

Desafios na proteção de equipamentos: “Re-inventando” revestimentos soldados

(Challenges on equipment protection: “Reinventing” welded coatings)

Ana Sofia C. M. D'Oliveira¹, Edson H. Takano², Cristiano Brunetti², Fabiano O. Drozda²

¹Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba/PR, Brasil, sofmat@ufpr.br

²PG-Mec, Universidade Federal do Paraná, Curitiba/PR, Brasil

Resumo

A produção de revestimentos soldados permite a proteção de componentes respeitando suas propriedades estruturais e em simultâneo otimiza a resistência ao meio. Avanços significativos podem ser conseguidos se for possível usufruir materiais com propriedades mais nobres mas tipicamente associadas a baixa. Procedimentos de síntese de aluminetos in-situ por plasma com arco transferido utilizando misturas de pós e as características dos revestimentos obtidos são revisados. É feita a análise de revestimentos obtidos pela síntese simultânea de uma camada de alumina (Al_2O_3) e da camada de aluminetos de ligação com o substrato metálico. Estes revestimentos apresentam um gradiente de propriedades severo, apresentando um diferencial na produção de sistemas de materiais com potencial para operar em condições de elevada agressividade. Os materiais foram sintetizados durante a deposição de misturas de pós de quartzo e de alumínio com composição química pré-determinada sobre liga de NiCr2%Nb e aço AISI 1020. A estratificação dos revestimentos é destacada e sua microestrutura analisada. Avaliação preliminar do desempenho ao desgaste e sua correlação com revestimentos de superligas de Co mostrou que a perda de massa em deslizamento abrasivo foi reduzida em até 5x.

Palavras-chave: Revestimentos, Plasma por Arco Transferido, Aluminetos, Alumina.

Abstract: Hardfacing allows to protect components with coatings exhibiting very distinct properties from those of the substrate. This procedure maintains the structural properties of the substrate and optimizes resistance of the surface to the working environment. A step towards enhanced performance of components can be achieved if high hardness and chemical inertia, low weldability materials can be used. In-situ aluminide processing, involving the development of aluminide during the deposition by Plasma Transferred Arc of powder mixtures is reviewed. Analysis of coatings exhibiting a gradient of properties obtained by the in-situ synthesis of an alumina and an aluminide bond-layer was carried out. The synthesis of the different layers occurred during the deposition of a mixture of quartz and Al powders on a steel and a Ni based substrates. The main features of the layered coatings are described and their microstructure analyzed. Preliminary results of abrasive sliding wear tests showed a 5x reduction in mass loss compared to the behavior of Co-based coatings.

Key-words: Coatings, Plasma Transferred Arc, Aluminides, Alumina.

1. Introdução

O processo de deposição por plasma com arco transferido (PTA) utiliza material de adição na forma pulverizada criando um spray térmico quando do transporte do material até a peça onde se forma o revestimento soldado. Assim os revestimentos produzidos tem suas propriedades determinadas pela diluição e pela cinética de solidificação [1]. Estas características por sua vez são consequência dos parâmetros de processamento utilizados, tendo-se que por exemplo um aumento da corrente de deposição tipicamente acarreta em maiores diluições e menores taxas de solidificação (estruturas menos refinadas). Quanto maior a diluição maior o comprometimento das propriedades da liga depositada e em consequência do desempenho do revestimento [2-4]. O impacto da diluição na perda de massa em desgaste

por deslizamento abrasivo de revestimentos processados com a superliga de Ni colmonloy 6 (NiCrBSi), Figura 1, mostra o comprometimento do desempenho do revestimento com o aumento da diluição.

A cinética de solidificação é determinada principalmente pelo processo de deposição e para cada processo pelos parâmetros de processamento. Quanto maior o gradiente de temperatura entre a poça de fusão e o substrato maior a velocidade de solidificação, sendo que condições mais severas de solidificação podem ser obtidas no processamento por Plasma por arco Transferido (PTA) e com processos de elevada densidade de energia (laser e feixe de elétrons).

Evidências da elevada velocidade de solidificação podem ser observadas nas microestruturas da seção transversal de revestimentos soldados processados com uma liga atomizada à base de Co (Stellite 1), Figura 2a. É evidente a frente de solidificação planar junto da linha de fusão seguida de transição para estrutura colunar e colunar/dendrítica (Figura 2a). O rápido avanço da frente de solidificação resulta na formação de uma estrutura dendrítica, consequência do super-resfriamento

(Convocado em 15/05/2012; Texto final em 04/09/2012).

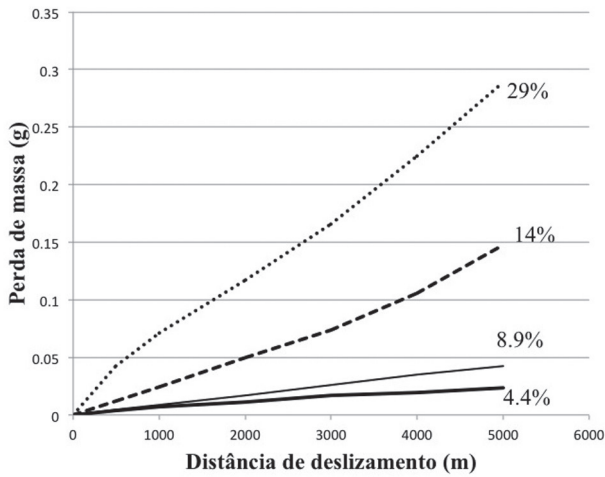


Figura 1. Desempenho ao desgaste medido pela perda de massa por deslizamento de revestimento da liga da base de Ni Colmonoy 6 exibindo diferentes níveis de diluição [adaptado de 2]

constitucional que reduz a temperatura do líquido na frente de solidificação favorecendo o desenvolvimento de instabilidades na frente de solidificação. Como descrito por Bond [5] a condição atomizada do material de adição altera a energia livre do sistema e dependendo da granulometria do material depositado também contribuiu para o refino da estrutura dos revestimentos.

Contrastando com esta estrutura, a Figura 2b exibe a estrutura colunar de um revestimento processado com uma misturas de pós de Fe-Al.

A análise destes revestimentos mostra que as características do material produzido no revestimento se sobrepõem aos parâmetros do processo que determinam o avanço da frente de solidificação mencionada anteriormente. A síntese exotérmica dos aluminetos causa o aumento da temperatura na frente de solidificação, provocando uma redução do super-resfriamento e em consequência o desenvolvimento da estrutura colunar.

A produção de revestimentos de aluminetos é favorecida pela possibilidade de se manipular a composição das misturas de pós a serem depositadas, viabilizando a produção de revestimentos

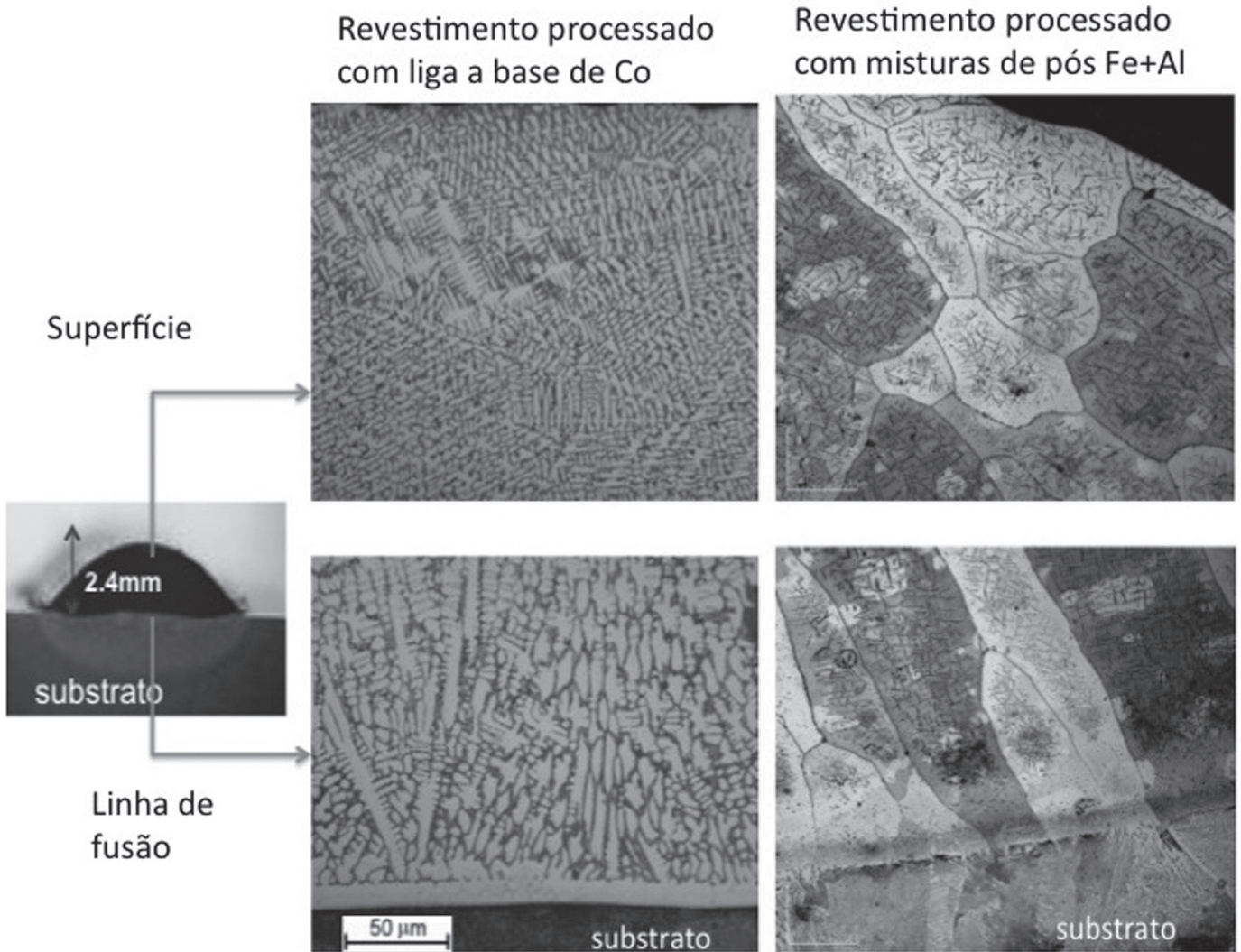


Figura 2. Microestrutura observada junto da linha de fusão de revestimentos processados por PTA com uma liga atomizada a base de Co (Stellite 1) e com uma misturas de pós de Fe e Al (substrato aço AISI 1020) [adaptado de 6 e 7]

de ligas de maior ponto de fusão e alta dureza, neste contexto se destacam o processamento por laser cladding e por Plasma com arco transferido. A utilização de materiais de adição na forma de pó abriu outras frentes de desenvolvimento de superfícies como o surface alloying, procedimento que envolve a deposição de pós na poça de fusão e a sua combinação com o substrato para produzir superfícies com composição e propriedades específicas [8-10]. A modificação de ligas visando a melhoria de desempenho em condições específicas é outra das possibilidades oferecida pelo procedimento de manipulação da composição química de ligas e foi apresentada anteriormente por Cangue e D’Oliveira em seu estudo de desenvolvimento de revestimentos resistentes a carburização [11]. Também se inserem nesta frente de desenvolvimento a síntese de ligas durante a deposição, permitindo a fabricação de ligas *in-situ*.

O processamento de ligas *in-situ* permite testar novas composições e também a produção de revestimentos com composição específica e de difícil manipulação com é o caso de ligas intermetálicas. Entre estas ligas podem-se citar as ligas de aluminetos cuja resistência a corrosão e a resistência mecânica estão associadas, respectivamente, à formação de um filme de óxido de alumínio e à sua estrutura ordenada que dificulta a movimentação das discordâncias. O processamento de diferentes sistemas de aluminetos, Ni-Al, Fe-Al e Nb-Al já foi discutido em trabalhos anteriores [11-14] e mostrou que nestes sistemas a interação com o substrato é mais significativa do que no processamento de superligas comerciais e que deve ser sempre considerada na fase de projeto da liga. A interação com o substrato pode ser utilizada para fazer ajustes na composição do revestimento à semelhança do que ocorre no processo de surface alloying.

É interessante ainda destacar que, dependendo da composição das misturas depositadas, a resposta aos parâmetros de processamento também é diferente da observada em revestimentos de superligas de Ni ou de Co. A Figura 3 apresenta a compilação de resultados de dureza e diluição para dois sistemas de aluminetos. Para os revestimentos processados

com misturas de pós de Fe+15wt%Al e com Nb+40wt%Al, dois fatores se destacam: o impacto da diluição com o aço do substrato na dureza dos revestimentos em relação ao material fundido (Figura 3a) e a resposta diferenciada de cada sistema na relação dureza versus diluição (Figura 3b). A Figura 3a mostra que para as duas misturas de pós o processamento de tarugos resulta sempre em durezas mais elevadas do que aquelas medidas em revestimentos processados sobre placas de AISI 1020 com as mesmas misturas de pós. Este comportamento segue aquele descrito para revestimentos de superligas de Co e de Ni, exceto pelos elevados valores de diluição. No que diz respeito à relação entre a diluição e a dureza, os dois sistemas de aluminetos apresentam comportamentos opostos, verificando-se que nos revestimentos processados com a mistura de pós Nb+Al um aumento da diluição resulta em queda da dureza. Entretanto o processamento de revestimentos com misturas de pós de Fe+Al apresenta uma relação de proporcionalidade direta entre a dureza e a diluição do revestimento.

Estudo detalhado de revestimentos processados com misturas de pós Ni+35at%Al sobre placas de AISI 1020 permitiu um melhor entendimento dos revestimentos de aluminetos e mostrou que a dureza dos revestimentos é determinada pelo posicionamento dos átomos de Fe na estrutura ordenada dos aluminetos [15].

A Figura 4 apresenta os perfis de dureza dos revestimentos processados com diferentes intensidades de corrente e a variação do teor de Fe para as diferentes condições de processamento. Observa-se que ocorre um aumento da diluição, medida pelo teor de Fe, com o aumento da corrente de deposição e que a dureza dos revestimentos depende da corrente de deposição. Deposições com as menores intensidade de corrente (70 A, 80 A e 90 A) não afetam a dureza dos revestimentos enquanto que no processamento com as maiores correntes de deposição (100 A, 110 A e 120 A) um aumento da intensidade de corrente resulta em revestimentos com maiores durezas. O estudo mostra que a dureza dos revestimentos é determinada pelo posicionamento das átomos de Fe na estrutura ordenada do alumineto de Ni (B2)

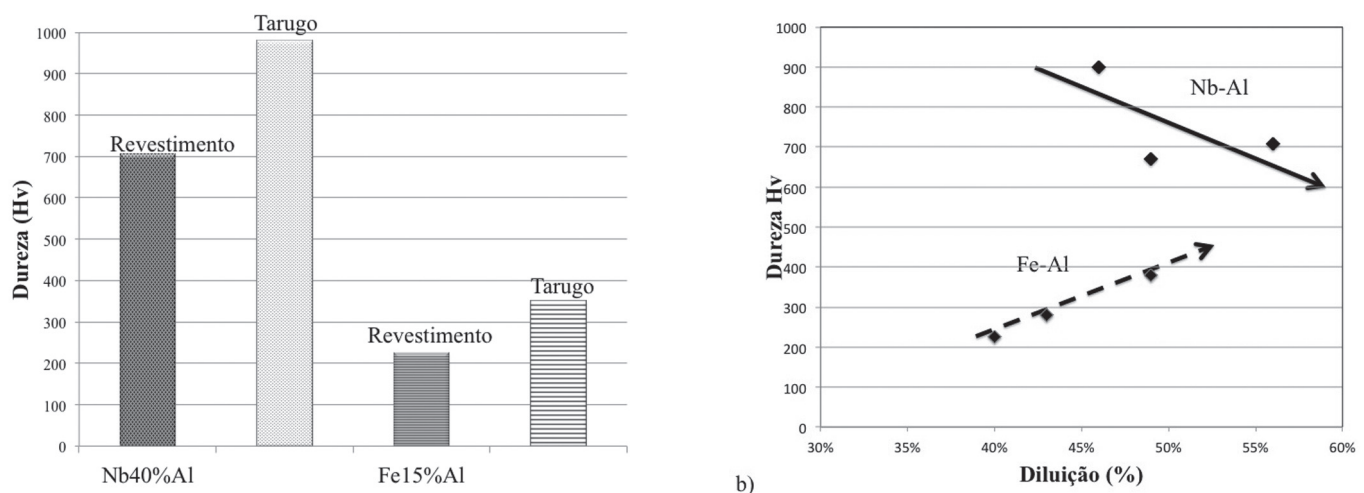


Figura 3. Efeito da diluição sobre a dureza dos revestimentos de aluminetos a) correlação tarugos versus revestimentos; b) impacto da composição do sistema

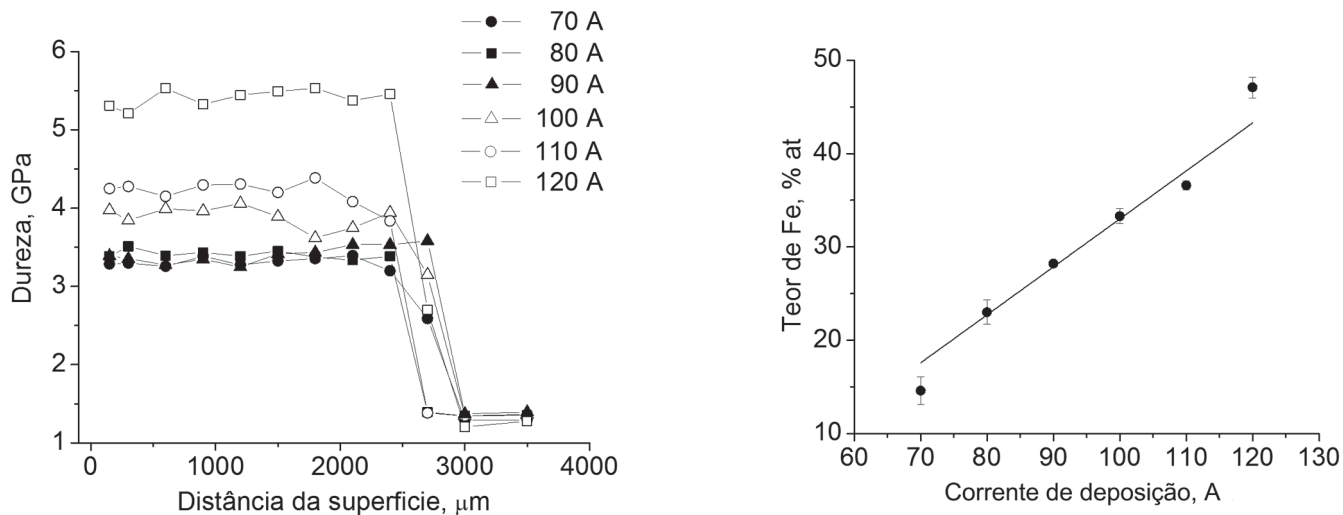


Figura 4. a) Perfis de dureza medidos em revestimentos processados com misturas de pós Ni+Al e b) correspondente variação do teor de Fe com a variação da corrente de deposição

e em consequência dos defeitos cristalinos gerados. O modelo testado mostra que o aumento de dureza com a intensidade de corrente é consistente com um aumento na densidade de lacunas e de anti-sítios de Ni com a corrente de deposição. A estabilidade de dureza medida nos revestimentos com menor teor de Fe pode ser associada a presença de Fe na rede o Al, defeito cristalino que apresenta o menor poder endurecedor na rede ordenada do NiAl[16].

Estes desenvolvimentos de revestimentos envolvendo a síntese de ligas *in-situ* permitiram estabelecer a base para a produção de revestimentos exibindo um acentuado gradiente de propriedades em sua seção transversal, denominado de pseudo-funcionais. A possibilidade de síntese de materiais durante a deposição permite o processamento de revestimentos pseudo-funcionais envolvendo materiais de baixa soldabilidade como é o caso dos materiais cerâmicos. O desafio descrito neste trabalho é o desenvolvimento de revestimentos com camada dupla referente a uma camada cerâmica na superfície e uma camada de transição correspondente a camada de ligação entre a camada cerâmica e o substrato, ambas sintetizadas *in-situ*, *i.e.*, durante a deposição. A estratificação do revestimento permite assim a formação de um gradiente de propriedades ao longo da seção transversal.

2. Metodologia

Extrapolando procedimentos de síntese da alumina utilizados no processo de squeeze casting utilizado para obtenção de compósitos de matriz cerâmica (CMC's), foram preparadas misturas de pós de quartzo e Al em proporção superior a requerida pela relação estequiométrica, Equação 1.



Utilizando procedimentos anteriormente estabelecidos [17], as misturas de pós foram homogeneizadas e secas em estufa

por 24h, e na sequência depositadas por Plasma com arco transferido sobre placas de aço ao C (AISI 1020) e de uma liga de NiCr2%Nb (A560).

A superfície dos revestimentos foi caracterizada por microscopia de luminescência Raman e difração de raios X para confirmação da síntese da alumina e fases presentes. Perfil de dureza Vickers com carga de 0.3 kg foi levantado na seção transversal. A microestrutura foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura também na seção transversal.

Os revestimentos foram ainda avaliados por testes de desgaste tipo pino sobre lixa (#320 mesh), sob carga de 5N por uma distância total de deslizamento de 1500 m.

3. Análise dos revestimentos

A síntese da alumina durante a deposição da misturas de pós foi confirmada por microscopia de luminescência Raman na superfície dos revestimentos como depositados, que identificou formação de alumina-alfa, tanto nos revestimentos processados sobre aço AISI 1020 como liga NiCr2%Nb, como mostrado na figura 5.

A formação da alumina na sua forma mais estável (conforme espectro Raman correspondente a alumina-alfa) identifica decorre das altas temperaturas de processamento na deposição por Plasma com arco transferido que asseguram a formação do cerâmico na sua forma alotrópica mais estável, esperada acima de 1100 °C. A presença de alumina alfa é importante para a estabilidade dimensional da camada cerâmica já que não se esperam transformações alotrópicas da alumina.

A formação da camada de ligação a base de aluminetos foi confirmada na análise por difração de raios X. Aluminetos de Ni e Fe foram identificados em revestimentos depositados sobre a liga NiCr2%Nb (Figura 5) e no aço AISI 1020, respectivamente. A presença destes aluminetos mostra a interação da mistura depositada com o substrato responsável pela formação da camada intermediária de ligação entre a camada cerâmica e o substrato

metálico. Esta camada de aluminetos fornece a compatibilidade química necessária à integridade do sistema fazendo a transição entre os substratos metálicos e a camada de alumina.

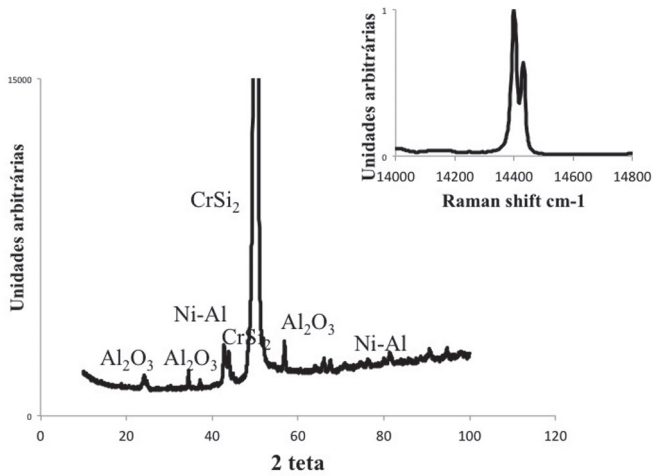


Figura 5. Análise DRX dos revestimentos processados com a mistura quartzo+Al sobre a liga de NiCr2%Nb e espectro da alumina alfa identificado por microscopia de luminescência Raman.

A estratificação dos revestimentos processados a partir das misturas de Quartzo e Al e o respectivo gradiente de propriedades, são ilustrados pelo perfil de dureza medido na seção transversal, Figura 6. Contribuem para esta estratificação a diferença de densidades entre a alumina (3,15 - 3,94 g/cm³ dependendo da pureza), a camada de ligação de Fe-Al ou Ni-Al (~ 6 g/cm³) e os substratos (8 - 9 g/cm³); As características da camada de óxido e da interface com a camada de ligação estão apresentadas na Figura 7, e mostram uma camada cerâmica com espessuras entre 5 e 20 micrometros.

A solidificação da poça de fusão e crescimento da camada cerâmica ocorrem na sequência e em simultâneo à medida que

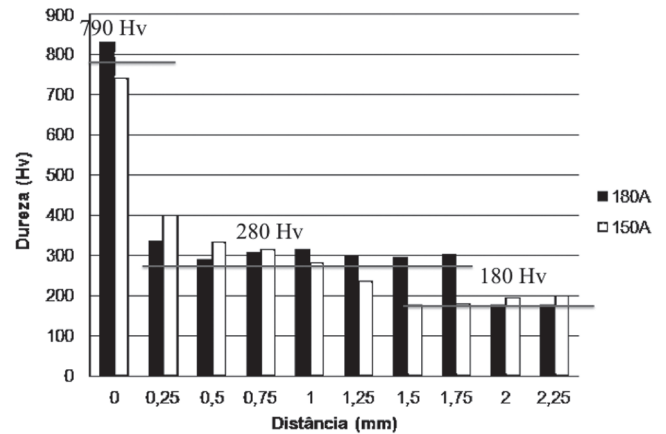


Figura 6. Gradiente de dureza medido na seção transversal de revestimentos processados com misturas Quartzo+Al sobre aço AISI 1020 [adaptado de 18].

o sistema resfria. Algumas diferenças podem ser observadas em função do substrato. No caso de substrato de AISI 1020, alumina é apenas observada na superfícies dos revestimentos, enquanto que na deposição sobre a liga de NiCr2%Nb a alumina é identificada na superfície e também como uma dispersão de partículas no meio da camada de ligação. Esta diferença pode ser associada com as temperaturas de síntese dos aluminetos (inicia em ~ 1200 °C para o sistema Fe-Al e em 1600 °C para o sistema Ni-Al) e que acabam competindo em maior ou menor grau com a síntese da alumina que inicia ainda no estado líquido (acima de ~ 2000 °C) enquanto não se esgotar o quartzo e o Al até temperaturas de 800 °C [17]. A aparência da camada de alumina varia para cada um dos substratos utilizados, observando-se que nos revestimentos sobre AISI 1020 a camada cerâmica é composta por partículas de alumina unidas por uma matriz rica em Si, Figura 7a, enquanto que na deposição sobre placas de NiCr2%Nb, sobreposta a uma camada de alumina de aparência continua se observa uma camada compósita de óxido de Cr e de Al enriquecidos por Si, Figura 7b.

Análise do desempenho destes revestimentos em ensaios de

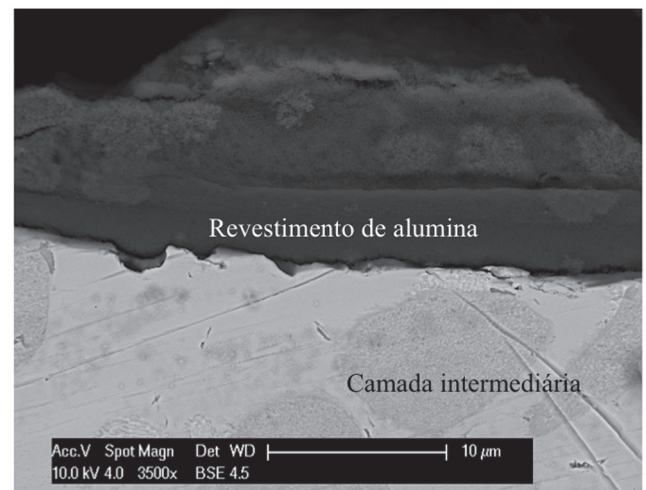
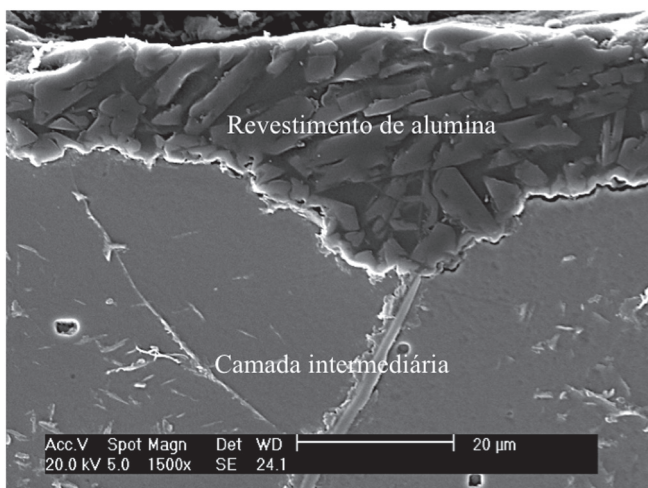


Figura 7. Interface camada de óxido/camada intermediária em revestimentos processados sobre a) aço AISI 1020 e b) liga NiCr2%Nb.

desgaste abrasivo tipo pino sobre lixa, expôs os revestimentos a esforço de cisalhamento intenso. Uma primeira análise mostra que a integridade do revestimento pseudo-funcional se manteve, como pode ser comprovada pelo não deslocamento da camada cerâmica.

Os resultados dos ensaios de desgaste abrasivo obtidos sob as mesmas condições para os revestimentos estratificados (pseudo-funcional) e para dois revestimentos a base de Co (Stellite 1 e Stellite 6) ambos processados sobre placas de AISI 1020 são apresentados na Figura 8 como a perda de massa em função da distância percorrida. Verifica-se o desempenho superior apresentado pelo revestimento pseudo-funcional (alumina/Fe-Al/AISI 1020) em relação aos revestimentos processados com as ligas a base de cobalto. Considerando-se a equação clássica de desgaste proposta por Archard [19] que descreve a correlação direta entre a taxa de desgaste e a dureza, aplicável a este tipo de teste [20], o comportamento observado pode ser explicado pela elevada dureza da camada de alumina. É importante ainda destacar que esta camada cerâmica é adequadamente sustentada pela camada intermetálica intermediária (entre o substrato e a alumina) e apesar da diferença de dureza entre a camada cerâmica e camada intermediária não ocorreu deformação desta última, o que poderia acarretar no comprometimento da camada cerâmica.

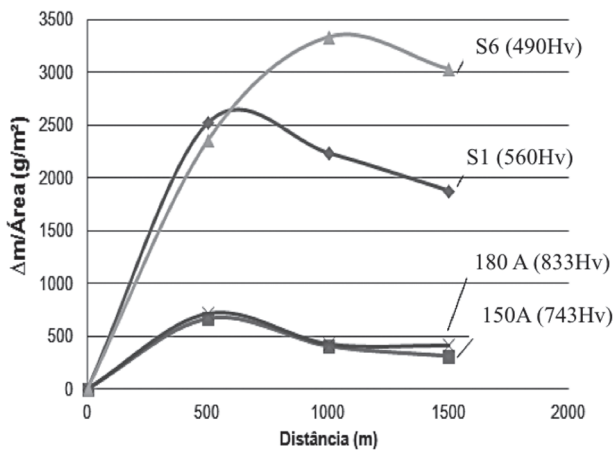


Figura 8. Correlação entre a variação da perda de massa em revestimentos de ligas a base de Co (S 1 e S 2) e processados com misturas de quartzo e Al sobre placas de AISI 1020 com diferentes níveis de corrente [adaptado de 17]

4. Destaques finais

O presente trabalho apresentou de forma resumida a evolução de revestimentos customizados a partir da síntese de ligas *in-situ*, isto é, durante a deposição de misturas de pós por Plasma por arco transferido. O processamento de revestimentos de aluminetos e a relação entre os parâmetros de processamento e a dureza dos revestimentos são revisados. Estes desenvolvimentos permitiram um procedimento mais ousado envolvendo a síntese simultânea de uma camada de alumina e da camada de ligação

com o substrato que resultaram em revestimentos estratificados com características pseudo-funcionais. Estes revestimentos exibem um gradiente de propriedades em consequência da sua estrutura composta de uma camada externa de alumina, camada intermediária de aluminetos (que faz a ligação com o metal base) e substrato. A síntese *in-situ* da alumina permite o desenvolvimento de uma camada cerâmica de excelente aderência e uma camada de ligação capaz de resistir aos esforços impostos durante um teste de deslizamento de pino sobre lixa.

5. Agradecimentos

Agradecimentos são devidos a FINEP (Lab. de Inovação), CNPq (Edital Universal/2009) e Programa IMI da National Science Foundation sob o n. DMR 0843934, pelo financiamento de projetos que possibilitaram o desenvolvimento dos revestimentos descritos e discutidos neste trabalho.

6. Referências Bibliográficas

- [1] ASM Handbook, vol6, ASM International, 1992
- [2] REINALDO, P. R. ; D'OLIVEIRA, A. S. C. M. NiCrSiB Coatings Deposited by Plasma Transferred Arc on Different Steel Substrates. Journal of Materials Engineering and Performance, v. 29/06, 2012
- [3] VERGARA, V. ; DUTRA, J. C. ; D'OLIVEIRA, A. S.C. M. Deposição por plasma com arco transferido. Soldagem e Inspeção, v. 15, p. 41-51, 2010.
- [4] Q.Y. HOU, J.S. GAO, F. ZHOU Microstructure and wear characteristics of cobalt-based alloy deposited by plasma transferred arc weld surfacing, Surface and Coatings Technology, Volume 194, Issues 2–3, 1 May 2005, Pages 238–24
- [5] BOND, D.; D'OLIVEIRA, A.S.C.M. Effect of Current and Atomized Grain Size Distribution on the Solidification of Plasma Transferred Arc Coatings, Materials Research, aceito para publicação 2012
- [6] D'OLIVEIRA, A.S.C.M. E SILVÉRIO, R.B. (2003) "Revestimento de ligas de Co por PTA com alimentação de pó e arame", II Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, Uberlândia/MG, Abril 2003
- [7] Encyclopaedia of Tribology , 2012, in press
- [8] ALMEIDA, F. CARVALHO, P. A. CARVALHO AND R. VILAR, Microstructure, Mechanical and Wear Behaviour of Al-Mo Surface Alloys, Surface & Coatings Technology, Vol. 200, 16-17, 2006, pp. 4782-4790
- [9] ALMEIDA, P. PETROV, I. NOGUEIRA AND R. VILAR, Structure and Properties of Al-Nb Alloys Produced by Laser Surface Alloying, Materials Science and Engineering A, Vol. 303, 1-2, 2001, pp. 273-280
- [10] A. ALMEIDA, P. A. CARVALHO AND R. VILAR, Laser Developed Al-Cr Surface Alloys: Microstructure, Mechanical and Wear Behaviour, Materials Science Forum, Vols. 514-516, 2006, pp. 490-494
- [11] Cangue, Feliciano José Ricardo2010CANGUE, F. J. R. ; D'OLIVEIRA, A. S. C. M. Influence of Al on the microstructure and carburization performance of a N-based alloy coating. Materials Chemistry and Physics, v. 120, p. 552-557, 2010.

- [12] ALMEIDA, V. A. B. ; TAKANO, E. H. ; MAZZARO, I. ; D’OLIVEIRA, A. S. C. M. . Evaluation of Ni Al coatings processed by Plasma Transferred arc. *Surface Engineering*, v. 27, p. 266-271, 2011.
- [13] Sippel, J. F. 2012 SIPPTEL, J. F. ; D’OLIVEIRA, A. S. C. M. . Evaluation of Plasma Transferred Arc Fe-Al Alloyed Coatings. *Journal of ASTM International (Online)*, v. 9, p. 103454, 2012.
- [14] D’OLIVEIRA, A. S. C. M. ; TAKANO, E. H. ; BELLOTI, L. ; CARDOSO, R. P. Solidification of aluminide coatings. *Zeitschrift für Metallkunde (Cessou em 2006. Cont. ISSN 1862-5282 International Journal of Materials Research)*, 2012, aceito para publicação
- [15] BRUNETTI, C; MENDES, F. H.; PINTAUDE, G. , D’OLIVEIRA, A. S. C. M., Analysis of Ni-Al coatings in-situ processed by plasma transferred arc, *Anais ITSC*, 2011
- [16] ANDERSON, I. M., DUNCAN, A. J., BENTLEY, J. Site-distributions of Fe alloying additions to B2-ordered NiAl. *Intermetallics* 7 (1999), pp. 1017/24.
- [17] DROZDA, F. O. Tese de doutorado, UFPR 2012.
- [18] CARNEIRO, M., Avaliação ao desgaste de revestimentos de alumina, Trabalho de fim de curso em Engenharia mecânica UFPR, 2011.
- [19] J.F. Archard, *Wear Theory and Mechanisms, Wear Control Handbook*, American Society of Mechanical Engineers, New York, 1980, pp. 35–80.
- [20] AGUNSOYE, J.O.; AYENI A.A. Effect of heat treatment on the abrasive wear behavior of high chromium iron under dry sliding condition. *Tribology in Industry*. Vol. 34, No 2. 2012. pp.82-91