510	30,3	15.453	260.100
8	620	39,4	24.428	384.400
9	810	27,1	21.951	656.100
Σ	3.478	256,1	104.369,8	1.751.724

Para o ajustamento da reta $y = a + bx$ tem-se:

$$\sum y = a.n + b \sum x \quad \text{e} \quad \sum xy = a \sum x + b \sum x^2$$

Resolvendo o sistema, vem:

$$256,1 = 9a + 3478 b \quad \text{e} \quad 104369,8 = 3478 a + 1751724 b$$

$$b = 0,0133 \quad e \quad a = 23,315$$

Assim, a equação representativa será: $y = 23,315 + 0,0133 x$ (III)

No caso da parábola $y = a + bx + cx^2$ tem-se:

$$\begin{aligned} \Sigma y &= n.a + b \Sigma x + c \Sigma x^2 & \text{onde: } \Sigma x^3 &= 1.048.544.632 \\ \Sigma xy &= a \Sigma x + b \Sigma x^2 + c \Sigma x^3 & \Sigma x^4 &= 696.703.024.176 \\ \Sigma x^2 y &= a \Sigma x^2 + b \Sigma x^3 + c \Sigma x^4 & \Sigma x^2 y &= 53.541.452,4 \end{aligned}$$

Resolvendo o sistema acima tem-se:

$$a = 11,66 \quad b = 0,08066 \quad e \quad c = - 0,0000739.$$

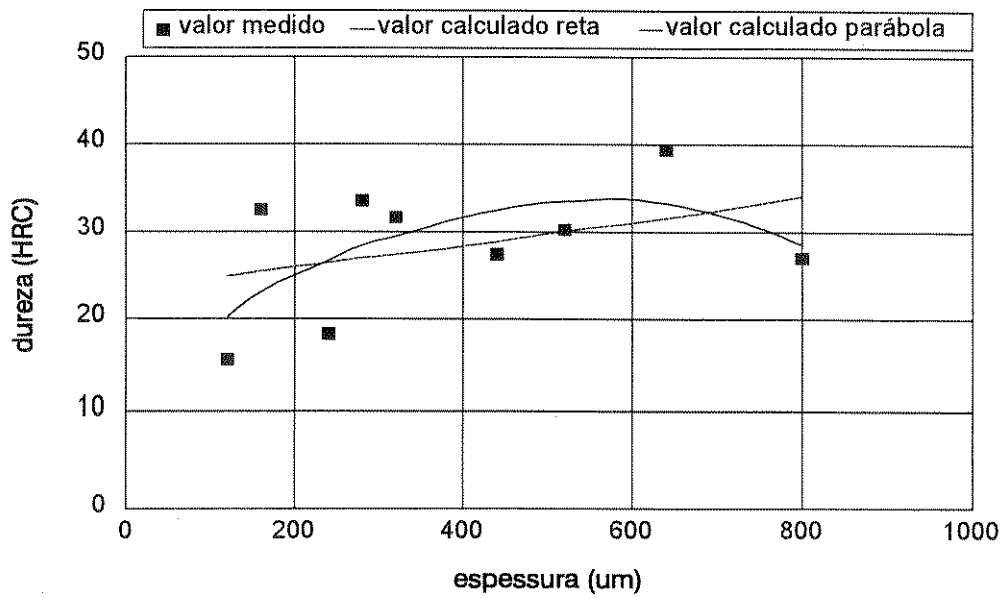
Assim: a equação da parábola é : $y = 11,66 + 0,08066 x - 0,0000739 x^2$ (IV)

Monta-se, então, um quadro para verificação da aderência das curvas (III) e (IV).

No.	Valor medido	Valor calculado (reta)	Erro (d)	d ²	Valor calculado (parábola)	Erro (d)	d ²
1	15,5	24,9	-9,45	89,3	20,2	-4,7	22,0
2	32,6	25,5	7,1	50,41	23,1	9,5	90,2
3	18,4	26,5	-8,1	65,61	26,7	-8,3	68,9
4	33,6	27,04	6,56	43,03	28,45	5,1	26,5
5	31,7	27,43	4,27	18,23	29,5	2,2	4,8
6	27,5	28,9	-1,4	1,96	32,5	-5,0	25,0
7	30,3	30,1	0,2	0,04	33,5	-3,2	10,2
8	39,4	31,6	7,8	60,84	33,26	6,1	37,6
9	27,1	34,09	-6,99	48,86	28,5	-1,4	1,9
				Σd^2		Σd^2	
				378,28		287,1	

Portanto, pela análise acima, a equação (IV), da parábola, tem melhor ajustamento para o modelo em questão. A visualização do ajustamento pode ser feita pela representação abaixo:

Curvas III e IV



C- Influência da espessura na dureza dos revestimentos com base 100-0

No. ordem	Espessura (μm) -x	Dureza medida (HRC)-y	x.y	x ²
1	150	22,7	3.405	22.500
2	190	31,0	5.890	36.100
3	310	24,1	7.471	96.100
4	320	20,5	6.560	102.400
5	340	29,2	9.928	115.600
6	408	23,7	9.669,6	166.464
7	580	35,2	20.416	336.400
8	640	37,8	24.192	409.600
9	760	35,6	27.056	577.600
Σ	3.698	259,8	114.587,6	1.862.764

Para o ajustamento da reta $y = a + bx$ tem-se:

$$\sum y = a.n + b \sum x \quad \text{e} \quad \sum xy = a \sum x + b \sum x^2$$

Resolvendo o sistema, vem:

$$259,8 = 9a + 3698 b \quad \text{e} \quad 114587,6 = 3698 a + 1862764 b$$

$b = 0,0228 \quad e \quad a = 19,50$

Assim, a equação representativa será: $y = 19,50 + 0,0228 x \quad (V)$

No caso da parábola $y = a + bx + cx^2$ tem-se:

$$\begin{aligned} \sum y &= n.a + b \sum x + c \sum x^2 \\ \sum xy &= a \sum x + b \sum x^2 + c \sum x^3 \\ \sum x^2 y &= a \sum x^2 + b \sum x^3 + c \sum x^4 \end{aligned}$$

onde: $\sum x^3 = 1.076.246.312$
 $\sum x^4 = 677.162.933.296$
 $\sum x^2 y = 61.252.496$

Resolvendo o sistema acima tem-se:

$a = 13,21 \quad b = 0,0596 \quad e \quad c = - 0,0000406.$

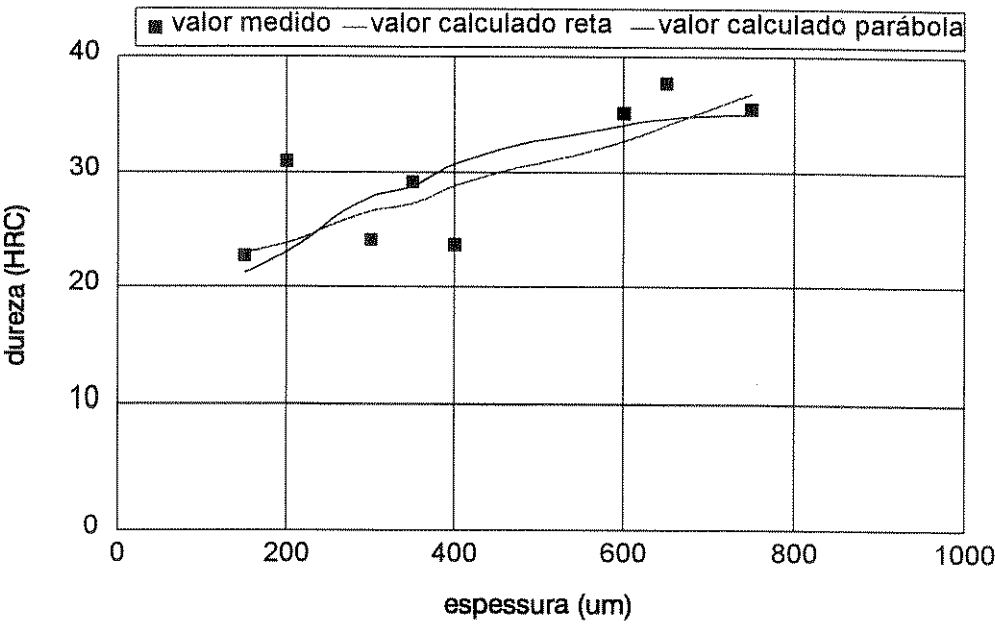
Assim: a equação da parábola é : $y = 13,21 + 0,0596 x - 0,0000406 x^2 \quad (VI)$

Monta-se, então, um quadro para verificação da aderência das curvas (V) e (VI).

No.	Valor medido	Valor calculado (reta)	Erro (d)	d ²	Valor calculado (parábola)	Erro (d)	d ²
1	22,7	22,92	-0,22	0,048	21,2	1,5	2,25
2	31,0	23,8	7,2	51,84	23,0	8,0	64,0
3	24,1	26,57	-2,47	6,1	27,8	-3,7	13,7
4	20,5	26,8	-6,3	39,69	28,1	-7,6	57,7
5	29,2	27,25	1,95	3,80	28,8	0,4	0,16
6	23,7	28,8	-5,1	26,01	30,7	-7,0	49,0
7	35,2	32,72	2,48	6,15	34,1	1,1	1,2
8	37,8	34,09	3,71	13,76	34,7	3,1	9,6
9	35,6	36,83	-1,23	1,51	35,0	0,6	0,36
				$\sum d^2$		$\sum d^2$	197,97

Portanto, pela análise acima, a equação V, da reta, tem melhor ajustamento para o modelo em questão. A visualização do ajustamento pode ser feita pela representação abaixo:

Curvas Ve VI



D- Influência da espessura na adesão dos revestimentos com base 25-75

No. ordem	Espessura (μm) -x	Adesão medida (MPa)-y	x.y	x ²
1	80	19,5	1.560	6.400
2	150	31,3	4.695	22.500
3	345	14,0	4.830	119.025
4	370	12,7	4.699	136.900
5	570	16,8	9.576	324.900
6	830	11,7	9.711	688.900
Σ	2.345	106	35.071	1.298.625

Para o ajustamento da reta $y = a + bx$ tem-se:

$$\sum y = a.n + b \sum x \quad \text{e} \quad \sum xy = a \sum x + b \sum x^2$$

Resolvendo o sistema, vem:

$$106 = 6a + 2345 b \quad \text{e} \quad 35071 = 2345 a + 1298625 b$$

$$b = - 0,0166 \quad \text{e} \quad a = 24,15$$

Assim, a equação representativa será: $y = 24,15 - 0,0166 x$ (VII)

No caso da parábola $y = a + bx + cx^2$ tem-se:

$$\sum y = n.a + b \sum x + c \sum x^2$$

$$\sum xy = a \sum x + b \sum x^2 + c \sum x^3$$

$$\sum x^2 y = a \sum x^2 + b \sum x^3 + c \sum x^4$$

onde: $\sum x^3 = 852.583.625$

$\sum x^4 = 613.598.990.625$

$\sum x^2 y = 17.752.480$

Resolvendo o sistema acima tem-se:

$a = 27,9 \quad b = - 0,04139 \quad e \quad c = 0,0000274.$

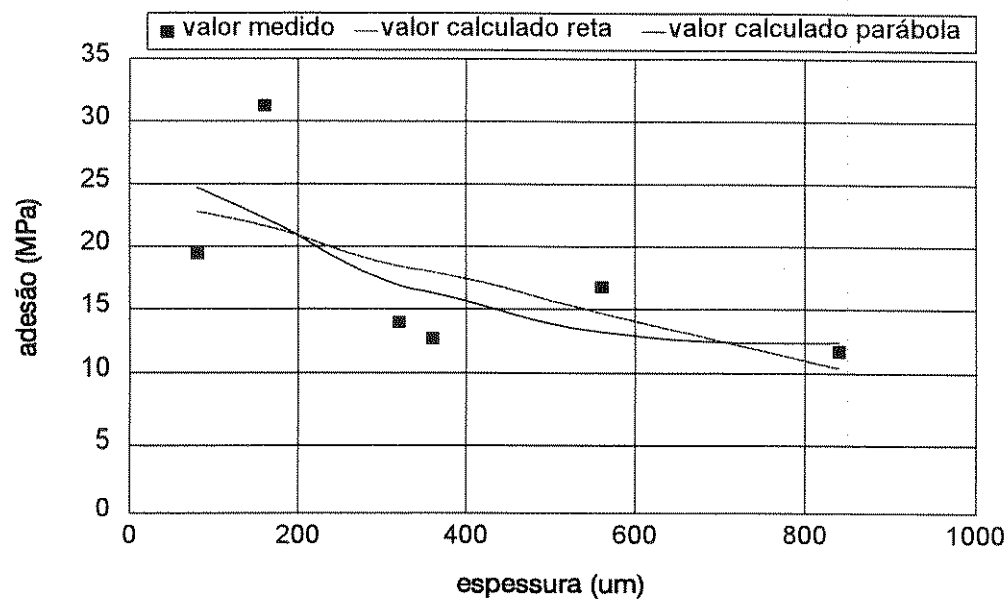
Assim: a equação da parábola é : $y = 27,9 - 0,04139x + 0,0000274 x^2$ (VIII)

Monta-se, então, um quadro para verificação da aderência das curvas (VII) e (VIII).

No.	Valor medido	Valor calculado (reta)	Erro (d)	d ²	Valor calculado (parábola)	Erro (d)	d ²		
1	19,5	22,8	-3,3	10,89	24,7	-5,2	27,0		
2	31,3	21,66	9,64	92,92	22,3	9,0	81,0		
3	14,0	18,42	-4,42	19,53	16,9	-2,9	8,4		
4	12,7	18,0	-5,3	28,1	16,3	-3,6	12,9		
5	16,8	14,7	2,1	4,41	13,2	3,6	12,9		
6	11,7	10,37	1,33	1,77	12,4	-0,7	0,49		
			Σ d ²	157,62				Σ d ²	142,69

Portanto, pela análise acima, a equação VIII da parábola, tem melhor ajustamento para o modelo em questão. A visualização do ajustamento pode ser feita pela representação abaixo:

Curvas VII e VIII



E- Influência da espessura na adesão dos revestimentos com base 50-50

No. ordem	Espessura (µm) -x	Adesão medida (MPa)-y	x.y	x ²
1	120	12,5	1.500	14.400
2	168	20,89	3.509,52	28.224
3	280	17,9	5.012	78.400
4	310	13,5	4.185	96.100
5	510	19,4	9.894	260.100
6	810	8,82	7.144,2	656.100
Σ	2.198	93,01	31.244,72	1.133.324

Para o ajustamento da reta $y = a + bx$ tem-se:

$$\sum y = a.n + b \sum x \quad \text{e} \quad \sum xy = a \sum x + b \sum x^2$$

Resolvendo o sistema, vem:

$$93,01 = 6a + 2198 b \quad \text{e} \quad 31244,72 = 2198 a + 1133324 b$$

$$b = - 0,0086 \quad \text{e} \quad a = 18,65$$

Assim, a equação representativa será: $y = 18,65 - 0,0086 x$ (IX)

No caso da parábola $y = a + bx + cx^2$ tem-se:

$$\begin{aligned}\Sigma y &= n.a + b \Sigma x + c \Sigma x^2 \\ \Sigma xy &= a \Sigma x + b \Sigma x^2 + c \Sigma x^3 \\ \Sigma x^2 y &= a \Sigma x^2 + b \Sigma x^3 + c \Sigma x^4\end{aligned}$$

onde:

$$\begin{aligned}\Sigma x^3 &= 722.304.632 \\ \Sigma x^4 &= 514.504.944.176 \\ \Sigma x^2 y &= 14.303.051,36\end{aligned}$$

Resolvendo o sistema acima tem-se:

$a = 11,64 \quad b = 0,03388 \quad e \quad c = - 0,0000454$

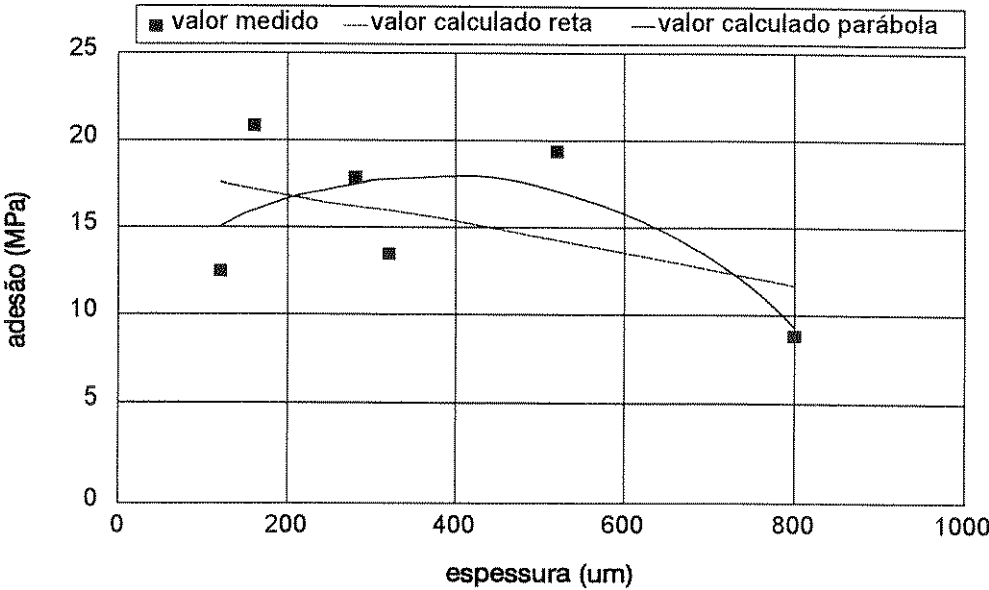
Assim: a equação da parábola é : $y = 11,64 + 0,03388 x - 0,0000454 x^2 \quad (X)$

Monta-se, então, um quadro para verificação da aderência das curvas (IX) e (X).

No.	Valor medido	Valor calculado (reta)	Erro (d)	d ²	Valor calculado (parábola)	Erro (d)	d ²
1	12,5	17,6	-5,1	26,01	15,0	-2,5	6,2
2	20,89	17,2	3,69	13,61	16,0	4,9	23,9
3	17,9	16,2	1,7	2,89	17,5	0,4	0,16
4	13,5	15,98	-2,48	6,15	17,8	-4,3	18,5
5	19,4	14,26	5,14	26,42	17,1	2,3	5,3
6	8,82	11,68	-2,86	8,18	9,3	0,48	0,23
				Σ d ²	83,26	Σ d ²	54,29

Portanto, pela análise acima, a equação X da parábola, tem melhor ajustamento para o modelo em questão. A visualização do ajustamento pode ser feita pela representação abaixo:

Curvas IX e X



F- Influência da espessura na adesão dos revestimentos com base 100-0

No. ordem	Espessura (μm) -x	Adesão medida (MPa)-y	x.y	x ²
1	150	33.8	5.070	22.500
2	190	38.7	7.353	36.100
3	320	18.2	5.824	102.400
4	340	36.11	12.277,4	115.600
5	580	16.6	9.628	336.400
6	760	30.43	23.126,8	577.600
Σ	2.340	173,84	63.279,2	1.190.600

Para o ajustamento da reta $y = a + bx$ tem-se:

$$\sum y = a.n + b \sum x \quad \text{e} \quad \sum xy = a \sum x + b \sum x^2$$

Resolvendo o sistema, vem:

$$173,84 = 6a + 2340 b \quad \text{e} \quad 63279,2 = 2340 a + 1190600 b$$

$$b = - 0,0163 \quad \text{e} \quad a = 35,33$$

Assim, a equação representativa será: $y = 35,33 - 0,0163 x$ (XI)

No caso da parábola $y = a + bx + cx^2$ tem-se:

$$\sum y = n.a + b \sum x + c \sum x^2$$
$$\sum xy = a \sum x + b \sum x^2 + c \sum x^3$$
$$\sum x^2 y = a \sum x^2 + b \sum x^3 + c \sum x^4$$

onde: $\sum x^3 = 716.394.000$

$$\sum x^4 = 472.445.300.000$$
$$\sum x^2 y = 31.356.174$$

Resolvendo o sistema acima tem-se:

$a = 53,92$ $b = - 0,1253$ e $c = 0,0001205$

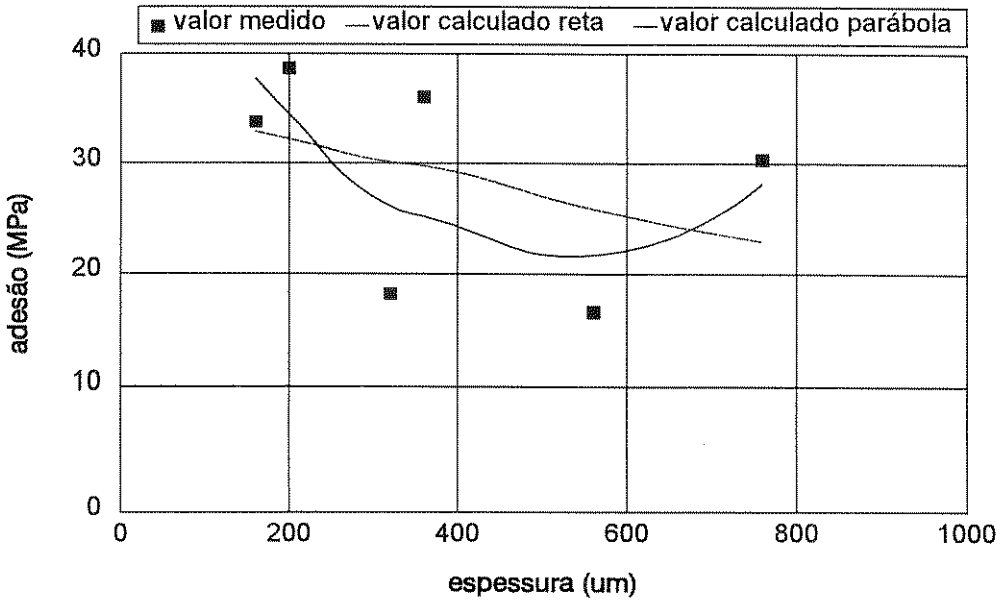
Assim: a equação da parábola é : $y = 53,92 - 0,1253 x + 0,0001205 x^2$ (XII)

Monta-se, então, um quadro para verificação da aderência das curvas (XI) e (XII).

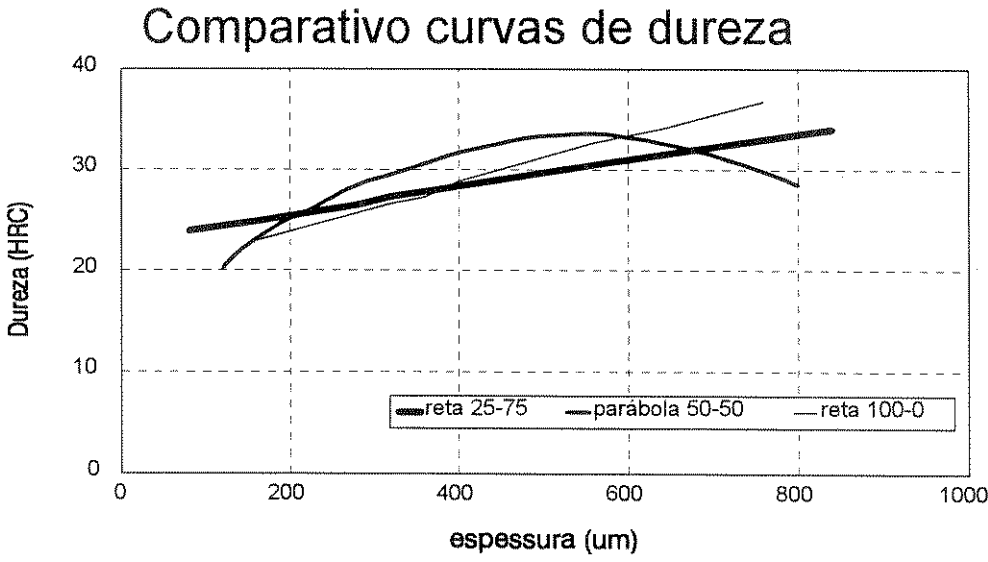
No.	Valor medido	Valor calculado (reta)	Erro (d)	d ²	Valor calculado (parábola)	Erro (d)	d ²		
1	33.8	32.88	0,92	0,85	37,8	4,0	16,0		
2	38.7	32.23	6,47	41,86	34,5	4,2	17,6		
3	18.2	30.11	-11,91	141,84	26,1	-7,9	62,4		
4	36.11	29.78	6,33	40,0	25,2	10,9	118,8		
5	16.6	25.87	-9,27	85,93	21,7	-5,1	26,0		
6	30.43	22.94	7,49	56,1	28,2	2,23	4,9		
			Σ d ²	366,58				Σ d ²	245,7

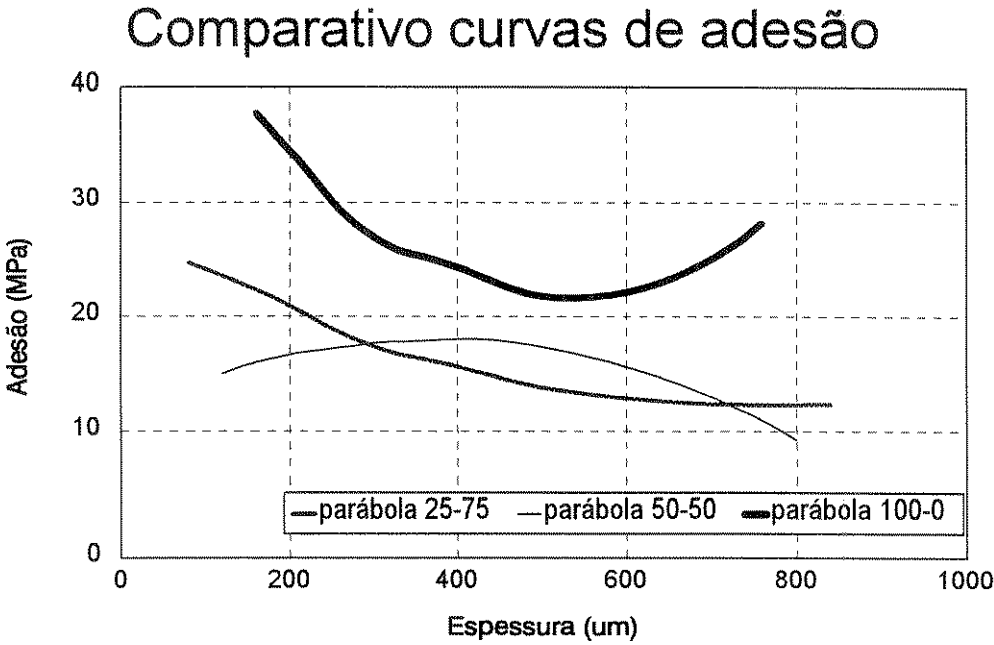
Portanto, pela análise acima, a equação XII da parábola, tem melhor ajustamento para o modelo em questão. A visualização do ajustamento pode ser feita pela representação abaixo:

Curvas XI e XII



As representações gráficas, a seguir, mostram as curvas de melhor ajustamento para as diversas bases, em relação à adesão e à dureza, comparativamente.





Pela análise comparativa entre as curvas individuais de adesão e de dureza, conjuntamente com os resultados da análise de variância executada, pode-se deduzir, realmente, que existe diferença entre os tipos de base em relação à adesão. Os revestimentos com base completamente metálica são, em geral, superiores quanto ao valor de adesão, em todas as faixas de espessura. Os revestimentos com base mista metal-cerâmica mostram melhores resultados de adesão, nas faixas de espessura de até 300µm, para a mistura 25% metal, 75 % cerâmica (25-75). Acima desta faixa de espessura, existe uma alternância com a mistura 50 % metal, 50 % cerâmica (50-50). Com relação à dureza, há uma tendência clara de crescimento com o aumento da espessura, para todos os tipos de base, como apontado na análise de variância. As faixas de valores são bastante próximas, dentro das condições e materiais aqui utilizados.

6 - CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente estudo, apresentados de maneira comparativa, respaldados pelas análises e discussões realizadas, permitem as seguintes conclusões:

- 1- O método proposto de aplicação de revestimentos metal-cerâmicos é bastante promissor, tendo apresentado valores de adesão e dureza relevantes, principalmente considerando-se que não houve otimização dos parâmetros do processo, os quais foram mantidos constantes durante os experimentos.
- 2- O aumento da espessura tende a diminuir a adesão dos revestimentos, independente do tipo de base, de forma exponencial. Este comportamento é mais acentuado para os revestimentos com base 25 % metal e 75 % cerâmica.
- 3- O aumento do número de camadas tende a diminuir a adesão dos revestimentos, mesmo quando não implica no aumento da espessura, devido ao resfriamento do substrato entre os passes de cada camada.
- 4- Os revestimentos com base 100% metálica apresentam maiores valores de adesão em relação aos revestimentos com base metal-cerâmicas, principalmente em função da estabilidade térmica e afinidade cristalográfica com o substrato metálico, durante a formação do revestimento.
- 5- Os valores de dureza obtidos são, praticamente, independentes do tipo de base, variando em função da espessura.
- 6- O aumento da espessura dos revestimentos implica no aumento da dureza, independente do tipo de base. A melhor representação para este comportamento é definida por uma relação linear.
- 7- A quantidade de camadas não influencia diretamente os valores de dureza. A influência aparente é creditada ao aumento da espessura.

- 8- A graduação de pós com mistura 25 % metal e 75 % cerâmica apresenta melhor estabilidade de fases, morfologia e microestrutura do que a mistura 50-50, a qual tende a apresentar precipitados frágeis de alumínio.
- 9- A utilização da pirometria ótica de radiação se mostrou bem adequada para o acompanhamento e registro das temperaturas de formação do revestimento durante a aspersão térmica, devendo ser realizados, previamente, testes para fixação do fator de emissividade.
- 10- A aspersão conjunta de pós metálico e cerâmico, com pré-mistura mecânica dos pós, permite obter-se depósitos de composição metal-cerâmica similar à mistura, com variações da ordem de 10 a 15 %, homogeneamente distribuída.
- 11- O ajustamento das curvas representativas da influência da espessura e tipo de base sobre as propriedades de adesão e dureza dos revestimentos tem uma boa coerência com os resultados obtidos.

7- COMENTÁRIOS E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Todas as dificuldades e carências observadas no desenvolvimento deste trabalho, como em qualquer outro,, acabam por indicar os caminhos a serem perseguidos para que se avance na busca de soluções e explicações de fenômenos e comportamentos. Dentro desta perspectiva, seria importante a continuidade do trabalho aqui realizado, principalmente dentro dos seguintes objetivos:

- Otimização dos parâmetros e procedimento para aplicação de misturas metal-cerâmicas. Com este estudo seria possível se alcançar o melhor desempenho para a aplicação mista metal-cerâmica na camada de base.
- Obtidos os melhores parâmetros, realizar experimentos com maior replicação, objetivando definir, de maneira mais precisa, o comportamento dos valores de resposta, sob influência das variáveis consideradas.
- Utilização de diferentes pós para a mistura metal-cerâmica, principalmente testando pós metálicos sem ou com menores percentuais de alumínio na sua composição, tentando minimizar a ocorrência de fase frágeis.
- Realizar testes e ensaios de longo termo, como ensaio de corrosão, ensaio de fadiga térmica, entre outros, visando avaliar o desempenho dos revestimentos metal-cerâmicos em condições de serviço.

ANEXO I

NETCO 443 AND NETCO 443NS NICKEL CHROMIUM/ALUMINUM COMPOSITE POWDERS

Page 7

SYSTEM PARAMETERSPlasma Spray

	<u>SET #3</u> <u>N₂/H₂</u>	<u>SET #4</u> <u>Ar/H₂</u>
<u>SPRAY GUN</u>		
Type:	3MB/7MB	3MB/7MB
Nozzle:	G	GH
Powder Port:	#2	#2
Uni-Jet Ring: (Note 1)	N/A	3M 275
Insulator: (Note 2)	7M 55	7M 50
<u>GAS</u>		
Pressure - Primary, psi:	50	100
bar:	3.45	6.89
Secondary, psi:	50	50
bar:	3.45	3.45
Flow - Primary:	150	80
Secondary: (Note 3)	15	20
<u>POWER</u>		
Unit:	Note 4	Note 4
Arc Amps:	500	500
Arc Volts:	74-80	70-80
<u>POWDER FEED</u>		
Unit: (Note 7)	3MP/4MP (Note 8)	3MP/4MP (Note 8)
Meter Wheel:	S/-	S/-
RPM: (Note 5)	20/-	20/-
Feed Rate Indicator Setting:	-/48	-/65
Vibrator Air Pressure, psi:	15/5	15/5
bar:	1.0/.3	1.0/.3
Carrier Gas Flow:	37	37
<u>SPRAYING</u>		
Spray Distance, inches:	5-6	5-6
mm	127-152	127-152
Spray Rate, lb/hr:	8	8
kg/hr:	3.6	3.6
Coverage, ft ² /hr/.001":	154	133
m ² /hr/0.1 mm:	3.6	3.1
Powder Required, lb/ft ² /.001":	.052	.060
kg/m ² /0.1 mm:	.99	1.15
Deposit Efficiency, %: (Note 6)	75	65
Deposition Rate, lb/hr:	6.0	5.2
kg/hr:	2.72	2.36

NOTES:

1. With the Type 3MB Gun, use Cat. No. 3M 275 Uni-Jet Ring with the Cat. No. 3M 276 Electrode Nut. Install ring with the 45° internal recess facing the nut and with the jet hole toward the top of gun, approximately 180° from the gas inlet.
2. With the Type 7MB Gun, use Cat. No. 7M 50 with argon and Cat. No. 7M 55 with nitrogen.
3. The secondary gas flow shown in the chart may be adjusted as much as +5 points, if necessary, to obtain voltage within the range shown; EXCEPT THAT the secondary gas flow may not be reduced to 0 and hydrogen flow may not exceed 25. If the required voltage is not obtained with this preliminary gas flow adjustment, check the equipment for a worn nozzle, a worn electrode, or a gas leak between the flowmeter and the gun. If there is no gas leak, and the nozzle and electrode are not badly worn, further adjustment of the secondary gas flow, up to an additional +5 points, is permissible, if the second adjustment does not result in a flow of zero or a hydrogen flow exceeding 25. If the required voltage is not then obtained, replace the worn parts.
4. The METCO Types 2MR, 4MR, 6MR, or 7MR Power Supply Units can be used. CAUTION: When using the Type 6MR and 7MR Units with a 3MB Gun, do not exceed 40 kW operation.
5. Use as a starting point. Adjust as necessary to obtain spray rate shown.
6. Rounded off for easy calculation.
7. Parameter settings are also used for the Type 3MP-Dual and the Type 4MP-Dual.
8. Use powder port shaft "A" and black 9-ft. powder feed hose with Type 4MP.

ANEXO 1

METCO 443 AND METCO 443NS NICKEL CHROMIUM/ALUMINUM COMPOSITE POWDER

SYSTEM PARAMETERS

Plasma Spray

	SET #5 N ₂ /H ₂	SET #6 Ar/H ₂
SPRAY GUN		
Type:	9MB/10MB	9MB/10MB
Nozzle:	730/820	732/830
Powder Port:	#2	#2
Insulator:	Note 1	Note 1
GAS		
Pressure - Primary, psi:	50	100
bar:	3.45	6.89
Secondary, psi:	50	50
bar:	3.45	3.45
Flow - Primary:	150	80
Secondary: (Note 2)	15	20
POWER		
Unit:	Note 3	Note 3
Arc Amps:	500	500
Arc Volts:	74-80	70-80
POWDER FEED		
Unit: (Note 6)	3MP/4MP (Note 7)	3MP/4MP (Note 7)
Meter Wheel:	S	S
RPM: (Note 4)	20	20
Feed Rate Indicator Setting:	-/48	-/65
Vibrator Air Pressure, psi:	15/5	15/5
bar:	1.0/.3	1.0/.3
Carrier Gas Flow:	37	37
SPRAYING		
Spray Distance, inches:	5-6	5-6
mm:	127-152	127-152
Spray Rate, lb/hr:	8	8
kg/hr:	3.6	3.6
Coverage, ft ² /hr/.001":	154	133
m ² /hr/0.1 mm:	3.6	3.1
Powder Required, lb/ft ² /.001":	.052	.060
kg/m ² /0.1 mm:	.99	1.15
Deposit Efficiency, %: (Note 5)	75	65
Deposition Rate, lb/hr:	6.0	5.2
kg/hr:	2.72	2.36

NOTES:

1. With the Type 9MB Gun use Cat. No. 9MB 55 with nitrogen, and Cat. No. 9MB 50 with argon. With the Type 10MB Gun use Cat. No. 10MB 55 with nitrogen, and Cat. No. 10MB 50 with argon.
2. The secondary gas flow shown in the chart may be adjusted as much as +5 points, if necessary, to obtain voltage within the range shown; EXCEPT THAT the secondary gas flow may not be reduced to zero and hydrogen flow may not exceed 25. If the required voltage is not obtained with this preliminary gas flow adjustment, check the equipment for a worn nozzle, a worn electrode, or a gas leak between the flowmeter and the gun. If there is no gas leak, and the nozzle and electrode are not badly worn, further adjustment of the secondary gas flow, up to an additional +5 points, is permissible, if the second adjustment does not result in a flow of zero or a hydrogen flow exceeding 25. If the required voltage is not then obtained, replace the worn parts.
3. The METCO Types 6MR, 7MR, or 8MR Power Supply Units can be used.
4. Use as a starting point. Adjust as necessary to obtain spray rate shown. Rounded off for easy calculation.
5. Spray rates and deposit efficiencies shown were obtained by skilled operators with all equipment in first-class condition.
6. Parameter settings are also used for Type 3MP-Dual and Type 4MP-Dual.
7. Use powder port shaft "A" and black 9-ft. powder feed hose with Type 4MP.

ANEXO I

METCO 443 AND METCO 443NS NICKEL CHROMIUM/ALUMINUM COMPOSITE POWDERS

Page 9

SYSTEM PARAMETERSPlasma Spray

	<u>SET #7</u> <u>Ar/H₂</u>
<u>SPRAY GUN</u>	
Type:	11MB
Nozzle:	11MB 112
Air Cooled Cover,	Yes (Note 5)
psi:	30
bar:	2.1
<u>GAS</u>	
Pressure - Primary, psi:	65
bar:	4.5
Secondary, psi:	65
bar:	4.5
Flow - Primary:	45
Secondary:	10
<u>POWER</u>	
Unit:	7MR or 8MR
Arc Amps:	500
Arc Volts:	45-50
<u>POWDER FEED</u>	
Unit:	3MP/4MP (Note 1)
Meter Wheel:	P/-
RPM: (Note 2)	20/-
Feed Rate Indicator Setting: (Note 2)	-/40
Vibrator Air Pressure, psi:	15/5
bar:	1.0/.3
Carrier Gas Flow:	37
<u>SPRAYING (Note 3)</u>	
Spray Distance, inches:	½-2
mm:	13-50
Spray Rate, lb/hr:	4
kg/hr:	1.8
Coverage, ft ² /hr/.001":	70
m ² /hr/0.1 mm:	1.7
Powder Required, lb/ft ² /.001":	.056
kg/m ² /0.1 mm:	1.1
Deposit Efficiency, %: (Note 4)	70

NOTES:

1. Use powder port shaft "A" and black 9-ft. powder feed hose with the Type 4 Powder Feed Unit. Use 5 psi (.3 bar) vibrator air pressure.
2. Use as a starting point. Adjust as necessary to obtain spray rate shown.
3. Spray rates and deposit efficiencies shown were obtained by skilled operators with all equipment in first-class condition.
4. Deposit efficiencies for ½-2" (13-50 mm) spray distance range taken at 2" (50 mm). As S.D. decreases, deposit efficiencies increase approximately 5% for every ½" (13 mm).
5. Used when spraying I.D.'s 6" (152 mm) or less. Set gun cooling air at 50 psi (3.4 bar).
6. Set gun cooling air at 20 psi (1.4 bar).

ANEXO I

Page 10

METCO 443 AND METCO 443NS NICKEL CHROMIUM/ALUMINUM COMPOSITE POWDER

SYSTEM PARAMETERSPlasma Spray

	<u>SET #8</u> <u>N₂</u>	<u>SET #9</u> <u>Ar/H₂</u>	<u>SET #10</u> <u>N₂/H₂</u>
<u>SPRAY GUN</u>			
Type:	MBN	MBN	MBN
Nozzle:	MBN 430	MBN 432	MBN 430
Powder Port:	#6	#2	#2
Gas Distribution Ring	MBN 325	MBN 65	MBN 325
<u>GAS</u>			
Pressure - Primary, psi:	50	100	50
bar:	3.4	6.9	3.4
Secondary, psi:	-	50	50
bar:	-	3.4	3.4
Flow - Primary:	100	80	150
Secondary: (Note 1)	-	20	15
<u>POWER</u>			
Unit:	MRN	MRN	MRN
Arc Amps:	500	500	500
Arc Volts:	55-65	75-80	75-80
<u>POWDER FEED</u>			
Unit: (Note 3)	4MP	4MP	4MP
Feed Rate Indicator Setting: (Note 4)	63	34	48
Vibrator Air Pressure, psi:	5	5	5
bar:	.3	.3	.3
Carrier Gas Flow:	37	37	37
<u>SPRAYING</u>			
Spray Distance, inches:	4	5-6	5-6
mm:	100	125-150	125-150
Spray Rate, lb/hr:	20	8	8
kg/hr:	9.1	3.6	3.6
Coverage, ft ² /hr/.001":	455	133	133
m ² /hr/0.1 mm:	10.7	3.1	3.1
Powder Required, lb/ft ² /.001":	.044	.060	.052
kg/m ² /0.1 mm:	.85	1.15	1.0
Deposit Efficiency, %: (Note 5)	90	65	75
Deposition Rate, lb/hr:	18	5.2	6
kg/hr:	8.2	2.3	2.7

NOTES:

1. The secondary gas flow shown in the chart may be adjusted as much as ± 5 points, if necessary, to obtain voltage within the range shown; except hydrogen flow may not exceed 25. If the required voltage is not obtained with this preliminary gas flow adjustment, check the equipment for a worn nozzle, a worn electrode, or a gas leak between the flowmeter and the gun. If there is no gas leak and the nozzle and electrode are not badly worn, further adjustment of the secondary gas flow, up an additional ± 5 points, is permissible, if this second adjustment does not result in a flow of 25 or a hydrogen flow exceeding 25. If the required voltage is not then obtained, replace the worn parts.
2. When zero secondary flow is specified, a minimum of 50 psi (3.4 bar) of pressure is required to activate the secondary gas pressure switch. The same gas, as used for the primary, may be used for this purpose. Make sure to keep the secondary flowmeter closed.
3. Use powder port shaft "A" and 9-ft. black powder feed hose.
4. With the Type 4MP Powder Feed Unit, feed rates are given as starting points. Adjust to obtain rate shown.
5. Deposit efficiencies are approximate and have been rounded off for easy calculation. Spray rate and deposit efficiencies shown were obtained by skilled operators with all equipment in first-class condition.

ANEXO I

METCO 204B-NS YTTRIA STABILIZED ZIRCONIA POWDER

SYSTEM PARAMETERS
Plasma Spray

	SET #1 N_2/H_2	SET #2 N_2/H_2	SET #3 Ar/H_2
<u>SPRAY GUN</u>			
Type:	7MB/9MB/10MB	7MB/9MB/10MB	7MB/9MB/10MB
Nozzle:	G/730/820	GH/730/820	G/732/830
Powder Port:	#2	#2	#2
Insulator:	7M 55/9MB 55/ 10MB 55	7M 55/9MB 55/ 10MB 55	7M 50/9MB 50/ 10MB 50
<u>GAS</u>			
Pressure - Primary, psi:	50	50	100
bar:	3.4	3.4	6.9
Secondary, psi:	50	50	50
bar:	3.4	3.4	3.4
Flow - Primary:	75	75	80
Secondary: (Note 1)	15	15	15
<u>POWER</u>			
Unit:	7MR/8MR	7MR/8MR	7MR/8MR
Arc Amps:	500	500	500
Arc Volts:	74-80	74-80	60-70
<u>POWDER FEED</u>			
Unit:	3MP/4MP (Note 2)	3MP/4MP (Note 2)	3MP/4MP (Note 2)
Meter Wheel:	S/-	S/-	S/-
RPM: (Note 3)	25/-	35/-	25/-
Feed Rate Indicator Setting:	-/50	-/90	-/50
Carrier Gas Flow:	37	37	37
<u>SPRAYING</u>			
Spray Distance, inches:	2.5	2.5	2.5
mm:	64	64	64
Spray Rate, lb/hr:	6	12	6
kg/hr:	2.7	5.4	2.7
Coverage, ft ² /hr/.001":	145	275	55
m ² /hr/0.1mm:	3.3	6.4	1.2
Powder Required, lb/ft ² /.001":	.040	.043	.070
kg/m ² /0.1mm:	.77	.83	1.35
Deposit Efficiency, %: (Note 4)	70	65	40
Deposition Rate, lb/hr:	4.2	7.8	2.4
kg/hr:	1.9	3.5	1.1

NOTE:

1. The secondary gas flow shown in the chart may be adjusted as much as ± 5 points, if necessary, to obtain voltage within the range shown; EXCEPT THAT the secondary gas flow may not be reduced to and hydrogen flow may not exceed 25. If the required voltage is not obtained with the preliminary gas flow adjustment, check the equipment for a worn nozzle, a worn electrode, or a gas leak between the flowmeter and the gun. If there is no gas leak, and the nozzle and electrode are not badly worn, further adjustment does not result in a flow of zero or a hydrogen flow exceeding 25.
2. Use Powder Port Shaft "A". Use black 9 ft. powder feed hose. Use 25 psi (1.7 bar) vibrator air pressure.
3. Use a starting point. Adjust as necessary to obtain spray rate shown.
4. Deposit efficiencies are approximate and have been rounded off for easy calculation. Spray rate and deposit efficiencies shown were obtained by skilled operators with all equipment in first-class condition.

ANEXO I

METCO 204B-NS YTTRIA STABILIZED ZIRCONIA POWDER

Page

SYSTEM PARAMETERS

Plasma Spray

	SET #4 N/H ₂	SET #5 N/H ₂	SET #6 Ar/H ₂
SPRAY GUN			
Type:	MBN	MBN	MBN
Nozzle:	MBN 430	MBN 430	MBN 432
Powder Port:	# 2	# 2	# 2
Gas Distribution Ring:	MBN 55	MBN 55	MBN 65
GAS			
Pressure - Primary, psi:	50	50	100
bar:	3.4	3.4	6.9
Secondary, psi:	50	50	50
bar:	3.4	3.4	3.4
Flow - Primary:	80	75	80
Secondary: (Note 1)	15	15	15
POWER			
Unit:	MRN	MRN	MRN
Arc Amps:	500	500	500
Arc Volts:	74-80	74-80	60-70
POWDER FEED			
Unit: (Note 2)	4MP	4MP	4MP
Feed Rate Indicator Setting: (Note 3)	50	90	50
Vibrator Air Pressure, psi:	25	25	25
bar:	1.7	1.7	1.7
Carrier Gas Flow:	37	37	37
SPRAYING			
Spray Distance, inches:	2.5	2.5	2.5
mm:	64	64	64
Spray Rate, lb/hr:	6	12	6
kg/hr:	2.7	5.4	2.7
Coverage, ft ² /hr/,.001":	145	275	85
m ² /hr/0.1mm:	3.4	6.4	2.0
Powder Required, lb/ft ² /.001":	.040	.043	.070
kg/m ² /0.1mm:	.77	.83	1.35
Deposit Efficiency, %: (Note 4)	70	65	40
Deposition Rate, lb/hr:	4.2	7.8	2.4
kg/hr:	1.9	3.5	1.1

NOTES:

1. The secondary gas flow shown in the chart may be adjusted as much as ± 5 points if necessary, to obtain voltage within the range shown; except hydrogen flow may not exceed 25. If the required voltage is not obtained with this preliminary flow adjustment, check the equipment for a worn nozzle, a worn electrode, or a gas leak between the flow meter and the gun. If there is no gas leak, and the nozzle and electrode are not badly worn, further adjustment of the secondary gas flow, up to an additional ± 5 points, is permissible, if this second adjustment does not result in a flow of zero or a hydrogen flow exceeding 25. If the required voltage is not then obtained, replace the worn parts.
2. Use black 9 foot powder feed hose unless otherwise noted. Use powder port shown.
3. With the Type 4MP powder feed unit, feed rates are given as starting points. Adjust to obtain rate shown. Carrier flow should not be changed.
4. Deposit efficiencies are approximate and have been rounded off for easy calculation. Spray rates and deposit efficiencies shown were obtained by skilled operators using all equipment in first class condition.

ANEXO I

Page 6

METCO 204B-NS YTTRIA STABILIZED ZIRCONIA POWDER

SYSTEM PARAMETERSPlasma SpraySET #7Ar/H₂SPRAY GUN

Type: (Note 1)	11MB
Nozzle:	11MB 112
Air Cooled Cover,	Yes
psi:	20
bar:	1.4

GAS

Pressure - Primary, psi:	65
bar:	4.5
Secondary, psi:	65
bar:	4.5
Flow - Primary:	45
Secondary:	10% (Note 2)

POWER

Unit:	7MR/8MR
Arc Amps:	550
Arc Volts:	45-50

POWDER FEED

Unit:	3MP/4MP (Note 3)
Meter Wheel:	S/-
RPM: (Note 4)	20/-
Feed Rate Indicator Setting:	-/50
Air Vibrator, psi:	15/25
bar:	1.0/1.7

SPRAYING (Note 5)

Spray Distance, Inch:	0.5-2.0
mm:	13-50
Spray Rate, lb/hr:	4
kg/hr:	1.8
Deposit Efficiency %: (Note 6)	40

NOTES:

1. Use 20 psi (1.4 bar) gun cooling air.
2. Use Low Capacity Hydrogen Flowmeter Tube and Float Assembly, Cat. No. 7MC 375.
3. Use Powder Port Shaft "B" and black 9 ft. powder feed hose.
4. Use as a starting point. Adjust as necessary to obtain spray rate shown.
5. Deposition rates per pass are very critical, especially at spray distances less than 1" (25 mm), and should not exceed .001" (.03mm) per pass.
6. Spray rates and deposit efficiencies shown were obtained by skilled operators with all equipment in first-class condition.

PRODUCING RECOMMENDED COATINGS:Coating No.:Surface Preparation:Spraying:Finishing:

P204B-NS-10

Apply Coating
P443-10 as
Bond Coat

Use Parameter
Set #1, #2, #4
or #5

Grind

P204B-NS-11

Apply Coating
P443-10 as
Bond Coat

Use Parameter
Set #7

Grind

P204B-NS-12

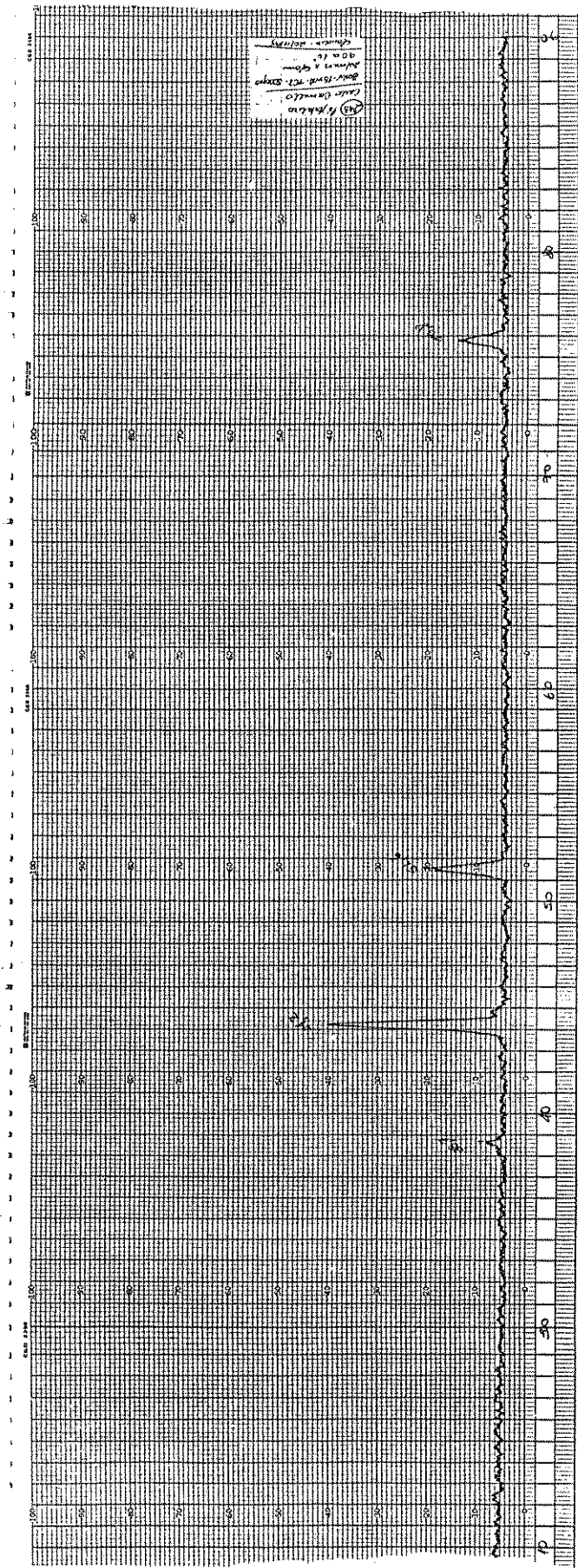
Apply Coating
P443-10 as
Bond Coat

Use Parameter
Set #3, or #6

Grind

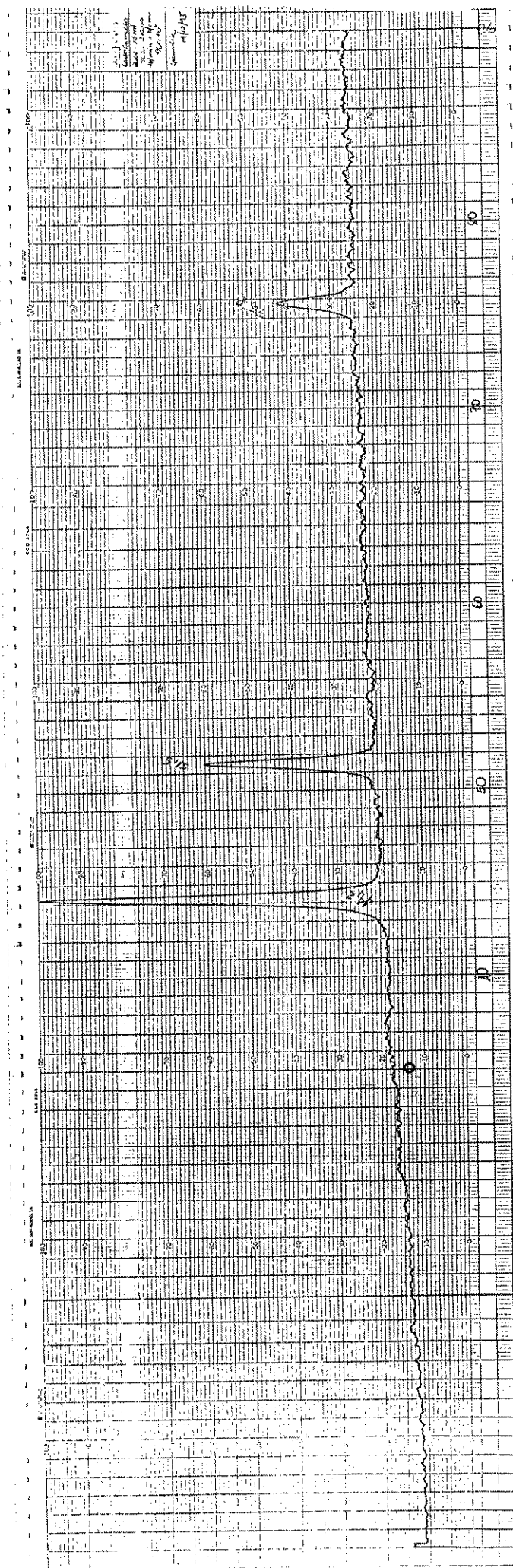
ANEXO II

pó metálico



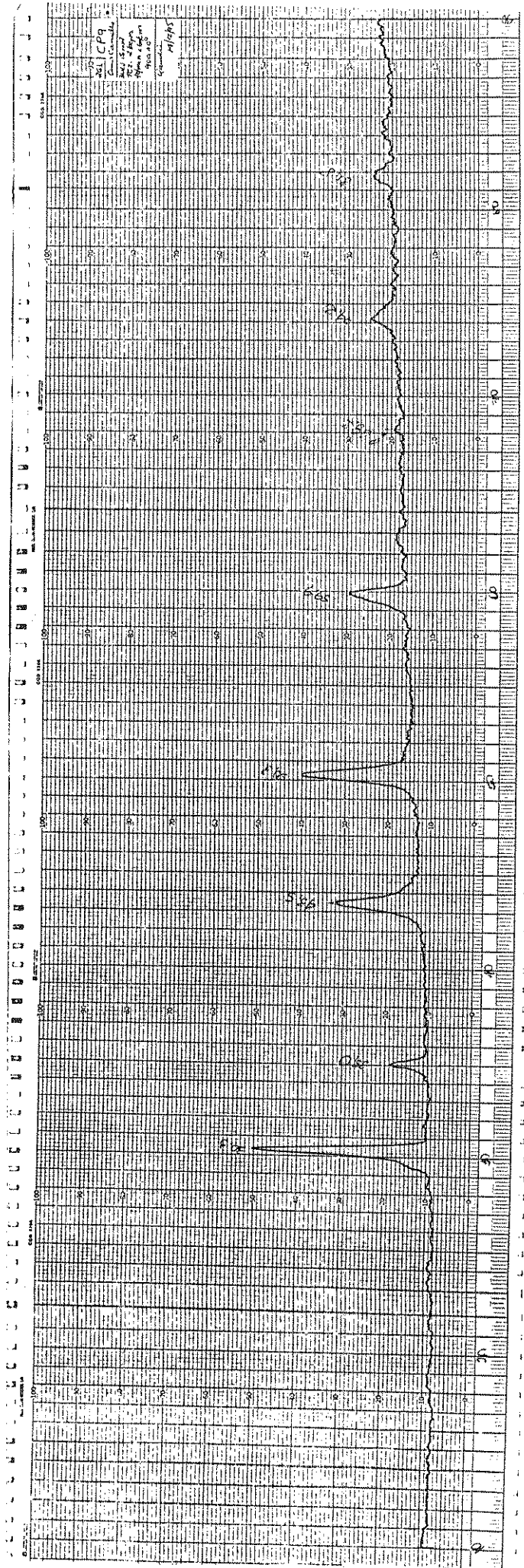
ANEXO II

LO
Q
C



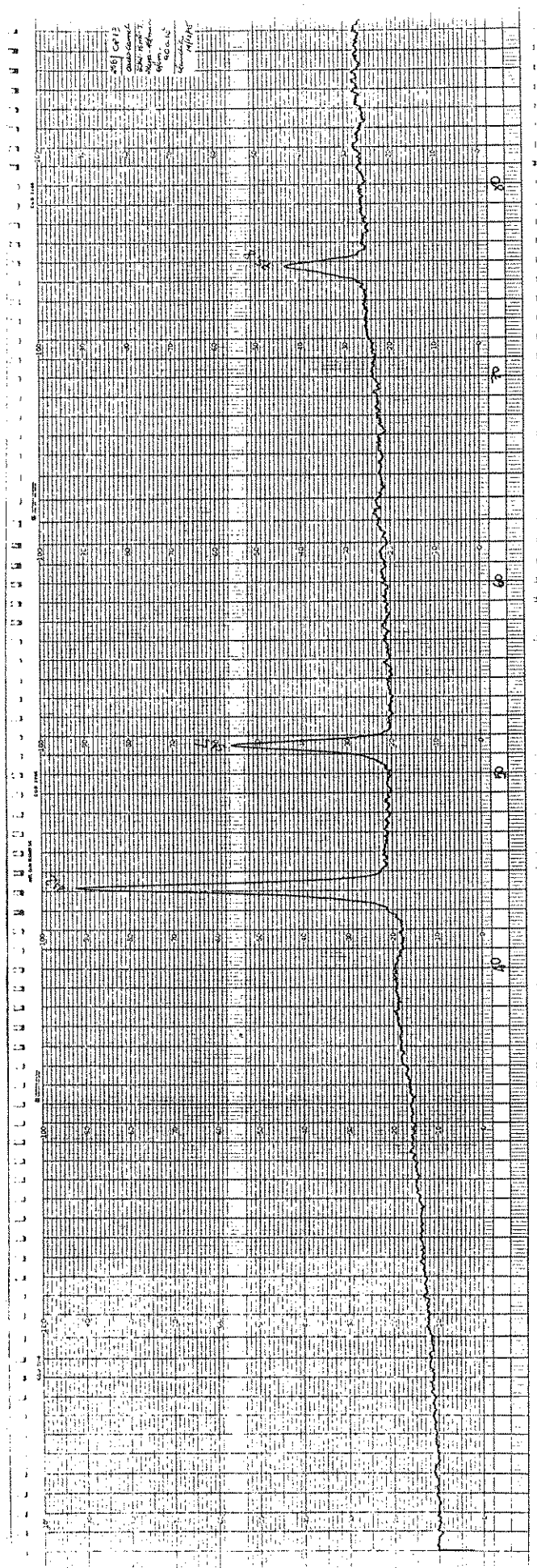
ANEXO II

cp 9



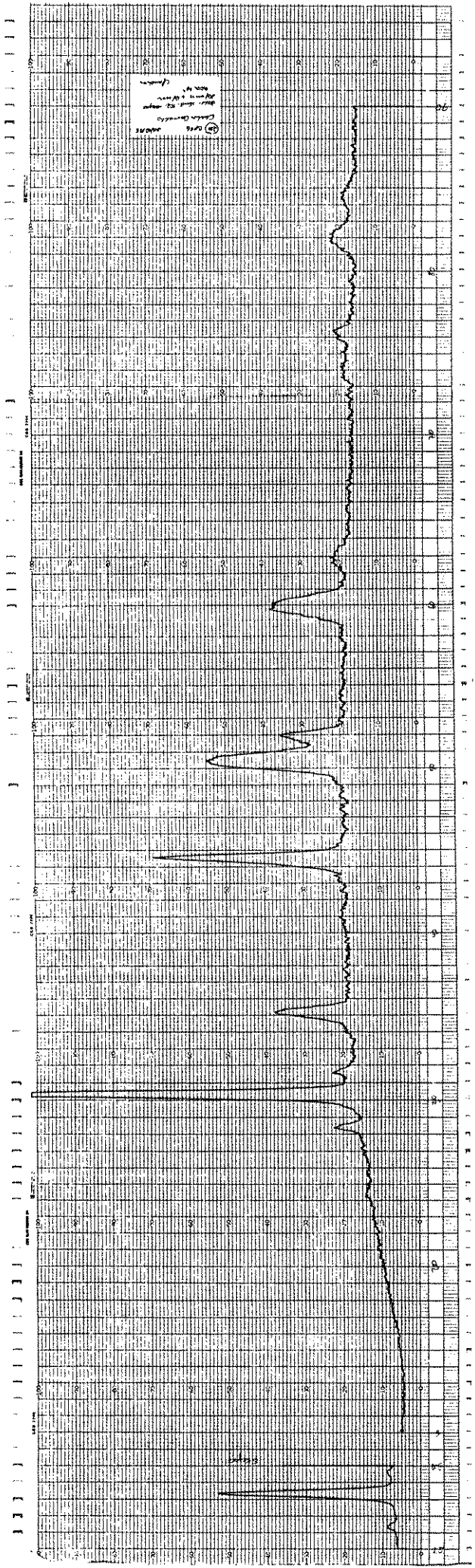
ANEXO II

ॐ
ॐ
ॐ



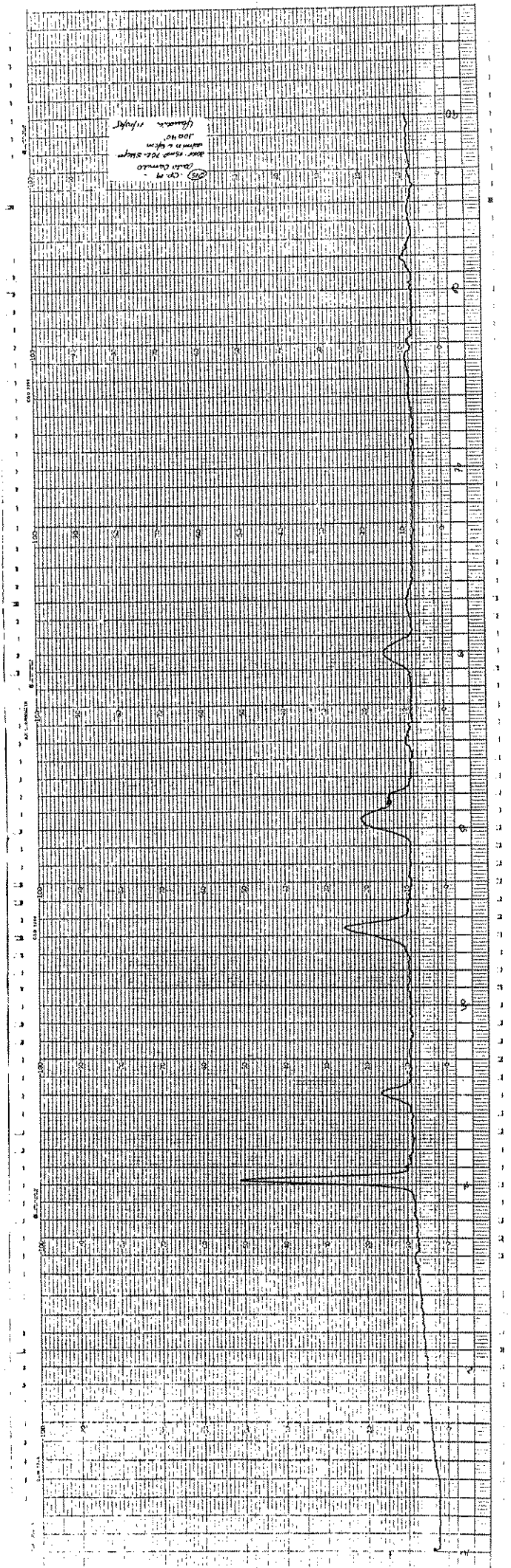
ANEXO II

cp 16

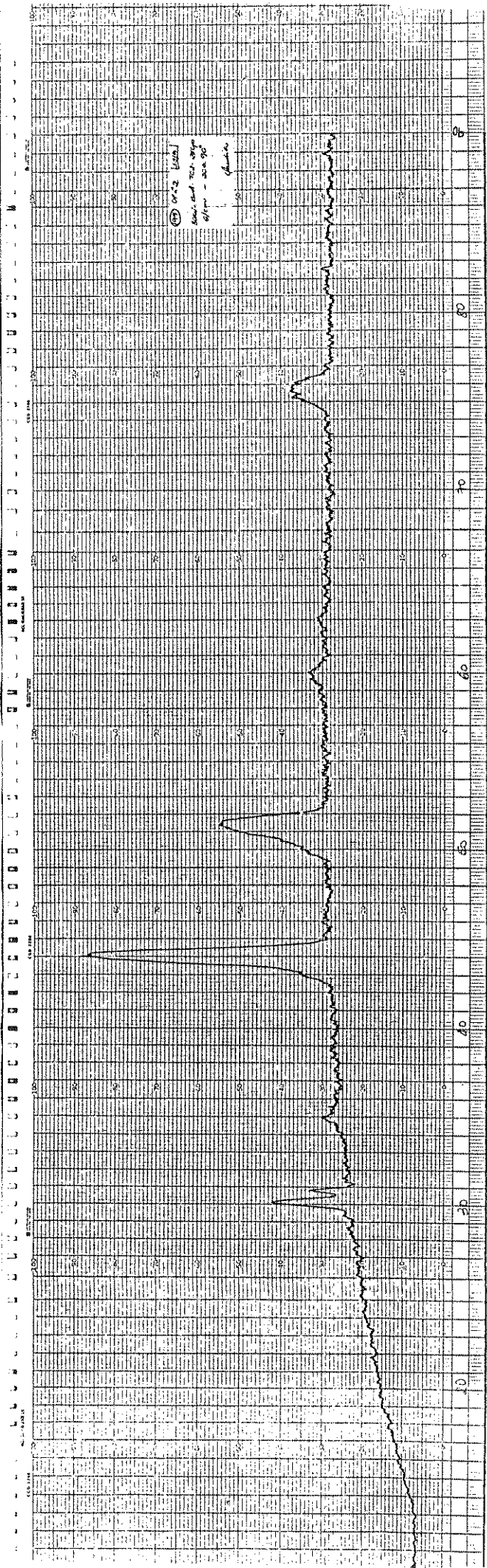


ANEXO II

cp 19

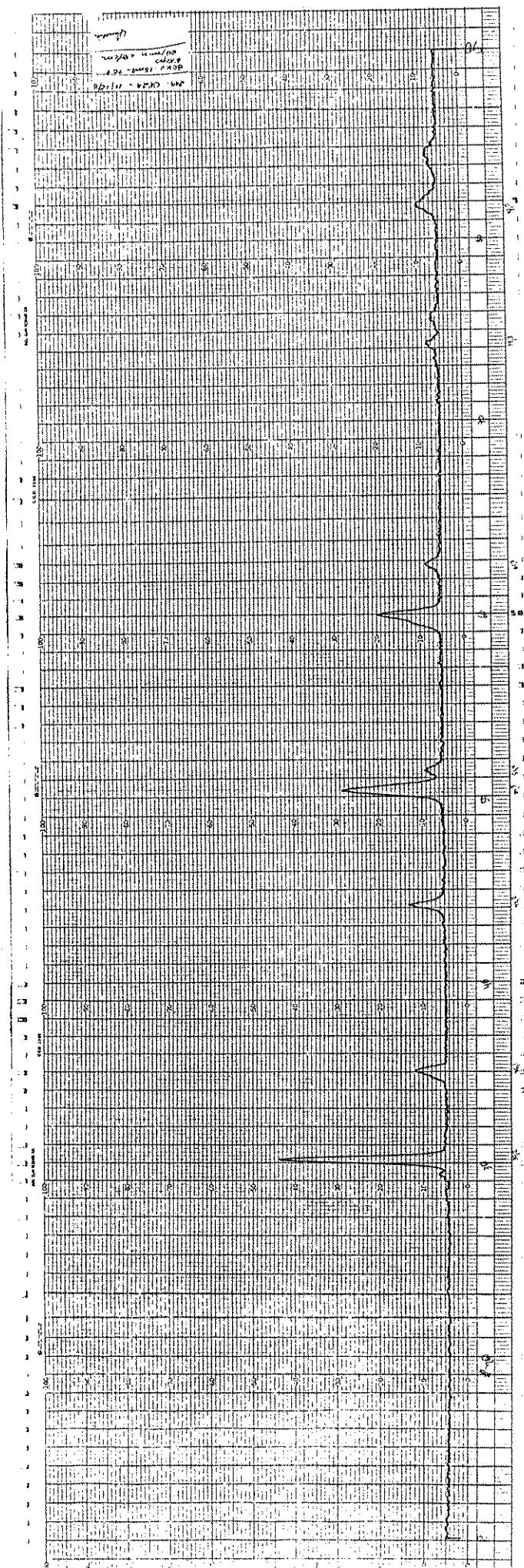


cp 22



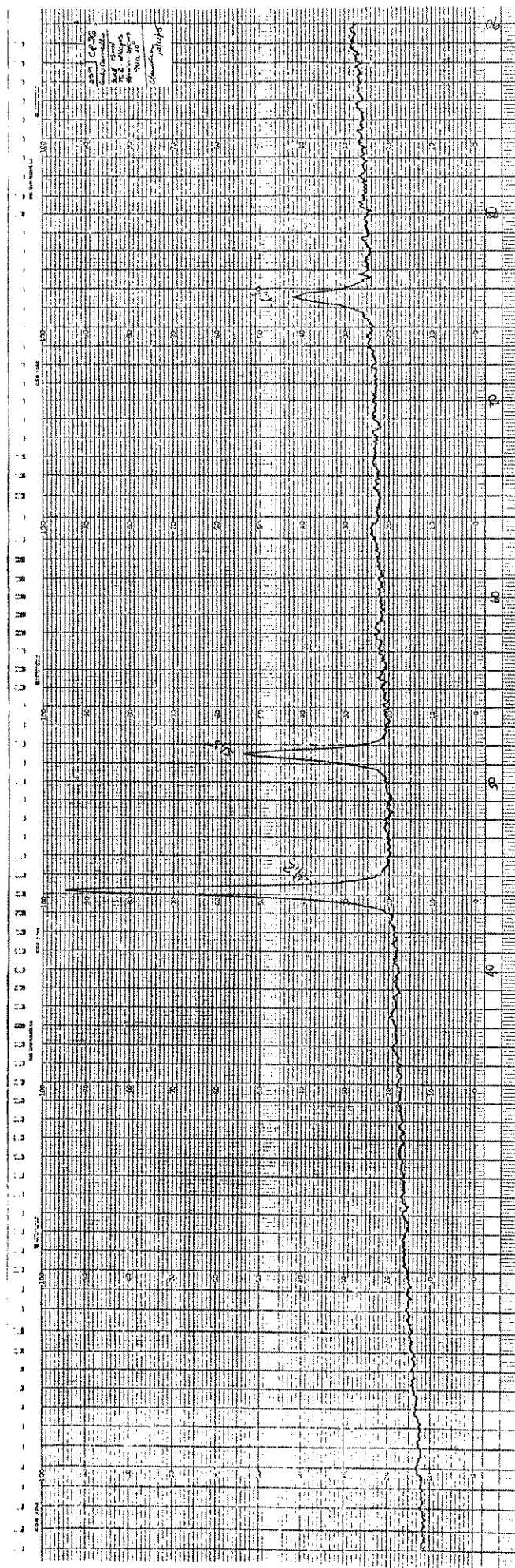
ANEXO II

24
C.D.



ANEXO II

629



9- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- ALAUDDIN, M. Et Al. Cutting Forces in end milling inconel 718. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ADVANCES IN MATERIALS AND PROCESSING TECHNOLOGIES 8-12 Aug. 1995, Dublin, Irlanda. Proceedings... Dublin 1995, p.1106-1115.
- 2- ALCÂNTARA, N.G. et al. Aspersão térmica de revestimentos cerâmicos. Parte 1. *Soldagem e Materiais*, v.3, n.3, p.40-44, jul./set.1991.
- 3- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Philadelphia - ANSI/ASTM-C-633-79, Standard Test Methos for Adhesion or Cohesive Strength of Flame-Sprayed Coatings. Philadelphia, 1979, 7p.
- 4- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Philadelphia- Designation E18-84, Standard Methods for Rockwell Hardness and Rockwell Superficial Hardness of Metallic Materials. Philadelphia, 1984, 24p.
- 5- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Philadelphia- ANSI/ASTM-D3359-78, Standard Methods for Measuring Adhesion by Tape Test. Philadelphia, 1978, 5p.
- 6- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Philadelphia- Designation E140-84, ASTM Standard Hardness Conversion Tables for Metals. Philadelphia, 1984, 16 p.
- 7- AWS *Thermal Spraying- Practice, Theory and Applications* - American Welding Society: Miami, Florida, 1985, 184 p.
- 8- BERGMAN, C.P. Deposição por plasma de camadas cerâmicas. Parte I: medida da temperatura interfacial durante o processo. *Cerâmica*, v.39, n.260, p.17-20, mar./abr.1993.
- 9- BIANCHI, L. et al. Effect of particle velocity and substrate temperature on alumina and zirconia splat formation. In: NATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 7th, June 1994, Boston-Massachusetts. Proceedings... Massachusetts: AWS, 1994. p.569-574.
- 10- BLANN, G.A. Microetching techniques for revealing thermally sprayed coating microstructures. In: NATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 4, 1991, Pittsburgh. Proceedings...Pittsburgh: [s.n.], 1991.p.175-186.
- 11- BOX, G.E.P., HUNTER, G.W., HUNTER, J.S. *Statistics for experimenters- An introduction to design, data analysis and model building*. New York: John Wiley & Sons, 1978. 653 p.
- 12- BRINDLEY, W.J. , MILLER, R. A. TBCs for better engine efficiency. *Advanced Materials and Processes*, v.136, n.2, aug.1989, p. 29-33.

- 13- COSACK, T. et al. Thermal barrier coatings on turbine blades by plasma spraying with improved cooling. *Transactions of the ASME - Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, v.116, p.272-276, jan.1994.
- 14- CULLITY, B.D. *Elements of X-Ray Diffraction*. 2.ed. Addison-Wesley: California, 1978. 554 p.
- 15- DEMASI-MARCIN, J.T., GUPTA, D.K. Protective coatings in the gas turbine engine. *Surface and Coatings Technology*, v.68/69, p.1-9, 1994.
- 16- DORFMAN, M.R., KUSHNER, B.A., ROTOLICO, A.J. A review of thermal barrier coatings for diesel engine applications. *Metco/Perkin Elmer Int. Com.*, New York, 19 p., 1991.
- 17- ERNEST, F. Metal-Oxide Interfaces. *Materials Science and Engineering*, v.14, n.3, p.97-156, april 1995.
- 18- FERRANTE, M. Estudo das reações do carvão de silício com níquel e ligas níquel-cromo, no contexto da junção metal-cerâmica. *Soldagem e Materiais*, v.4, n.3, p.36-39, jul./set.1992.
- 19- GREVING, D.J., SHADLEY, J.R., RYBICKI, E.F. Effects of coating thickness and residual stresses on bond strength of C633-79 Thermal spray coating test specimens. In: NATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 7th, June 1994, Boston-Massachusetts. *Proceedings...* Massachusetts: AWS, 1994. p.639-645.
- 20- GUIMARÃES, A.S. , REBELLO, J.M.A. União metal-cerâmico. Métodos clássicos e análise da junta SiC/Mo obtida por brasagem a vácuo. *Cerâmica*, v.34,n.225, outubro 1988, p. 158-162.
- 21- HARRIS, D. Composite thermal barrier coatings. In: NATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 4, 1991, Pittsburgh. *Proceedings...*Pittsburgh: [s.n.], 1991. p. 363-369.
- 22- HERMAN, H. Advances in thermal spray technology. *Advanced Materials and Processes*, v.4, 1990, p.41-45.
- 23- HERRING, C. *The Physics of powder Metallurgy*. W.E. Kingston Ed., 1951, p.143 apud ERNEST, F. Metal-Oxide Interfaces. *Materials Science and Engineering*, v.14, n.3, p.97-156, april 1995.
- 24- HOGG, R.V., LEDOLTER, J. *Applied Statistics for Engineers and Physical Scientists*. New York. 2.ed. Macmillan, 1992. 472 p.
- 25- HOWES JR., C.P. Thermal spraying: processes, preparation, coatings and applications. *Welding Journal*, p.47-51, april 1994.

- 26- IRVING, B. What's being done to weld metal-matrix composites? *Welding Journal*, p. 65-67, june 1991.
- 27- IRVING, B. Thermal-sprayed zinc coatings defend steel and concrete bridges. *Welding Journal*, p.69-72, sept.1993.
- 28- IRVING, B., KNIGHT, R., SMITH, R.W. The HVOF process: the hottest topic in the thermal spray industry. *Welding Journal*, p.25-30, july 1993.
- 29- JAMARANI, F. et al. Compositionally graded thermal barrier coatings for high temperature aero gas turbine components. *Surface and Coatings Technology*, v.54/55, p.58-63, 1992.
- 30- KEMPTON, K. Where thermal spray coatings are most cost effective. *Welding Journal*, p.41-44, aug.1991.
- 31- KLEIN, A.J., SULLIVAN, T.M. Liquid-ceramic process makes better components. *Advanced Materials and Processes*, p.35-38, aug.1992.
- 32- KVERNES, I., LUGSCHEIDER, E. Surface engineering of diesel engine parts - New technological achievements in powders and coating microstructures. *Powder Metallurgy International*, v.24, n.1, p.7-13, 1992.
- 33- KVERNES, I., LUGSCHEIDER, E., LINDBLOM, Y. Protection materials: coatings for thermal barrier and wear resistance. In EUROPEAN SYMPOSIUM ON ENGINEERING CERAMICS, 2, 1989, London.. London, Elsevier Science Publishers Ltd., 1989. p.45-79.
- 34- LEE, E.Y., SISSON, R.D.Jr The affect of bond coat oxidation on the failure of thermal barrier coatings. In: NATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 7th, June 1994, Boston-Massachusetts. *Proceedings...* Massachusetts: AWS, 1994. p.55-59.
- 35- LEE, J.D. et al. The effect of residual stress on martensitic transformation in plasma-sprayed ZrO₂ (8wt.% Y₂O₃) coatings. *Surface and Coatings Technology*, v.54/55, p.64-69, 1992.
- 36- LEHMAN, R.L. Primer on engineering ceramics. *Advanced Materials and Processes*, p. 31-41, jun.1992
- 37- LIU, S. et al. Modeling of brazing processes that use coatings and interlayers. *Welding Journal*, p.207s-215s, aug.1991.
- 38- LOEHMAN, R.E. Interfacial reactions in ceramic-metal systems. *American Ceramic Society Bulletin*, v.68, n.4, april 1989, p. 891-896.
- 39- MESSLER Jr., R.W. Joining advaced materials. *Advanced Materials and Processes*, p.47-49, feb.1995.

- 40- METERNS-LECOMTE, C., MUCK, D., GARCIA, J. Characterization of a new aerospace thermal barrier coating. In: NATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 7th, June 1994, Boston-Massachusetts. *Proceedings...* Massachusetts: AWS, 1994. p.61-65.
- 41- MUSIL, J., FIALA, J. Plasma spray deposition of graded metal-ceramic coatings. *Surface and Coatings Technology*, v.52, p.211-220, 1992.
- 42- NEUER, G. et al. Some aspects of properties design of plasma-sprayed thermal barrier coatings. *Powder Metallurgy International*, v.23, n.2, p.108-111, 1991.
- 43- OHMORI, A., ZHOU, Z., INOUE, K. Improvement of plasma-sprayed ceramic coatings properties by heat-treatment with liquid Mn. In: NATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 7th, June 1994, Boston-Massachusetts. *Proceedings...* Massachusetts: AWS, 1994. p.543-548.
- 44- PAWLOWSKI, L. Applications and properties of thermally sprayed oxide ceramics. *Powder Metallurgy International*, v.23, n.6, p.357-362, 1991.
- 45- PECOSKIE, R.P., PARKER, D.W. Coatings protect severe-service ball valves. *Advanced Materials and Processes*, p.22-25, jul.1993
- 46- PFENDER, E. Plasma jet behavior and modeling associated with the plasma spray process. *Thin Solid Films*, v.238, p.228-241, 1994.
- 47- QIN, C.D., DERBY, B. Diffusion bonding of a nickel (chromium) alloy to zirconia: mechanical properties and interface microstructures. *Journal of Materials Science*, n.28, p.4366-4374, 1993.
- 48- ROBBINS, D., WIXSON, M. Inverter welding power source technology improves thermal spray coating deposition. *Welding Journal*, p. 49-52, sept. 1993.
- 49- SAMPSON, E. Advances in thermal spray coatings broaden their applications. *Welding Journal*, p.39-41, jul.1993.
- 50- SCHMITT-THOMAS, K.G., DIETL, U. Thermal barrier coatings with improved oxidation resistance. *Surface and Coatings Technology*, v.68/69, p.113-115, 1994.
- 51- SCHWARTZ, M.M. *Ceramic Joining*. Ohio: ASM International, 1990. 196 p.
- 52- SEXSMITH, M., TROCZYNSKI, T. The variations in coating properties across a spray pattern. In: NATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 7th, June Boston-Massachusetts. *Proceedings...* Massachusetts: AWS, 1994. p.751-757.
- 53- SHAW, K.G., GERMAN, R.M. Particle classification effects during plasma spraying. In: NATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 7th, June Boston-Massachusetts. *Proceedings...* Massachusetts: AWS, 1994. p.399-404.

- 54- SIITONEM, P., KONOS, T., KETTUNEN, P.O. Corrosion properties of stainless steel coatings made by different methods of thermal spraying. In: NATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 7th, June 1994, Boston-Massachusetts. *Proceedings...* Massachusetts: AWS, 1994. p.105-110.
- 55- SILVA, A.L.C., MEI, P. *Aços e Ligas Especiais*. Sumaré- São Paulo: Eletrometal S/A., 1988. 528 p.
- 56- SIMS, C.T., HAGEL, W.C. *The Superalloys*. New York: John Wiley & Sons, 1972. 548 p.
- 57- SMITH, R.W., FAST, R.D. The future of thermal spray technology. *Welding Journal*, p.43-50, july 1994.
- 58- SMITH, R.W., NOVAK, R. Advances and applications in U.S. thermal spray technology. II. The market and R&D. *Powder Metallurgy International*, v.23, n.4, p.231-236, 1991.
- 59- SOBOLEV, V.V., GUILMANY, J.M. Analysis of coating gas porosity development during thermal spraying. *Surface and Coatings Technology*, v.70, n.1, p.57-68, nov. 1994.
- 60- SÖLTER, H.J., MÜLLER, U., LUGSCHEIDER, E. High-speed temperature measurement for on-line process control and quality assurance during plasma spraying. *Powder Metallurgy International*, v.24, n.3, p. 169-175, 1992.
- 61- STEFFENS, H.D., BABLAK, Z., BRANDI, W. Thermal barrier coatings: some aspects of properties design. In: NATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 4, 1991, Pittsburgh. *Proceedings...*Pittsburgh: [s.n.], 1991, p.289-294.
- 62- STEFFENS, H.D., KACZMAREK, R. Metal matrix composites made by thermal spraying. *Powder Metallurgy International*, v.23, n.2, p.105-107, 1991.
- 63- STEFFENS, H.D., WIELAGE, B., DROZAK, J. Interface phenomena and bonding mechanism of thermally-sprayed metal and ceramic composites. *Surface and Coatings Technology*, v.45, n.1-3, p.299-308, may 1991.
- 64- SU, Y.L., LIN, J.S. Friction and wear behavior of a number of ceramic-coated steels matched as sliding pairs to various surface-treated steels. *Wear*, v.166, p.27-35, 1993.
- 65- SUGANUMA, K., MYIAMOTO, Y., KOIZUMI, M. Joining of ceramic and metals. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, v. 18 , p.47-73, 1988.
- 66- THORPE, M.L. Major advances noted in thermal spray technology. *Advanced Materials and Processes*, 23-24, jan.1993.

- 67- THORPE, M.L. Thermal spraying makes the grade as a repair process. *Welding Journal*, p.45-48, nov.1992.
- 68- TSAI, H.L., TSAI, P.C. Performance of laser-glazed plasma-sprayed (ZrO_2 -12wt.% Y_2O_3)/(Ni-22wt.%Cr-10wt.%Al-1wt.%Y) thermal barrier coatings in cyclic oxidation tests. *Surface and Coatings Technology*, v.71, n.1, p.53-59, fev.1995.
- 69- WANG, Y. Friction and wear performances of detonation-gun and plasma-sprayed ceramic and cermet hard coatings under dry friction. *Wear*, n.161, p.69-78, 1993.
- 70- WINKLER, M.F., PARKER, D.W. 'Greener, meaner' diesels sport thermal barrier coatings. *Advanced Materials and Processes*, p. 17-22, may 1992.

10- BIBLIOGRAFIA

- 1- ADKINS, N.J.E., TSAKIROPOULOS, P. Design of powder metallurgy aluminium alloys for applications at elevated temperatures. Part 1 Microstructure of high pressure gas atomised powders. *Materials Science and Technology*, v. 7, p. 334-340, april 1991.
- 2- ADKINS, N.J.E., TSAKIROPOULOS, P. Design of powder metallurgy aluminium alloys for applications at elevated temperatures. Part 2 Tensile properties of extruded and conformed gas atomised powders. *Materials Science and Technology*, v. 7, p. 419-426, may 1991.
- 3- ALCÂNTARA, N.G. et al. Aspersão térmica de revestimentos cerâmicos. Parte 2: características, propriedades e aplicações. *Soldagem e Materiais*, v.3, n.4, p.41-47, out./dez.1991.
- 4- ALPÉRINE, S., LELAIT, L. Microstructural investigations of plasma sprayed yttria partially stabilized zirconia TBC (in relation to thermomechanical resistance and high-temperature oxidation mechanisms). *Transactions of the ASME - Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, v.116, p.258-265, jan.1994.
- 5- ANDRITSCHKY, M., REBOUTA, L. TEIXEIRA, V. Corrosion and adherence of stabilized ZrO_2 coatings at high temperatures. *Surface and Coatings Technology*, v.68/69, p.81-85, 1994.
- 6- ARVIDSSON, P.E. Comparison of superalloy coatings with plasma and HVOF. *Powder Metallurgy International*, v.24, n.3, p.176-179, 1992.
- 7- BANG, K.S., LIU, S. Interfacial reaction between Alumina and Cu-Ti filler metal during reactive metal brazing. *Welding Journal*, p.54s-60s, mar.1994.
- 8- BERGMAN, C.P. Deposição por plasma de camadas cerâmicas. Parte II: medida da aderência do revestimento. *Cerâmica*, v.39, n.263, p.85-90, set./dez.1993.
- 9- BERGMAN, C.P. Revestimentos cerâmicos de titanato de alumínio depositados por plasma. *Cerâmica*, v.38, n.257, p.125-128, set./out.1992.
- 10- BERNECKI, T.F.(ed.) Characterizing thermal-spray coatings. *Advanced Materials and Processes*, p.23-27, may 1992.
- 11- BINDELL, J.B. Elements of scanning eletron microscopy. *Advanced Materials and Processes*, p.20-27, mar.1993.
- 12- BORDEAUX, F. et al. Thermal shock resistance of TiC coatings plasma sprayed onto macroroughened substrates. *Surface and Coatings Technology*, v.53, p. 49-56, 1992.

- 13- BORGERDING, B. et al. Modelling of temperature gradients and stress-strain distributions during the plasma spraying process. *Powder Metallurgy International*, v.24- n.4, p.240-245, 1992.
- 14- BOROM, M.P., JOHNSON, C.A. Thermomechanical behavior and phase relationships of plasma-sprayed zirconia coatings. *Surface and Coatings Technology*, v.54/55, p.45-52, 1992.
- 15- BOWMAN, R. , NOEBE, R. Up-and-coming IMCs. *Advanced Materials and Processes*, v.8, 1989, p. 35-40.
- 16- BRANDON, J.R., TAYLOR, R. Thermal properties of ceria and yttria partially stabilized zirconia thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, v.39/40, p.143-151, 1989.
- 17- BRINDLEY, W.J., WHITTENBERGER, J.D. Stress relaxation of low pressure plasma-sprayed NiCrAlY alloys. *Materials Science and Engineering*, v.A163, p.33-41, 1993.
- 18- CAO, H.C., THOULESS, M.D., EVANS, G. Residual stresses and cracking in brittle solids bonded with a thin ductile layer. *Acta Metallurgica*, v.36, n.8, p.2037-2046, 1988.
- 19- CAVANAGH, J.R. et al. Graded thermal barrier - a new approach for turbine engine cooling. *Journal of Aircraft*, v.9, n.11, november 1972, p.795-797.
- 20- CHATTERJEE, M. et al. Thermal barrier coatings from sol-gel-derived spray-grade Y_2O_3 - ZrO_2 microspheres. *Journal of Materials Science*, n.28, p.2803-2807, 1993.
- 21- CHEN, H.C. et al. Structure of plasma-deposited ZrO_2 - Y_2O_3 ceramic layers. *Thin Solid Films*, n.232, p.161-168, 1993.
- 22- DALGLEISH, B.J., LU, M.C., EVANS, A.G. The strength of ceramics bonded with metals. *Acta Metallurgica*, v.36, n.8, p.2029-2035, 1988.
- 23- DALLAIRE, S., ARSENAULT, B., DESANTIS, A. Investigation of selected plasma-sprayed coatings for bonding glass to metal in hermetic seal applications. *Surface and Coatings Technology*, v.53, p.129-135, 1992.
- 24- DAS, D.K. et al. Scratch adhesion testing of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 46, p. 331-345, 1991.
- 25- DILLINGER, L. Metallographic preparation of ceramic-metal composites. *Advanced Materials and Processes*, p.42-43, aug. 1989.
- 26- FERRANTE, M. Junção metal-cerâmica. Parte I: fundamentos e tecnologia. *Cerâmica*, v.38, n.257, p.118-124, set./out.1992.

- 27- FOWLER, D.B., RIGGS, W., RUSS, J.C. Inspecting thermally sprayed coatings. *Advanced Materials and Processes*, p.41-44, 49-52, nov. 1990.
- 28- FRANKLIN, S.E., BEUGER, J. A comparison of the tribological behaviour of several wear-resistant coatings. *Surface and Coatings Technology*, v.54/55, p.459-465, 1992.
- 29- GRÜTZNER, H., WEISS, H. A novel shear test for plasma-sprayed coatings. *Surface and Coatings Technology*, v.45, p. 317-323, 1991.
- 30- HANSMA, P.K. et al. Scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy: application to biology and technology. *Science*, v.242, october 1988, p. 209-216.
- 31- HARMSWORTH, P.D., STEVENS, R. Microstructure of zirconia-yttria plasma-sprayed thermal barrier coatings. *Journal of Materials Science*, v.27, p.616-624, 1992.
- 32- HEBELEIN, J.V.R. Plasma technology in materials processing. INDO-US WORKSHOPS organized by DEFENCE METALLURGICAL RESEARCH LABORATORY, 1990, Hyderabad, India. Proceedings...v.2, 1990. p. 707-726.
- 33- HERMAN, H. Coatings and coaing practices. *Advanced Materials and Processes*, v.1, 1990, p.59-60, 84-85.
- 34- IRONS, G., ZANCHUK, V. Comparison of MCrAlY coatings sprayed by HVOF and low pressure processes. In: NATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 1993, Anaheim. Proceedings... Anaheim: [s.n.], 7-11 june 1993. p.191-197.
- 35- IWAMOTO, N., UMESAKI, N. and ENDO, S. Characterization of plasma-sprayed zirconia coatings by x-ray diffraction and raman spectroscopy. *Thin Solid Films*, v.127, 1985, p. 129-137.
- 36- JASIM, K.M., RAWLINGS, R.D., WEST, D.R.F. Characterization of plasma-sprayed layers of fully yttria-stabilized zirconia modified by laser sealing. *Surface and Coatings Technology*, v.53, p.75-86, 1992.
- 37- KUBEL JR., E.J. Powders dictate thermal-spray-coating properties. *Advanced Materials and Processes*, v.138, n.6, p.24-26, 31-32, dec.1990.
- 38- LEE, A.K. et al. Liquid-metal mixing process tailors MMC microstructures. *Advanced Materials and Processes*, p.31-34, aug.1992.
- 39- LIU, P., BAHADUR, S., VERHOEVEN, J.D. The mechanical and tribological behavior of Cu-Nb in situ composites. *Wear*, v.166, p.133-139, 1993.
- 40- MCPHERSON, R. A review of microstructure and properties of plasma sprayed ceramic coatings. *Surface and Coatings Technology*, v.39/40, p.173-181, 1989.

- 41- MEIER, S.M., GUPTA, D.K. The evolution of thermal barrier coatings in gas turbine engine applications. *Transactions of the ASME - Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, v.116, p.259-257, jan.1994.
- 42- MOREAU, C., LAMONTAGNE, M. CIELO, P. Influence of the coating thickness on the cooling rates of plasma-sprayed particles impinging on a substrate. *Surface and Coatings Technology*, v.53, p.107-114, 1992.
- 43- NEWMAN, R.L. et al. Application of thermal barriers to high-temperature engine components. *Journal of Aircraft*, v.9, n.9 , september 1972, p.609-610.
- 44- NEWMAN, R.L., SPICER, W.C. Thermal conductivity of mixed-composition plasma-sprayed coatings. *AIAA Journal*, v.11, n.3, march 1973, p.401-403.
- 45- PAWLOWSKI, L., FAUCHAIS, P. Thermal transport properties of thermally sprayed coatings. *International Materials Reviews*, v.37, n.6, p.271-289, 1992.
- 46- PHILLIPS, R.W. Atomic force microscopy for thin film analysis. *Surface and Coatings Technology*, v.68/69, p.770-775, 1994.
- 47- ROMAN, O. et al. The LPPS coating structure and oxygen content influence on the durability of high temperature and Thermal barrier coatings. In: 2ND. PLASMA TECHNIK SYMPOSIUM - v.2 - p.121-129
- 48- SAHOO, P., RAGHURAMAN, R. Gator-gard applied bond coats for thermal barrier coatings. In: NATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 1993, Anaheim. Proceedings...Anaheim: [s.n.], 1993. p.369-374.
- 49- SCARDI, P. et al. Thermal stability of stabilized zirconia thermal barrier coatings prepared by atmosphere- and temperature-controlled spraying. *Surface and Coatings Technology*, v.68/69, p.106-112, 1994.
- 50- SCOTT, H.G. Phase relationships in the zirconia-yttria system. *Journal of Materials Science*, v.10, 1975,- p.-1527-1535.
- 51- SELVERIAN, J.H., KANG, S. Ceramic to metal joints brazed with palladium alloys. *Welding Journal*, p.25s-33s, jan.1992.
- 52- SHALZ, M.L. et al. Ceramic Joining. Part I: partial transient liquid-phase bonding of alumina via Cu/Pt interlayers. *Journal of Materials Science*, n.28, p.1673-1684, 1993.
- 53- SHANE, M., MECARTNEY, M.L. Sol-gel synthesis of zirconia barrier coatings. *Journal of Materials Science*, v.25, p.1537-1544, 1990.
- 54- SICKINGER, A., MUEHLBERGER, E. Advanced low pressure plasma application in powder metallurgy. *Powder Metallurgy International*, v.24, n.2, p.91-94, 1992.

- 55- STEBUT, J. Surface mechanical strength assesment of various spray coatings on cylindrical substrates. *Surface and Coatings Technology*, v.68/69, p.591-597, 1994.
- 56- STRANGMAN, T.E. Thermal Barrier Coatings for Tufbine Airfoils. *Thin Solid Films*. v. 127, 1985, p. 93-105.
- 57- TAKAHASHI, K. et al. The application of advanced plasma coating to hot parts for heavy-duty gas turbine. In: NATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 3 , 20-25 may 1990, Long Beach. Proceedings...Long Beach: [s.n.], 1990. p. 439-441.
- 58- TAKEUCHI, Y.R., KOKINI, K. Thermal fracture of multilayer ceramic thermal barrier coatings. *Transactions of the ASME - Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, v.116, p.266-271, jan.1994.
- 59- TAWANCY,H.M., ABBAS, N.M., BENNETT, A. Role of Y during high temperature oxidation of an M-Cr-Al-Y coating on an Ni-base superalloy. *Surface and Coatings Technology*, v.68/69, p.10-16, 1994.
- 60- THORPE, M.L. Thermal spray industry in transition. *Advanced Materials and Processes*, p.50-61, may 1993.
- 61- TSAI, H.L., TSAI, P.C., TU, D.C. Characterization of laser glazed plasma sprayed yttria stabilized zirconia coatings. *Materials Science and Engineering*, v.A161, p.145-155, 1993.
- 62- TSAI, P.C., TSAI, H.L., TU, D.C. Study of processing variables in laser glazing plasma sprayed thermal barrier coatings. *Materials Science and Engineering*, v.A165, p.167-173, 1993.
- 63- TWIGG, P.C., PAGE, T.F. The temperature-variant hardness response of duplex TBCs. *Thin Solid Films*, v.236, p.219-224, 1993.
- 64- VANVALZAH, J.R., EATON, H.E., Cooling rates effects on the tetragonal to monoclinic phase transformation in aged plasma-sprayed yttria partially stabilized zirconia. *Surface and Coatings Technology*, v.46, p.289-300, 1991.
- 65- VARACALLE JR, D.J. et al. Vacuum plasma sprayed alumina-titania coatings. *Surface and Coatings Technology*, v.54/55, p.19-24, 1992.
- 66- WALLEN, ADAM R. Characterization of ceria-yttria stabilized zirconia and 8% yttria stabilized zirconia for plasma spraying of thermal barrier through acoustic emissions. Alfred: Faculty of the N.Y.S. College of Ceramics at Alfred University, may 1993.18 p. (Thesis, B.S. in Ceramic Engineering).
- 67- WEISS, H. Adhesion of advanced overlay coatings: mechanisms and quantitative assesment. *Surface and Coatings Technology*, v.71, n.2, p.201-207, mar.1995.

- 68- WILKS, T.E. Cost-effective magnesium MMCs. *Advanced Materials and Processes*, p.27-29, aug.1992.
- 69- WU, B.C. et al. Degradation mechanisms of ZrO₂-8 wt% Y₂O₃/Ni-22Cr-10Al-1Y thermal barrier coatings. *Journal of the American Ceramic Society*, v.72, n.2, february 1989, p.212-218.
- 70- XIAN, A.P. Precursor film of tin-based active solder wetting on ceramics. *Journal of Materials Science*, v.28, p.1019-1030, 1993.
- 71- YUEN, J.L., WALTER, R.J. Thermal shock and thermal fatigue testing. *Journal of Testing and Evaluation, JTEVA*, v.19, n.5, p.403-407, sept.1991.
- 72- ZIPPERIAN, D.C., CHANAT, S.N. Readyng advanced composites for the microscope. *Advanced Materials and Processes*, p.15-21, aug.1993.

ABSTRACT

In this work, a new method of graded plasma-sprayed metal-ceramic coating is proposed, using the deposition of pre-mixed metal and ceramic powders onto metallic substrates, without the conventional metallic bond coat, based on thermal barrier coatings technology. The influences of thickness variations, number and composition of the coating layers on the coatings hardness and adhesive strength are investigated. The characteristics of the metal-ceramic interfaces and the coating structure and morphology are also studied. The coatings are prepared by atmosphere plasma spraying on superalloy substrates. Nickel-chromium and zirconia powders are used for spraying. According to the obtained results, it was found that increase of coating thickness leads to a decrease of adhesion, regardless the bond coat applied. The experimental results suggest that the proposed method holds considerable promise and will can be improved by process parameters optimization.