



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS - MESTRADO - DOUTORADO**

FRANCISCO RICCELLY P. FEITOSA

**EFEITO DA RELAÇÃO OXIGÊNIO/COMBUSTÍVEL NA MICROSTRUTURA E
PROPRIEDADES DE REVESTIMENTOS QUASICRISTALINOS AlCuFeB e AlCoCu
PRODUZIDOS POR HVOF**

**JOÃO PESSOA
2018**

FRANCISCO RICCELLY P. FEITOSA

**EFEITO DA RELAÇÃO OXIGÊNIO/COMBUSTÍVEL NA MICROSTRUTURA E
PROPRIEDADES DE REVESTIMENTOS QUASICRISTALINOS AlCuFeB e AlCoCu
PRODUZIDOS POR HVOF**

Tese apresentada ao curso de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para a obtenção do título de doutor em Engenharia de Materiais.

Orientador Prof. Dr. Severino Jackson
Coorientador Prof. Dr. Rodinei Medeiros

**JOÃO PESSOA
2018**

Catálogo na publicação
Setor de Catalogação e Classificação

F311e Feitosa, Francisco Riccelly P.
Efeito da relação oxigênio/combustível na microestrutura e propriedades de revestimentos quasicristalinos AlCuFeB e AlCoCu produzidos por HVOF / Francisco Riccelly P. Feitosa. - João Pessoa, 2018.
130 f. : il.

Orientador: Severino Jackson.
Coorientador: Rodinei Medeiros.
Tese (Doutorado) - UFPB/CT

1. Engenharia de materiais. 2. Quasicristais. 3. Revestimentos quasicristalinos. 4. Oxigênio/querosene - Relação. I. Título.

UFPB/BC

**EFEITO DA RELAÇÃO OXIGÊNIO/COMBUSTÍVEL NA MICROSTRUTURA E
PROPRIEDADES DE REVESTIMENTOS QUASICRISTALINOS AlCuFeB e AlCoCu
PRODUZIDOS POR HVOF**


por


FRANCISCO RICCELLY PEREIRA FEITOSA


Aprovado em: 22/02/2018.


SEVERINO JACKSON GUEDES DE LIMA
Orientador


RODINEI MEDEIROS GOMES
Examinador Interno


CÍCERO DA ROCHA SOUTO
Examinador Externo ao Programa


THIERRY MARCELINO PASSERAT DE SILANS
Examinador Externo ao Programa


FRANCISCO EMANOEL FERREIRA DE ALMEIDA
Examinador Externo à Instituição


ROMUALDO RODRIGUES MENEZES
Examinador Externo à Instituição

Aos meus Pais: Francisco das Chagas Pereira (*in memoriam*) e Maria Feitosa

AGRADECIMENTOS

A DEUS por tudo;

A Maria Santíssima, minha senhora, por sempre ouvir minhas preces;

A Larissa, minha esposa, pelo carinho, amor e amizade;

As minhas filhas, Ana Letícia e Maria Cecília: minha real motivação;

A minha irmã, Lamara, pelo apoio e, principalmente, pelo cuidado com minhas filhas;

À coordenação do Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais pela amizade e apoio administrativo;

Ao professor Dr. Severino Jackson Guedes de Lima pela orientação, competência e amizade: minha eterna gratidão;

Ao professor Dr. Rodinei Medeiros Gomes, pela orientação e grande ajuda durante todas as etapas deste trabalho: minha eterna gratidão;

Ao professor Dr. Cícero Souto e toda a equipe do Lasea pela ajuda e colaboração nos ensaios com os piezoelétricos;

A José Anselmo, pela grande ajuda com o matlab;

Aos colegas de mestrado e doutorado, Ricardo, Gemierson, Adiana, Esdras, Valber e Bruno Guedes, pela amizade em todo esse tempo;

Aos técnicos do laboratório de solidificação rápida, pela competência e amizade;

Aos técnicos da oficina mecânica, por todos os trabalhos realizados;

A OPT Brasil, na pessoa de Flávio Camargo, pelo apoio, ajuda e fabricação de todas as amostras estudadas. Meu muito obrigado;

Ao Prof. Dr Peter Hammer do Laboratório de Espectroscopia de Fotoelétrons (LEFE), departamento de físico – química da UNESP.

À Universidade Federal do Piauí e aos colegas do curso de Engenharia Mecânica.

A todas as pessoas que contribuíram, de forma direta ou indireta, para a realização deste trabalho.

“Fazei o que ele vos disser”
João 2, 5

RESUMO

Descobertos por Dan Shechtman em 1982. Os quasicristais, estruturas ordenadas e aperiódicas, são compostos intermetálicos que apresentam propriedades térmicas e superficiais muito diferentes das estruturas cristalinas convencionais. São duros e frágeis a temperatura ambiente, no entanto por apresentarem baixa condutividade térmica e baixo coeficiente de atrito, pesquisas sugerem a aplicação desses materiais como revestimentos duros (de elevada resistência ao desgaste) e de barreira térmica. O processo de aspersão térmica por HVOF se destaca na obtenção de revestimentos espessos e densos. No entanto devido o grande número de variáveis operacionais ainda se busca uma otimização do processo com a finalidade de se melhorar a qualidade dos revestimentos quasicristalinos depositados. Este trabalho teve como objetivo investigar os efeitos da relação O_2 /combustível na integridade microestrutural e propriedades dos revestimentos de QC. Para tanto, foram produzidos pelo processo HVOF (oxicombustível de alta velocidade) revestimentos quasicristalinos em substrato de aço (baixo carbono). Como matéria prima, foram utilizadas duas composições na forma de pó: $Al_{59,2}Cu_{25,5}Fe_{12,3}B_3$ (simetria icosaédrica) atomizado e com tamanho de partículas variando entre 25-54 μm . E $Al_{65}Co_{18}Cu_{17}$ (simetria decagonal) geometria irregular (poligonal e facetado) com tamanho de partícula entre 25-75 μm . Os revestimentos foram produzidos com cinco condições de aspersão, a partir da variação na relação O_2 /querosene: 0,98 (carburante), 1,04(carburante), 1,10 (estequiométrica), 1,16(oxidante) e 1,22 (oxidante). O efeito da relação O_2 /querosene na microestrutura e propriedades dos revestimentos foi analisado por difração de raios-x, microscopia eletrônica e espectroscopia de fotoelétrons por raios-x (XPS). As propriedades de dureza e módulo de elasticidade foram avaliadas ao longo da seção transversal dos revestimentos para cada condição de aspersão. Além do mais, foi realizado o monitoramento da integridade estrutural dos revestimentos através do ensaio de flexão de três pontos acoplados a sensores piezoelétricos com o revestimento sob tração. A utilização desta técnica, inédita em revestimentos de QC, mostrou-se poderosa para determinar, qualitativamente, a degradação dos revestimentos sob carga. Os revestimento de $Al_{59,2}Cu_{25,5}Fe_{12,3}B_3$, produzidos com relação carburante A5(0,98), apresentaram baixa porosidade (< 1,5%). A baixa porosidade dos revestimentos refletiu-se na dureza e no módulo de elasticidade, cerca de 696,5 HV e 160,0 GPa respectivamente. Verificou-se que o aumento da relação O_2 /combustível foi prejudicial, pois promoveu um maior acúmulo de defeitos na microestrutura dos revestimentos. Este resultado ficou evidente com o monitoramento da integridade estrutural realizado através de um teste de flexão acoplado a sensores piezoelétricos, que permitiu relacionar a qualidade dos revestimentos a partir da energia do sinal captado. O aumento da relação O_2 /querosene promoveu um significativo incremento de defeitos e descontinuidades (observados pela atenuação da onda captada no teste de flexão) ao ponto de a energia do sinal para os revestimentos de AlCuFeB, A1(1,22) relação oxidante ser dez vezes menor quando comparado com o A5(0,98) relação carburante. Para o revestimento de $Al_{65}Co_{18}Cu_{17}$, a porosidade foi de 8,0% – melhor resultado obtido com a condição B3(1,10), valor elevado para revestimentos obtidos por HVOF. A dureza e o módulo de elasticidade apresentaram valores de aproximadamente 700 HV e 170 GPa respectivamente. Por fim, os revestimentos produzidos com $Al_{65}Co_{18}Cu_{17}$, independentemente da condição de aspersão, apresentaram alto teor de defeitos e descontinuidades, resultado da baixa energia do sinal captado, verificada através da técnica de monitoramento com sensores piezoelétricos.

Palavras-chave: Quasicristais. HVOF. Oxigênio/querosene. Carburante. Oxidante.

ABSTRACT

Discovered by Dan Shechtman in 1982. Quasicrystals, ordered and aperiodic structures, are intermetallic compounds that have very different thermal and surface properties than conventional crystal structures. They are hard and brittle at room temperature, however because they have low thermal conductivity and low coefficient of friction, research suggests the application of these materials as hard coatings (high resistance to wear) and thermal barrier. The HVOF thermal spray process excels in obtaining thick and dense coatings. However, due to the large number of operational variables, a process optimization is still sought to improve the quality of the deposited quasicrystalline coatings. This work aimed to investigate the effects of O₂ / fuel ratio on the microstructural integrity and properties of QC coatings. Quasicrystalline coatings on steel substrate were produced by HVOF (high velocity oxyfuel). The raw material was used twice in the production of powder: Al_{59,2}Cu_{25,5}Fe_{12,3}B₃ (icosahedral symmetry) with particle size ranging from 25-54 μm. Al₆₅Co₁₈Cu₁₇ (decagonal symmetry) irregular geometry (polygonal and faceted) with piece size between 25-75 μm. The coatings were produced with five spray conditions from the variation in O₂/kerosene ratio: 0.98 (fuel), 1.04 (fuel), 1.10 (stoichiometric), 1.16 (oxidant) and 1.22 (oxidant). The effect of the O₂/kerosene ratio on the microstructure and coating properties was analyzed by X-ray diffraction, electron microscopy and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The properties of hardness and modulus of elasticity were evaluated along the cross section of the coatings for each spray condition. In addition, the structural integrity of the coatings was monitored by the three-point flexural test coupled to piezoelectric sensors with the traction coating. The use of this technique, unprecedented in QC coatings, proved to be able to qualitatively determine the degradation of coatings under load. The coating Al_{59,2}Cu_{25,5}Fe_{12,3}B₃ produced with fuel ratio A5 (0.98), showed low porosity (<1.5%). This low porosity reflected in the hardness and modulus of elasticity, about 696.5 HV and 160.0 GPa respectively. Moreover, it was verified that the increase in the O₂/fuel ratio was harmful, since it promoted a greater accumulation of defects in the microstructure of the coatings, impossible to be detected in the previous analyzes. This result was evident with the monitoring of the structural integrity (energy analysis of the D4 detail of the *wavelet*). The increase in the O₂/kerosene ratio promoted a large increase in defects and discontinuities, which the energy for the coatings of AlCuFeB, A1 (1.22) oxidant ratio, is ten times smaller when compared to the A5 (0.98) fuel ratio. The porosity was 8.0% for the Al₆₅Co₁₈Cu₁₇ coating, best result obtained with condition B3 (1.10), high value for coatings obtained by HVOF. The hardness and modulus of elasticity presented values of approximately 700 HV and 170 GPa respectively. Finally, the coatings produced with Al₆₅Co₁₈Cu₁₇, regardless of the spray condition, presented high defects and discontinuities, a result of the low energy, verified through the monitoring technique with piezoelectric sensors.

Key words: Quasicrystals, HVOF, Oxygen / kerosene, fuel, oxidant.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01 - Padrão de difração de um quasicristal.	19
Figura 02 - (a) vista 3D do icosaedro. (b) projeção estereográfica dos elementos de simetria do icosaedro	20
Figura 03 - MEV: (a) estrutura icosaedral do sistema Al-Cu-Fe e (b) estrutura decagonal do sistema Al-Ni-Co.....	21
Figura 04 - MEV da liga Al ₆₅ Cu ₁₅ Co ₂₀ solidificação convencional.....	23
Figura 05 - Variação do percentual de Cu e Co para obtenção da fase decagonal por solidificação convencional	24
Figura 06 - Seção do diagrama de fase Al-Cu-Co da região rica em Al a 610°C.....	25
Figura 07 - Variação da microdureza Vickers de um quasicristal icosaedral Al _{63,5} Cu ₂₄ Fe _{12,5} em função da temperatura	28
Figura 08 - Variação do limite de elasticidade de materiais quasicristalinos	28
Figura 09 - Esquema do processo de aspersão térmica	30
Figura 10 - Esquema de uma tocha de AT supersônico HVOF	31
Figura 11 - Esquema de uma estrutura de um revestimento aspergido	32
Figura 12 - Micrografias transversais de revestimentos quasicristalinos Al-Ni-Co-Si por (a) plasma spray e (b) HVOF.....	36
Figura 13 - DRX : a) do pó atomizado e b) da superfície revestida	37
Figura 14 - Efeito da vaporização do alumínio e oxidação das partículas em revestimentos processados por plasma e HVOF	38
Figura 15 - Porosidade transversal de Al-Cu-Cr revestimentos quasicristalinos pulverizadas em diferentes razões de fluxo de H ₂ / Ar	41
Figura 16 - Evolução da microdureza em função da porosidade em um revestimento quasicristalino Al-Cu-Fe.....	42
Figura 17 - Perfil de microdureza do revestimento quasicristalina AlCuFe em substrato de titânio	43
Figura 18 - Evolução da força de ligação com a espessura das camadas de revestimento depositado obtidas por teste de flexão em três pontos.....	44
Figura 19 - Evolução da razão da intensidade de pico de i/β com a espessura do revestimento....	45
Figura 20 - Substrato em aço A36	47
Figura 21 - Chapas de aço (substrato) aparafusadas	49
Figura 22 - Imagem ilustrativa do corpo de prova revestido identificando a área a ser revestida em cinza escuro.	50
Figura 23 - Medição da rugosidade Ra e Ry antes da aspersão dos revestimentos de QC.....	50
Figura 24 - Medição do teor de porosidade segundo a ASTM E2109_01 (2014), onde foi utilizado o software de análise de imagens <i>analySIS</i>	52
Figura 25 - a) dispositivo de flexão, b) Aparato para medição da deflexão.	54
Figura 26 - Corpo de prova com sensores colados pronto para ensaios de flexão convencional...55	
Figura 27 - a) Esquema do ensaio de flexão realizado; b) Imagem da amostra submetida ao ensaio de flexão	56
Figura 28 - Exemplo de quatro níveis de análises DWT	57
Figura 29: Pó de AlCuFeB atomizado fornecido pelo instituto <i>JeanLamour</i> (França)	58
Figura 30 - DRX do pó de AlCuFeB.....	59
Figura 31 - Microestrutura do pó de AlCuFeB fornecido pelo intituto <i>JeanLamour</i>	59
Figura 32 - Amostras (bruta de fusão) do material de revestimento obtido em forno de indução	60

Figura 33 - Difratoograma da liga $Al_{65}Co_{18}Cu_{17}$ elaboradas em forno de indução.....	61
Figura 34 - Estrutura decagonal quasicristalina $Al_{65}Co_{18}Cu_{17}$ bruta de fusão	62
Figura 35 - Tipo de rachaduras decorativas nas faces da estrutura decagonal $Al_{65}Co_{18}Cu_{17}$ bruta de fusão	62
Figura 36 - Microestrutura de uma partícula do pó de AlCoCu	63
Figura 37 - Pó da liga de AlCoCu	63
Figura 38 - Amostras de revestimentos de quasicristal AlCuFeB.....	65
Figura 39 - (a) (b) (c) (d) e (e) amostras dos revestimentos A1 (1,22), A2 (1,16), A3 (1,10), A4 (1,04) e A5 (0,98) respectivamente evidenciando a uniformidade da camada depositada.....	66
Figura 40 - Espectros XPS das amostras: A1(1,22) e A2(1,16), a varredura foi realizada a uma profundidade de 10 μ m de cada amostra.....	67
Figura 41 - Espectros XPS das amostras: A3(1,10) e A4(1,04) a varredura foi realizada a uma profundidade de 10 μ m de cada amostra	68
Figura 42 - Espectros XPS para linhas de emissão do ferro Fe2p3/2 e do carbono C1s	69
Figura 43 - Difratoogramas das amostras dos revestimentos de AlCuFeB: a) como aspergido e b) tratadas a 750° Por 5 min	72
Figura 44 - Microestrutura do revestimento de AlCuFeB condição A2 (1,16): a) não tratada e b) tratada a 750 °C por 5 min.	73
Figura 45 - Microestruturas das amostras dos revestimentos de AlCuFeB: a) A1 (1,22), b) A2 (1,16), c) A3 (1,10), d) A4 (1,04) e e) A5 (0,98).	74
Figura 46 - Porosidade em função das condições de aspersão para as amostras de revestimento AlCuFeB	75
Figura 47 - Microestrutura da seção transversal da amostra A1 (1,22) produzida	77
Figura 48 - Microestrutura da seção transversal da amostra A5 produzida.....	78
Figura 49 - Formação da lamela “splat” da amostra AlCuFeB aspergida na condição A1(1,22)..	79
Figura 50 - Formação da lamela “splat” da amostra AlCuFeB aspergida na condição A3(1,10).	80
Figura 51 - Formação da lamela “splat” da amostra AlCuFeB aspergida na condição A5(0,98)..	81
Figura 52 - Dureza das amostras de revestimento de AlCuFeB aspergidas por HVOF em função da condição de aspersão.....	82
Figura 53 - Comportamento da dureza em função da porosidade nas amostras de revestimentos de AlCuFeB	83
Figura 54 - Dureza ao longo da seção transversal dos revestimentos de AlCuFeB.	84
Figura 55 - Variação do módulo de elasticidade em função da porosidade dos revestimentos de AlCuFeB	85
Figura 56 - Região central da amostra A1(1,22) sob flexão	87
Figura 57 - Superfícies das amostras zero deformação evidenciando as rachaduras preexistentes em: a) A1(1,22) e b) A5(0,98).....	90
Figura 58 - Resultado do teste de flexão convencional acoplados a sensores piezoelétricos	91
Figura 59 - Sinal do detalhe D4 (lado esquerdo), energia do detalhe D4 (lado direito).....	93
Figura 60 - Região central dos revestimentos submetidos a uma flexão máxima de 2,0 mm.....	95
Figura 61 - Seção transversal do revestimento A1(1,22) a 6,00 mm da regia central	95
Figura 62 - Amostras dos CPR de AlCoCu	96
Figura 63 - (a) (b) (c) (d) e (e) amostras dos revestimentos B1 (1,22), B2 (1,16), B3 (1,10), B4 (1,04) e B5 (0,98) respectivamente evidenciando a uniformidade da camada depositada.....	98
Figura 64 - DRX dos revestimentos AlCoCu nas diferentes condições de aspersão	100
Figura 65 - Microestrutura do revestimento de AlCoCu condição B3 (1,10).....	101

Figura 66 - Microestrutura dos revestimentos de AlCoCu nas condições: a) B1(1,22); b) B2 (1,16); c) B3(1,10); B4 (1,04) e B5 (0,98).....	102
Figuras 67 - Amostras dos revestimentos B1 e B5 mostrando trincas que se estendem ao longo de todo o revestimento	103
Figura 68 - Porosidade em função das condições de aspersão para as amostras de revestimento AlCoCu.	104
Figura 69 - Microestruturas das amostras dos revestimentos de AlCoCu:(a) B2(b) B3 E (c) B5.....	105
Figura 70 - Formação da lamela “splat” da amostra AlCuFeB aspergida na condição B3(1,10)	108
Figura 71 - Formação da lamela “splat” da amostra AlCuFeB aspergida na condição B5(0,98)	109
Figura 72 - Dureza em função da razão estequiométrica (condição de aspersão) dos revestimentos de AlCoCu.....	110
Figura 73 - Variação dureza em função da porosidade dos revestimentos de AlCoCu	111
Figura 74 - Evolução da dureza em função da distância em relação à interface substrato/revestimento.	112
Figura 75 - Variação do módulo de elasticidade em função da porosidade dos revestimentos de AlCoCu.	113
Figura 76 - Resultados do ensaio de flexão acoplado a sensores piezoelétricos.....	114
Figura 77 - Sinal do detalhe D4 (lado esquerdo), energia do detalhe D4 (lado direito).....	115
Figura 78 - Superfície e seção transversal situada na região central das amostras: a)B4(1,04); b)B3(1,10) e B2(1,16).....	117
Figura 79 - Região central dos revestimentos AlCoCu, submetidos a uma flexão máxima de 2,0 mm.....	118
Figura 80 - Trincas horizontais situadas na região central das amostras: a)B2 (1,16) e b) B3 (1,10).....	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Fases do sistema Al-Cu-Fe.....	22
Tabela 02 - Principais fases pertencentes ao sistema Al-Co-Cu	25
Tabela 03 - Condutividade e expansão térmica dos quasicristais	27
Tabela 04 - Microdureza Vickers e tenacidade a fratura de quasicristais icosaedrais a temperatura ambiente.....	27
Tabela 05 - Classificação dos processos de combustão	31
Tabela 06 - Parâmetros da aspersão térmica utilizados.....	32
Tabela 07 - Análise química (composição nominal de $Al_{62,5}Cu_{25,5}Fe_{12}$) do pó de partida e camadas de revestimento obtido por plasma spray sob condição padrão, corrida A, e corrida B.....	37
Tabela 08 – Variáveis operacionais na aspersão por plasma spray e HVOF	38
Tabela 09 - Parâmetros e espessuras de revestimento resultantes de pulverização por HVOF.....	39
Tabela 10 - Parâmetros e resultados dos revestimentos produzidos por HVOF	43
Tabela 11 - Composição química nominal do material do substrato	47
Tabela 12 - Parâmetros da aspersão via HVOF.....	49
Tabela 13 - Distribuição granulométrica do Pó de $Al_{65}Co_{18}Cu_{17}$	64
Tabela 14 - Parâmetros da aspersão via HVOF para os revestimentos de AlCuFeB.....	65
Tabela 15 - espessura da camada dos revestimentos de AlCuFeB por HVOF.....	66
Tabela 16 - Concentração dos compostos Fe_3C e FeC nas superfícies dos revestimentos de AlCuFeB	68
Tabela 17 - Tensão correspondente a cada deslocamento calculado.....	86
Tabela 18 - Energia do sinal (detalhe D4 da <i>wavelet</i>).....	94
Tabela 19 - Parâmetros utilizados na produção dos revestimentos de AlCoCu.....	96
Tabela 20 - Espessura da camada dos revestimentos de AlCoCu por HVOF.....	97
Tabela 21 - Energia do sinal (detalhe D4 da <i>wavelet</i>).....	116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HVOF – Oxicombustível de alta velocidade

QC – quasicristal, quasicristalino.

A1(1,22) - AlCuFeB na condição de aspersão com relação O_2 /querosene = 1,22;

A2(1,16) - AlCuFeB na condição de aspersão com relação O_2 /querosene = 1,16;

A3(1,10) - AlCuFeB na condição de aspersão com relação O_2 /querosene = 1,10;

A4(1,04) - AlCuFeB na condição de aspersão com relação O_2 /querosene = 1,04;

A5(0,98) - AlCuFeB na condição de aspersão com relação O_2 /querosene = 0,98;

β – AlFe(Cu) – Fase cúbica;

λ – $Al_{13}Fe_4$ - Monoclínica

ψ – Al_6Cu_2Fe - Iocsaedral

D – $A_{65}Co_{18}Cu_{17}$ - Decagonal

B2 - AlCu(Co) - Cúbica

M,m – $Al_{13}Co_4$

τ – Número de ouro

DWT – Tranformada Wavelet Discreta;

CPR – Corpo de prova revestido;

B1(1,22) – AlCoCu na condição de aspersão com relação O_2 /querosene = 1,22;

B2(1,16) - AlCoCu na condição de aspersão com relação O_2 /querosene = 1,16;

B3(1,10) - AlCoCu na condição de aspersão com relação O_2 /querosene = 1,10;

B4(1,04) - AlCoCu na condição de aspersão com relação O_2 /querosene = 1,04;

B5(0,98) - AlCoCu na condição de aspersão com relação O_2 /querosene = 0,98;

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	Objetivo	16
1.1.1	Principal.....	16
1.1.2	Específicos.....	16
2	QUASICRISTAIS.....	18
2.1	Estrutura	19
2.1.1	Estrutura Icosaedral do Sistema Al-Cu-Fe	22
2.1.2	Estrutura Decagonal do Sistema Al-Co-Cu.....	23
2.2	Propriedades e aplicações dos quasicristais	26
3	ASPERSÃO TÉRMICA.....	30
3.1	O processo Oxidocombustível de Alta Velocidade – HVOF	31
3.2	Características dos revestimentos	32
3.3	Deposições de revestimentos quasicristalinos	34
3.3.1	Microestrutura.....	35
3.3.2	Propriedades dos Revestimentos	42
3.3.2.1	<i>Dureza.....</i>	<i>42</i>
3.3.2.2	<i>Força de Ligação (Adesão e Coesão)</i>	<i>43</i>
3.3.2.3	<i>Resistência ao Desgaste</i>	<i>45</i>
4	MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1	Materiais utilizados	47
4.1.1	Material do Substrato.....	47
4.1.2	Materiais do Revestimento	47
4.1.3	Elaboração da Liga Al ₆₅ Co ₁₈ Cu ₁₇	48
4.1.4	Preparação do Pó	48
4.1.5	Deposição dos Revestimentos	48
4.2	Procedimento Experimental	50
4.2.1	Tratamento Térmico	50
4.2.2	Preparação de amostras.....	51
4.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	51
4.2.4	Medição da Porosidade.....	51
4.2.5	Análise Química por XPS.....	52
4.2.6	Difração de Raios-X	53
4.2.7	Microdureza e módulo de elasticidade	53

4.2.8	Ensaio de flexão três pontos	54
4.2.8.1	<i>Teste de Flexão por meio de um dispositivo</i>	54
4.2.8.2	<i>Teste de flexão convencional acoplado a sensores piezoelétricos para monitoramento da integridade estrutural</i>	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
5.1	Caracterizações dos materiais do revestimento	58
5.1.1	Liga AlCuFeB.....	58
5.1.2	Liga AlCoCu.....	60
5.1.2.1	<i>Microestrutura da Liga AlCoCu</i>	60
5.1.2.2	<i>Granulometria do Pó da liga AlCoCu</i>	62
5.2	Caracterizações dos revestimentos aspergidos	64
5.2.1	Revestimentos de AlCuFeB.....	64
5.2.2	Porosidade: revestimentos AlCuFeB	75
5.2.3	Morfologia das Lamelas	78
5.2.4	Dureza e módulo de elasticidade	81
5.2.5	Teste de Flexão três pontos.....	86
5.2.5.1	<i>Teste de flexão com dispositivo</i>	86
5.2.5.2	<i>Teste convencional acoplado a sensores piezoelétricos</i>	90
5.2.6	Revestimentos AlCoCu	96
5.2.7	Porosidade: revestimentos AlCoCu.....	104
5.2.8	Morfologia das Lamelas “splats”.....	107
5.2.9	Dureza e módulo de elasticidade	109
5.2.10	Teste de flexão de três pontos acoplado a sensores piezoelétricos.....	113
6	CONCLUSÕES	120
6.1	Revestimentos de AlCuFeB	120
6.2	Revestimentos AlCoCu	121
	REFERÊNCIAS	122

1 INTRODUÇÃO

Há pouco mais de três décadas, a surpreendente descoberta dos quasicristais rompeu um paradigma na cristalografia devido a sua estrutura (incompatível com a periodicidade dos cristais). Este fato, aliado a suas propriedades térmicas e de superfície excepcionais tornaram os quasicristais objeto de intensos estudos.

Atualmente, o foco das pesquisas concentra-se numa aplicação prática para estes materiais; no entanto, por serem duros e frágeis, à temperatura ambiente uma das aplicações sugeridas é o emprego de QC como revestimentos duros e de barreira térmica (HUTTUNEN-SAARIVIRTA, 2004; DUBOIS, 2005).

Várias técnicas podem ser empregadas para produzir revestimentos quasicristalinos. Porém, por ser mais versátil e por promover um revestimento mais robusto e resistente ao desgaste, a aspensão térmica se destaca quando comparada a outros métodos de deposição (ZHANG et al, 2012). A deposição de revestimentos quasicristalinos via aspensão térmica é obtida principalmente por dois métodos: plasma spray e HVOF (oxicombustível de alta velocidade) (HUTTUNEN-SAARIVIRTA, 2004).

“Os revestimentos processados por aspensão térmica são resultado da colisão de gotículas, fundidas ou parcialmente fundidas, que se conformam (achatam) após colidirem com um substrato, logo, afirma-se que a estrutura dos revestimentos será similar na sua natureza lamelar, mas exibirá características variáveis (porosidades, trincas, inclusões de óxidos e carbetos) dependendo do processo, da técnica empregada, do tipo de material aplicado e das características da superfície” (LIMA; TREVISAN, 2007).

Estudos relataram que revestimentos QC obtidos por HVOF apresentaram uma porosidade muito menor em comparação aos obtidos por plasma spray, bem como uma microestrutura mais fina e um revestimento mais denso; isto decorre do fenômeno de quebra das partículas após o impacto com o substrato, propiciado pela fragilidade do material quasicristalino, pela alta velocidade e pelo baixo grau de fusão das partículas aspergidas (FU et al, 2014). Além do mais, efeitos como a vaporização do alumínio, que resultam em perda de composição, por deslocar a composição da liga para fora da região de obtenção da fase QC, é substancialmente inferior em revestimentos depositados por HVOF (FU et al, 2014).

“A produção de revestimentos por HVOF envolve um grande número de variáveis, otimizadas tradicionalmente com base na tentativa e erro” (LIMA; TREVISAN, 2007).

Dentre estas, a manutenção do fluxo dos gases: oxigênio e combustível exercem controle sobre a química da chama, bem como sobre as características das partículas aspergidas e consequentemente sobre a qualidade do revestimento depositado (OKSA et al, 2011; GUO et al, 2014).

Em se tratando de revestimentos QC, estudos que abordam a otimização das variáveis operacionais a fim de melhorar a qualidade dos revestimentos depositados por HVOF são escassos.

O presente estudo abordou a produção de revestimentos de quasicristal por HVOF a partir de diferentes condições de aspersão alcançadas pela variação do fluxo de oxigênio com o fluxo de querosene constante. Foi investigado o efeito do processamento na microestrutura e propriedades dos revestimentos, a fim de verificar a melhor condição de aspersão. Além do mais, foi monitorada a integridade estrutural dos revestimentos de QC produzidos através do teste de flexão acoplados a sensores piezoelétricos (fato inédito), colados nas extremidades do corpo de prova e configurados como emissor e receptor. Isto nos possibilitou a verificação da degradação dos revestimentos sob carga a partir de observações das características dos sinais elétricos captados.

1.1 Objetivo

1.1.1 Principal

Estudar o efeito da relação O_2 /combustível na qualidade e integridade microestrutural de revestimentos quasicristalinos AlCuFeB e AlCoCu produzidos por HVOF, bem como o reflexo desses efeitos sobre algumas propriedades da camada depositada.

1.1.2 Específicos

Avaliar a influência das condições de processamento na morfologia e microestrutura dos revestimentos;

Caracterizar os revestimentos quanto a presença de defeitos, dureza e módulo de elasticidade;

Monitorar a integridade estrutural dos revestimentos produzidos a partir das análises dos sinais adquiridos através de ensaios de flexão acoplados a sensores piezoelétricos;

2 QUASICRISTAIS

Em 1982, Dan Shechtman descobriu uma fase na liga Al-Mn com ordem de longo alcance que apresentava picos nítidos de difração, mas não tinha simetrias rotacionais atribuídas aos cristais, sólidos ordenados e periódicos (SHECHTMAN, 1984). Em vez disso, a nova fase tinha eixos de simetria de ordem 5. Shechtman (1984) havia descoberto uma fase com simetria icosaédrica, posteriormente denominado de quasicristal, que era uma estrutura aperiódica. Isso o levou a muitos questionamentos, pois, como anteriormente se pensava, apenas estruturas periódicas poderiam apresentar padrões de difração. Seu trabalho foi fortemente contestado, porém, lentamente, os quasicristais e as fases aperiódicas foram aceitos pela comunidade científica. Isso culminou, em 1992, na redefinição de um cristal ao incorporar a família de fases aperiódicas e, posteriormente, um Prêmio Nobel de Química no ano de 2011 (OLSSON, 2013).

Inicialmente, apenas quasicristais metaestáveis eram conhecidos. Quasicristais estáveis em ligas ternárias como Al-Cu-Li (DUBOST et al, 1986), Al-Cu-Fe (TSAI et al, 1987), Al-Cu-Co (HE et al, 1988), Al-Ni-Co (TSAI; INOE; MASUMOTO, 1989) e mais outras foram encontradas apenas no final dos anos 80. Outro grande avanço ocorreu quando quasicristais estáveis, agora em ligas binárias, foram encontrados em Cd-Yb e Cd-Ca (TSAI et al, 2000; GUO; ABE; TSAI, 2000). Um achado foi a observação de quasicristais naturais, pois não foram criados como liga metálica em laboratório. O minério foi observado na Rússia, e, por apresentar simetria icosaédrica, foi denominado de icosaedrita com composição $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$ (BINDI et al, 2009). De acordo com Bindi et al (2012), evidências apontam que a icosaedrita é parte de um meteorito, provavelmente formado no início da formação do sistema solar, ou seja, há 4,5 bilhões de anos.

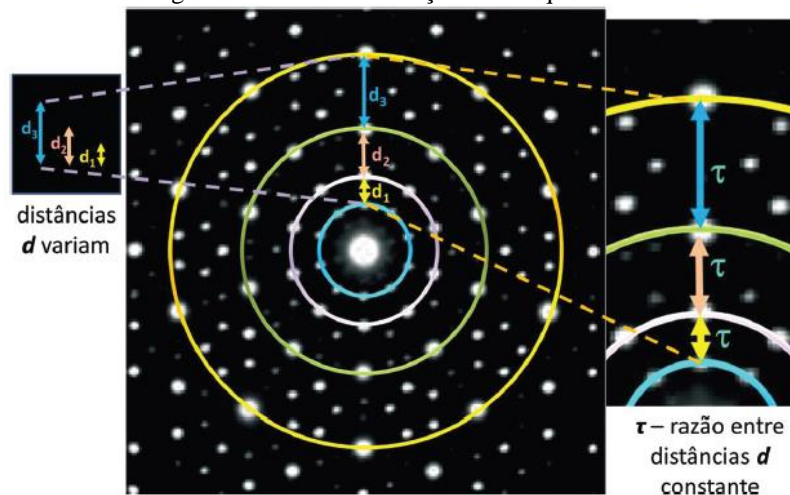
Atualmente, são conhecidas mais de 300 composições que podem produzir quasicristais. Dos elementos conhecidos, todos os metais de transição, exceto o mercúrio, todos os lantanídeos e os alcalinos podem compor ligas com simetria quasicristalina. Excluindo os poucos quasicristais que incluem o oxigênio, essas ligas são intermetálicas embora seu comportamento esteja longe disto (OLSSON, 2013).

Inicialmente, os quasicristais eram obtidos por técnicas de solidificação rápida, por exemplo, *melt-spinning*. Atualmente, podem ser preparados por técnicas convencionais da metalurgia, como fusão seguida por vazamento lento (DUBOIS, 2000), e são adaptáveis a uma série de processos de preparação industriais, tais como: fundição; atomização a gás e aspersão térmica (DUBOIS, 1994; DUBOIS, 2001).

2.1 Estrutura

Os quasicristais diferem dos sólidos conhecidos, amorfos e cristalinos, por apresentarem características estruturais distintas e, portanto, propriedades incomuns (SORDELET; DUBOIS, 1997). São atômicamente bem ordenados, porém, não se repetem a intervalos regulares, ou melhor, não apresentam periodicidade. Apesar da aperiodicidade, os planos estão altamente ordenados e suas posições podem ser previstas por um específico número irracional $\tau = 2 \cos(\pi/5) = (1 + \sqrt{5})/2 = 1.618034$, chamado de relação dourada. O espaçamento interplanar em quasicristais pode variar, mas esta variação é, de certa forma, controlada e repetida como demonstrado na Figura 1, na qual é possível observar que os pontos não mantêm uma distância constante: $d_1 \neq d_2 \neq d_3$. A distância entre os pontos é uma série de Fibonacci e a razão entre as distâncias $d_2/d_1 \cong d_3/d_2 \cong 1,6$ é da ordem de 1,6, a razão áurea τ conforme pode ser visto com detalhes nos insertos. Assim, uma ordem translacional de longo alcance existe em quasicristais (GIACOVAZZO et al, 1992).

Figura 7 - Padrão de difração de um quasicristal.



Fonte: Caracelli (2011).

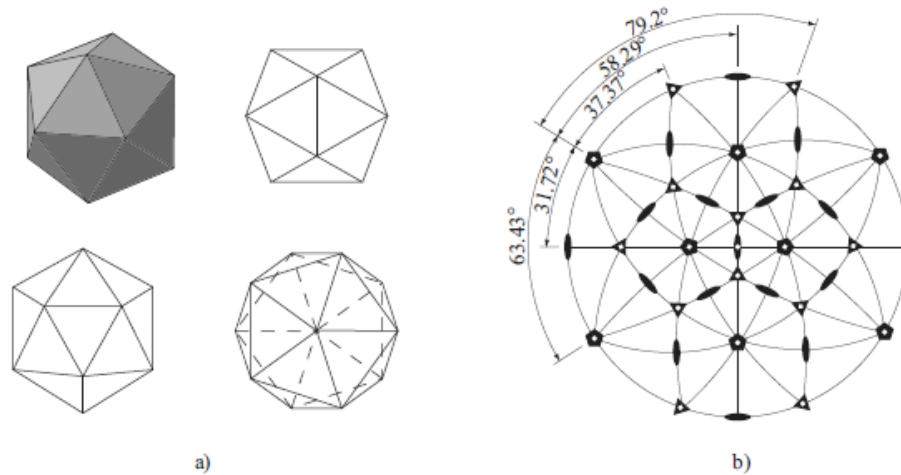
Apesar de os materiais quasicristalinos e cristalinos apresentarem propriedades comuns – tais como exibir superfícies facetadas e padrões de difração, os quasicristais são também muito diferentes dos cristais periódicos: podem ter eixos de rotação incompatíveis com a periodicidade.

As simetrias cinco, oito, dez e doze podem ser encontradas nos quasicristais (SORDELET, 2000). Essas simetrias de rotação originam ligas com estruturas icosaedrais, octogonais, decagonais e dodecagonais, respectivamente (HAFNER, 1999), em vez de células

unitárias que constituem os cristais. Huttunen-Saarivirta (2004) mostra, em detalhes, a morfologia dos quasicristais.

Estrutura icosaedral – Os quasicristais icosaédricos foram os primeiros quasicristais encontrados. Essa estrutura é aperiódica em todas as direções. Um icosaedro é composto por 20 faces, cada uma das quais forma um triângulo equilátero, e com 12 vértices. Devido aos eixos de simetria rotacional, possui uma simetria 5:3:2. De fato, existem seis eixos de simetria de ordem 5 passando através dos vértices, dez eixos de ordem 3 estendem-se através de cada face e quinze eixos de simetria de 2ª ordem passa através das arestas do icosaedro (Figura 2). Com exceção dos quasicristais estáveis em liga binária, cerca de 80% de todas as demais ligas quasicristalinas conhecidas exibem estrutura icosaedral (MACIA; DUBOIS; THIEL, 2001).

Figura 8 - (a) vista 3D do icosaedro. (b) projeção estereográfica dos elementos de simetria do icosaedro



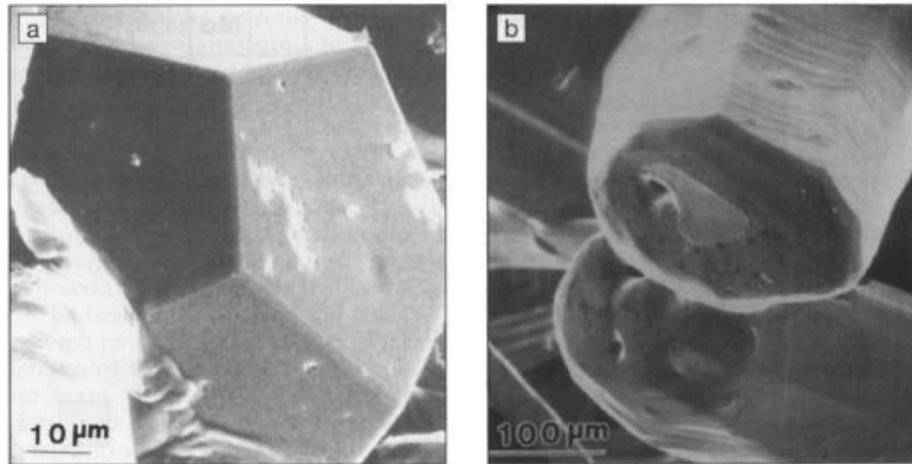
Fonte: Olsson (2013).

Dentre todos os sistemas de ligas quasicristalinas que apresentam estrutura icosaedral, o mais estudado é o sistema AlCuFe por propiciar a obtenção de uma estrutura quasicristalina estável por fundição (BRADLEY; GOLDSCHMIDT, 1939, LIU; KÖSTER, 1991), além do que, são formadas por elementos metálicos atóxicos, de baixo custo e facilmente disponíveis (ROSAS et al, 2007).

A estrutura quasicristalina decagonal foi descoberta logo após a fase icosaedral por Bendersky (1985). A fase decagonal produz um padrão de difração com um eixo de rotação de ordem 10. No entanto, ao longo deste eixo, normal ao plano aperiódico, os pontos de difração são periódicos; logo, a estrutura pode ser descrita como um empilhamento periódico dos planos aperiódicamente ordenados. Devido a essa combinação, várias propriedades físicas, elétricas, térmicas e de atrito são anisotrópicas quando medidas ao longo de diferentes direções cristalográficas (GILLE et al, 2011). Os quasicristais decagonais Figura 3b

apresentam uma morfologia colunar que é significativamente diferente da morfologia pentagonal encontrada na simetria icosaedral Figura 3a (TSAI, 1997).

Figura 9 - MEV: (a) estrutura icosaedral do sistema Al-Cu-Fe e (b) estrutura decagonal do sistema Al-Ni-Co



Fonte: Tsai (1997).

São conhecidas várias ligas com simetria decagonal estável, sendo as mais importantes encontradas nos sistemas Al-Ni-Co e Al-Cu-Co que, juntos, compõem mais de 50% dos artigos relacionados aos quasicristais decagonais (OLSSON, 2013).

Os quasicristais dodecagonais e octogonais foram descobertos por Wang, Cheng e Kuo (1987) e Ishimasa, Nissen e Fukano (1985), respectivamente. Estes são análogos à estrutura decagonal, ou seja, apresentam um eixo periódico normal ao plano aperiódico octogonal e dodecagonal, porém, com eixos de simetria rotacional de ordem 8 e 12, respectivamente.

Ainda existem as estruturas denominadas aproximantes: fases cristalinas que apresentam composição e estrutura semelhantes as dos quasicristais (DUBOIS, 2001). Essas estruturas são o ponto de partida para a formação dos quasicristais. De fato, as estruturas aproximantes podem ser encontradas na maior parte dos sistemas quasicristalinos, e sua identificação são o principal método para encontrar novos quasicristais (OLSSON, 2013).

2.1.1 Estrutura Icosaedral do Sistema Al-Cu-Fe

Os primeiros a relatar a formação de uma estrutura icosaedral no sistema Al-Cu-Fe foram Bradley e Goldschmidt (1939). Denominaram a fase de Ψ , porém, a fase icosaedral $\Psi - \text{Al}_{625}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12,5}$ foi identificada pela primeira vez como um quasicristal por Tsai, Inoe e Masumoto (1987).

Outros autores, tais como Faudot et al (1991) e Yokoyama et al (2000) propuseram diagramas de fase onde relatam a formação da fase icosaedral quasicristalina no sistema AlCuFe. Huttunen-Saarivirta (2004) fez uma revisão detalhada que evidenciou as variações na composição de ligas AlCuFe que possibilitam a formação da fase icosaedral nesses diagramas propostos.

A formação da fase icosaedral depende da composição química da liga e das taxas de resfriamento do material fundido. Em taxas de resfriamento lento a partir de 1°C/s até 100°C/s a fase icosaedral é formada por uma reação peritética entre o líquido e a fase cúbica β -AlFe e/ou a fase monoclinica λ - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ (DONG et al, 1989; GRUSHKO; URBAN, 1991). Na maioria dos casos, a reação peritética não é realizada, o que leva à formação de outras fases cristalinas, tais como $\lambda[(\text{Al,Cu})_{13}\text{Fe}_4]$, $\beta[\text{AlFe}(\text{Cu})]$, $\omega[(\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe})]$ and $\theta[(\text{Al}_2\text{Cu})]$. Assim, um tratamento térmico adicional é necessário para se obter uma única fase icosaedral estável (BISWAS; CHATTOPADHYAY, 2008). Em altas taxas de resfriamento (10^6°C/s), obtidas, por exemplo, por melt-spinning, a fase icosaedral é formada diretamente a partir do líquido, além de reduzir significativamente a formação de fase cristalina (HUTTUNEN-SAARIVIRTA, 2004).

As mais importantes fases binárias e ternárias do sistema Al-Cu-Fe descritas por Huttunen-Saarivirta (2004) estão resumidas na Tabela 1.

Tabela 1 – Fases do sistema Al-Cu-Fe

Fase	Fórmula -Estrutura
η	AlCu – Ortorrômbica tipo Ni_2Al_3
τ	AlCu(Fe)
θ	Al_2Cu - Tetragonal
λ	Al_7Fe_2 - Ortorrômbica
$\lambda_1 \lambda_2$	Al_3Fe com diferentes quantidades de cobre dissolvido.
λ	$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ - Monoclinica
μ	Al_5Fe_2 - Monoclinica
β_1	AlFe_3 - CCC
β	$\text{Al}_5(\text{Cu,Fe})_5$, $\text{AlFe}(\text{Cu})$ - Cúbica (tipo CsCl)
Φ	Al Cu Fe tipo Ni_2Al_3
χ	$\text{Al}_{18}\text{Cu}_{10}\text{Fe}$
ψ	$\text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}$ - Icosaedral
ω	$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ - Tetragonal.

Fonte: Huttunen-Saarivirta (2004).

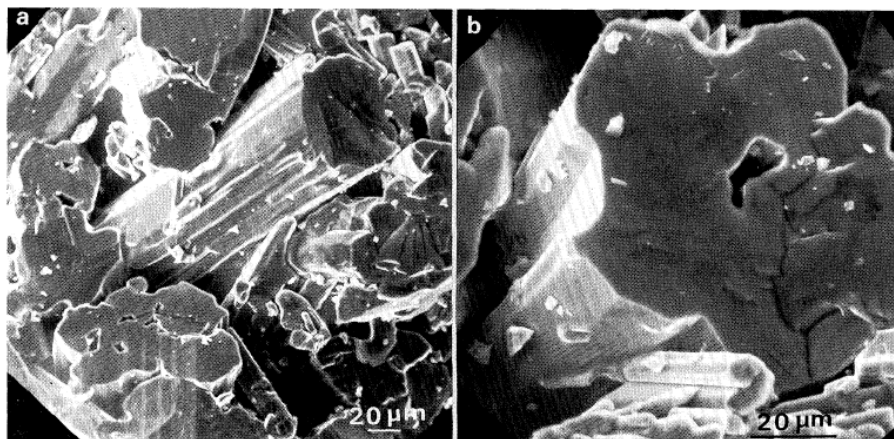
Segundo Rosas e Perez (1998), a fase cúbica β - AlFe(Cu) tem um papel importante na formação e decomposição da fase icosaedral ψ - AlCuFe neste sistema. Primeiro, a fase cúbica é a força motriz principal na formação da fase icosaedral AlCuFe; e, segundo essa solução sólida (fase β), regula a composição das ligas na transformação para fase icosaedral ψ .

Nas composições onde somente a fase icosaedral ψ - AlCuFe e a fase cúbica β - AlFe(Cu) estão presentes, a quantidade da fase icosaedral depende da relação Al/(Cu Fe). Assim, por exemplo, quando esta relação diminui, ocorrem aumentos de fase β (ROSAS; PEREZ, 2001).

2.1.2 Estrutura Decagonal do Sistema Al-Co-Cu

A investigação sobre a formação de quasicristais estáveis em função da composição da liga durante uma solidificação convencional tornou-se um dos principais temas de pesquisas, logo após a confirmação desses materiais (HE, 1989; TSAI; INOUE; MASUMOTO, 1989). Em um desses estudos Tsai, Inoue e Masumoto (1989), analisando o efeito da substituição do ferro por cobalto na composição $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15-x}Co_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ e 20% at), verificaram que a fase icosaedral e decagonal coexistiam, porém, com o aumento do teor de cobalto na liga, a fase decagonal aparecia com maior evidência. Essa estrutura decagonal, agora estável, apresentou uma morfologia colunar que é significativamente diferente da morfologia pentagonal encontrada na simetria icosaedral. O comprimento dessas colunas foi estimado em cerca de 0,05 a 0,15 mm Figura 4 (TSAI; INOUE; MASUMOTO, 1989).

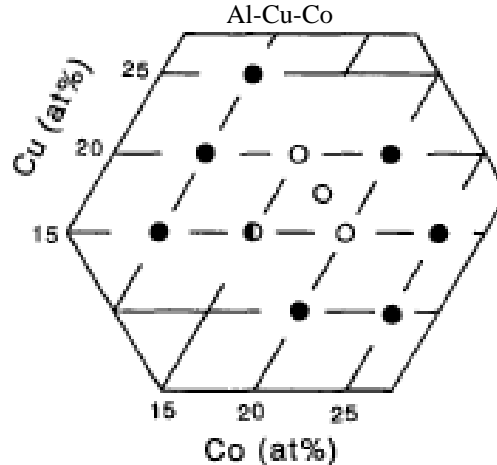
Figura 10 - MEV da liga $Al_{65}Cu_{15}Co_{20}$ solidificação convencional



Fonte: Tsai, Inoue e Masumoto (1989).

A Figura 5 apresenta as composições em que a fase decagonal é obtida em ligas Al-Cu-Co solidificadas convencionalmente. Uma única fase, decagonal (pontos brancos), é formada em uma composição que varia de 15 a 20% de Co e 15 a 20% de Cu; fora dessa faixa de composição (pontos pretos), ocorrerá a formação de estruturas cristalinas (TSAI; INOE; MASUMOTO, 1989).

Figura 11 - Variação do percentual de Cu e Co para obtenção da fase decagonal por solidificação convencional



Fonte: Tsai, Inoe e Masumoto (1989).

A fase decagonal resulta de uma reação peritética entre a fase cúbica B2-Al(Cu, Co) e o líquido remanescente durante a solidificação (GRUSHKO; URBAN 1991).

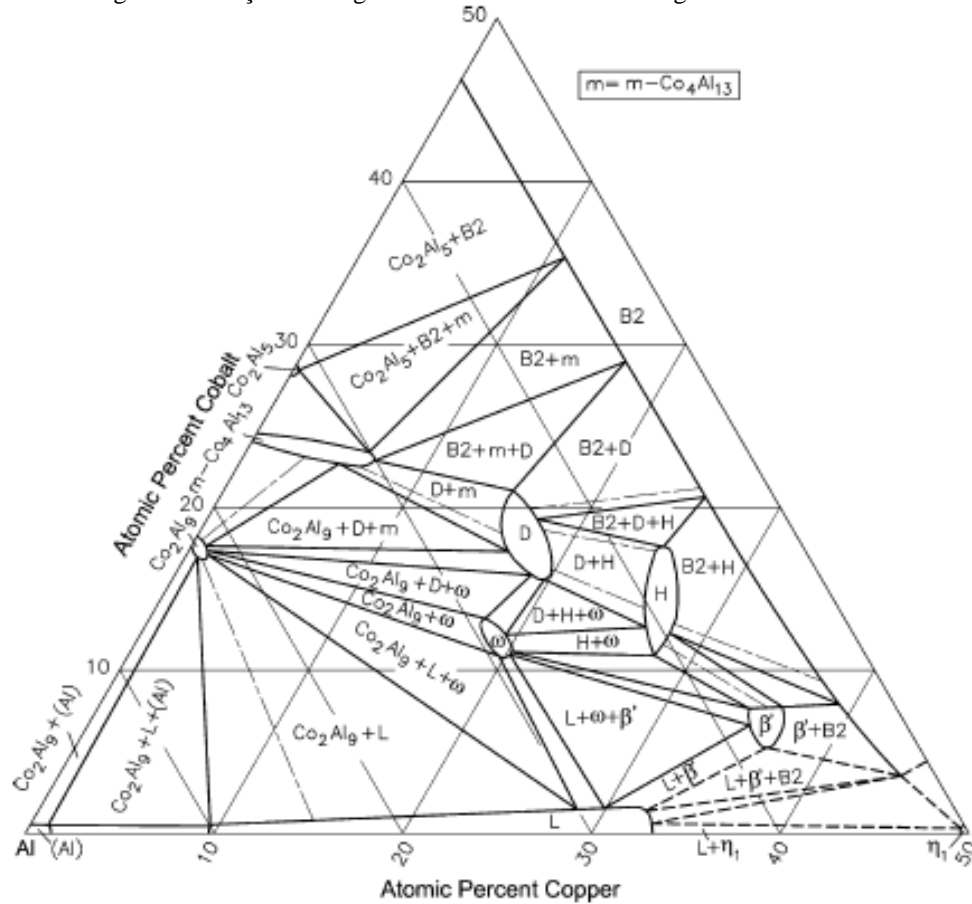
Atualizações acerca do diagrama AlCuCo foram reportadas por Kazennov et al (2011). Os estudos numa região rica em alumínio a 610 °C apontaram dois grupos de fases, as quais algumas eram compostas por outras binárias e ternárias (Figura 6).

As fases binárias compreendem principalmente a fase B2-CoAl (cúbica tipo CsCl) com parâmetro de rede cerca de 0,29139 nm e composição de aproximadamente 52,9% Al e 43,6% at de Cu. Já a fase monoclinica m-Co₄Al₁₃ com 7% at de cobre.

Quatro fases formam o conjunto de fase ternária, a fase decagonal D com uma composição de aproximadamente Al₆₅Cu₁₇Co₁₈, a fase hexagonal H- Al₆₀Cu₂₆Co₁₄, a fase tetragonal ω com composição variável de 68,5-69,1 % Al, 10,8-13,2 % Co e 17,1-20,6% at. de Cu e, por último, a fase cúbica β' que ocorre em torno da composição Al₅₇Cu₃₅Co₈.

De acordo com Kazennov et al (2011), a fase decagonal quasicristalina mostrou-se termodinamicamente estável, pois não houve a ocorrência de nenhuma mudança estrutural ou de composição mesmo depois de recozida a 610 °C por 1000h. Ela forma linhas de ligação com B2, m-Co₄Al₁₃, m-Co₂Al₉, H- Al₆₀Cu₂₆Co₁₄, e a fase tetragonal ω (Figura 6).

Figura 12 - Seção do diagrama de fase Al-Cu-Co da região rica em Al a 610°C



Fonte: Kazennov et al (2011).

A Tabela 2 apresenta as principais fases, quasicristalina e aproximantes, pertencentes ao sistema Al-Co-Cu (OLSSON, 2013). Várias fases do sistema Al-Co-Cu são isoestruturais àquelas presentes no sistema Al-Cu-Fe, quando substituindo Fe por Co.

Tabela 2 – Principais fases pertencentes ao sistema Al-Co-Cu (Continua...)

Símbolo	Estrutura	Composição	Parâmetro de rede
d	decagonal	$Al_{65}Cu_{17,5}Co_{17,5}$	$a=4,4 \text{ \AA}$ $c=4,1 \text{ \AA}$
τ_3, h	hexagonal	$Al_3(CuCo)_2$	$a=4,112 \text{ \AA}$ $c=4,958 \text{ \AA}$
β	cúbica	$Al_{50}(CuCo)_{50}$	$a=2,904 \text{ \AA}$
ω	tetragonal	Al_7Cu_2Co	$a=6,305 \text{ \AA}$ $c=14,756 \text{ \AA}$
m	monoclínica (aproximante)	$Al_{13}Co_4$	$a=15,183 \text{ \AA}$ $b=8,122 \text{ \AA}$ $c=12,34 \text{ \AA}$ $\beta=107,54^\circ$
o	ortorrômbica (aproximante)	$Al_{13}Co_4$	$a=8,158 \text{ \AA}$ $b=12,342 \text{ \AA}$ $c=14,452 \text{ \AA}$

Tabela 2 – Principais fases pertencentes ao sistema Al-Co-Cu (Conclusão)

Símbolo	Estrutura	Composição	Parâmetro de rede
M	monoclínica (aproximante)	Al ₁₃ Co ₄	a=17,071Å b=4,0993Å c=7,4910Å β=116,17°
Z, τ ²	monoclínica (aproximante)	Al ₃ Co	a=39,84Å b=8,148Å c=32,23Å β=107,97°

Fonte: Olsson (2013).

Rosas et al (2005), ao estudar a relação estrutural entre a fase decagonal e as fases cristalinas no sistema Al-Cu-Co, obtiveram resultados indicando que as transformações cristal-quasicristal no sistema ternário Al-Co-Cu é de natureza semelhante àqueles apresentados no sistema Al-Cu-Fe. Como se sabe, a estrutura cúbica β-Al(Cu, Fe) é a principal estrutura cristalina envolvida na formação da fase icosaedra. De acordo com Rosas et al (2005), a fase decagonal do sistema Al-Co-Cu apresenta um comportamento semelhante, pois a fase cúbica B2-Al(Cu,Co) é a principal estrutura cristalina envolvida na obtenção da estrutura decagonal.

2.2 Propriedades e aplicações dos quasicristais

Os quasicristais *a priori* são observados como ligas metálicas, devido à natureza de seus componentes, no entanto, não se comportam como compostos intermetálicos convencionais (DUBOIS, 2001). Esses compostos possuem uma combinação de propriedades físicas, térmicas e mecânicas, tais como: baixa condutividade elétrica e térmica, boa resistência à corrosão, baixo coeficiente de atrito e elevada dureza e fragilidade à temperatura ambiente (CHATTOPADHYAY et al, 2001).

A resistência elétrica dos quasicristais, diferentemente dos metais típicos, aumenta progressivamente à medida que a temperatura diminui. Foram registradas resistências elétricas cerca de 3 vezes maiores do que seus constituintes metálicos individuais (DUBOIS, 2001). Já a condutividade elétrica aumenta com a temperatura (DUBOIS, 2001). Por conseguinte, Rosenbaum (2003), sugeriu haver a possibilidade de esses materiais alçarem uma transição metal-isolante a baixas temperaturas.

A condutividade térmica dos quasicristais é considerada extremamente baixa, geralmente muito menor que a dos materiais cristalinos e semelhante à dos óxidos. Já o coeficiente de expansão térmica é da ordem de $14-19 \times 10^{-6}/K$ semelhante aos do ferro e aço

Tabela 3 (ARCHAMBAULT; JANOT, 1997). Essas propriedades, aliadas a um comportamento maleável em temperaturas superiores a 600 °C, são pontos fortes que podem tornar os quasicristais protagonistas em revestimentos de barreira térmica, e serem aplicados em motores de veículos, turbinas a vapor, algumas partes de compressores de aeronaves e dispositivos criogênicos (DUBOIS 2001).

Tabela 3 - Condutividade e expansão térmica dos quasicristais

Material	Condutividade Térmica W/mK	Expansão Térmica 10⁻⁶/K
Cu	387	17
Al	202	24
Aços	50-54	10-12
ZrO2	1,8	7-9
QC (Al-Co-Fe)	4	14-19
QC (Al-Cu-Fe)	1,8	14-19
QC (Al ₇₁ Co ₁₃ Fe ₈ Cr ₈)	2,1	13,7

Fonte: Archambault e Janot (1997).

Dureza elevada e valores baixos de tenacidade à fratura caracterizam os quasicristais como frágeis a temperatura ambiente Tabela 4 (GIACOMETTI et al, 1999).

Tabela 4 – Microdureza Vickers e tenacidade a fratura de quasicristais icosaedrais a temperatura ambiente

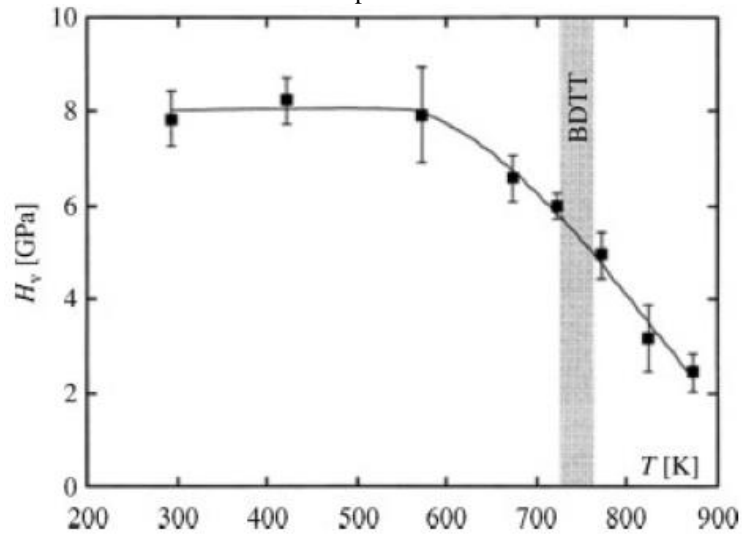
Liga	H_v [GPa]	K_{IC} [MPa.m^{1/2}]
Al ₇₃ Pd ₂₀ Mn ₇	6.95	1.0
Al ₇₀ Pd ₁₅ Mn ₁₅	9.50	-
Al ₇₀ Pd ₂₀ Mn ₁₀	7.60	0.3
Al ₆ Li ₃ Cu	3.82	1.023
Al ₅₇ Li ₃₂ Cu ₁₁	5.20	-
Al ₆ Li ₃ Cu	4.10	1.0
Al ₆₄ Cu ₂₂ Fe ₁₄	9.95	1.64
Al _{63,5} Cu _{24,5} Fe ₁₂	7.15	-
Al _{63,5} Cu ₂₄ Fe _{12,5}	7.85	0.89

Fonte: Giacometti et al (1999)

Contudo um comportamento de transição frágil-dúctil foi observado por Takeuchi (2001), em temperatura acima de 0,8 T_m (T_m=ponto de fusão).

Giacometti et al (1999), verificaram que a microdureza não varia significativamente com a temperatura abaixo de 600 K (cerca de 8,0 GPa), o que reflete a natureza frágil do material a uma temperatura baixa. Já em temperatura acima de 600 K, foi observada uma diminuição clara da dureza com o aumento da temperatura. O intervalo de temperatura de transição frágil para dúctil é em torno de 723 K – 760 K (Figura 7), que coincide com o decréscimo na dureza, podendo atingir até 2 GPa no regime dúctil.

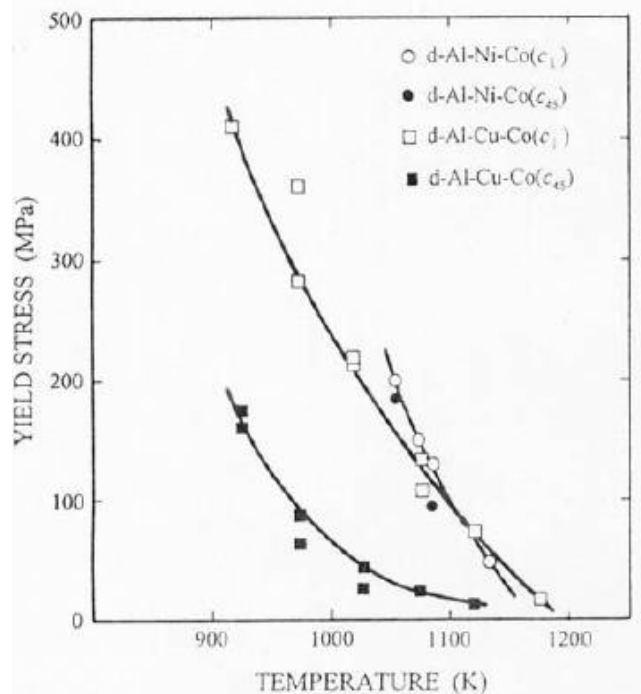
Figura 7 - Variação da microdureza Vickers de um quasicristal icosaedral $\text{Al}_{63,5}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12,5}$ em função da temperatura



Fonte: Giacometti et al (1999).

Em outro estudo Takeuchi et al (1999), mostrou que o limite de elasticidade de materiais quasicristalinos diminui com a temperatura, e se aproxima de zero quando submetido a 700 °C (Figura 8).

Figura 8 - Variação do limite de elasticidade de materiais quasicristalinos



Fonte: Takeuchi (1999).

Os quasicristais oxidam quando expostos ao ar, comportamento semelhante à maioria dos metais ou compostos intermetálicos (JENKS, 1999 apud DUBOIS, 2001; WEHNER;

KOSTER 1999,). Porém a camada de oxido que se forma, quando os quasicristal estão em contato com o oxigenio, é fina (cerca de 5 nm), e é essencialmente passivadora até algumas centenas de graus celsius (PINHERO et al, 1997).

A baixa energia superficial dos quasicristais – cerca de 25 – 30% acima do teflon (DUBOIS, 2000) – reflete-se em um baixo coeficiente de atrito. Para Zhang et al (1999), o coeficiente de atrito em quasicristais icosaedrais AlCuFe e de suas fases aproximantes é cerca de 1/3 quando comparado aos do aço comercial de baixo carbono, sendo 0,12, 0,14 e 0,4 respectivamente. Uma potencial aplicação dessas propriedades é a utilização de revestimentos quasicristalinos na produção de películas resistentes a riscos e antiaderentes.

A busca de aplicações para os quasicristais está em estudo desde sua descoberta. A utilização desses materiais como liga de reforço em compósitos de matriz metálica (DUBOIS, 2011), em painéis de absorção solar (EISENHAMMER et al, 1998) e em revestimentos de barreira térmica (DE BLAS et al, 1998) vêm sendo estudadas.

Contudo, devido à fragilidade à temperatura ambiente, a maioria das aplicações sugeridas dos quasicristais limita-se à utilização em revestimentos (DUBOIS, 2005).

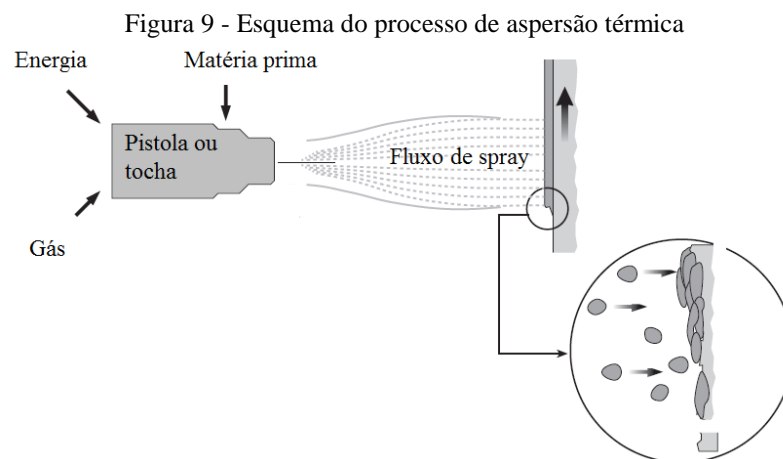
Várias técnicas podem ser empregadas para produzir revestimentos quasicristalinos, tais como: deposição a vapor (ANTON; KREUTZER, et al, 2002), magnetron sputtering (OLSSON et al, 2012), aspersão térmica (BESSER et al, 1997) entre outras. Porém, por ser mais versátil e promover um revestimento mais robusto e resistente ao desgaste, a aspersão térmica se destaca quando comparada a outros métodos de deposição (ZHANG et al, 2012).

Uma das primeiras aplicações dos quasicristais foi no revestimento da frigideira Cybernox, produzidos por aspersão térmica. Este produto foi retirado do mercado por suspeita de o processo de fabricação ter ocorrido de forma inadequada. Sordelet et al (2000) ao analisar o produto, detectaram que uma mistura de fases quasicristalinas, icosaedral e decagonal, bem como fases aproximantes estavam presentes na camada depositada. Ainda foi observada a presença de partículas semifundidas provavelmente pós-atomizados utilizados como matéria-prima para a produção do revestimento. Dubois responsabilizou o fabricante pelos defeitos por não executar uma etapa essencial no processo de fabricação, o recozimento a 700 °C, resultando em inclusões de fases com baixa resistência à corrosão (RABSON, 2012 apud DUBOIS, 2011).

3 ASPERSÃO TÉRMICA

O termo aspersão térmica é comumente utilizado para designar um conjunto de processos que utilizam o calor gerado por meio químico (combustão) ou elétrico (arco ou plasma), para aplicação em revestimentos metálicos ou não metálicos (HERMANEK, 2001).

O processo consiste em aspergir a matéria prima, fundida ou parcialmente fundida, sobre uma superfície previamente preparada (substrato) Figura 9. As partículas são aspergidas através de uma pistola de aspersão podendo atingir velocidades (30 m/s a 1200 m/s) e temperaturas que dependerão do processo e da fonte de calor utilizados (LIMA; TREVISAN 2007). “Com o impacto, as partículas deformam-se, solidificam e aderem às irregularidades superficiais do substrato, formando-se, assim, uma superfície revestida. A ligação entre o depósito aspergido e o substrato pode ser mecânica, metalúrgica, química, física ou uma combinação destas” (LIMA; TREVISAN 2007).



Fonte: METCO (2013).

A qualidade do revestimento dependerá: da matéria prima utilizada, que, diga-se de passagem, pode ser na forma de pó, vareta, cordão ou arame; dos parâmetros do processamento, bem como do processo de aspersão utilizado e do material do substrato que deve ser preparado adequadamente (PARKER; KUTNER, 1991), limpeza e manutenção da rugosidade superficial, é crucial para uma boa adesão do revestimento.

Processos de aspersão térmica são amplamente utilizados para a produção de revestimentos contra desgaste, corrosão e de barreira térmica. São agrupados em duas categorias, a depender do modo de geração de calor – seja por combustão ou elétrico (Tabela 5). O processo de combustão emprega a queima de gases combustíveis: acetileno; propano;

metil-acetileno-propadieno (MAPP) e hidrogênio, que são os mais usados. Já o aquecimento elétrico utiliza o calor de um arco ou plasma para fundir os materiais de revestimento.

Tabela 5 – Classificação dos processos de combustão

Combustão	Elétrico
Combustão por chama convencional	Plasma de arco não transferido
Oxicombustível de alta velocidade - HVOF	Plasma de arco transferido
Aspersão por detonação - (D-Gun)	Arco elétrico

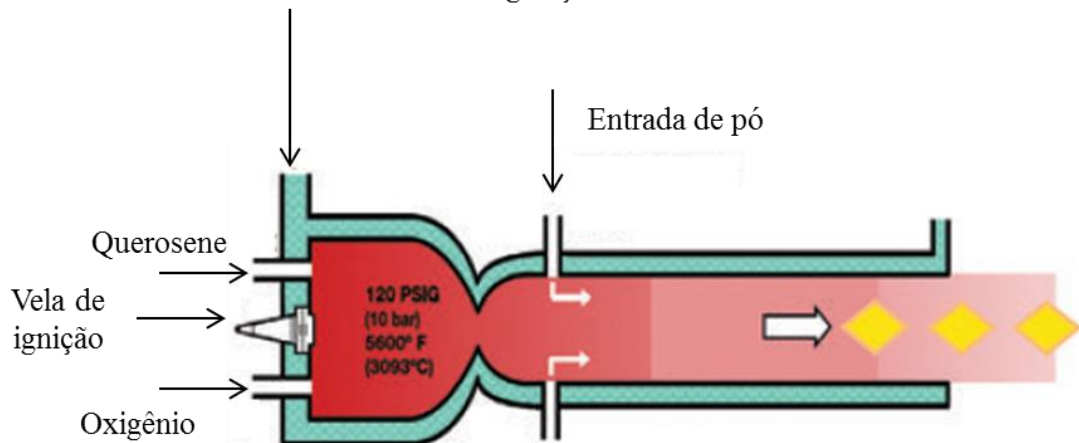
Fonte: Lima (2007).

No presente trabalho foi utilizado, unicamente, o processo HVOF para a produção dos revestimentos.

3.1 O processo Oxicombustível de Alta Velocidade - HVOF

A Figura 10 apresenta um esquema da tocha de aspersão térmica por HVOF (PRAXAIR TECHNOLOGY, 2001). Este processo consiste em queimar uma mistura ar/combustível, introduzidos na câmara de combustão, gerando gases que são acelerados a velocidades supersônicas, de até 1060 m/s, através de um bocal (DAVIS, 2004). As partículas do pó, introduzidas imediatamente após a câmara de combustão, são transportadas pelos gases em expansão até o substrato a ser revestido. A temperatura da chama varia entre 2.500 °C e 3.200 °C, dependendo do combustível, da relação gás/oxigênio/combustível e da pressão do gás (OKSA, 2011).

Figura 130 - Esquema de uma tocha de AT supersônico HVOF
Sistema de refrigeração



Fonte: Praxair Technology (2001)

A vantagem desse processo deve-se ao fato de utilizar uma energia térmica relativamente baixa que pode ser controlada pela relação combustível/ar, em conjunto com uma alta energia cinética (OKSA, 2011). Produz revestimentos com baixa porosidade, baixo teor de óxidos, baixa tensão residual e de boa resistência. A tabela 6 apresenta resultados referentes à aspersão de alumínio por diferentes processos, dentre os quais por HVOF, que, segundo Cortés (1998), apresentou uma menor porosidade.

Tabela 6 – Parâmetros da aspersão térmica utilizados.

Parâmetros	Processos			
	FS (pó)	FS (arame)	HVOF (pó)	ASP (arame)
Temperatura chama/arco (°C)	2200 3200	2800 3200	2700 3100	4000 6000
Velocidade de transferência (m/s)	30 150	100 250	400 1200	100 250
Óxidos (%)		0,4 - 10	1 - 5	2,5 - 15
Porosidade (%)		5 - 15	< 3	3 - 5
Aderência (MPa)		4 - 20	> 36	10 a 36

Fonte: Cortés (1998).

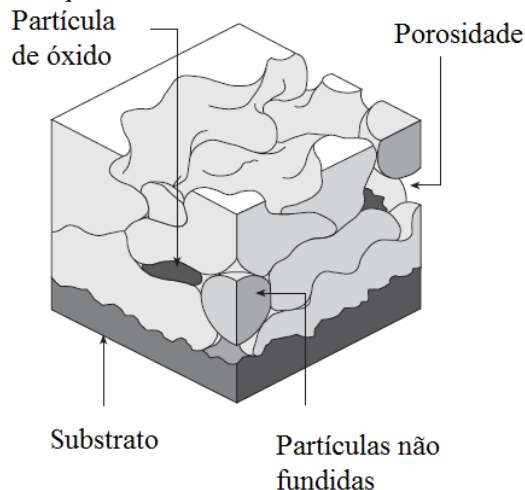
Notas: FS = chama oxiacetilênica

ASP = arco elétrico

3.2 Características dos revestimentos

Independentemente do processo utilizado, as superfícies revestidas termicamente apresentam aspectos morfológicos semelhantes (Figura 11). Uma estrutura lamelar é observada em decorrência da colisão das partículas aspergidas em alta velocidade com o substrato. Poros, partículas semifundidas e inclusões de óxidos se fazem presentes em maior ou menor quantidade, dependendo das variáveis e do processo utilizado.

Figura 11 – Esquema de uma estrutura de um revestimento aspergido



Fonte: METCO (2013).

As propriedades físicas e mecânicas dos revestimentos aspergidos dependem da adesão e coesão entre o substrato e camadas depositadas (lamela-lamela), bem como da quantidade de defeitos presentes: porosidades, partículas de óxidos e partículas não fundidas (FAUCHAIS; VARDELLE, 2012).

No impacto, as partículas aspergidas solidificam rapidamente a uma taxa de aproximadamente 10^6 K/s (MOREAU, 1998). Forças resultantes da solidificação (contração das partículas) promovem uma ligação mecânica às irregularidades superficiais do substrato. Além do mais, interações físicas (forças de Van der Waals) e químico-metalúrgicas (fusão localizada e difusão) podem atuar em conjunto formando áreas de contato, zonas ativas, lamela-substrato e lamela-lamela, promovendo uma ligação mais resistente (LIMA; TREVISAN, 2007).

O contato efetivo entre as partículas depositadas aumenta de 20 a 60% com a velocidade de impacto desde que as partículas não estejam superaquecidas ou semifundidas (FAUCHAIS; VARDELLE, 2012).

Respingos no momento do impacto podem afetar significativamente as propriedades do revestimento, pois é observada uma oxidação elevada devido ao pequeno tamanho das gotículas, formadas pelos respingos, que ocasionam uma baixa aderência – principalmente na aspersão de metais (GAWNE et al, 1995). Óxidos podem aumentar a dureza e resistência ao desgaste nos revestimentos aspergidos. Por outro lado, teores excessivos e contínuos de óxidos podem levar a falhas coesivas, desgaste excessivo e corrosão, que contribui para uma diminuição da resistência dos revestimentos (DAVIS, 2004).

Dependendo do processo de pulverização e do material utilizado, a porosidade total varia entre 0,5 e 15% (FAUCHAIS; VARDELLE, 2012). A porosidade pode ser benéfica em aplicações tribológicas através da retenção de óleos lubrificantes (DAVIS, 2004). “Entretanto, propriedades como condutividade térmica e elétrica, e o módulo de elasticidade diminuem com a presença de poros” (LIMA; TREVISAN, 2007). O percentual da porosidade observada esta distribuída mais ou menos homogeneamente através do revestimento e o seu potencial para deteriorar as propriedades do revestimento é proporcional ao seu tamanho (CTIBOR et al, 2006).

Os revestimentos também possuem microfissuras e retenção de partículas não fundidas. O primeiro ocasionado pelo stress térmico gerado pela tempera e incompatibilidade no coeficiente de expansão entre o material do substrato e o aspergido (FAUCHAIS; VARDELLE, 2012). A segunda resulta dos gradientes de velocidade e temperatura presentes no mesmo jato de aspersão (MCPHERSON, 1981).

Além das características supracitadas, a obtenção de revestimentos por aspersão térmica gera tensões residuais, de natureza trativa e ou compressiva, que podem limitar a espessura da camada depositada, causar a formação de fissuras ou até a delaminação do revestimento (SANTANA et al, 2008). As tensões compressivas tem um efeito benéfico sobre o comportamento de adesão do sistema revestimento/substrato. Já as tensões trativas, por outro lado, podem causar rachaduras e promover as falhas por fadiga nos revestimentos (SANTANA et al, 2008).

De acordo com Matejcek e Sampath (2001) comumente são relatadas duas fontes, ambas de natureza térmica, responsáveis por originar essas tensões nos revestimentos. A primeira fonte reside no resfriamento rápido das partículas no momento do impacto com o substrato, denominada tensões de têmpera, que são sempre de natureza trativa. A segunda fonte concentra-se na diferença dos coeficientes de expansão térmica entre o revestimento (α_r) e o substrato (α_s), o que leva a tensões residuais (trativas ou compressivas) induzidas pelo descompasso do encolhimento térmico durante o resfriamento do sistema revestimento/substrato.

Revestimentos obtidos por HVOF apresentam tensões compressivas significativas (BANSAL; SHIPWAY; LEEN, 2007), promovidas pelo impacto das partículas, com alta energia cinética, sobre o substrato ou camadas previamente depositadas.

Kuroda et al (2001) verificou que a tensão residual compressiva em revestimentos de aço inoxidável 31L, resultante da aspersão por HVOF, aumenta com o aumento da energia cinética das partículas pulverizadas até 200 MPa. Essas tensões compressivas tem um efeito benéfico sobre o comportamento de adesão e fadiga do sistema revestimento/substrato.

Foi relatado por Mcgrann et al (1998) o aumento na vida útil de revestimentos de WC-Co, produzidos em substrato de aço e alumínio, em decorrência do maior stress residual compressivo promovido pela aspersão por HVOF.

3.3 Deposições de revestimentos quasicristalinos

Os processos de aspersão térmica podem ser classificados como uma técnica de solidificação rápida, pois dados experimentais indicam uma taxa de resfriamento estimada em 10^5 a 10^6 K/s por partícula na pulverização por plasma (MOREAU, 1998). Em virtude dessa característica, sua utilização torna-se apropriada para preparação de revestimentos contendo fase quasicristalina, pois além de facilitar à obtenção da fase quasicristalina, a projeção de

partículas aquecidas em alta velocidade é um modo conveniente de utilizar o comportamento plástico dos materiais quasicristalinos a elevada temperatura (KANG; DUBOIS, 1992).

A deposição de revestimentos quasicristalinos via aspersão térmica é obtida principalmente por dois métodos, plasma spray e HVOF (oxicombustível de alta velocidade) (HUTTUNEN- SAARIVIRTA, 2004); entretanto, foi relatado o uso de deposição a frio (*cold spray*) na obtenção de revestimentos compósitos reforçados com quasicristal (GUO et al, 2015).

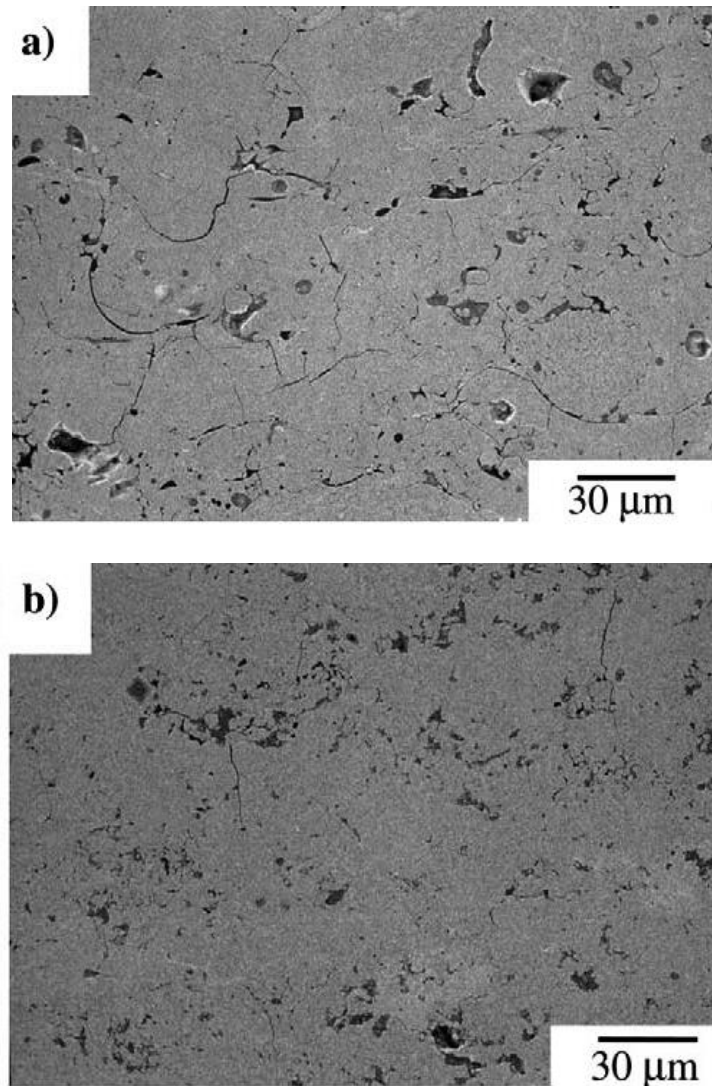
Estudos realizados com revestimentos obtidos por aspersão térmica, com a utilização de pó atomizado de quasicristal AlCuFe, identificaram dois problemas: o primeiro se refere aos revestimentos depositados que apresentaram o teor de alumínio menor em comparação ao pó de partida devido à facilidade de vaporização do alumínio em comparação com o cobre ou ferro. Esta vaporização é capaz de deslocar a composição da liga para fora da região de obtenção da fase quasicristalina. A segunda dificuldade ocorre na formação de uma estrutura puramente icosaedral devido a uma reação peritética insuficiente. Assim, há uma tendência em se obter um revestimento com uma mistura de fases cristalinas juntamente com a fase quasicristalina (SORDELET et al, 1995).

Procedimentos podem ser utilizados para minimizar estes problemas. Para diminuir a vaporização de alumínio indesejado, podem-se utilizar pós com partículas maiores do que as comumente usadas. Quando aquecidas, essas partículas maiores perdem uma fração relativamente pequena de alumínio devido à redução na área de superfície efetiva. Outra medida que pode ser aplicada é utilizar o pó da matéria prima com uma composição ligeiramente superior em alumínio. Os recozimentos das superfícies revestidas também minimizam a deposição das fases cristalinas (SORDELET et al, 1996).

3.3.1 Microestrutura

Os revestimentos processados por aspersão térmica são resultado da colisão de gotículas, fundidas ou parcialmente fundidas, que se conformam (achatam) após colidirem com um substrato; logo, afirma-se que a estrutura dos revestimentos será similar na sua natureza lamelar, mas exibirá características variáveis, dependendo do processo, da técnica empregada, do tipo de material aplicado e das características da superfície (LIMA, 1996). As Figuras 12 - a e b correspondem a uma microestrutura de revestimentos quasicristalinos com a liga Al-Ni-Co-Si obtidas por plasma spray e por HVOF, respectivamente (FLEURY et al, 2002a).

Figura 12 – Micrografias transversais de revestimentos quasicristalinos Al–Ni–Co–Si por (a) plasma spray e (b) HVOF



Fonte: Fleury et al (2002a).

É possível observar, nas microestruturas supracitadas, características similares (defeitos microestruturais) tais como: partículas não fundidas, microfissuras verticais e horizontais, distribuição de poros e inclusões de óxidos. Contudo, a concentração e tamanho destes defeitos foram reduzidos nas camadas de revestimento preparadas por HVOF, o que resultou em uma microestrutura mais fina e mais uniforme, com um percentual de porosidade variando de 4 a 7%, valores bem inferiores em comparação com os apresentados pelos revestimentos obtidos por plasma spray, onde o percentual de porosidade variou entre 12 e 14% (FLEURY et al, 2002a).

A vaporização do alumínio é um problema recorrente em revestimentos quasicristalinos aspergidos termicamente. Estudos realizados por Fleury et al (2000) verificaram como os parâmetros do processamento, via plasma spray, Tabela 7, afetam a perda de alumínio e conseqüentemente a concentração de fase quasicristalina nos

revestimentos aspergidos. Segundo Fleury et al (2000) o aumento da corrente de plasma não afeta significativamente a composição química final dos revestimentos Tabela 7.

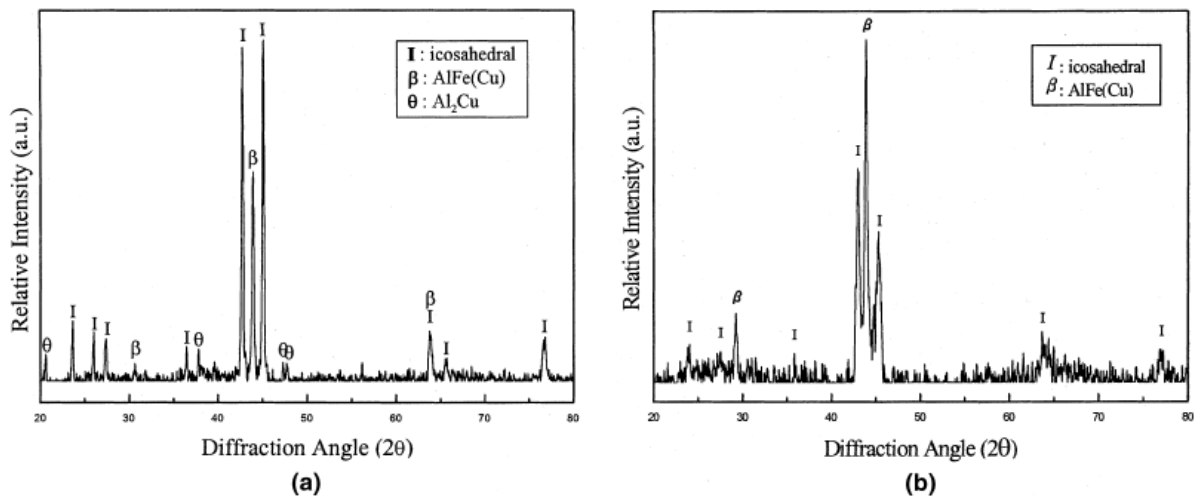
Tabela 7 - Análise química (composição nominal de $Al_{62,5}Cu_{25,5}Fe_{12}$) do pó de partida e camadas de revestimento obtido por plasma spray sob condição padrão, corrida A, e corrida B.

Condição	Pó atomizado	Condição		
		Amostra A (300 A)	Padrão (400 A)	Amostra B (500 A)
Composição química	$Al_{62}Cu_{26}Fe_{12}$	$Al_{58,6}Cu_{25,7}Fe_{15,7}$	$Al_{58}Cu_{25,7}Fe_{15,7}$	$Al_{58,5}Cu_{25,8}Fe_{15,7}$
% Al	99,2	95,8	93,8	93,6

Fonte: Fleury et al (2000).

Entretanto, mediante os difratogramas do pó de partida e dos revestimentos aspergidos Figura 13 - a) e b), respectivamente, foi concluído que a variação na corrente de plasma ocasionou a vaporização do alumínio, reduzindo a fração volumétrica da fase quasicristalina e promovendo a formação da fase cúbica β -Al (Cu,Fe) nos revestimentos aspergidos (FLEURY et al, 2000).

Figura 13 - DRX : a) do pó atomizado e b) da superfície revestida



Fonte: Fleury et al (2000)

Outros estudos relatam que revestimentos quasicristalinos AlCuFe, aspergidos por plasma spray em substrato de titânio apresentaram uma estrutura com a fase icosaedral I-AlCuFe coexistindo com a fase β -Al(Cu,Fe) e a fase θ -Al₂Cu. A ocorrência da fase θ está relacionada com a perda de alumínio durante a aspersão. Contudo, após tratamento térmico de recozimento a 800 °C por 2h, os revestimentos apresentaram uma estrutura predominantemente icosaedral com pequenos traços de fase cúbica (CAI et al, 2006).

FU et al (2014) constataram diferenças entre os revestimentos obtidos por plasma spray e HVOF utilizando o mesmo material, pó atomizado de quasicristal Al-Cu-Cr. As amostras revestidas por plasma spray e HVOF foram obtidas variando a energia do processamento conforme Tabela 8.

Tabela 8 – Variáveis operacionais na aspersão por plasma spray e HVOF

Liga	$Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$				
Tamanho de partícula (μm)	61 - 74				
Amostra/Plasma Spray	PS1*	PS2	PS3	PS4	PS5
H2/Ar	4,8	8,1	12,9	18,8	23,7
Amostra/HVOF	HF1(Red)**			HF2(Oxi)	
Fluxo de propano	53 L/min			58 L/min	

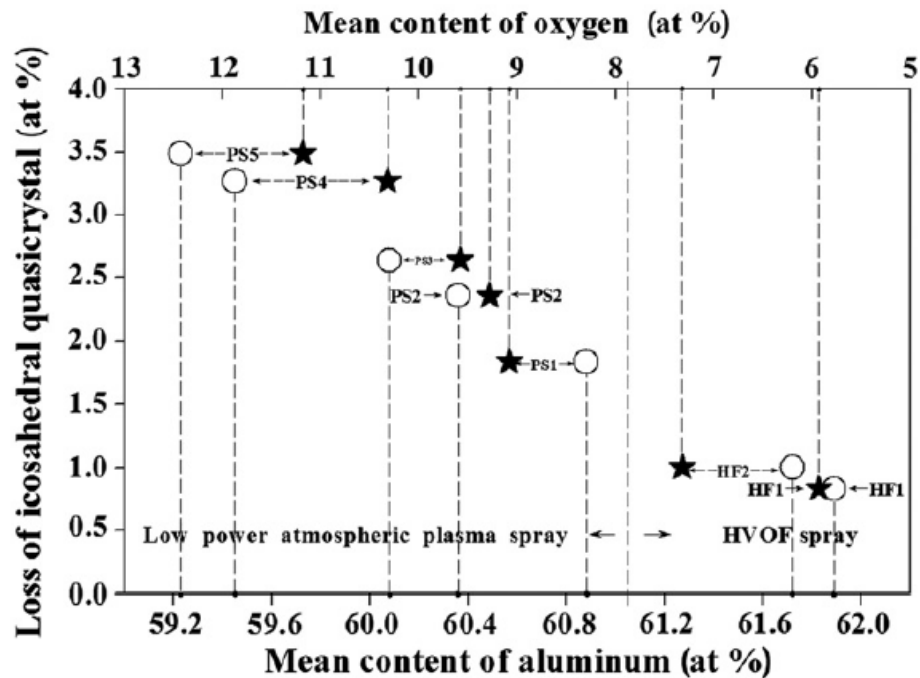
Fonte: Fu et al (2014).

Notas: *PS – amostras produzidas por plasma spray;

**HF – amostras produzidas por HVOF.

Independentemente do método de pulverização aplicado, HVOF ou Plasma spray, o aumento da energia da fonte de calor causou um rápido crescimento da transferência de calor para as partículas em voo (Figura 14), promovendo a vaporização do alumínio, a oxidação de partículas e a redução na formação da fase quasicristalina (FU et al, 2014).

Figura 14 – Efeito da vaporização do alumínio e oxidação das partículas em revestimentos processados por plasma e HVOF



Fonte: Fu et al (2014).

Segundo Fu et al (2014), todos os revestimentos produzidos, seja por plasma spray ou HVOF, apresentaram a fase quasicristalina I- $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{24}\text{Cr}_{11}$, além das fases aproximantes α – $\text{Al}_{69}\text{Cu}_{18}\text{Cr}_{13}$, ε – Al_2Cu_3 que são cúbica e hexagonal respectivamente. E a fase monoclinica θ – $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$. Entretanto, foi verificado, nos revestimentos obtidos por HVOF, uma concentração maior da fase icosaedral quasicristalina I- $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{24}\text{Cr}_{11}$ em comparação com os depositados por plasma spray. Esse resultado se deveu à menor temperatura da chama HVOF, que promoveu uma menor vaporização do alumínio e, conseqüentemente, uma maior concentração da fase quasicristalina nos revestimentos (FU et al, 2014). Além disso, as partículas do pó da matéria prima, aspergidas por HVOF, são expostas por um breve tempo em uma atmosfera oxidante o que diminui a oxidação das partículas (LIU; KÖSTER, 2004).

Para SORDELET et al (1996), o tamanho das partículas dos pós de quasicristal base alumínio aspergidos termicamente por plasma spray é uma variável crítica para a obtenção de revestimentos ricos e densos em fase quasicristalina. Seus estudos mostraram que partículas muito finas, por exemplo, menores que 25 μm , inviabilizaram a deposição da fase quasicristalina, pois ocorreu uma vaporização substancial de alumínio. Já na aspersão de partículas variando entre 45 μm – 106 μm , ocorreu a formação de revestimentos onde foi verificada uma estrutura bifásica composta pela fase icosaedral quasicristalina ψ e a fase cúbica β .

Outro dado importante investigado por SORDELET et al (1996) foi a temperatura do substrato no momento da aspersão. Resultados evidenciaram a produção de revestimentos mais ricos e densos na fase quasicristalinas em substratos pré-aquecidos a 650 °C. O calor fornecido pelo substrato promoveu o recozimento parcial e foi observada uma estrutura mais densa e rica em fase icosaedral quasicristalina.

Segundo HUTTUNEN-SAARIVIRTA et al (2003), a adição de Cr exerce uma influência positiva na obtenção de revestimentos quasicristalinos do tipo AlCuFe(Cr) por HVOF (variáveis do processamento estudadas na Tabela 9).

Tabela 9 - Parâmetros e espessuras de revestimento resultantes de pulverização por HVOF

Composição do pó	Revestimento	O ₂ (l/min)	H ₂ (l/min)	(H ₂ /O ₂)	Temperatura da superfície do pó (°C)	Espessura do revestimento (μm)
$\text{Al}_{59,6}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12}\text{B}_{2,9}$	A	235	665	2,83	1983	310
$\text{Al}_{59,6}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12}\text{B}_{2,9}$	B	280	620	2,21	2015	280
$\text{Al}_{71,5}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,3}\text{Cr}_{10,2}$	C	235	665	2,83	2003	289
$\text{Al}_{71,5}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{8,3}\text{Cr}_{10,2}$	D	280	620	2,21	2011	284

Fonte: Huttunen- Saarivirta et al (2003).

Foi verificado por Huttunen-Saarivirta et al (2003), que a adição de Cr não desestabilizou a fase icosaedral nem promoveu a formação de fase decagonal, em vez disso, uma nova fase icosaedral (i_2) foi introduzida. Assim, os revestimentos produzidos com AlCuFeCr apresentaram as fases $\theta - Al_2Cu$ e duas fases icosaédricas $i_1-Al_{80}Cr_{13.5}Fe_{6.5}$ e $i_2-Al_{13}Cr_3Cu_4$.

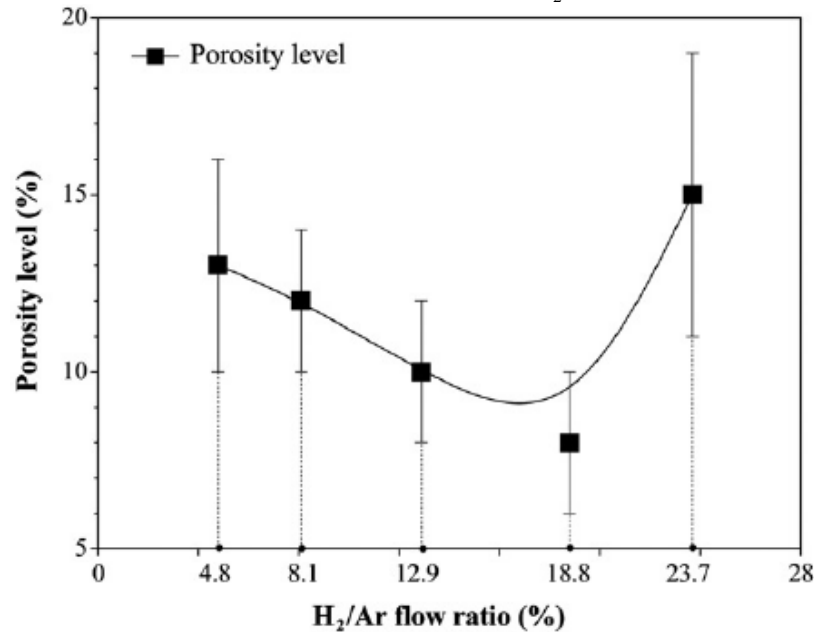
Esta influência estabilizadora do Cr na estrutura do revestimento também se refletiu na oxidação insignificante da liga AlCuFeCr, durante o processo de aspersão, em comparação com a oxidação extensiva da liga AlCuFe, verificados principalmente com o aumento na temperatura do pó aspergido (HUTTUNEN-SAARIVIRTA et al, 2003). Além do mais, o aumento na temperatura de aspersão para a produção dos revestimentos de AlCuFeCr resultou numa microestrutura predominantemente composta pelas fases quasicristalinas, $i_1-Al_{80}Cr_{13.5}Fe_{6.5}$ e $i_2-Al_{13}Cr_3Cu_4$. Onde a fase $\theta - Al_2Cu$ não foi detectada (HUTTUNEN-SAARIVIRTA et al, 2003).

Nos revestimentos de AlCuFe, composto pelas fases $\beta-AlFe$ e icosaedral $i-Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$, por sua vez, uma maior temperatura de aspersão implicou uma menor proporção volumétrica da fase icosaedral $i - Al_{65} Cu_{20} Fe_{15}$ formada e uma maior deposição de óxido foi observada (HUTTUNEN-SAARIVIRTA et al, 2003).

É comum os depósitos aspergidos termicamente apresentarem uma faixa de porosidade em torno de 10% (DAVIS, 2004). “Uma maior ou menor quantidade de poros nos revestimentos depende do material e das condições de aspersão” (LIMA, 1996).

Foi relatado por Fu et al (2008), que revestimentos quasicristalinos Al-Cu-Cr obtidos por plasma spray apresentaram uma menor porosidade em função do aumento do fluxo de H_2/Ar , pelo menos para valores intermediários (Figura 15).

Figura 15 – Porosidade transversal de Al-Cu-Cr revestimentos quasicristalinos pulverizadas em diferentes razões de fluxo de H_2 / Ar .



Fonte: Fu et al (2008).

De acordo com Fu et al (2008) as razões para este comportamento está relacionado com a energia do plasma e com a velocidade das partículas no momento da colisão com o substrato. Em níveis baixos de fluxo de gás, a energia de plasma era tão baixa que muitas partículas da matéria prima fundida foram insuficientemente aceleradas, conseqüentemente, a colisão das partículas com o substrato gerou um menor achatamento, promovendo, assim, uma formação de porosidade no revestimento em torno de 13%. Com o aumento da razão de fluxo de gás de 4,8 para 18,8%, ocorreu o aumento na velocidade das partículas e do grau de fusão, o que contribuiu para uma diminuição da porosidade no revestimento de 13% para 8% devido a um maior achatamento das partículas no impacto. No entanto, o excesso de H_2 – observado com o aumento da razão de fluxo para 23,7% – aumentou a energia média das partículas, a quantidade de óxidos e a quantidade de respingos na colisão com o substrato, aumentando a porosidade, além de promover a vaporização em excesso de alumínio diminuindo a fase icosaedral e, conseqüentemente, a qualidade do revestimento (FU et al, 2008).

Em outro estudo, Fu et al (2014) mostraram que os revestimentos obtidos por HVOF apresentaram uma porosidade muito menor em comparação com as obtidas por plasma spray, bem como uma microestrutura mais fina e um revestimento mais denso. Esse resultado decorreu do fenômeno de quebra das partículas no impacto com o substrato, quando

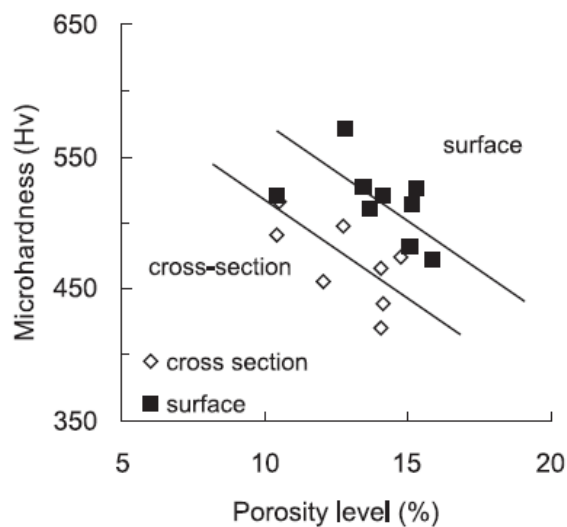
aspergidas por HVOF, propiciado pela fragilidade do material quasicristalino, pela alta velocidade e pelo baixo grau de fusão das partículas aspergidas.

3.3.2 Propriedades dos Revestimentos

3.3.2.1 Dureza

A dureza do revestimento é uma característica que depende da composição das fases presentes e da microestrutura do revestimento. Fleury et al (2000), ao avaliarem a relação entre a dureza e porosidade do revestimento, com base em medições na secção transversal, verificaram que a dureza do revestimento aumenta com a diminuição da porosidade Figura 16.

Figura 16 – Evolução da microdureza em função da porosidade em um revestimento quasicristalino Al-Cu-Fe



Fonte: Fleury et al (2000).

De acordo com Fu et al (2014), o nível de porosidade pode influenciar a dureza de um revestimento, mesmo quando este apresenta uma maior concentração de fase quasicristalina (Tabela 10). Segundo relatado, mesmo o revestimento HF1 apresentando uma maior concentração da fase quasicristalina, I- $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{24}\text{Cr}_{11}$, um pequeno aumento do teor de porosidade, em aproximadamente 2%, promoveu uma diminuição da dureza em cerca de 460 MPa, o que equivale a uma redução de 8,2% quando comparado com o revestimento HF2, que apresentou uma menor concentração da fase quasicristalina.

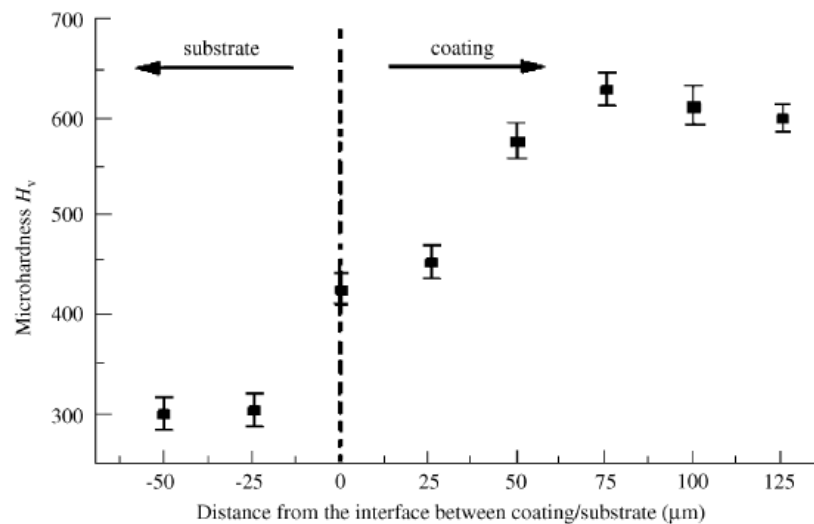
Tabela 10 – Parâmetros e resultados dos revestimentos produzidos por HVOF.

Parâmetros do processamento via HVOF				Porosidade e microdureza dos revestimentos	
Amostra	Composição	Partícula (µm)	Combustível/O ₂	Porosidade (%)	Microdureza HV (GPa)
HF1 - R	Al ₆₅ Cu ₂₀ Cr ₁₅	61-74	0,204	8 ± 3	5,16 ± 0,45
HF2 - O	Al ₆₅ Cu ₂₀ Cr ₁₅	61-75	0,196	6 ± 2	5,62 ± 0,36

Fonte: Fu et al (2014)

Em outro trabalho, Cai et al (2006), ao avaliarem o perfil da dureza em função da espessura do revestimento depositado via plasma spray, verificaram que a dureza foi reduzida com o aumento da espessura do revestimento a partir de 75 µm (Figura 17).

Figura 17 – Perfil de microdureza do revestimento quasicristalino AlCuFe em substrato de titânio

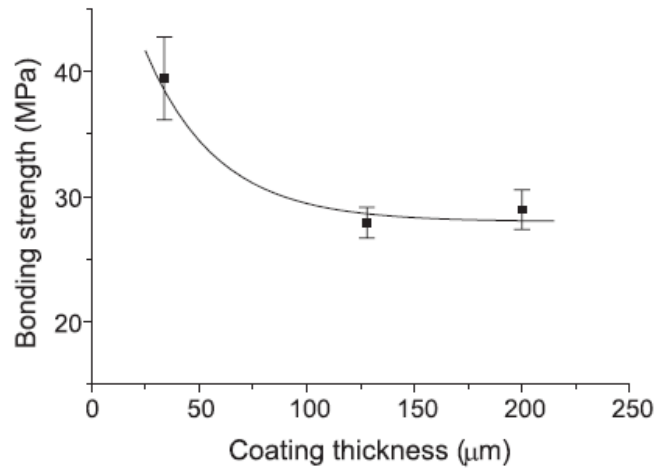


Fonte: Cai et al (2006).

3.3.2.2 Força de Ligação (Adesão e Coesão)

Segundo Fleury et al (2000), a espessura é o parâmetro mais importante a afetar a coesão das partículas de um revestimento quasicristalino produzido por plasma spray. Foi verificado que a força de ligação (coesão das partículas do revestimento) reduziu, drasticamente, de 40 MPa para 27 MPa com um aumento correspondente na espessura de 33-100 µm da camada depositada, Figura 18; entretanto, a força de ligação permaneceu constante em cerca de 27 MPa com o aumento na espessura de 100-200 µm.

Figura 18 – Evolução da força de ligação com a espessura das camadas de revestimento depositado obtidas por teste de flexão em três pontos



Fonte: Fleury et al (2000).

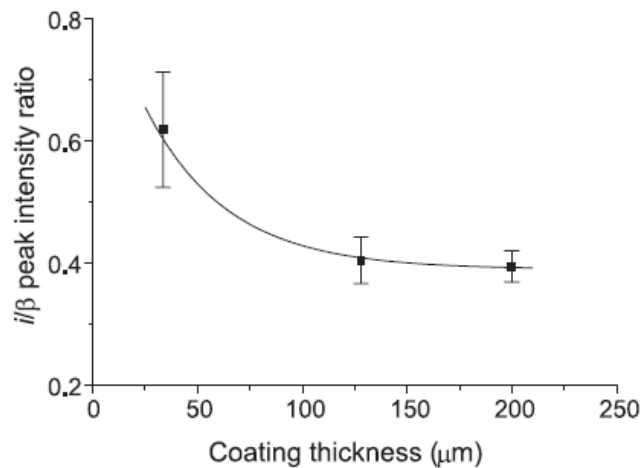
A diminuição da resistência de ligação com a espessura do revestimento é geralmente atribuída ao aumento de tensões residuais na constituição do revestimento.

Segundo Takeuchi et al (1990), podem ser consideradas duas fontes de tensões residuais: Uma pode ser chamada de stress térmico microscópico, que surge devido à incompatibilidade no coeficiente de expansão térmica, entre o revestimento e o substrato; a outra forma de stress decorre da deposição de partículas pulverizadas à alta temperatura sobre uma superfície fria, denominada tensões de têmpera; assim, quanto maior for o gradiente de temperatura entre as partículas aspergidas e o substrato, maiores serão as tensões de têmpera.

As duas hipóteses supracitadas foram descartadas por Fleury et al (2000), pois a deposição foi feita sobre placas finas em aço de baixo carbono e segundo Archambault e Janot (1997), o coeficiente de expansão térmica entre os quasicristais AlCuFe e o aço de baixo carbono são próximos, variando apenas de $14 - 19 [10^{-6}/K]$ e $10 - 12 [10^{-6}/K]$ respectivamente. Já a segunda hipótese também foi descartada, pois, de acordo com Kuroda et al (1992), as tensões de têmpera em ligas à base de alumínio são baixas.

Os estudos realizados por Fleury et al (2000) sugerem que a diminuição da resistência da camada depositada decorreria da transformação da fase quasicristalina i -AlCuFe em fase β -Al(Cu,Fe), com o aumento na espessura dos revestimentos aspergidos Figura 19, que induz tensões residuais promovidas pela variação de volume, propiciadas pela mudança de parâmetro de rede entre as fases icosaedra i e a fase cubica β . Vale salientar que não foi relatado se os corpos de prova revestidos passaram por um tratamento térmico após o revestimento, pois, como se sabe, um tratamento adequado faz-se necessário para minimizar a concentração de fase(s) cristalina(s) presentes nos revestimentos aspergidos.

Figura 19 – Evolução da razão da intensidade de pico de i/β com a espessura do revestimento



Fonte: Fleury et al (2000).

3.3.2.3 Resistência ao Desgaste

A resistência ao desgaste em revestimentos quasicristalinos obtidos por aspersão térmica é investigada há anos (CAI et al, 2006; FENG et al, 2005; FLEURY et al, 2002 entre outros).

Fleury et al (2002b) analisaram a influência da microestrutura no comportamento do atrito e desgaste em revestimentos quasicristalinos Al-Ni-Co-Si obtidos por HVOF e plasma spray. Os valores do coeficiente de atrito medido para revestimentos HVOF foi cerca de 14% inferiores aos dos revestimentos preparados por plasma spray. As superfícies revestidas por HVOF apresentaram uma resistência ao desgaste significativamente melhor, principalmente sob condições moderadas de atrito; além do mais, os revestimentos obtidos por HVOF foi caracterizado por uma microestrutura mais fina e de maior dureza.

Hadad et al (2009) relataram estudos sobre dois conjuntos de revestimentos quasicristalinos Ti-Cr-Si preparados por plasma spray em substrato de aço inox. O primeiro conjunto foi nomeado de APSO e continha uma grande quantidade de óxido em relação ao segundo conjunto, chamado de APSM. Segundo relatado, a diferença química entre os revestimentos se reflete nas características de atrito e desgaste. Sob as mesmas condições de ensaios tribológicos, a taxa de desgaste do revestimento APSO foi menor. Dois fatos foram atribuídos para tal resultado: em primeiro lugar, devido à maior dureza dos revestimentos APSO e, em segundo, a presença de óxido de Ti que, sob condições de atrito seco, ofereceu uma boa resistência ao desgaste. Foi observado, também, que o alto coeficiente de atrito e a

maior taxa de desgaste, evidenciadas nos revestimentos APSM, deveram-se a um desgaste predominantemente adesivo.

Guo et al (2015) relataram estudos envolvendo a deposição de compósitos (bronze-CuSn8 reforçado com quasicristal), preparados por aspersão a frio em substrato de aço. Três frações diferentes do compósito foram aspergidos, QC19, QC36 e QC57, com 19, 36 e 57% em peso de quasicristal Al-Cu-Fe-B associado com CuSn8. Além da deposição de CuSn8 puro. Conforme relataram, o percentual volumétrico da fase quasicristalina foi menor do que o contido nas frações do compósito preparadas, sendo, 7,5%, 11,5% e 20,5% para os revestimentos com QC19, QC36 e QC57 respectivamente. Os revestimentos compósitos, entretanto, eram muito mais densos e menos porosos quando comparados com os revestimentos obtidos a partir do CuSn8 puro. Além do mais, o nível de porosidade diminuiu e a dureza aumentou com o aumento do percentual de quasicristal depositado. O coeficiente de atrito de todos os revestimentos variou de 0,67 a 0,72, onde apenas uma ligeira diminuição foi observada com o aumento da fração de quasicristal depositada. A resistência ao desgaste foi melhorada apenas nos revestimentos QC19. Uma concentração maior de fase quasicristalina agravou a resistência ao desgaste nos revestimentos QC57 e QC36, possivelmente ocasionado pelo deslocamento de partículas de quasicristal, causando abrasão severa.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais utilizados

4.1.1 Material do Substrato

Foram utilizados, como substratos, chapas de aço A36 fornecidas pela *Gerdau*, as quais foram cortadas nas dimensões 100 x 15 x 6,35 [mm] (Figura 20) e encaminhadas para a *OPT Brasil*, empresa no ramo de aspersão térmica, responsável pela aplicação dos revestimentos quasicristalinos.

Figura 20 – Substrato em aço A36



Fonte: Dados da pesquisa, 2018

A composição química nominal do material do substrato é apresentada na tabela 11

Tabela 11 - Composição química nominal do material do substrato

Aço - Composição Química (% em peso)				
Aço de baixo carbono (1010/1020)	C	Mn	P	S
	0,10-0,25	0,30-0,60	≤ 0,04	≤ 0,05

Fonte: Souza (1989).

4.1.2 Materiais do Revestimento

Duas ligas de quasicristal, AlCuFeB e AlCoCu na forma de pó, foram utilizadas para a produção de revestimentos. A primeira liga na composição $Al_{59,2}Cu_{25,5}Fe_{12,3}B_3$ na forma de pó atomizado, foi fornecida pelo instituto *JeanLamour* (França). Já a segunda liga na composição $Al_{65}Co_{18}Cu_{17}$ foi produzida por fusão direta dos constituintes em forno de soleira fria no laboratório de solidificação rápida da UFPB.

4.1.3 Elaboração da Liga Al₆₅Co₁₈Cu₁₇

A liga AlCoCu foi elaborada utilizando-se um forno de indução equipado com cadinho de soleira fria. Este equipamento permite a fabricação da “liga bruta de fusão” sob atmosfera praticamente isenta de elementos que contaminam o banho de metal fundido como: o oxigênio e o nitrogênio.

Devido à pequena capacidade do cadinho, foram produzidos cerca de 100 unidades, com 15g cada, da liga quasicristalina AlCoCu, utilizando-se alumínio primário (lingote fornecido pela *alcoa*), cobre proveniente de barramento elétrico e cobalto (pedaços) fornecido pela *Aldrich Corporation*. Após a pesagem dos componentes, foram fundidas cargas de 15g, sob atmosfera de argônio, utilizando um gerador de alta frequência de 40kW de potência fabricado pela empresa POLITRON. Cada unidade da liga foi fundida por duas vezes para uma melhor homogeneização.

4.1.4 Preparação do Pó

Após a fabricação da liga, as amostras foram limpas com uma escova de aço rotativa para remoção de óxidos; em seguida, foram quebradas, por ação mecânica (martelamento). Os granulados resultantes foram classificados através de peneiras granulométricas com 200, 325 e 500 MESH. Desta forma, foi obtido um pó de partida (matéria prima para a aspersão) com distribuição de partículas na faixa de 25 µm a 75 µm.

4.1.5 Deposição dos Revestimentos

A preparação do substrato (limpeza e manutenção da rugosidade), bem como a deposição dos revestimentos de quasicristal foram efetuados pela *OPT Brasil*, empresa especializada em aspersão térmica localizada no estado de São Paulo.

Foi utilizado um equipamento de aspersão oxicomustível de alta velocidade e alta pressão HP-HVOF convencional, modelo *JP-5000 (Tafa, Inc., Concord, NH, USA)* para a produção de dois conjuntos de corpos de prova revestidos (CPR) com os materiais assim denominados (A) AlCuFeB e (B) AlCuCo. Os parâmetros do processo estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetros da aspersão via HVOF

Composição	CPR	Fluxo de arraste do pó (l/min-N ₂ /50psi)	Querosene (l/min)	Oxigênio (l/min)	O ₂ /querosene	Razão estequiometrica da combustão.
Al _{59,2} Cu _{25,5} Fe _{12,3} B ₃	A1	11,8	0,38	943,9	2484	1,22
	A2	11,8	0,38	896,7	2360	1,16
	A3	11,8	0,38	849,5	2236	1,10
	A4	11,8	0,38	802,3	2111	1,04
	A5	11,8	0,38	755,1	1987	0,98
A ₆₅ Co ₁₈ Cu ₁₇	B1	11,8	0,38	943,9	2484	1,22
	B2	11,8	0,38	896,7	2360	1,16
	B3	11,8	0,38	849,5	2236	1,10
	B4	11,8	0,38	802,3	2111	1,04
	B5	11,8	0,38	755,1	1987	0,98

Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

Nota: A razão estequiométrica é a relação entre o valor O₂/querosene utilizado e o teórico (2034) Rusch (2007).

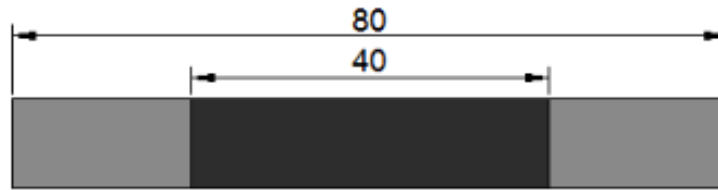
As chapas de aço foram aparafusadas em um conjunto de cinco unidades conforme a Figura 21 a fim de garantir uma área revestida de 40 x 10 mm² em destaque (cinza escuro) (Figura 22). Em seguida, para efetuar a limpeza e a obter-se a rugosidade Ra e Ry, o conjunto de chapas foi jateado com óxido de alumínio fundido. Os valores medidos das rugosidade Ra e Ry (Figura 23) foram, em média, de 13,7 µm e 90,23 µm respectivamente.

Figura 21 – Chapas de aço (substrato) aparafusadas



Fonte: Dados da pesquisa, 2018

Figura 22 – Imagem ilustrativa do corpo de prova revestido identificando a área a ser revestida em cinza escuro.



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

Figura 23 – Medição da rugosidade Ra e Ry antes da aspersão dos revestimentos de QC



Foto: OPT Brasil.

Após a realização da aspersão, os CPR passaram por tratamento térmico e, posteriormente, foram submetidos: à análise química por XPS; microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por difração de raios X; e aos ensaios de microdureza e de flexão.

4.2 Procedimento Experimental

4.2.1 Tratamento Térmico

As amostras dos revestimentos AlCuFeB foram submetidas a um tratamento térmico a fim de minimizar a concentração de fases cristalinas depositadas e promover a manutenção da fase quasicristalina nos revestimentos.

O tratamento térmico de recozimento dos corpos de prova revestidos constitui-se de um aquecimento a 750 °C por 5 min, em forno com atmosfera de argônio. Para tanto, foi utilizado um forno radiante NA 8000 fabricado pela *Analógica instrumentação e controle*, que permite o controle da taxa de aquecimento e resfriamento, bem como do tempo de permanência à determinada temperatura.

Os revestimentos de AlCoCu não foram tratados, pois não se verificaram alterações significativas entre os difratogramas dos revestimentos e dos pós de partida.

4.2.2 Preparação de amostras

As amostras dos revestimentos foram cortadas por eletroerosão nas dimensões 15 x 5 [mm] e 15 x 15 [mm]. As amostras de dimensões 15 x 5 [mm] foram embutidas a quente, com a resina *Blue Diale*y fornecida pela *Schneider Research*, as quais foram lixadas com lixas de 180, 200, 400, 600, 800, 1000 e 1200 e, na sequência, polidas em pasta de diamante de 6 μm e 3 μm . Para finalizar a preparação, as amostras foram limpas com álcool isopropílico (99,5%) e metalizadas em ouro.

As amostras de dimensões 15 x 15 [mm], destinadas às análises de difração de raios x e XPS, foram limpas com álcool isopropílico (99,5%).

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Para a avaliação dos defeitos microestruturais inerentes aos processos de aspersão térmica HVOF, foram utilizadas amostras da seção transversal dos revestimentos 15 x 5 [mm], as quais foram analisadas através de um microscópio eletrônico de varredura modelo *LEO 1430* fabricado pela *Oxford Instruments*.

4.2.4 Medição da Porosidade

Para a medição da porosidade, foi utilizado o método B da norma ASTM E2109_01 (2014). Vinte imagens, obtidas por MEV, em pontos diferentes, ao longo da seção transversal de cada corpo de prova revestido (dimensões 5x15[mm]), foram utilizadas para a medição do percentual de porosidade distribuída na área da seção.

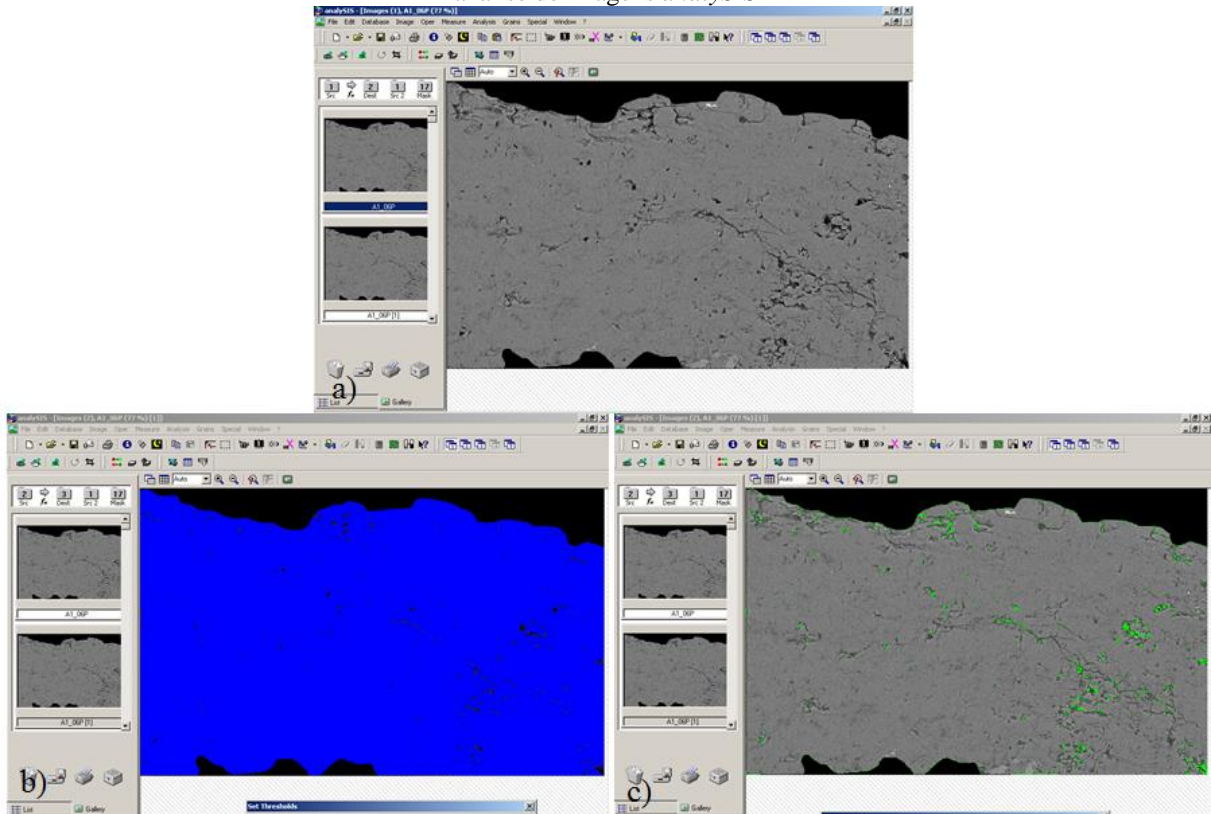
O método B da referida norma não especifica o aumento necessário das imagens para o cálculo do percentual de porosidade. Entretanto, sugere que esse aumento deve ser necessário para permitir uma melhor resolução dos vazios presentes. A espessura do revestimento deve preencher toda a imagem e, se alguma parte do substrato ou suporte estiver visível na tela, eles devem ser mascarados a fim de não influenciar no resultado.

A Figura 24 apresenta um exemplo de como foi medida a porosidade na área da seção transversal das amostras. Foram utilizadas imagens com aumento de 1000x, e, para a medição da porosidade, foi utilizado o software de análise de imagens *analySIS*. Após a seleção da imagem, foi estabelecido o limiar das fases presentes (toda a área do revestimento em azul) bem como da porosidade (na cor verde). Em seguida, realizamos o cálculo do percentual das

fases AZUL e VERDE distribuídas na área. Como a área total é igual ao somatório das áreas AZUL + VERDE, o percentual de porosidade na área é:

$$\% \text{ Porosidade} = \frac{\% \text{ VERDE}}{\% (\text{AZUL} + \text{VERDE})} * 100\% \quad (1)$$

Figura 24 – Medição do teor de porosidade segundo a ASTM E2109_01 (2014), onde foi utilizado o software de análise de imagens *analySIS*



Fonte: Dados da pesquisa, 2018

4.2.5 Análise Química por XPS

A análise XPS foi realizada nas amostras revestidas – isto é, sem tratamento térmico – a uma pressão de 5×10^{-7} Pa, usando um espectrômetro comercial (UNI-SPECS UHV) para verificar as mudanças na composição química da superfície das amostras com dimensões de 11 x 11 [mm]; elas, inicialmente, foram lixadas com lixas de SiC de granulação 1000 para homogeneizar a rugosidade superficial e, posteriormente, foram limpas em banho ultrassônico por 30 min em álcool iso-propílico. O lixamento removeu cerca de 10 μm do revestimento. Portanto, a análise por XPS foi realizada a 10 μm abaixo da superfície original revestida por HVOF. A linha Al $K\alpha$ foi utilizada ($h\nu = 1486,6$ eV) como fonte de ionização e a energia de passagem do analisador foi ajustada para 10 eV. O ruído inelástico dos espectros de alta

resolução de Fe $2p_{3/2}$, Cu $2p_{3/2}$, Al $2s$, C $1s$ e O $1s$ foi subtraído utilizando o método de Shirley (1972). A composição foi determinada pelas proporções relativas das áreas de picos, corrigidas pelos fatores de sensibilidade atômica de Scofield et al (1976), com uma precisão de $\pm 5\%$. Os espectros foram deconvoluidos utilizando uma função do tipo Voigtiana, com combinações Gaussianas (70%) e Lorentzianas (30%). A largura à meia altura variou entre 1,2 e 2,5 eV, e a posição dos picos foi determinada com uma precisão de $\pm 0,1$ eV. Estas análises foram realizadas pelo professor Prof. Dr Peter Hammer no Laboratório de Espectroscopia de Fotoelétrons (LEFE), do departamento de físico – química da UNESP.

4.2.6 Difração de Raios X

Foram realizadas difração de raios-X para identificação das fases, tanto no pó de partida, quanto nos corpos de prova revestidos nas dimensões 15 x 15 [mm]. A análise foi apenas qualitativa, para verificar a influência do processo de aspersão e do tratamento térmico.

Foi utilizado, para as análises, um difratômetro da marca *SIEMENS*, modelo *D5000*, com radiação de $Cu\alpha = 1,54$ nm.

4.2.7 Microdureza e módulo de elasticidade

A amostra da seção transversal nas dimensões de 15x5 [mm], retiradas da região central de cada corpo de prova revestido, foi submetida ao ensaio de microdureza e nanoindentação.

No primeiro ensaio, o tipo de medida efetuada foi a microdureza Vickers realizado com microdurômetro modelo *HMV Shimadzu*. A carga aplicada foi de 50 g com o tempo de indentação de 10 s. O resultado foi obtido por meio da média de 21 medidas, realizadas na região central da amostra sendo: 7 medidas a 20 μ m da interface substrato/revestimento, 7 medidas a 60 μ m da interface substrato/revestimento e 7 medidas a 100 μ m da interface substrato/revestimento.

No segundo ensaio, foi utilizado um ultramicrodurômetro modelo *DUM-211S* fabricado pela *Shimadzu* para a medição do módulo de elasticidade, que foi calculado pelo software do equipamento. O tipo de indentador utilizado foi o Berkovich. A carga aplicada foi de 50 mN com tempo de indentação de 5 s. O resultado foi obtido por meio da média de 21 medidas realizadas conforme o ensaio de dureza.

4.2.8 Ensaio de flexão três pontos

Foram realizados dois tipos de ensaios de flexão assim denominados: Teste de flexão com um dispositivo desenvolvido para possibilitar a visualização da amostra tensionada no MEV e, assim, verificar o surgimento de trincas no revestimento submetido à determinada tensão; Teste de flexão convencional acoplado a sensores piezoeletrônicos.

A determinação das tensões foi realizada de acordo com a teoria clássica para vigas compostas (HIBBELER, 2004) levando em consideração a espessura e o módulo de elasticidade determinado para cada condição de aspensão dos revestimentos de QC produzidos.

4.2.8.1 Teste de Flexão por meio de um dispositivo

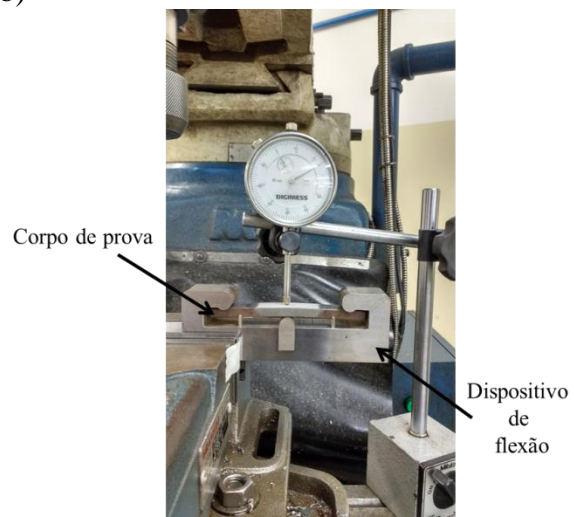
Para visualizar as trincas com o corpo de prova ainda flexionado, foi desenvolvido um dispositivo que permitiu controlar a deformação mediante o avanço de um cursor (Figura 25). A deformação empregada foi verificada com o auxílio de um relógio comparador, onde o apalpador foi posicionado no centro do revestimento para medir o deslocamento empregado pelo avanço do cursor. O valor de cada foi calculado em função da velocidade do cutelo no ensaio convencional.

Figura 25 – a) dispositivo de flexão, b) Aparato para medição da deflexão.

a)



b)

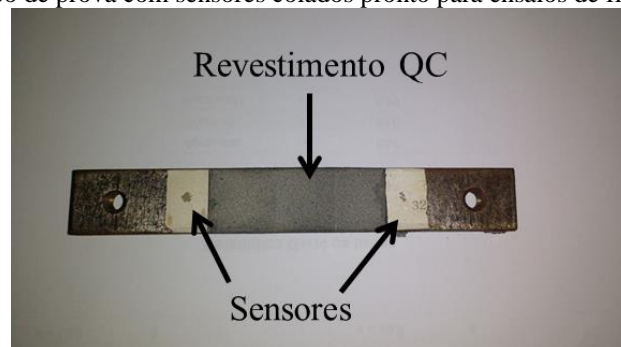


Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

4.2.8.2 Teste de flexão convencional acoplado a sensores piezoelétricos para monitoramento da integridade estrutural

Dois sensores piezoelétricos com dimensões 15x15x0,2 [mm] feitos de material cerâmico PIC 251 (PI cerâmica) foram colados em regiões próximas ao revestimento, distando, entre si, 40 mm aproximadamente (Figura 26), e, logo em seguida, levados ao forno a 100 °C durante 4h para a cura da cola.

Figura 26 – Corpo de prova com sensores colados pronto para ensaios de flexão convencional



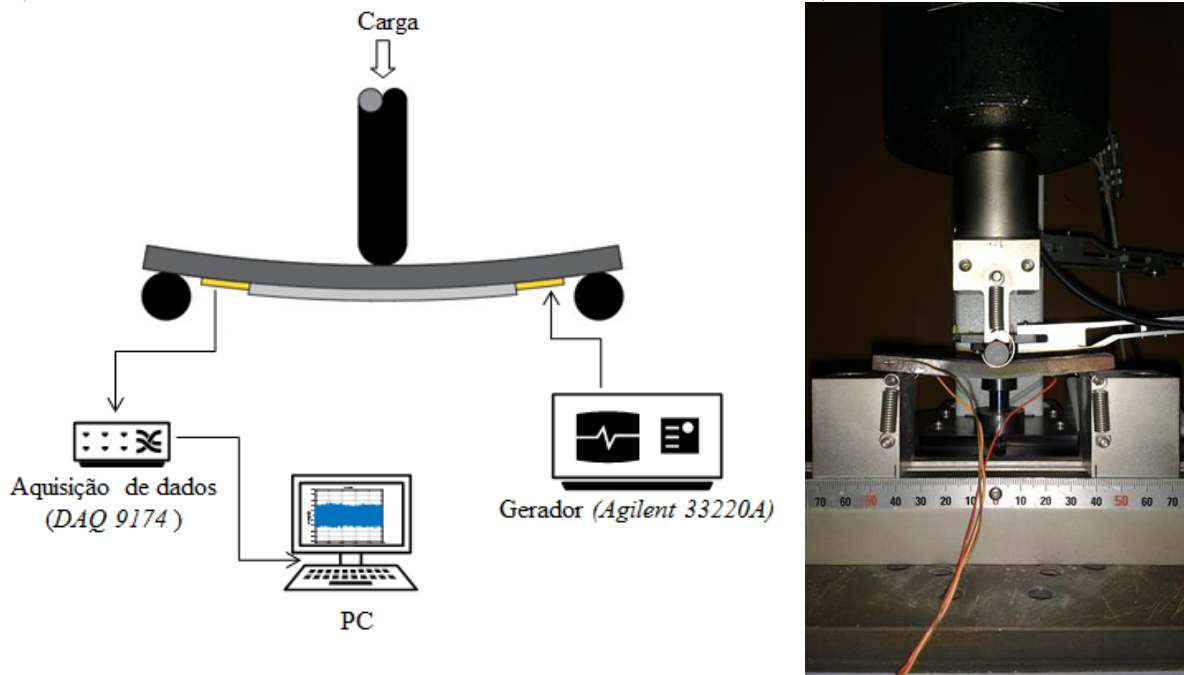
Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

No momento do ensaio, um piezo foi ligado a um gerador de funções (*Agilent 33220A*) que emitiu uma frequência de 8KHz (frequência natural da estrutura do CPR livre) sobre este sensor (atuador). Ao se propagar pelo corpo de prova revestido, o sinal (modulado) foi captado pelo segundo piezo (receptor). Este método de detecção é denominado de pitch-catch (CUC et al, 2007). Para a aquisição dos dados, foi utilizado o sistema da *National Instruments c DAQ 9174* com módulo *NI 9201* e um computador esquema representativo (Figura 27).

Os ensaios foram efetuados em um corpo de prova sem revestimento, que serviu de referência e em três amostras de cada CPR.

Em todos os ensaios o revestimento estavam sob tração, Figura 27. A velocidade de deslocamento do cutelo, aplicado na região média do CPR, foi de 0,15 mm/min. Para tanto, foi utilizada uma máquina de tração universal *AG-X (10 KN)* da *Shimadzu*.

Figura 27 – a) Esquema do ensaio de flexão realizado; b) Imagem da amostra submetida ao ensaio de flexão



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

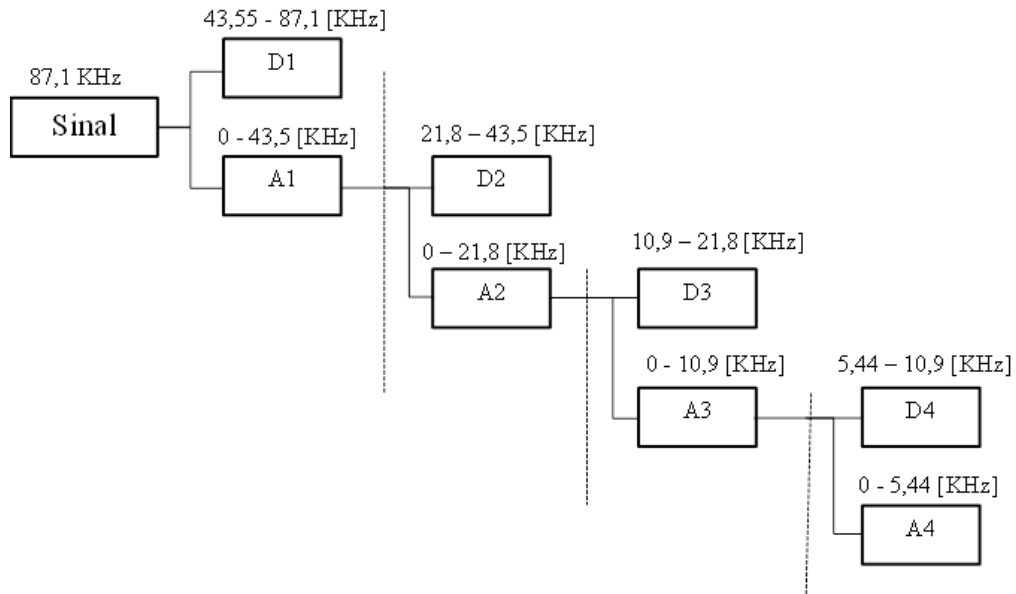
O Monitoramento da integridade estrutural foi verificado com base na transformada *Wavelet*. Na literatura, há uma variedade de artigos nos quais as *wavelets* são discutidas e propostas como uma ferramenta básica de processamento de sinal em aplicações para monitoramento de danos estruturais.

A TWD (transformada *wavelet* discreta) pode ser interpretada como um procedimento de filtragem (VITTERLI; HERLEY, 1992). Assim, Daubechies (1992) propôs implementar a DWT usando pares de filtros digitais de Resposta a Impulso Finitos (FIR) chamados "Quadrature Mirror Filters" (QMF), onde um deles é um "filtro passa baixa" (LPF) e, o outro, é um "filtro passa alta" (HPF).

Diferentes níveis ou detalhes de *wavelets* podem ser obtidos através de um procedimento sucessivo de filtragem e amostragem descendente.

A Figura 28 mostra a convolução discreta de quatro níveis de análise TWD. A frequência de amostragem foi de 174,2 KHz. Contudo a frequência inicial considerada no sinal em análise está caracterizada por 87,1 KHz, que é metade do sinal de amostragem a fim de se evitar efeitos de sobreposição de espectros.

Figura 28 – Exemplo de quatro níveis de análises DWT



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

Os princípios básicos de identificação de danos (descontinuidades) são baseados na atenuação de sinais recebidos pelo sensor (piezoelétrico) de resposta. A energia do sinal será atenuada quando o sinal de monitoramento atingir a localização do dano e/ou quando o teor de destruição da camada for significativo para promover efeitos de reflexão e espalhamento da onda.

As energias foram determinadas através da equação 2, onde: D_j é o detalhe; s é o índice que representa um ponto qualquer variando de 1 até l_j do sinal do detalhe j .

$$E_j = \sum_{s=1}^{l_j} \{D_j[s]\}^2, j = 1, 2, \dots, j \quad (2)$$

Utilizamos a *wavelet* db6 com nível de detalhe D4 por constatar que os níveis acima e abaixo D3 e D5, respectivamente, não continham perturbações significativas. Portanto, a frequência de excitação de 8,7 KHz, aproximadamente, estava presente na banda de frequência do nível do detalhe D4 com bandas 5,44 – 10,89 [KHz].

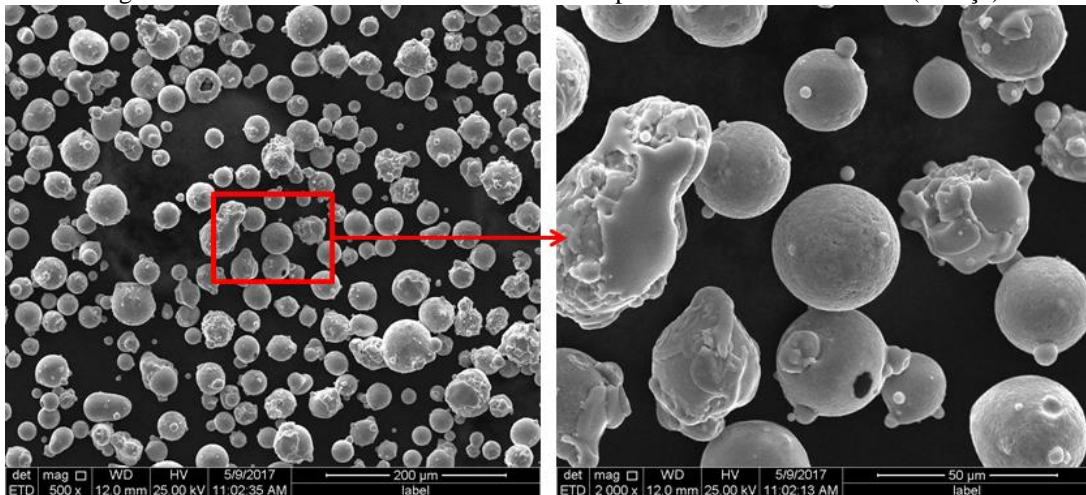
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterizações dos materiais do revestimento

5.1.1 Liga AlCuFeB

A liga na composição $\text{Al}_{59,2}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}\text{B}_3$ foi fornecida pelo instituto *JeanLamour* (França), já na forma de pó atomizado, Figura 29, com faixa granulométrica entre 25 e 53 μm .

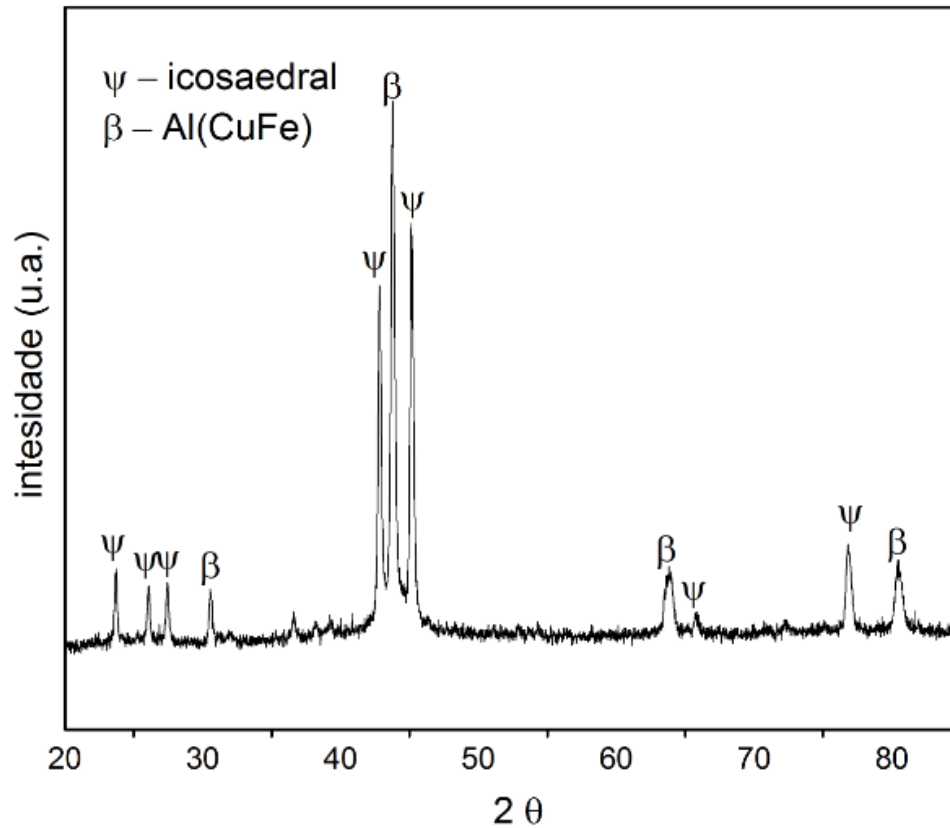
Figura 29: Pó de AlCuFeB atomizado fornecido pelo instituto *JeanLamour* (França)



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

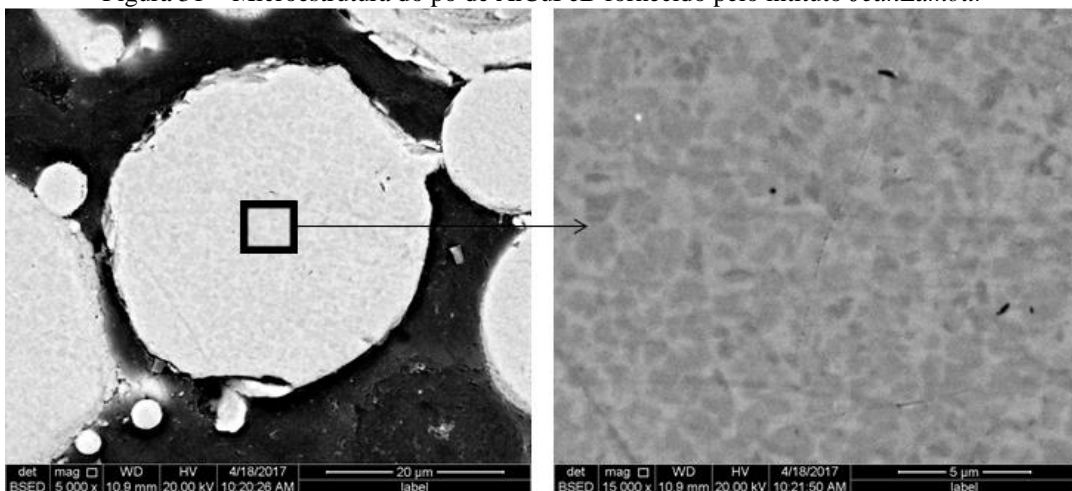
O padrão de difração de raios x, obtido a partir do pó da liga AlCuFeB, Figura 30, apresentou picos intensos referentes à fase icosaedral (ψ) e à fase cúbica β – Al(Cu,Fe).

Figura 30 – DRX do pó de AlCuFeB



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

A microestrutura da seção transversal do pó de AlCuFeB, Figura 31, apresentou dois diferentes níveis de contraste em tons de cinza. Conforme já relatado por Cheung et al (2001) a fase icosaedral ψ corresponde ao cinza escuro, enquanto a fase cubica β ao cinza claro por conter mais cobre em sua composição.

Figura 31 – Microestrutura do pó de AlCuFeB fornecido pelo intituto *JeanLamour*

Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

5.1.2 Liga AlCoCu

Cerca de cem (100) amostras da liga AlCoCu, com aproximadamente 15g cada, foram elaboradas no forno de indução na composição $Al_{65}Co_{18}Cu_{17}$. Apresentaram uma homogeneidade muito boa, quando analisadas a olho nu, consequência das fusões de todos os elementos componentes, no banho líquido e posteriormente refusão. Após a solidificação, observou-se uma camada superficial de óxido, além de porosidades e trincas em todas as amostras, caracterizando-as como material frágil (Figura 32).

Figura 32 – Amostras (bruta de fusão) do material de revestimento obtido em forno de indução

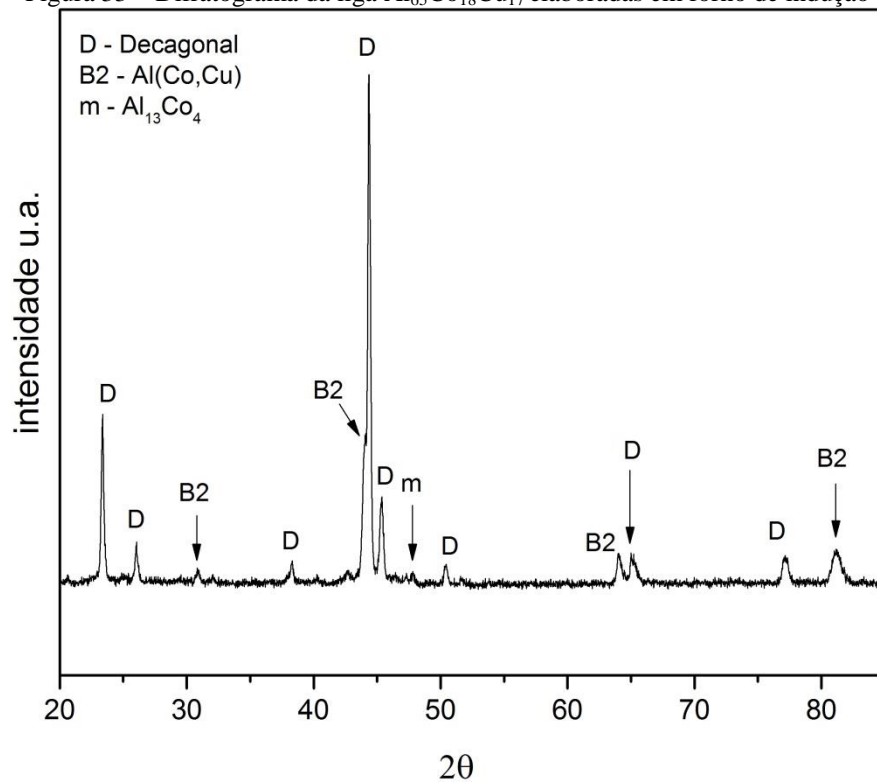


Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

5.1.2.1 Microestrutura da Liga AlCoCu

Segundo o diagrama de fase atualizado por Kazennov et al (2011) uma única fase decagonal D é obtida em ligas Al-Co-Cu em composições que variam de 15 a 20 (% at.) de Co e 15 a 20 (% at) de Cu aproximadamente. A composição da liga $Al_{65}Co_{18}Cu_{17}$ se situa numa área que compreende somente a fase decagonal D, entretanto, foram observados, no difratograma da liga, picos referentes às fases monoclinicas m - Al_3Co_4 (baixa intensidade) e cúbica B2 – Al(CoCu), além de picos referentes à fase decagonal D (Figura 33). Este fato está associado à perda de composição pela formação de óxido durante a fusão.

Figura 33 – Difratoograma da liga $\text{Al}_{65}\text{Co}_{18}\text{Cu}_{17}$ elaboradas em forno de indução



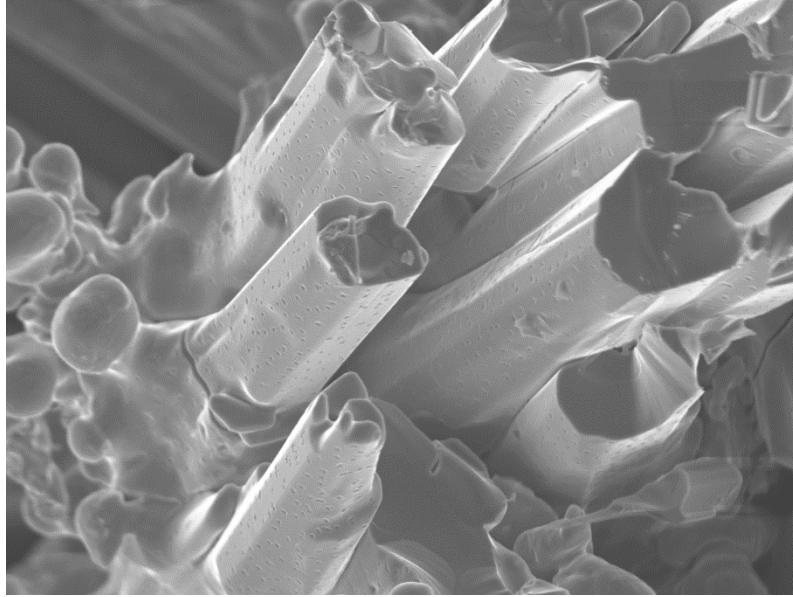
Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

Foi observada a estrutura decagonal quasicristalina nas amostras brutas de fusão (Figura 34), as quais apresentaram uma morfologia colunar característica de uma simetria decagonal conforme relatado por Tsai, Inoe e Masumoto (1989).

As faces do quasicristal AlCuCo apresentaram umas pequenas rachaduras “decorativas” distribuídas na superfície facetada do quasicristal (Figura 35).

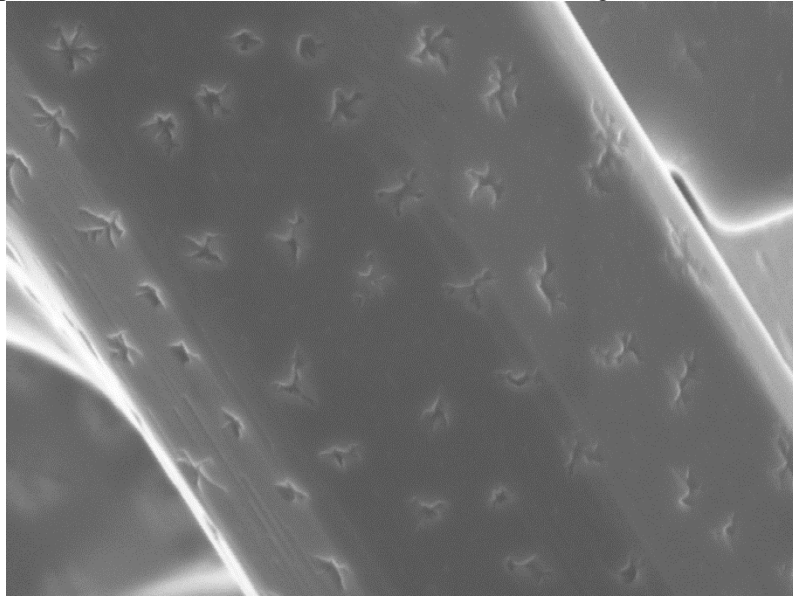
Estudos relataram a formação desse tipo de rachaduras com tamanho de até 20 μm em ligas AlCuCo (SUROWIEC et al, 2014). De acordo com Surowiec et al (2014) essas rachaduras decorativas são promovidas por uma camada relativamente fina de precipitados ricos em alumínio.

Figura 34 – Estrutura decagonal quasicristalina $\text{Al}_{65}\text{Co}_{18}\text{Cu}_{17}$ bruta de fusão



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

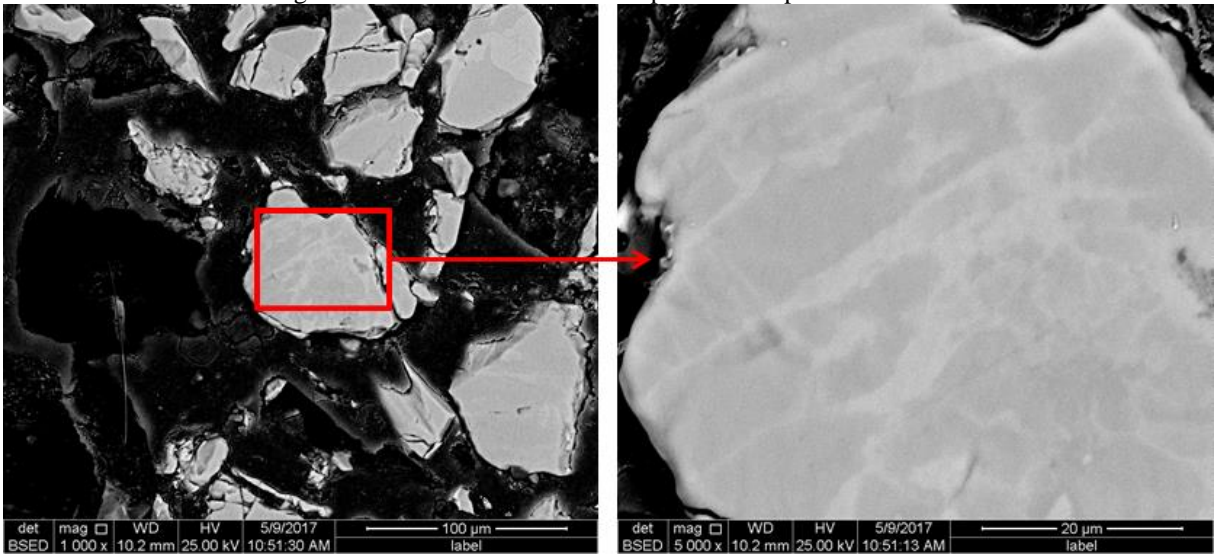
Figura 35 – Tipo de rachaduras decorativas nas faces da estrutura decagonal $\text{Al}_{65}\text{Co}_{18}\text{Cu}_{17}$ bruta de fusão



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

A Figura 36 apresenta a microestrutura de uma partícula do pó de AlCoCu produzida, na qual foram observadas algumas regiões claras e outras escuras. Essa diferença na coloração se refere às fases presentes na microestrutura, onde a cor mais clara remete a uma fase mais pesada, por exemplo, a fase cúbica B2 $\text{Al}(\text{Co},\text{Cu})$, verificada por difração de raios x (Figura 33). Já as regiões em tons mais escuros remetem à fase decagonal D.

Figura 36 – Microestrutura de uma partícula do pó de AlCoCu.

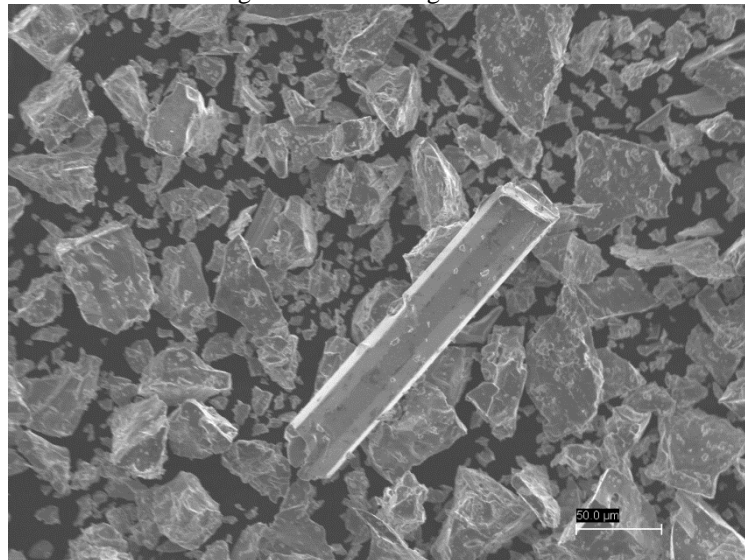


Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

5.1.2.2 Granulometria do Pó da liga AlCoCu

O pó da liga AlCoCu apresentou grãos irregulares, facetados e poligonais (Figura 37), resultado da quebra mecânica por martelamento. Foi observada, no entanto, uma estrutura decagonal colunar de aproximadamente 200 µm.

Figura 37 – Pó da liga AlCuCo



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

Obtiveram-se três faixas granulométricas de pó de quasicristal na composição $\text{Al}_{65}\text{Co}_{18}\text{Cu}_{17}$, classificados de acordo com a Tabela 13.

Tabela 13 - Distribuição granulométrica do Pó de $Al_{65}Co_{18}Cu_{17}$

Peneira[Mesh]	Abertura [μm]	Tamanho de partícula [μm]	Massa [g]
150	106	> 106	420
200 - 500	75 - 25	$25 < TP \leq 75$	650
500	25	≤ 25	230

Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

O pó na faixa entre 25 e 75 μm foi o utilizado para a obtenção dos revestimentos, pois foi demonstrado por Sordelet et al (1996) ser inviável a obtenção de revestimentos de quasicristal base alumínio com partículas menores que 25 μm devido à vaporização substancial do alumínio, deslocando a composição do pó de partida para longe da região de formação do quasicristal.

Além do mais, no processo HVOF, as partículas fundem-se completamente ou apenas parcialmente, dependendo da temperatura da chama, do tempo de permanência das partículas na chama, do ponto de fusão e da condutividade térmica do material de partida (OKSA et al, 2011). Portanto, tendo em vista a baixa condutividade térmica dos quasicristais, 1,8-4 W/mK que corresponde a 34 vezes menor que a do ferro (ARCHAMBAULT; JANOT, 1997), limitamos o tamanho das partículas até 75 μm , na tentativa de minimizar a aspersão de partículas não fundidas, responsáveis pela geração de um maior teor de porosidades nos revestimentos (LIMA; TREVISAN, 2007).

5.2 CARACTERIZAÇÕES DOS REVESTIMENTOS ASPERGIDOS

A produção de revestimentos por HVOF envolve um grande número de variáveis. Entretanto, a manutenção do fluxo dos gases (oxigênio e combustível) exerce controle sobre a química da chama, bem como sobre as características das partículas aspergidas e, conseqüentemente, sobre a qualidade do revestimento depositado (OKSA et al, 2011; GUO et al, 2014).

O presente estudo abordou a produção de revestimentos de quasicristal por HVOF em diferentes condições de aspersão, alcançadas pela variação do fluxo de oxigênio com um fluxo de querosene constante.

5.2.1 Revestimentos de AlCuFeB

A Figura 38 apresenta um exemplo das amostras dos revestimentos de AlCuFeB obtidos por HVOF conforme dados da Tabela 14. Elas apresentaram uma uniformidade muito

boa, quando analisadas a olho nu, consequência do processo de aspersão por HVOF, que faz uso de altas velocidades de partícula produzindo revestimentos metálicos densos e de alta aderência (PLANCHE et al 2002).

Figura 38 – Amostras de revestimentos de quasicristal AlCuFeB



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

Tabela 14 - Parâmetros da aspersão via HVOF para os revestimentos de AlCuFeB

Composição	CPR	Fluxo de arraste do pó (l/min-N ₂ /50psi)	Querosene (l/min)	Oxigênio (l/min)	Razão estequiometrica da combustão.
Al _{59,2} Cu _{25,5} Fe _{12,3} B ₃	A1	11,8	0,38	943,9	1,22
	A2	11,8	0,38	896,7	1,16
	A3	11,8	0,38	849,5	1,10
	A4	11,8	0,38	802,3	1,04
	A5	11,8	0,38	755,1	0,98

Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

Nota: A razão estequiométrica é a relação entre o valor O₂/querosene utilizado e o teórico (2034).

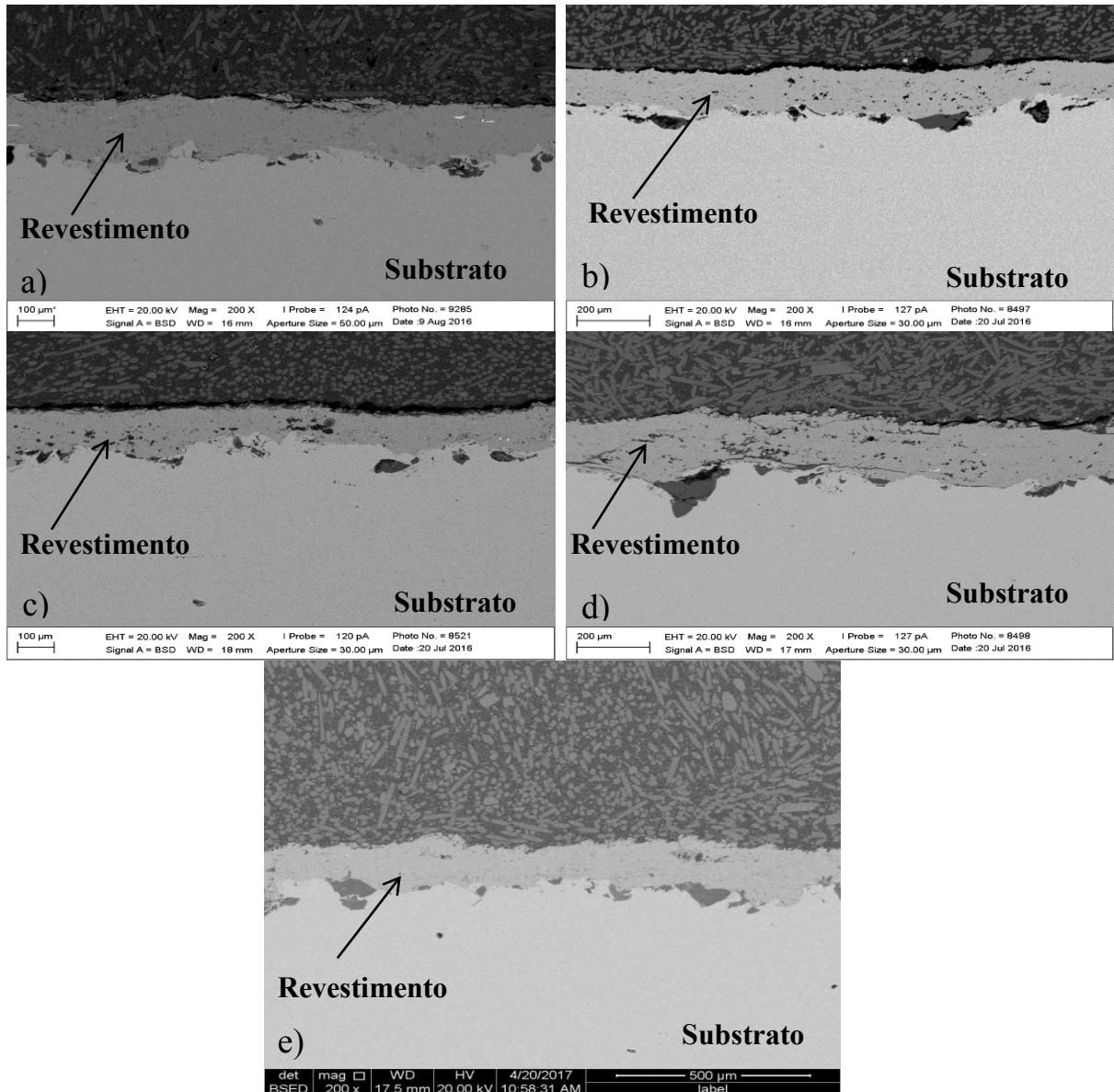
As amostras dos revestimentos de AlCuFeB (A1, A2, A3, A4 e A5) apresentaram uma espessura uniforme ao longo de toda a área aspergida, Figura 39. A Tabela 15 apresenta os valores da espessura da camada dos revestimentos depositados. Essa espessura foi obtida com 12 passes da chama de aspersão (pistola HVOF).

Tabela 15 – espessura da camada dos revestimentos de AlCuFeB por HVOF

CPR(O ₂ /querosene)	A1 (1,22)	A2 (1,16)	A3 (1,10)	A4 (1,04)	A5 (0,98)
Nº de passes	12	12	12	12	12
Espessura da camada (µm)	180.0 ± 1,94	119.6 ± 3,06	117.5 ± 2,96	142.6 ± 2,67	119.0 ± 2,48

Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

Figura 39 – (a) (b) (c) (d) e (e) amostras dos revestimentos A1 (1,22), A2 (1,16), A3 (1,10), A4 (1,04) e A5 (0,98) respectivamente evidenciando a uniformidade da camada depositada

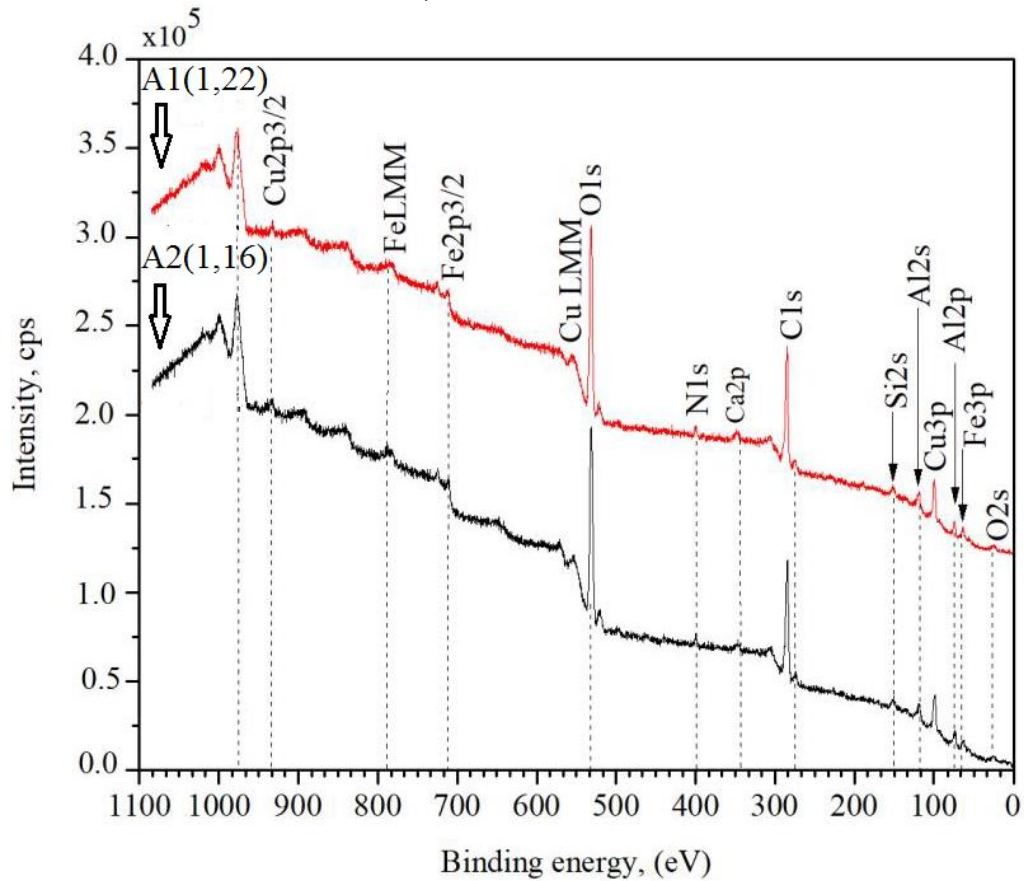


Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

Amostras dos revestimentos foram analisadas por XPS, para caracterizar a superfície do revestimento e investigar os efeitos da relação O₂/querosene. Isso nos permitiu identificar os elementos e o tipo de estrutura química (óxidos e carbetos), bem como quantificar a concentração de cada composto determinado. Uma pesquisa de todos os espectros XPS é mostrada nas Figuras 40-41. Alguns compostos encontrados são provenientes de fontes

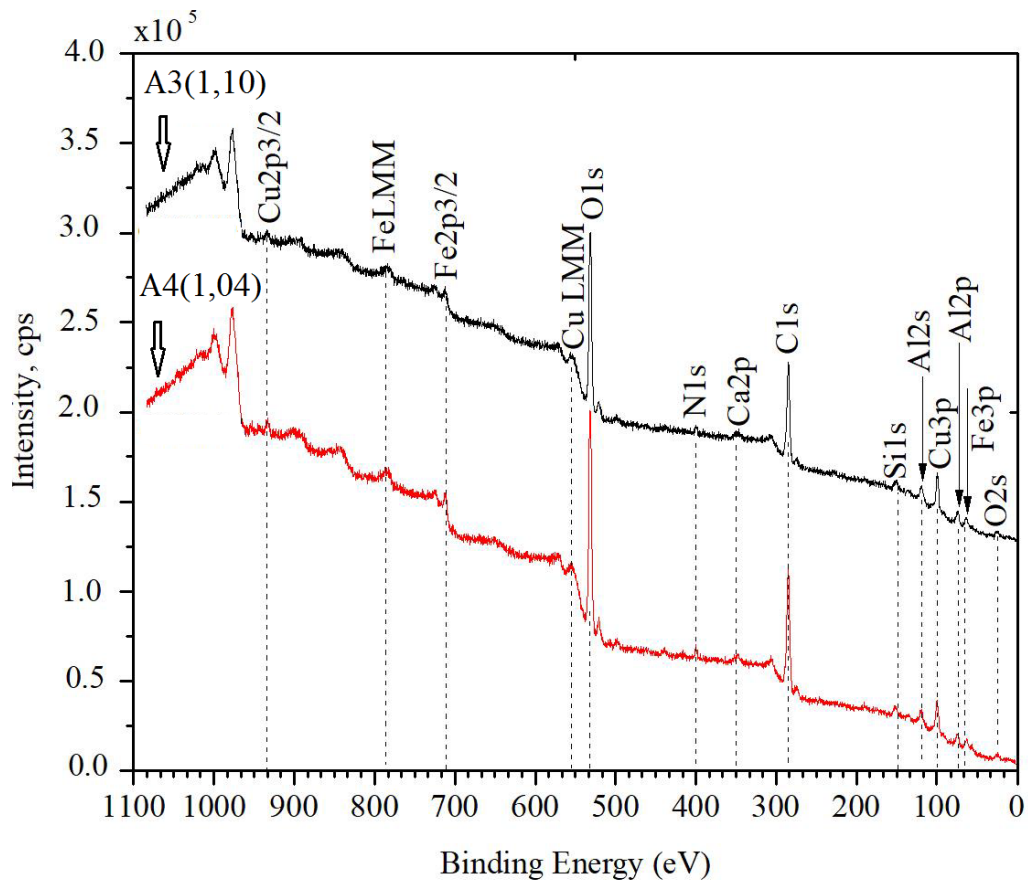
externas (contaminação), e não estão envolvidas diretamente na interação da chama com a amostra. A análise incidirá nas linhas de emissão do ferro ($\text{Fe}2p_{3/2}$) e do carbono ($\text{C}1s$), por conter uma maior concentração de óxidos e carbetos, provenientes da atmosfera de combustão.

Figura 40 – Espectros XPS das amostras: A1(1,22) e A2(1,16), a varredura foi realizada a uma profundidade de 10 μm de cada amostra.



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

Figura 41 – Espectros XPS das amostras: A3(1,10) e A4(1,04) a varredura foi realizada a uma profundidade de 10 μm de cada amostra



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

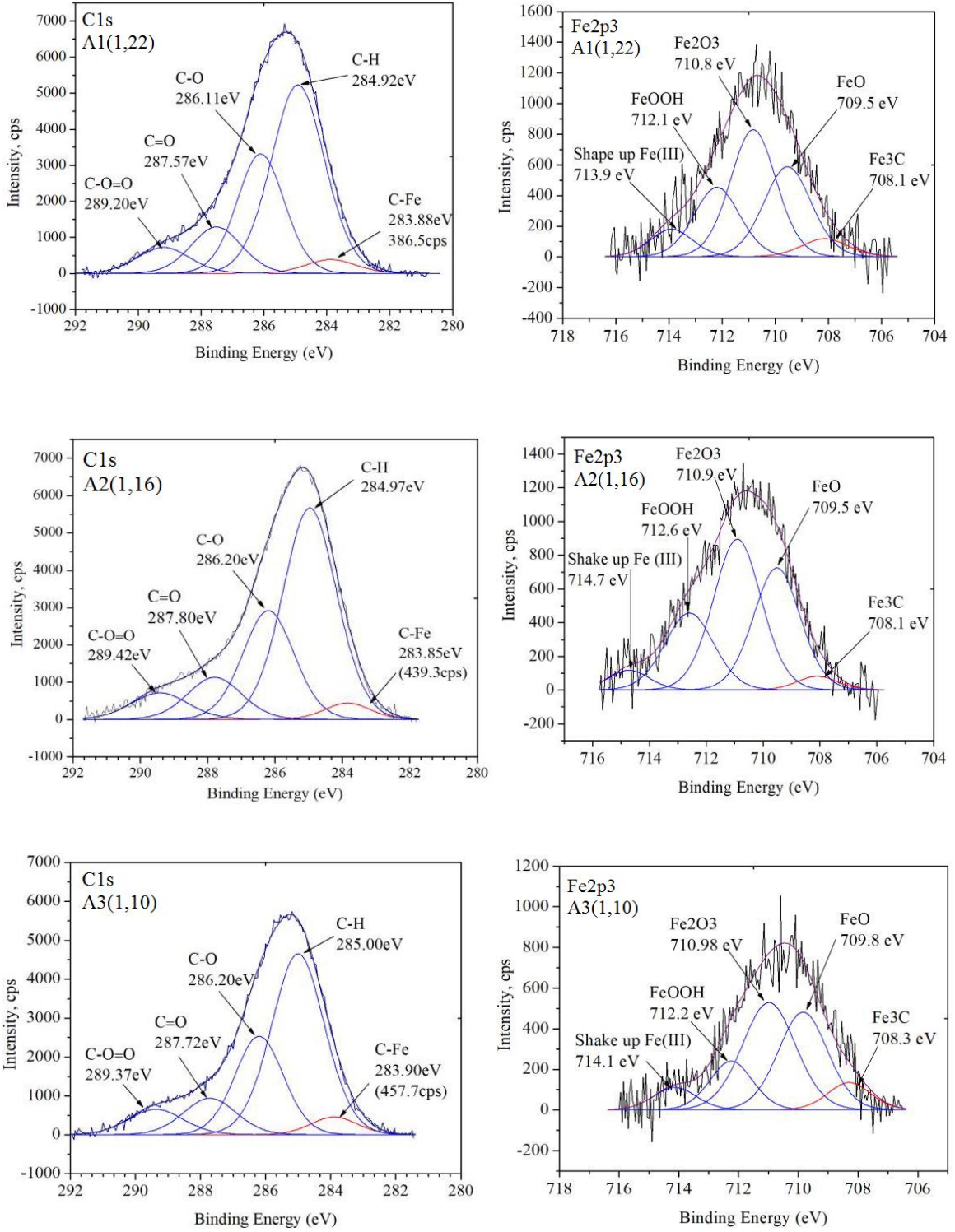
A Figura 42 apresenta os espectros XPS para linhas de emissão do ferro Fe2p3/2 e do carbono C1s, respectivamente. Para a condição A1(1,22), a linha Fe2p3/2 reúne a contribuição de cinco compostos: Fe3C (708,1 eV), FeO (709,5 eV), Fe2O3 (710,8 eV) e FeOOH (712,1 eV). Verificou-se, a partir destes espectros, que a concentração das espécies de Fe3C é de 5,6%, como mostrado na Tabela 16. A concentração do Fe3C aumenta à medida que a relação oxigênio/querosene diminui de tal forma que, para A4(1,04) (combustível rico em querosene), atingem-se valores até 12,6%.

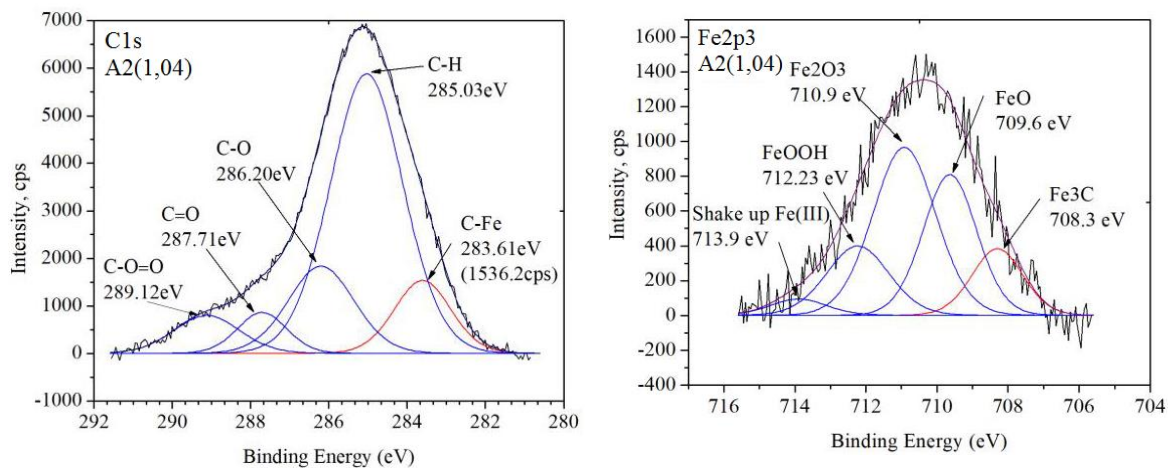
Tabela 16 – Concentração dos compostos Fe3C e FeC nas superfícies dos revestimentos de AlCuFeB

Composto	A4 (1,04)	A3 (1,10)	A2 (1,16)	A1 (1,22)
Fe3C (linha Fe2p3/2)	12,6 %	8,0 %	3,1 %	5,6 %
FeC (linha C1s)	11,9 %	4,5 %	3,5 %	3,5 %

Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

Figura 42 - Espectros XPS para linhas de emissão do ferro Fe2p3/2 e do carbono C1s





Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

O espectro C1s também é mostrado na Figura 42 (à direita). Por deconvolução da curva, verificou-se que as linhas do espectro consistem em cinco picos com energias de ligação como indicado na figura. Para A1(1,22), por exemplo, a linha a 283,8 eV corresponde à ligação C-Fe, a 284,9 eV corresponde à ligação C-H, a 286,1eV corresponde à ligação C-O, a 287,5eV corresponde à ligação C = O e à 289,2eV para a ligação C-O = O.

A maior concentração de C-H é atribuída à formação de hidrocarbonetos que estão presos na porosidade ou entre as camadas depositadas do revestimento de QC. Os grupos OC, C = O e OC = O são compostos oxigenados. A contribuição de C-Fe detectada a 283,8eV corresponde a carbonetos de ferro que podem ser formados pela reação entre a chama e o Fe da composição da liga. Sua quantidade para cada condição de oxigênio/querosene é obtida a partir da integração da área do pico deconvoluído em relação ao do pico inteiro de C1s, e também é mostrada na Tabela 16. É importante enfatizamos que um sinal significativo de C-Fe é detectado em 283,6 a 283,9 eV, o que indica a presença de carbonetos de ferro. Para a amostra com menor relação de oxigênio/combustível, A4(1,04) (atmosfera rica em carbono), o pico de C-Fe é maior, o que pode indicar uma maior concentração de compostos de Fe-C. Provavelmente, os carbonetos de ferro são finamente dispersos no revestimento com uma baixa concentração de volume, que foi indetectável por difração de raios X, como veremos a seguir.

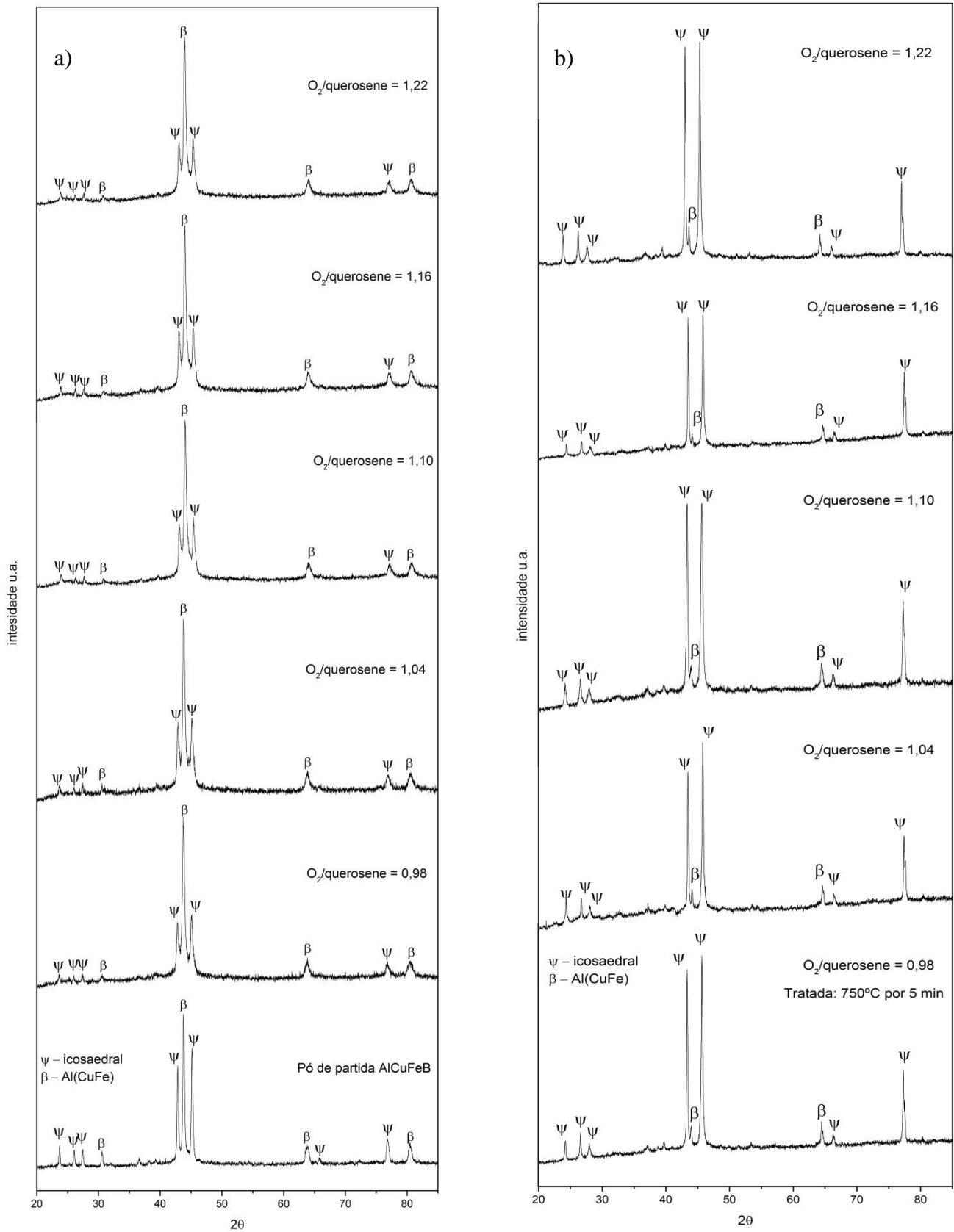
A Figura 43 a) e b), apresenta os padrões de difração de raios-x para o pó de partida e os revestimentos obtidos, por HVOF nas diferentes condições de O₂/querosene. Foram observadas apenas duas fases: a fase icosaedral quasicristalina ψ e a fase cúbica β tanto no pó de partida quanto nos revestimentos, como aspergido, de AlCuFeB. Nas amostras dos revestimentos, entretanto, ocorreu uma diminuição drástica na intensidade dos picos

referentes à fase icosaedral, enquanto a variação dos picos referentes à fase cúbica foi moderada. Esses resultados estão em consonância com os relatados por Huttunen-Saarivirta et al (2003) que sugerem a formação da fase cúbica promovida pelo processo de aspensão à custa da fase icosaedral.

A fim de se obter revestimentos ricos na fase icosaedral, foi realizado um tratamento térmico a 750 °C com duração de 5 min. Análises dos difratogramas pós tratamento, Figura 43(b), mostraram a presença das mesmas fases supracitadas, no entanto, com mínima intensidade dos picos referentes à fase cúbica.

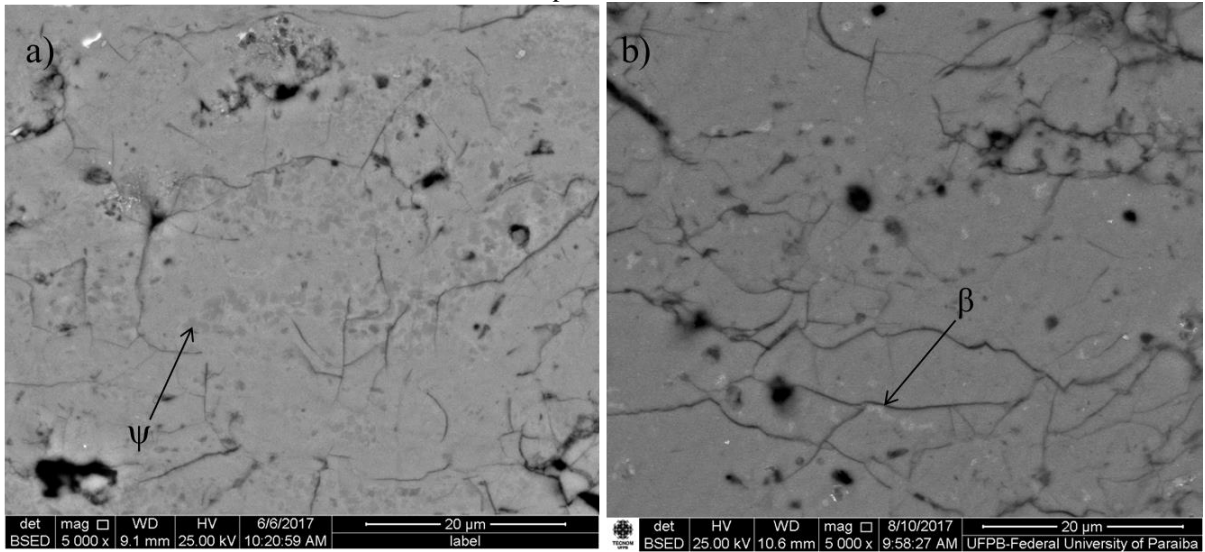
Consistentes com os resultados por DRX, a microestrutura dos revestimentos antes e após tratamento térmico, Figura 44 (a) e (b), respectivamente, mostraram a presença de uma mistura de fases nos revestimentos de AlCuFeB. Foram observadas, na amostra não tratada, regiões ou sítios ao longo da espessura da camada depositada, em tons escuros, que correspondem à fase icosaedral ψ , distribuída numa matriz em tom mais claro, que remete à fase cúbica, semelhante à estrutura do pó de partida apresentada na seção 5.1.1. Entretanto, com o tratamento térmico, apenas pequenos traços da fase cúbica estavam presentes. Todas as análises subsequentes foram realizadas nas amostras tratadas.

Figura 43 – Difratogramas das amostras dos revestimentos de AlCuFeB: a) como aspergido e b) tratadas a 750° Por 5 min



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

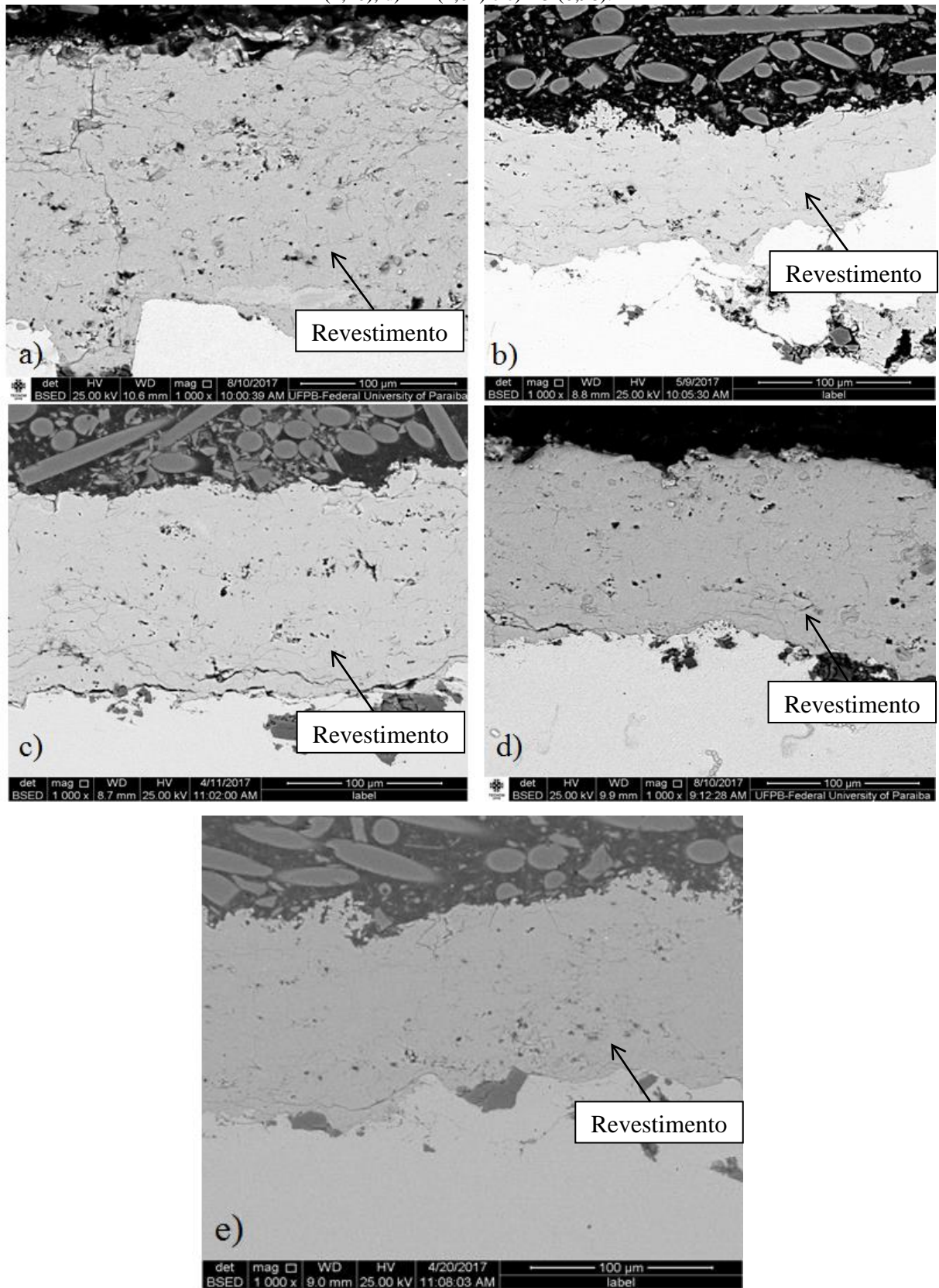
Figura 44 – Microestrutura do revestimento de AlCuFeB condição A2 (1,16): a) não tratada e b) tratada a 750 °C por 5 min.



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

A Figura 45 apresentam exemplos das microestruturas dos revestimentos de AlCuFeB obtidos. As análises foram feitas em uma região na porção central dos corpos de prova. Porosidades e microtrincas foram observadas em todas as amostras analisadas. Esses são defeitos comumente relatados em revestimentos obtidos por HVOF (LIMA; TREVISAN 2007). Entretanto revestimento de alta densidade e baixa porosidade podem ser produzidos mediante otimização do processo (OKSA et al, 2011).

Figura 45 – Microestruturas das amostras dos revestimentos de AlCuFeB: a) A1 (1,22), b) A2 (1,16), c) A3 (1,10), d) A4 (1,04) e e) A5 (0,98).



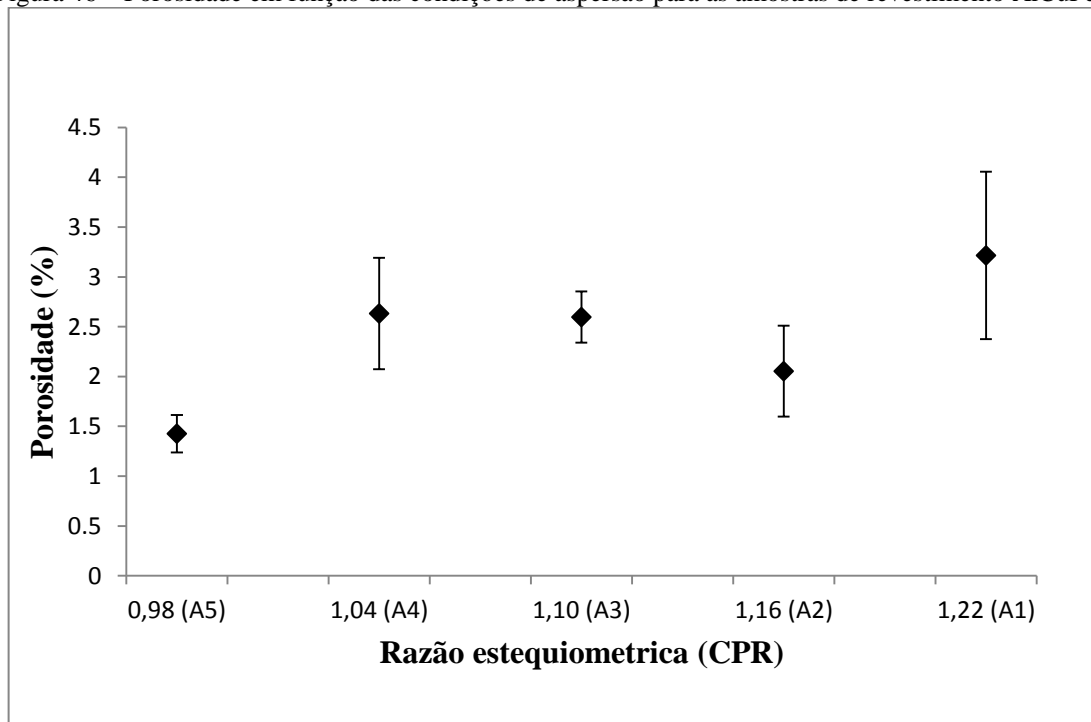
Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

5.2.2 Porosidade: revestimentos AlCuFeB

Devido ao grande número de variáveis operacionais, o processo de revestimento por HVOF é bastante complexo. Variáveis que envolvem a relação entre o fluxo de combustível e oxigênio são frequentemente utilizadas para controlar a velocidade e a temperatura das partículas aspergidas otimizando o processo e possibilitando a construção de revestimentos densos e de alta aderência (OKSA, 2011; PLANCHE et al 2002). Foi utilizada, na presente tese, a variação da razão estequiométrica da combustão oxigênio/querosene.

A Figura 46 apresenta a relação entre o nível de porosidade verificada nas amostras: A1, A2, A3, A4 e A5 de revestimentos AlCuFeB, em função da condição de aspersão, razão de oxigênio/querosene, utilizada. Vale ressaltar que o aumento da razão estequiométrica se deveu ao aumento do fluxo de oxigênio, ao passo que o fluxo de querosene permaneceu constante.

Figura 46 – Porosidade em função das condições de aspersão para as amostras de revestimento AlCuFeB



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

Foi verificada uma variação gradual no percentual de porosidade com o aumento da razão O_2 /querosene. Entretanto, o percentual de porosidade foi baixo, apenas de 1,43% verificada na amostra A5 produzida com a menor razão O_2 /querosene de 0,98, a 3,21% obtidas na amostra A1 que foi produzida com a maior razão O_2 /querosene de 1,22.

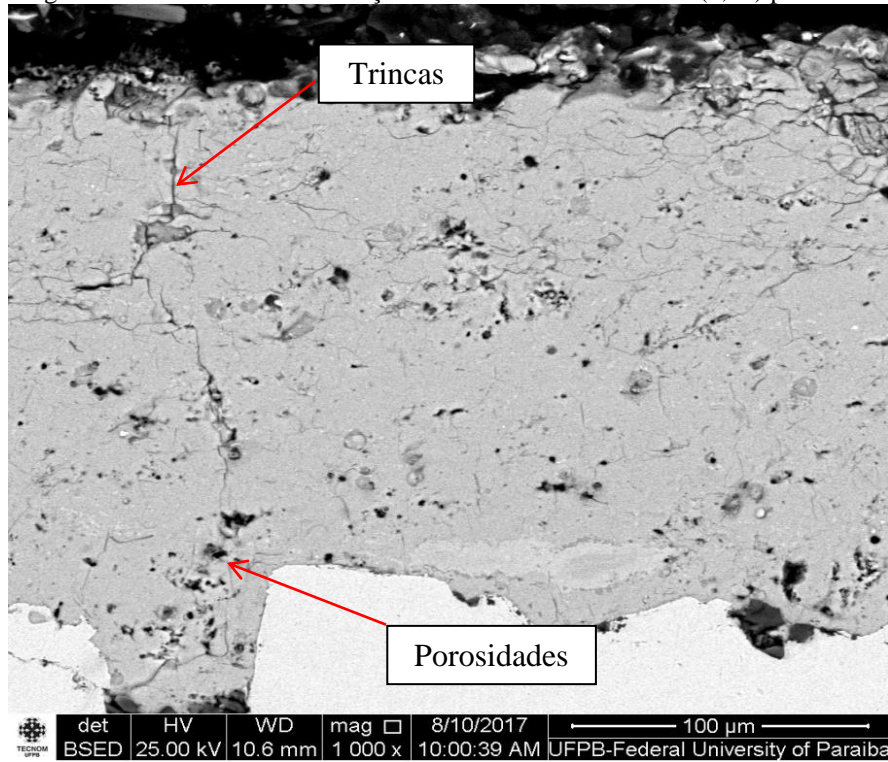
Embora não tenham sido medidas a velocidade e a temperatura das partículas de quasicristal aspergidas, a razão oxigênio/combustível exerce um papel de controle dessas variáveis (OKSA et al, 2011).

A temperatura da chama atinge seu valor máximo quando o teor de oxigênio é suficiente para produzir a combustão completa do querosene, o que correspondeu à razão estequiométrica igual a aproximadamente 1,10 (valor próximo ao reportado por Picas et al (2013)) utilizada para a produção dos CPR A3.

Para maiores valores dessa razão, ou seja, maior fluxo de oxigênio, para o mesmo fluxo de querosene, resultou um excesso de oxigênio. Esse excesso de oxigênio, segundo Picas et al (2013), atua como gás de arrefecimento e, conseqüentemente, diminui a temperatura da chama ao mesmo tempo em que aumenta a energia cinética das partículas em voo resultado do aumento da pressão na câmara de combustão (SWANK et al, 1994). Ora, assim sendo, o aumento no fluxo de oxigênio promoveu uma maior possibilidade de que partículas não fundidas ou parcialmente fundidas de quasicristal AlCuFeB viessem a colidir com o substrato.

Segundo Keshri e Agarwal (2011), ao colidirem com o substrato, partículas parcialmente fundidas tendem a se fragmentar e formar respingos, que promovem uma má coesão entre camadas sucessivas do revestimento, pelo maior acúmulo de defeitos como, por exemplo, porosidades. Portanto, o aumento da relação O_2 /querosene, promovido pelo aumento do fluxo de oxigênio, contribuiu para o aumento, mesmo que gradual, do percentual de porosidade nos revestimentos de AlCuFeB. Além do mais, é comum que partículas em alta velocidade formem bolsas de ar quando depositadas no substrato (OKSA et al, 2011), contribuindo, portanto, para um nível maior de porosidade nos revestimentos. Não por coincidência, foi observado, neste trabalho, um maior nível de porosidade nos revestimentos A1 obtidos com o maior fluxo de oxigênio e, conseqüentemente, maior relação O_2 /querosene de 1,22 (Figura 47).

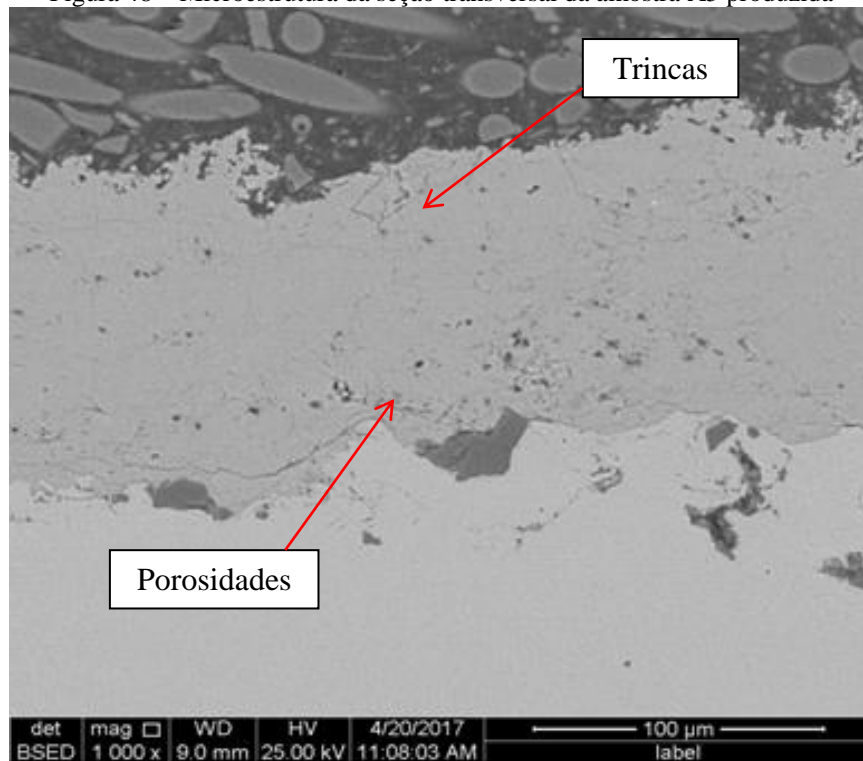
Figura 47 – Microestrutura da seção transversal da amostra A1 (1,22) produzida



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

Por outro lado, valores baixos da razão estequiométrica de combustão, inferiores a 1,10 no presente trabalho, diminuem a energia cinética das partículas (menor fluxo de oxigênio), de modo que elas experimentam um tempo maior de permanência na chama (PICAS et al, 2013). Essa condição pode possibilitar uma fusão completa ou mais eficiente das partículas aspergidas, o que contribui para uma maior conformação das partículas no momento do impacto com o substrato ou camadas já depositadas do revestimento, haja vista a plasticidade dos quasicristais em altas temperaturas (GIACOMETTI et al, 1999), preenchendo, de maneira mais efetiva, os vazios e diminuindo o percentual de porosidade. Isso explica o fato de revestimentos da amostra A5 (Figura 48) – produzidos com a menor razão estequiométrica (0,98) – terem apresentado o menor percentual de porosidade (1,43%).

Figura 48 – Microestrutura da seção transversal da amostra A5 produzida



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

Estudos apontam que o percentual de porosidade em revestimentos de quasicristal, obtidos por HVOF, variam de 2 a 5% em função da composição da liga (LEE et al, 2001) e de 6 a 8% em função das condições de aspersão (FU et al, 2014). Em nosso trabalho verificamos uma variação menor, apenas 1,5 a 3,5% de porosidade nos revestimentos de AlCuFeB obtidos mediante as relações O_2 /querosene de 0,98 - 1,22 respectivamente.

Segundo Fu et al (2014), esse baixo nível de porosidade – observado em revestimento de quasicristal – é explicado pela alta velocidade, baixo grau de fusão e fragilidade das partículas de quasicristal aspergidas por HVOF.

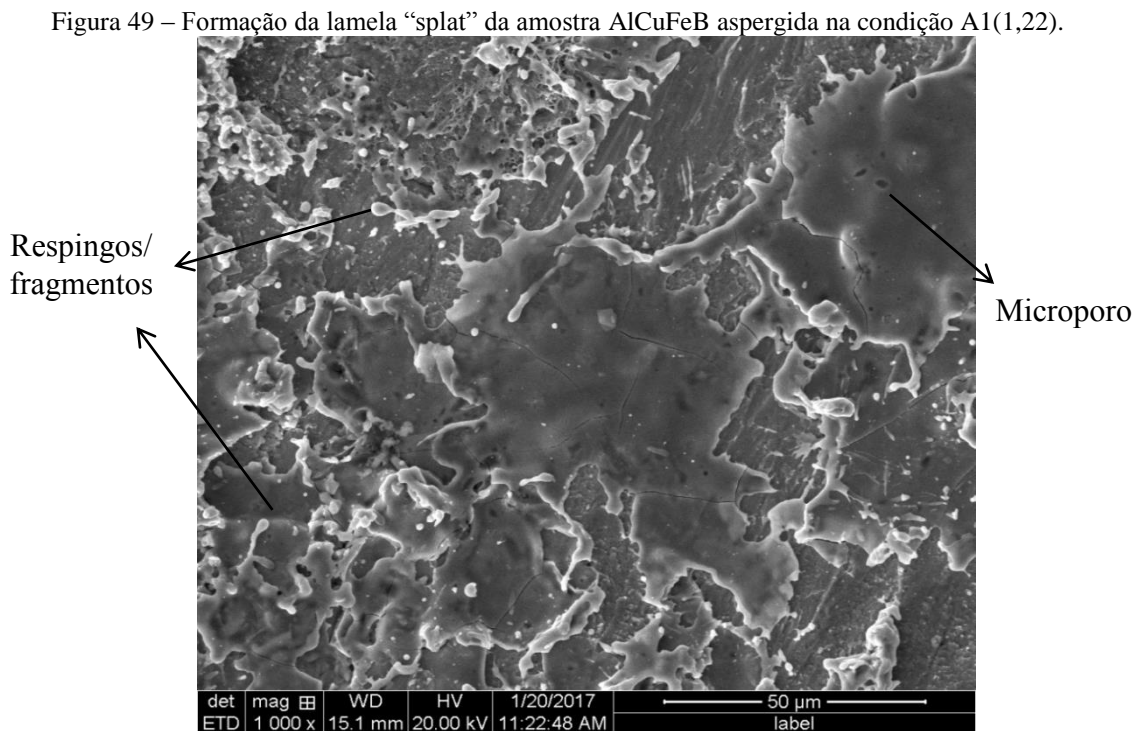
5.2.3 Morfologia das Lamelas

A morfologia das lamelas desempenha um importante papel na natureza do processo de acumulação de depósitos obtidos por aspersão térmica e, conseqüentemente, afeta a microestrutura e as propriedades dos revestimentos produzidos (SAMPATH; JIANG, 2001). Entretanto, em se tratando de revestimentos de quasicristais, esses estudos ainda são escassos.

As Figuras 49-51, apresentam a morfologia das lamelas de AlCuFeB A1, A3 e A5, aspergidas nas condições (razão estequiométrica) 1,22, 1,10 e 0,98 respectivamente.

Como já discutido, o aumento no fluxo de oxigênio – em especial no processo de aspersão via HVOF – aumenta a energia cinética das partículas em voo (OKSA et al, 2011). Fragmentos de lamelas, partículas não fundidas, microporosidades e microtrincas foram observados nas morfologias dos “splats” analisados.

As lamelas obtidas com a condição A1, Figura 49, aspergida com maior fluxo de oxigênio e, conseqüentemente, maior energia cinética apresentou, aparentemente, uma maior fragmentação e formação de respingos com o impacto no substrato, além de microporosidades e microtrincas observadas no interior das lamelas. Esses contribuíram para um maior percentual de porosidade, cerca de 3,21%, o que se verificou nos revestimentos obtidos nessa condição de aspersão.



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

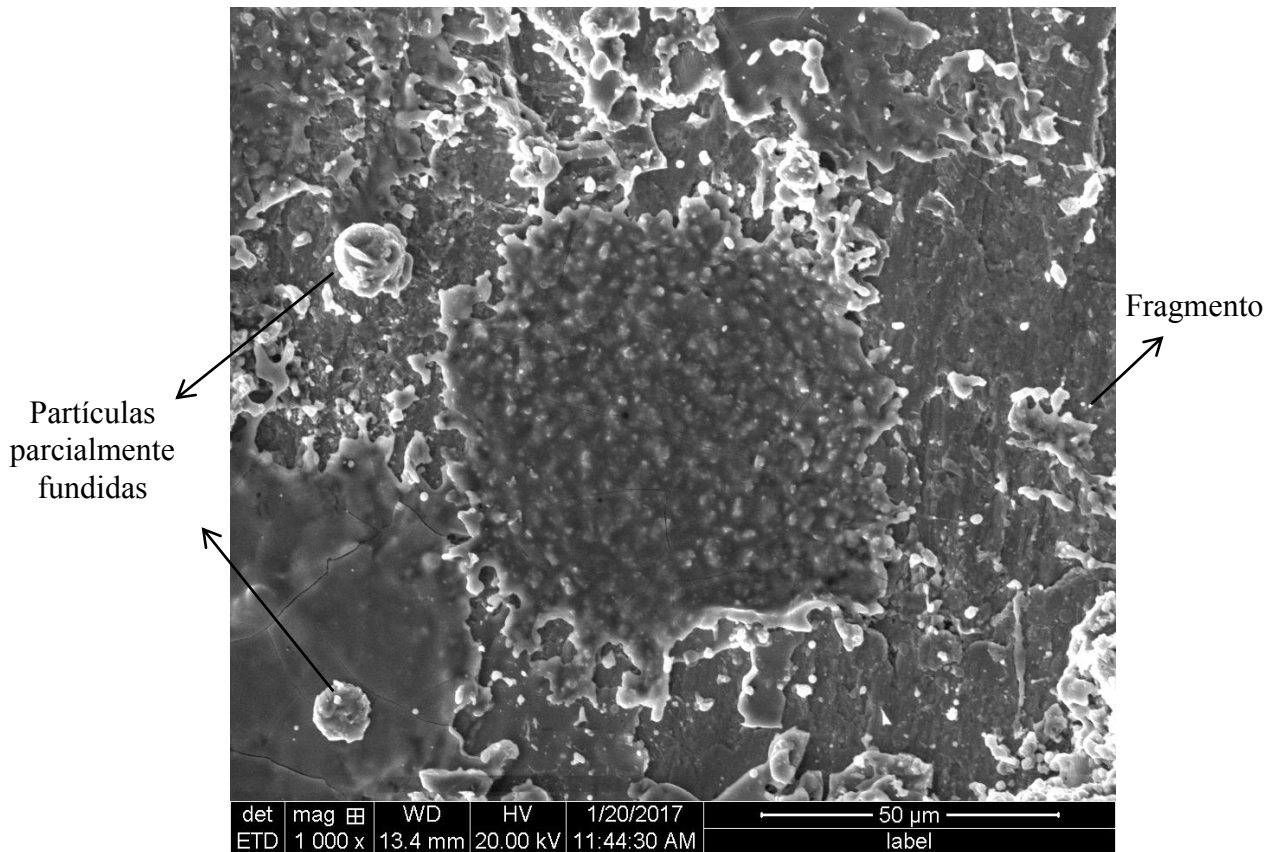
De acordo com Keshri e Agarwal (2011), as microporosidades nas lamelas podem decorrer de gás aprisionado.

Segundo Sobolev e Guilemany (1994), os microporos que ocorrem no interior das lamelas está associado ao fenômeno de solidificação e contração da partícula após o impacto. Esse fenômeno é análogo ao que ocorre na contração de um lingote, por exemplo, onde a porção final de metal líquido, que se encontra na superfície ao final da solidificação, é sugada na parte interna levando consigo gás, formando bolhas, que solidificam e dão origem aos microporos.

Comumente observadas em lamelas de revestimentos cerâmicos, as microtrincas são formadas por tensões geradas por contrações durante o processo de solidificação (MCPHERSON, 1981). Essas fissuras não se formam nos revestimentos metálicos, pois a deformação térmica é acomodada pelo escoamento plástico (MCPHERSON, 1989). Porém, mesmo sendo uma liga de metais, os quasicristais apresentam alta dureza e fragilidade que contribuíram para a formação de microtrincas perpendiculares ao plano da lamela observada no presente trabalho.

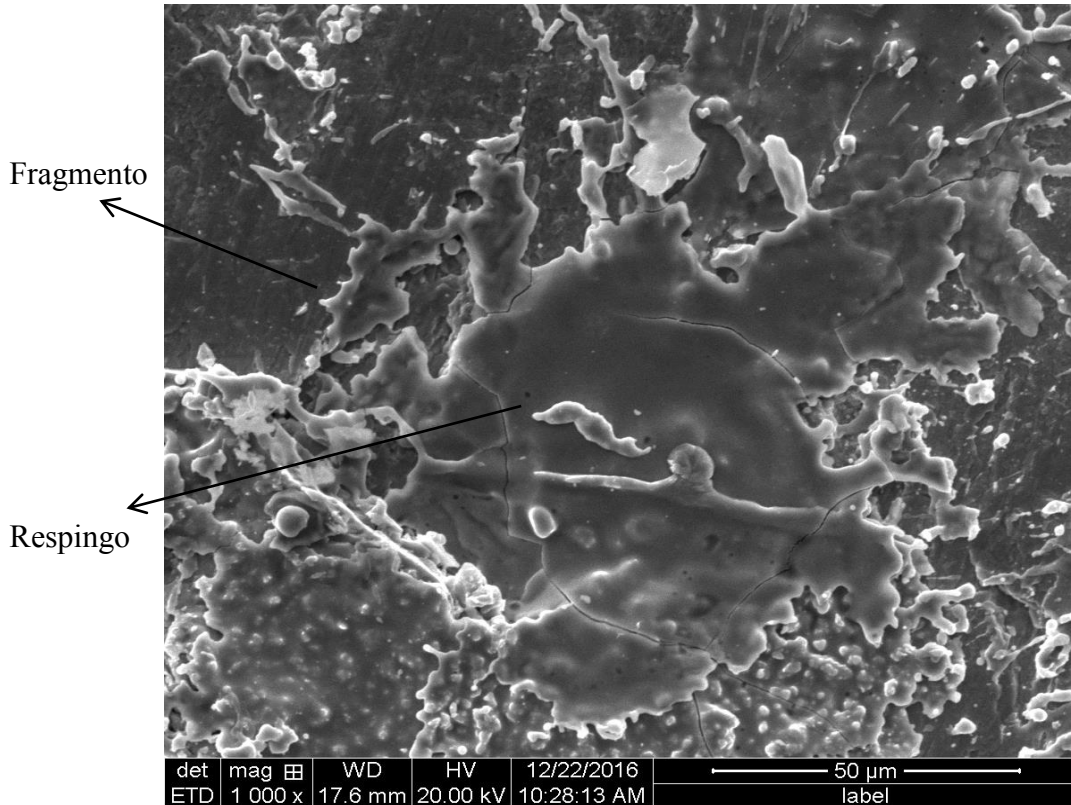
As Figuras 50 e 51 apresentam as lamelas obtidas nas condições A3 e A5 com as razões estequiométricas iguais a 1,10 e 0,98, respectivamente. Foram observados: a presença de partículas não fundidas ou parcialmente fundidas, fragmentos e respingos de lamelas.

Figura 50 – Formação da lamela “splat” da amostra AlCuFeB aspergida na condição A3(1,10).



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

Figura 51 – Formação da lamela “splat” da amostra AlCuFeB aspergida na condição A5(0,98)



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

De acordo com Turunen et al (2006), a fragmentação das lamelas e a formação de um maior nível de respingos está relacionada, em especial, ao impacto de partículas semifundidas em alta velocidade com o substrato. Essa não é uma condição ótima de aspersão, devido a uma maior formação de respingos, que promoverão uma diminuição na força de coesão entre as camadas de lamelas depositadas (TURUNEN et al, 2006).

Entretanto, como já discutido, as amostras do revestimento A5, produzidas com um menor fluxo de oxigênio, apresentaram revestimentos com um percentual de porosidade baixo. Esse resultado, possivelmente, está associado a uma quantidade menor de respingos e de fragmentação de lamelas no momento do impacto com o substrato. Consequência de uma melhor fusão e menor energia cinética das partículas aspergidas.

5.2.4 Dureza e módulo de elasticidade

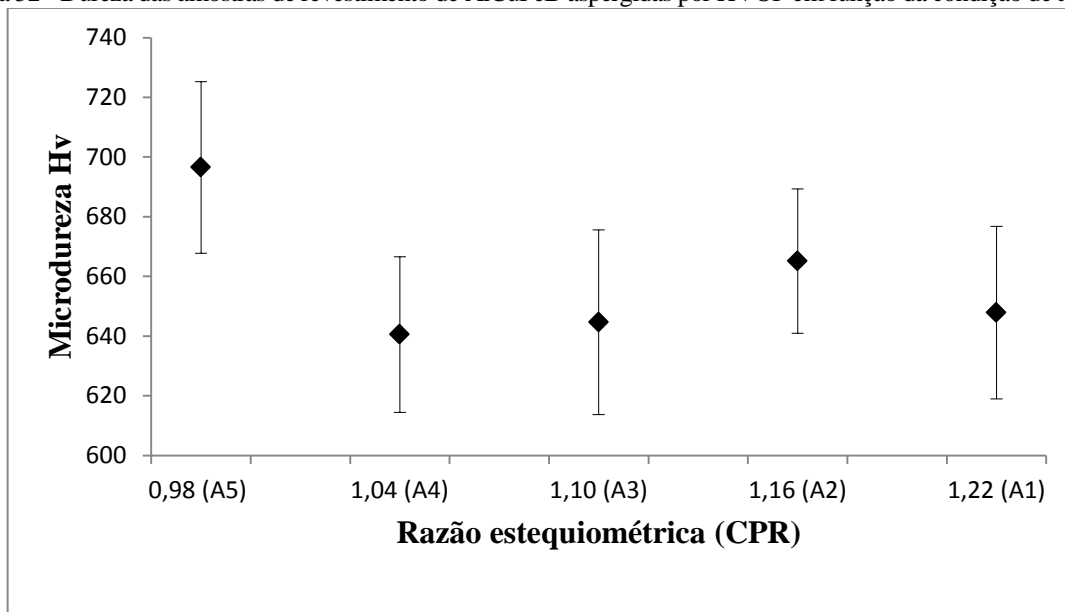
Como já foi discutido, a qualidade dos revestimentos de QC depositados por HVOF dependem das condições de aspersão e da relação O₂/querosene, que pode promover

mudanças na microestrutura e, conseqüentemente, nas propriedades dos revestimentos depositados.

A Figura 52 apresenta a dureza em função das condições de aspersão (razão oxigênio/querosene) nos revestimentos de quasicristal AlCuFeB aspergidos por HVOF.

Foi observada uma pequena variação da dureza de 640 a 696 HV em função da condição de aspersão. Uma dureza média de 696 HV foi verificada nos revestimentos obtidos com uma menor relação oxigênio/querosene (0,98), ao passo que, para uma maior relação de oxigênio/querosene (1,22), a dureza média verificada foi de 647 Hv.

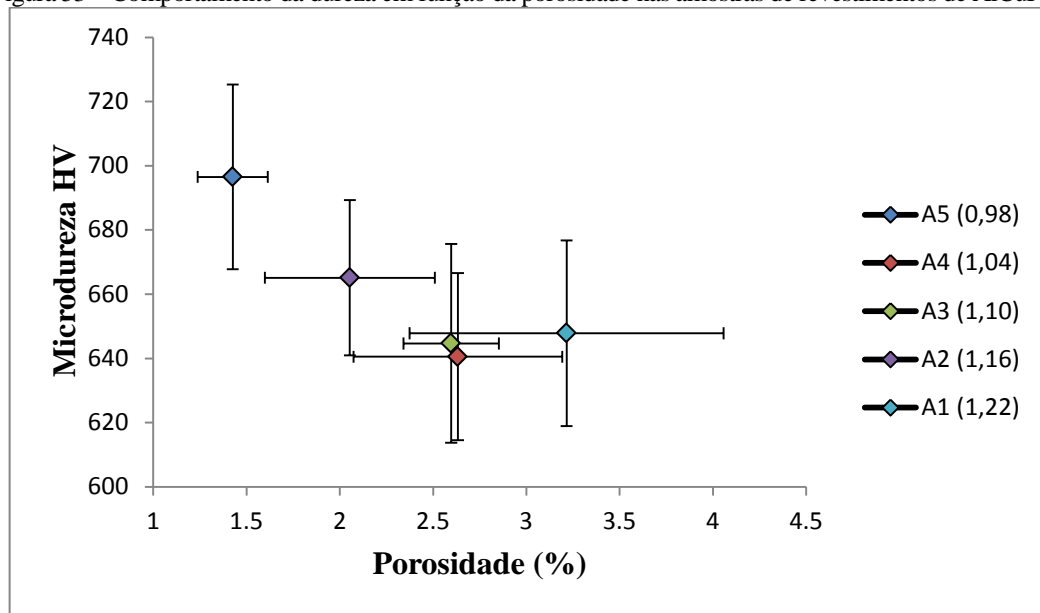
Figura 52 - Dureza das amostras de revestimento de AlCuFeB aspergidas por HVOF em função da condição de aspersão



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

Mesmo que gradual, a dureza caiu em função do aumento do percentual de porosidade (Figura 53). Essa pequena variação, apenas 7,0%, foi resultado do baixo nível de porosidade dos revestimentos de AlCuFeB produzidos.

Figura 53 – Comportamento da dureza em função da porosidade nas amostras de revestimentos de AlCuFeB



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

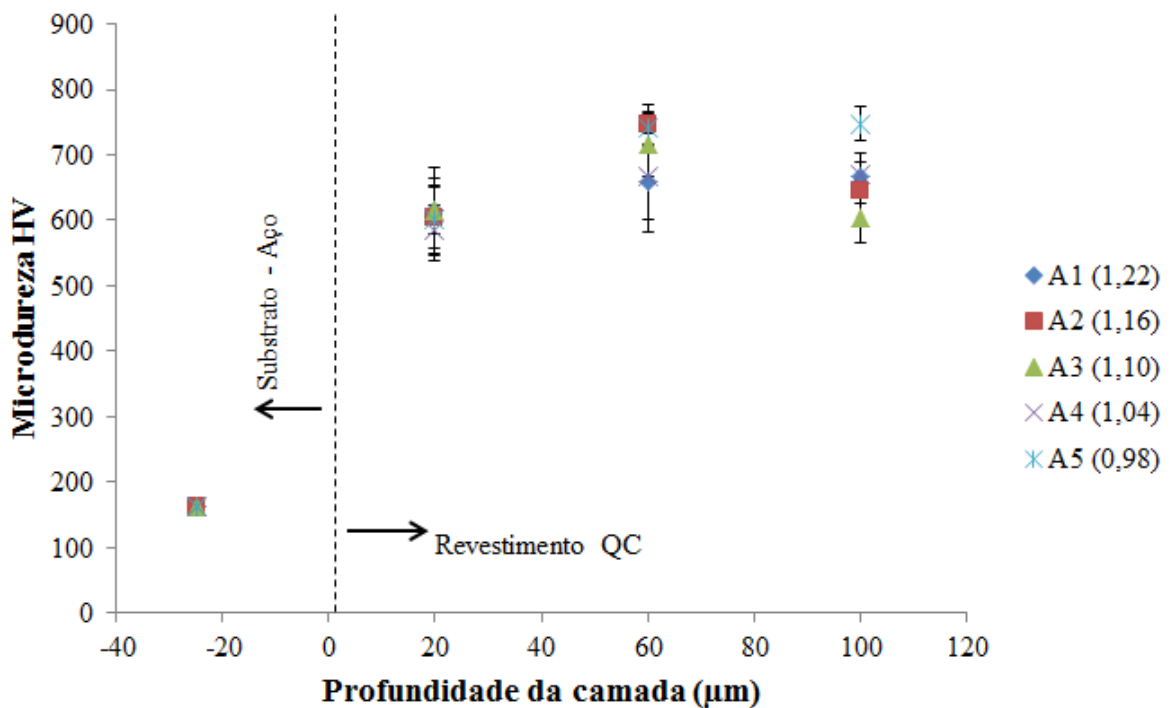
O perfil da microdureza em função da distância em relação à interface substrato/revestimento está apresentada na Figura 54. As indentações foram efetuadas no substrato de aço, à distância de 20 μm da interface com o revestimento, bem como ao longo da espessura do revestimento, a distância de 20 - 60 - 100 μm , a partir da interface com o substrato. Indentações realizadas nas camadas mais externas, próximas da interface com a resina de embutimento, não foram confiáveis, haja vista a baixa aderência entre a superfície do revestimento de quasicristal e a resina.

Os revestimentos A5 e A1 aspergidos nas condições 0,98 e 1,22 apresentaram um comportamento semelhante. A dureza média da amostra A5 a 20 μm da interface foi de 601,6 HV aumentando para 740,6 HV a 60 μm e, por fim, 747,4 HV a 100 μm da interface com o substrato. Quanto à amostra A1, verificou-se uma dureza de 615,8 HV a 20 μm da interface substrato/revestimento, aumentado para 659,6 HV a 60 μm e 668,2 HV a 100 μm da interface com o substrato. A amostra de revestimento A4 apresentou comportamento praticamente idêntico à amostra A1 com variações insignificantes na dureza como observado na Figura 54.

Para os revestimentos A2 e A3, foi observado uma dureza de 746 HV e 715,2 HV, respectivamente, a 60 μm da interface com o substrato. Uma diminuição nesse valor foi verificada nas camadas mais externas dos revestimentos, a aproximadamente 100 μm da interface do substrato/revestimento.

A dureza média do substrato (aço baixo carbono) foi de 161,8HV.

Figura 54 – Dureza ao longo da seção transversal dos revestimentos de AlCuFeB.



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

A não uniformidade nos valores da dureza é provavelmente atribuída às alterações microestruturais (porosidades, trincas, partículas não fundidas) ao longo da seção transversal dos revestimentos.

As características microestruturais, observadas em revestimentos aspergidos como: microfissuras e porosidade influenciam na medida da dureza dos revestimentos de QC obtidos por aspersão térmica (FLEURY et al, 2002). A presença de poros, nas camadas dos revestimentos, é considerada como ponto de concentração de tensões (LEE et al, 2001); logo, é de se esperar que um aumento no teor desses defeitos cause a diminuição da resistência da camada depositada.

De acordo com Yuan et al (2004), a aplicação de um tratamento a laser, que possibilitou a refusão de um revestimento de QC obtido por plasma spray, promoveu a obtenção de uma microestrutura aparentemente uniforme com a redução significativa no percentual de porosidade. O que ocasionou, conseqüentemente, o aumento da dureza verificada nos revestimentos em torno de 17 a 18%, dependendo das condições do tratamento a laser.

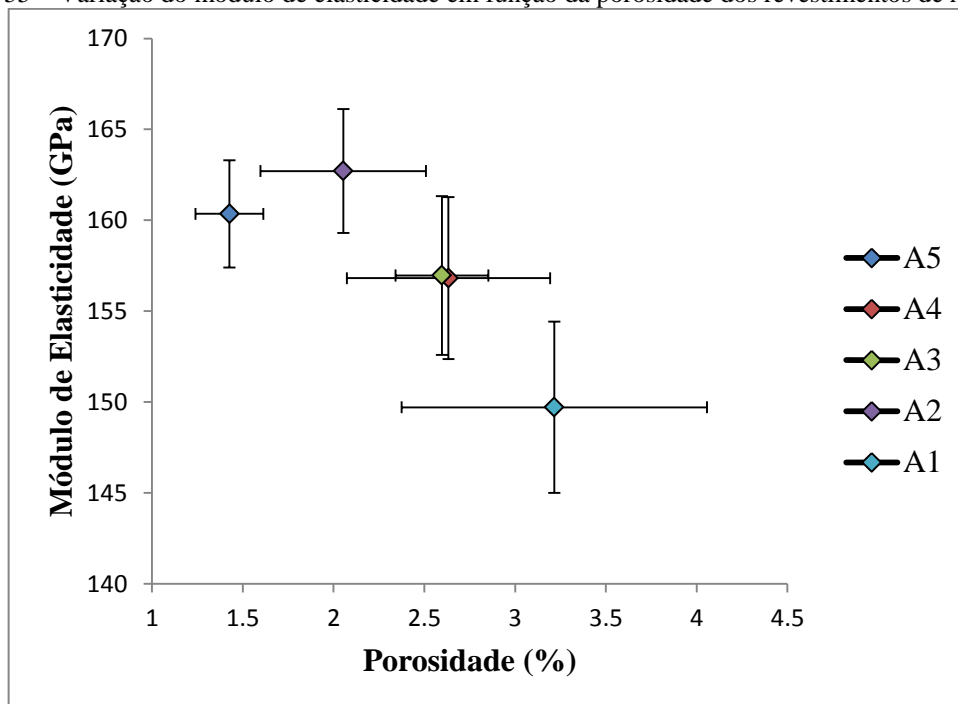
Em outro trabalho, Fu et al (2014) relatou a influência negativa da porosidade sobre a dureza de um revestimento de AlCuCr aspergido por HVOF. Seus resultados apontam que um

aumento do percentual de porosidade de 2% promoveu a redução de 8,2% da dureza dos revestimentos produzidos.

O presente trabalho está de acordo com a literatura, pois, como observado, o incremento na porosidade de 1,4% para 3,2%, verificado nos revestimentos A5 e A1, respectivamente, ocasionou uma diminuição na dureza em torno de 7,0 %. Além do mais, segundo Suarez et al (2011), a dureza do “bulk” QC, com composição $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$, foi de aproximadamente 722,0 HV. Foi observado, neste trabalho, que o valor da dureza do revestimento A5(0,98) foi apenas 3,5% menor, resultado do baixo percentual de porosidades.

Outra propriedade que reflete a densidade de um revestimento produzido por aspersão térmica é o módulo de elasticidade. A Figura 55 apresenta a variação do módulo de elasticidade em função do nível de porosidade dos revestimentos AlCuFeB, obtidos por HVOF. Foi observada uma variação entre 160 e 150 GPa, isto é, uma queda de aproximadamente 6,5 % em relação ao módulo de elasticidade nas amostras A5(0,98) e A1(1,22) respectivamente, com o aumento de aproximadamente 1,8% de porosidade.

Figura 55 – Variação do módulo de elasticidade em função da porosidade dos revestimentos de AlCuFeB



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

O valor do módulo de elasticidade no “bulk” de quasicristal, obtidos por fundição em atmosfera controlada, é frequentemente relatado a ser 180 GPa (LAPLANCHE et al, 2014). Entretanto, um revestimento aspergido termicamente por HVOF não pode exibir o mesmo

comportamento mecânico do material maciço, devido à porosidade e microfissuras presentes na microestrutura do revestimento (HEARLEY; LITTLE; STURGEON, 2000).

5.2.5 Teste de Flexão três pontos

Foram realizados dois tipos de ensaios de flexão assim denominados: Teste de flexão com um dispositivo desenvolvido para possibilitar a visualização da amostra tensionada no MEV e, assim, verificar o surgimento de trincas no revestimento submetido a determinada tensão; Teste de flexão convencional acoplado a sensores piezoeletrônicos.

A determinação das tensões foi realizada de acordo com a teoria clássica para vigas compostas segundo HIBBELER (2004) levando em consideração a espessura e o módulo de elasticidade determinado para cada condição de aspersão dos revestimentos de QC produzidos. Todos os ensaios foram realizados com os revestimentos sob tração.

5.2.5.1 Teste de flexão com dispositivo

A Figura 56 apresenta o MEV do revestimento de AlCuFeB produzido na condição A1(1,22) (obtidas com a maior relação oxigênio/querosene), deformado a partir do uso de um dispositivo de flexão de três pontos. As imagens foram efetuadas na região central da amostra. Como referência, o estado zero de deformação também foi verificado. Um detalhe de alta ampliação foi inserido nas figuras. O valor da tensão correspondente para cada deslocamento está evidenciado na Tabela 17. Com base nas observações, traçamos as seguintes análises:

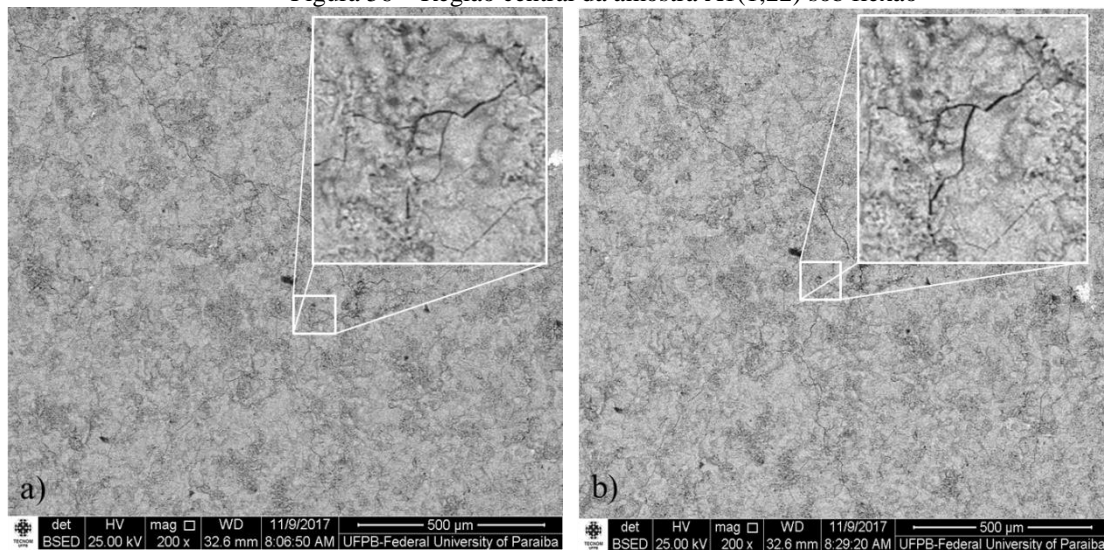
Tabela 17 – Tensão correspondente a cada deslocamento

Deslocamento [mm]	Tensão Flexão [MPa]
0,125	65,2
0,250	141,0
0,375	220,9
0,500	299,4
0,625	325,9

Para condições de deslocamento zero, pequenas fissuras já podem ser detectadas, como mostrado na Figura 56 (a), estas associadas ao impacto de partículas com elevada energia cinética e baixo grau de fusão como já discutidos em resultados anteriores. Para 0.125mm de deslocamento, que corresponde a 65,0 MPa, a abertura de fissuras preexistentes começam a ser detectável, conforme indicado nas Figuras 56 (b) e (c). Com o aumento de carga adicional, até o deslocamento de 0.250mm com tensão de aproximadamente 141 MPa,

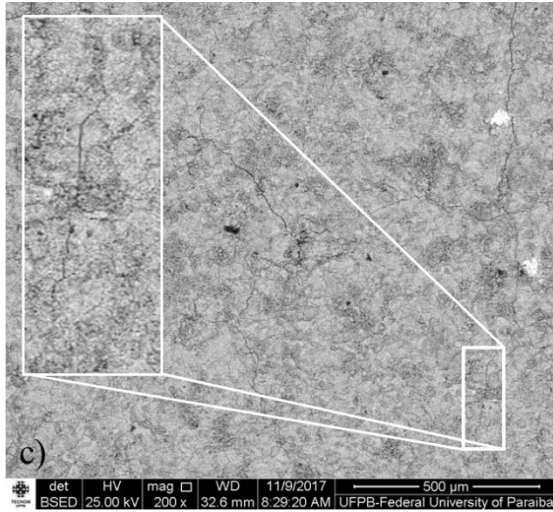
as rachaduras continuam a abrir (Figuras 56(d) e (e)). Novas fissuras são observadas apenas quando a tensão atinge valores entre $141 < \sigma \leq 221$ MPa com deslocamento de até 0,375 mm do cutelo, Figura 56 (f). Estas observações revelam que o mecanismo principal está relacionado com o crescimento de rachaduras a partir de trincas menores densamente preexistentes (originadas do processo de deposição por HVOF). A abertura de tais rachaduras é necessária para compensar a tração do revestimento durante a deformação, pois o revestimento é muito frágil. A nucleação de novas fissuras pode ser claramente observada para o deslocamento igual e superior a 0,5 mm. Vale ressaltar que esta análise revela apenas os eventos que ocorrem na superfície da região central das amostras, mas, provavelmente, eventos semelhantes também ocorrem na região distante desta área central, mesmo em níveis de estresses mais baixos. Assim, o revestimento quasicristalino produzido com chama oxidante contém uma multiplicidade de microfissuras pré-existentes de várias escalas e tamanhos.

Figura 56 – Região central da amostra A1(1,22) sob flexão

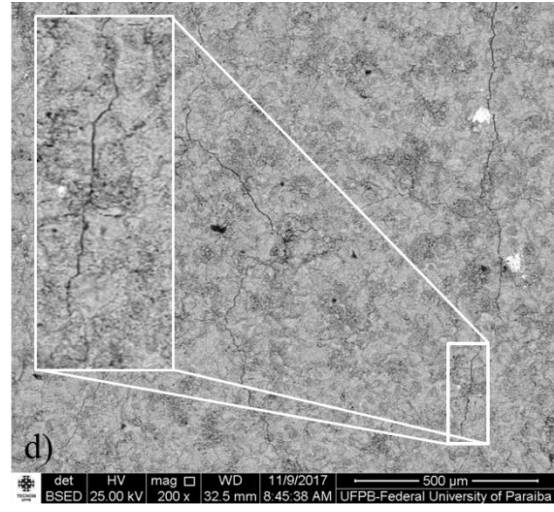


Zero deformação

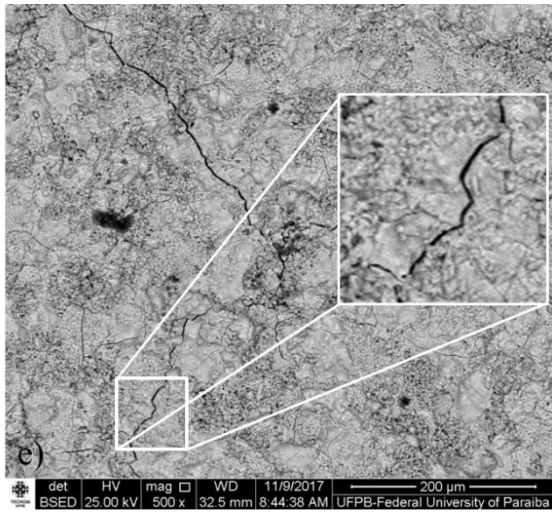
$d = 0,125$ mm



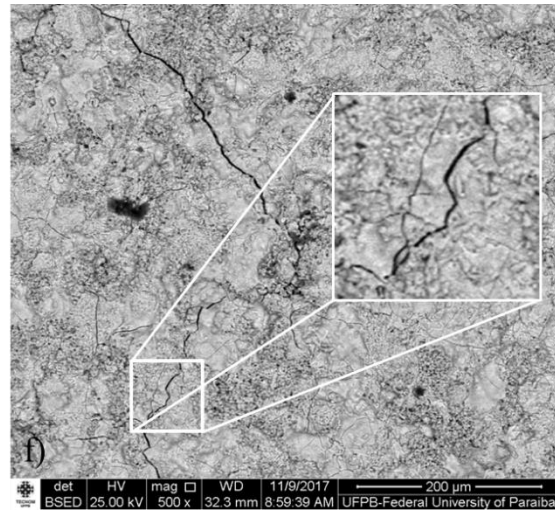
$d = 0,125 \text{ mm}$



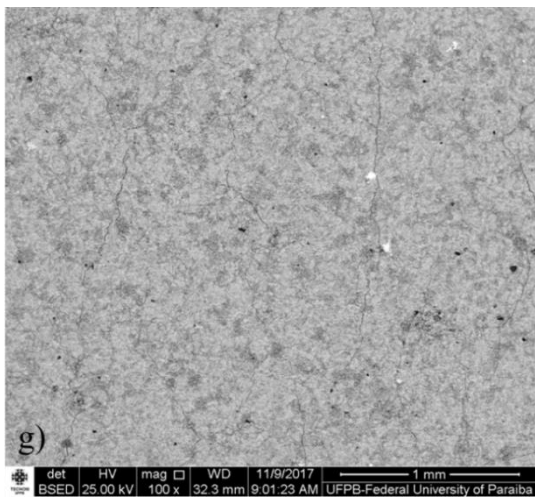
$d = 0,250 \text{ mm}$



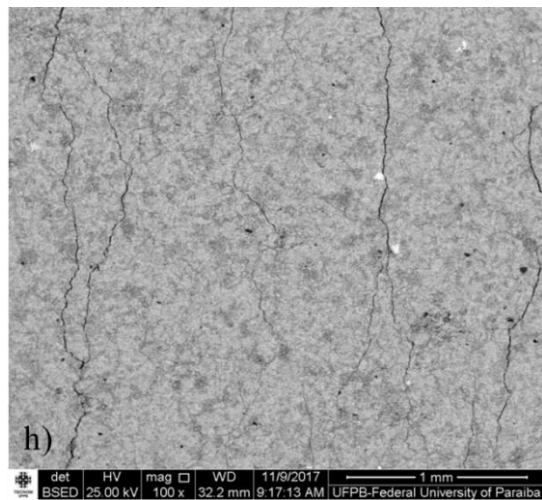
$d = 0,250 \text{ mm}$



$d = 0,375 \text{ mm}$



$d = 0,375 \text{ mm}$



$d = 0,500 \text{ mm}$

Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

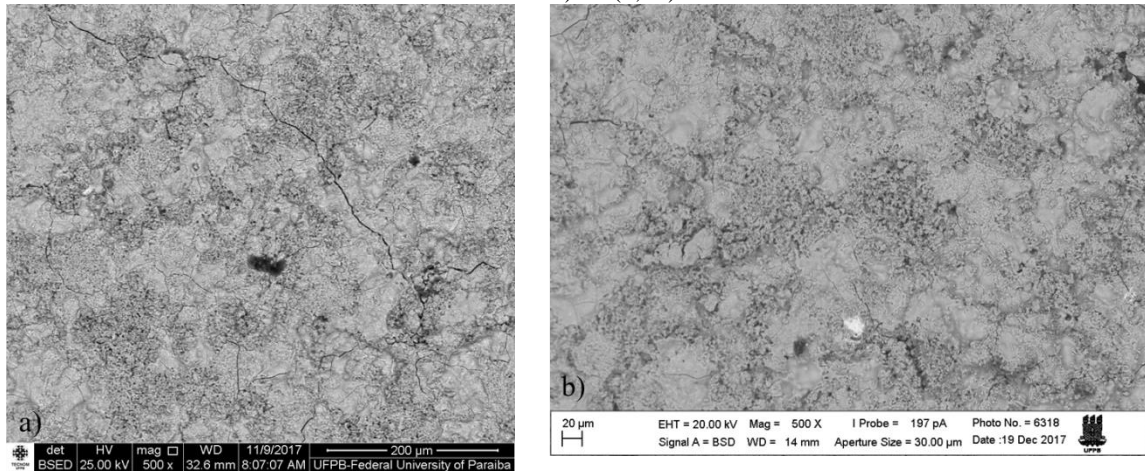
Esses resultados sugerem que os principais mecanismos durante a deformação por flexão do revestimento quasicristalino envolvem a abertura de rachaduras preexistentes e sua propagação com maior aumento da tensão. Foi observado que nucleações de novas fissuras ocorrem apenas quando o alargamento de rachaduras preexistentes é saturado. Portanto, a integridade do revestimento é fortemente dependente da concentração e do tamanho das rachaduras bem como de defeitos preexistentes que certamente funcionarão como pontos concentradores de tensão.

É importante enfatizar que tensões residuais geradas durante a deposição por HVOF podem afetar o fenômeno da abertura de fissuras, por exemplo, a abertura de uma fenda pode ser retardada em um revestimento com tensões residuais compressivas. Os estresses residuais são inerentemente induzidos em qualquer material de revestimento depositado por meio de pulverização térmica e podem ser de natureza trativa e ou compressiva (AZIZPOUR; NOUROUZI, 2013; NOUROUZI; AZIZPOUR; SALIMIJAZI, 2014). Estas tensões geradas podem limitar a espessura da camada depositada, causar a formação de fissuras ou até a delaminação do revestimento (SANTANA et al, 2008). Tem como fontes geradoras: o resfriamento rápido das partículas após impacto com o substrato (MATEJICEK; SAMPATH, 2001), a diferença dos coeficiente de expansão térmica entre o substrato e o material do revestimento (MATEJICEK; SAMPATH, 2001) e as tensões promovidas pelo impacto de partículas com alta energia cinética e parcialmente fundidas (BANSAL; SHIPWAY; LEEN, 2007).

Nourouzi et al (2014) investigaram o efeito da relação oxigênio/combustível sobre o estresse residual dos revestimentos WC-12Co em substratos de aço AISI 1045. Eles relataram que, a uma temperatura mais baixa, condição encontrada para chama oxidante (relação O₂/combustível alta) o estresse residual compressivo é menor do que naquelas geradas com relação O₂/ combustível reduzida. Essa diferença foi da ordem de 34MPa.

Tratando-se de revestimento de quasicristal, não encontramos relatos na literatura que tenham verificado o efeito da relação O₂/combustível sobre o incremento de tensões residuais em revestimentos produzidos por HVOF. No entanto, diante do estudo relatado por Nourouzi et al (2014), é plausível considerar que os revestimentos obtidos nas condições A1(1,22) e A5(0,98) apresentem níveis de compressão diferentes, sendo menor para a primeira condição de aspersão que apresentou uma maior concentração de rachaduras preexistentes (Figura 57).

Figura 57 – Superfícies das amostras zero deformação evidenciando as rachaduras preexistentes em: a) A1(1,22) e b) A5(0,98)



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

No entanto, até agora, não ficou clara a natureza do estresse residual (se é compressivo ou de tração). É necessário um estudo mais aprofundado para investigar sua relação como os parâmetros HVOF.

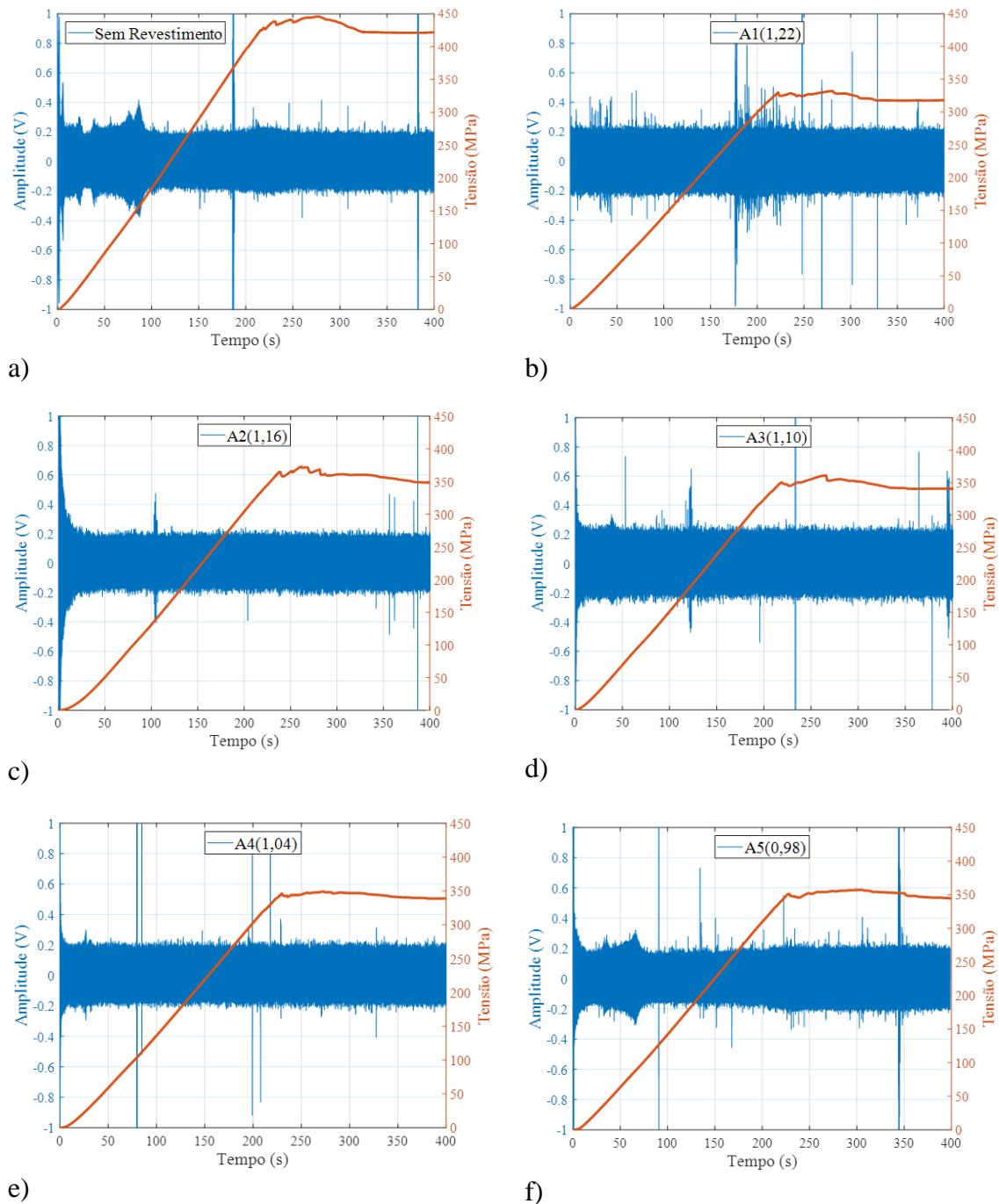
Além disso, a análise microestrutural, por si só, não é suficiente para garantir uma boa interpretação da integridade do revestimento. Por esta razão, apresentamos uma técnica para investigar toda a integridade do revestimento usando a excitação por piezoelétrico.

5.2.5.2 Teste convencional acoplado a sensores piezoelétricos

Esta seção trata da técnica de excitação piezoelétrica usada para monitorar a integridade estrutural dos revestimentos quasicristalinos. A primeira parte descreve o sinal original de excitação do piezoelétrico no domínio do tempo, ao passo que a segunda parte fornece os resultados com base nas abordagens da transformada *wavelet*. Os sinais recebidos dos sensores PZT são mostrados na Figura 58. Cada figura reflete a resposta do sinal captado pelo sensor no domínio do tempo durante 400 segundos. Como referência, o sinal do domínio do tempo para amostra não revestida também foi plotado, veja a Figura 58 (a).

As curvas de tensão obtidas a partir do teste de flexão de três pontos também foram plotadas. O aço, na amostra sem revestimento (Figura 58), sofre deformação plástica acima de 200s, que corresponde a uma tensão de flexão em torno de 415MPa . Espera-se que os defeitos induzidos pelo teste de flexão nas amostras revestidas, como nucleação de fissuras, propagação de rachaduras e possivelmente delaminação ocorram até 250s.

Figura 58 – Resultado do teste de flexão convencional acoplados a sensores piezoelétricos.



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

Dada a semelhança dos sinais das amostras revestidas, a exceção da amostra A5(0,98) Figura 58(f), que aparentemente apresenta característica mais próxima do sinal adquirido da amostra sem revestimento Figura 58(a), foi claramente difícil identificar trechos destes sinais que estejam relacionados com a quebra do revestimento sob flexão, embora pode-se notar alguma diferença. Por exemplo, A1(1,22) (Figura 58(b)) mostra vários picos de amplitude na faixa de 180s-250s. No entanto, estes picos não podem simplesmente ser atribuídos aos defeitos gerados no revestimento em flexão.

De acordo com Lu, Ye e Su (2006), interferências diversas, tais como: atenuação de material; vibração estrutural natural e ruído experimental de banda larga, deterioram, inevitavelmente, os sinais de onda e obscurecem a extração de características de sinal pretendido. Portanto, foi problemático identificar se as pequenas mudanças nas características do sinal são atribuíveis aos danos causados pelo ensaio. Por este motivo, métodos de processamento de sinal adequados devem ser aplicados aos sinais de onda para distinguir e extrair informações características.

Verificou-se que a análise via *wavelets* dos sinais no domínio do tempo são uma poderosa ferramenta para resolver este problema. Basicamente, a transformada *wavelet* compreende uma operação matemática de convolução entre filtros (passa baixa, passa alta) do sinal a ser processado (sinal elétrico adquirido). Conseqüentemente, remove as faixas de frequência acima e abaixo da faixa de frequência do detalhe analisado. Neste trabalho, a faixa de frequência de interesse ficou em torno do D4 variando entre 5,4 – 10,9 [KHz] por conter a frequência de excitação utilizada de 8,7 KHz.

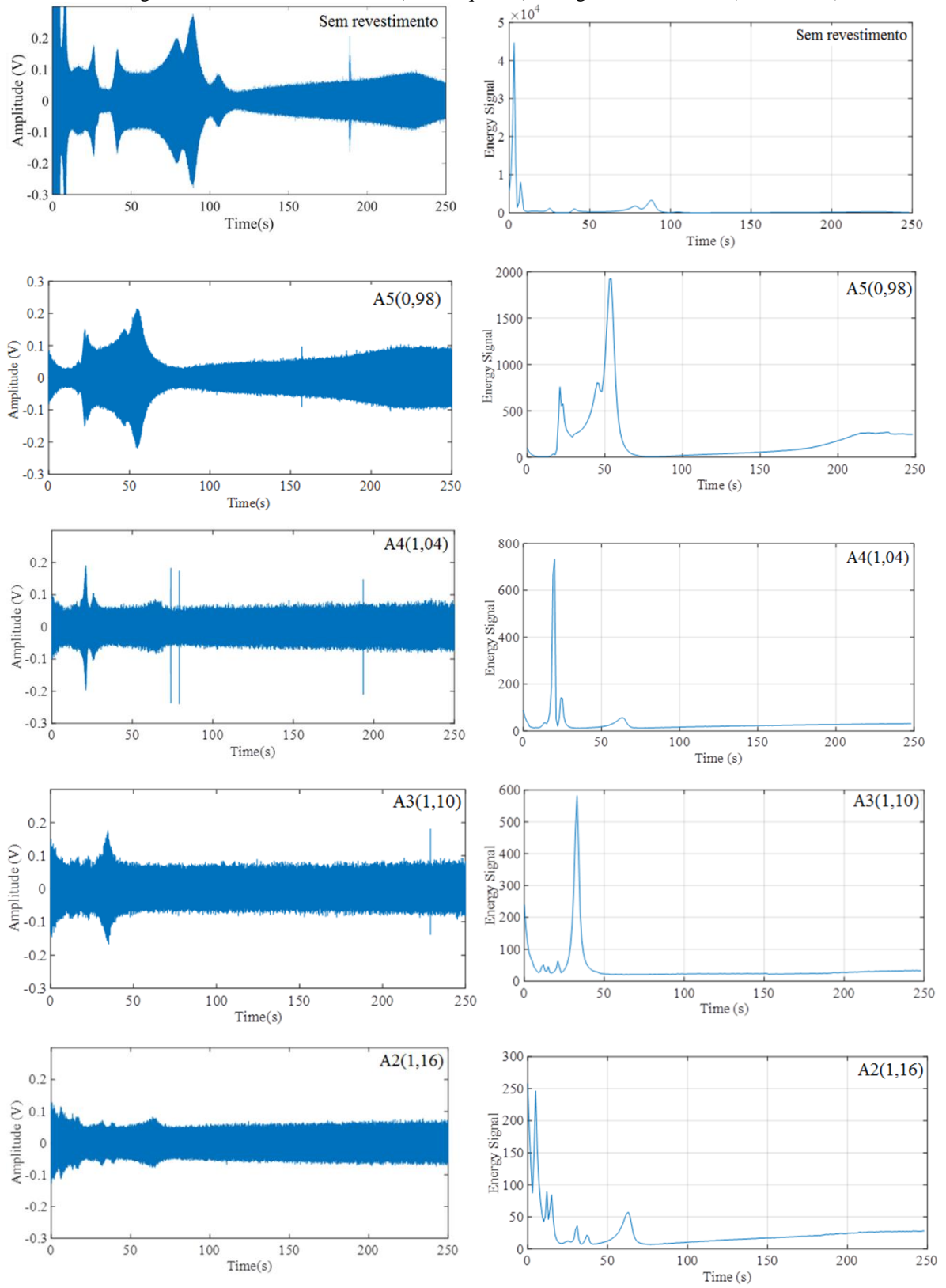
Os princípios básicos do monitoramento de danos (descontinuidades) são baseados na atenuação de sinais recebidos pelo sensor (piezoelétrico) de resposta (MENG et al, 2010). A energia do sinal será atenuada quando o sinal de monitoramento atingir a localização do dano ou quando o teor de destruição da camada de revestimento for significativo para promover os efeitos de reflexão e espalhamento da onda.

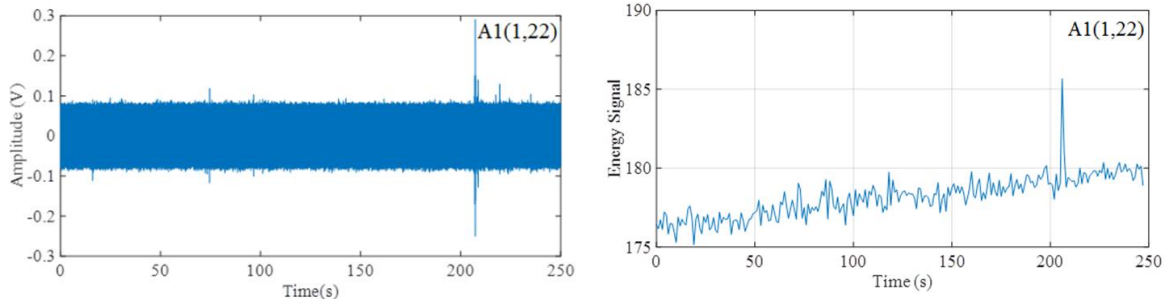
A Figura 59 apresenta o detalhe D4 do sinal de amplitude original (lado esquerdo), de cada amostra analisada. A partir dessas figuras, as características seguintes podem ser claramente detectadas:

O sinal de amplitude para A5(0,98) é semelhante à amostra sem revestimento, exceto que a amplitude do sinal é ligeiramente menor e atenua em 60s. À medida que o teste prossegue, a amplitude atinge um patamar de 0.1V após 200s. Neste ponto, o substrato de aço começa a sofrer deformação plástica (tensão de flexão = 320 Mpa, aproximadamente) e o revestimento de QC, dada sua fragilidade, foi completamente destruído.

A atenuação do sinal é muito mais rápida e pronunciada à medida que a relação de O_2 /combustível aumenta de modo que, para A1(1,22) nenhuma oscilação significativa foi detectada mesmo no início do teste. Se a atenuação é fortemente afetada pela existência de não-linearidade ou descontinuidades, conforme indicado na literatura (TUA; QUEK; WANG, 2005; DU; KONG; ZHOU, 2017), estes resultados indicam que a densidade de defeitos aumenta com o aumento da relação O_2 /querosene.

Figura 59 – Sinal do detalhe D4 (lado esquerdo), energia do detalhe D4 (lado direito).





Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

A Figura 59 (lado direito), apresenta a energia do detalhe D4 para cada amostra analisada. O valor da energia para o nível mais alto está listado na tabela IV. Pode-se observar que as discontinuidades nos revestimentos quasicristalinos atenuaram a energia de tal forma que a energia para A1(1,22) é dez vezes menor que para o A5(0,98).

Tabela 18 – Energia do sinal (detalhe D4 da *wavelet*)

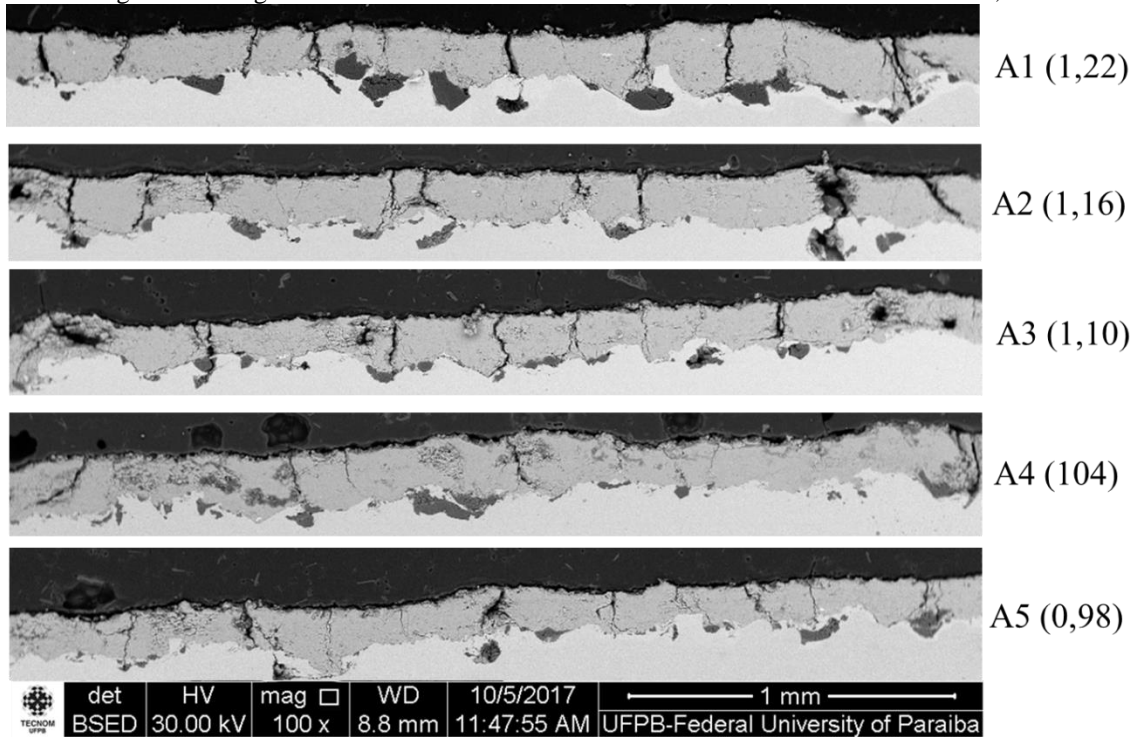
Amostra	Sem revestimento	A5(0,98)	A4(1,04)	A3(1,10)	A2(1,16)	A1(1,22)
Energia (u.a.)	45000	2000	1000	590	350	186

Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

Assim, a amostra obtida nas condições A5(0,98) exibe a integridade mais saudável e o A1(1,22) contém alta densidade de defeitos. Estes resultados mostram que temos uma estreita janela para configurar o ótimo índice de O₂/querosene, pois a diferença entre as duas misturas de combustível A5(0,98) e A4(1,04) é muito pequena, porém, representa uma alteração substancial na integridade do revestimento dada a atenuação da energia de 2000 (u. a.) para 1000 (u. a.) respectivamente.

A Figura 60 apresenta a região central dos revestimentos após ensaio convencional de flexão de três pontos. Em virtude da fragilidade do revestimento de QC, os testes de flexão foram executados até uma deflexão máxima de 2,00 mm. Neste ponto, a tensão máxima foi de $353,5 \pm 13$ MPa. De acordo com a teoria clássica, o cálculo da tensão levou em consideração a espessura e o módulo de elasticidade, determinado para cada condição de aspersão dos revestimentos de QC produzidos.

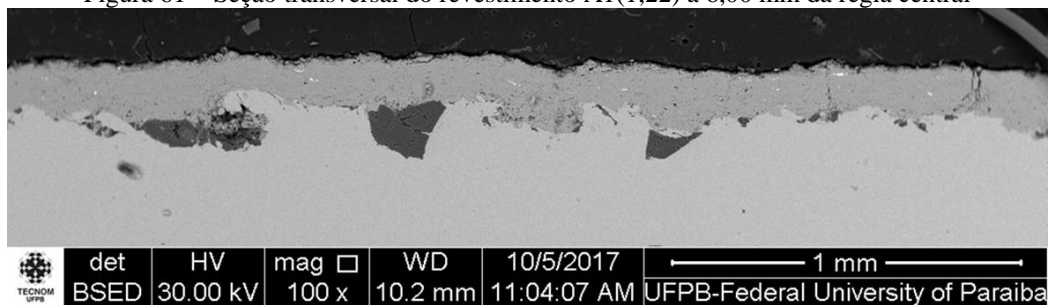
Figura 60 – Região central dos revestimentos submetidos a uma flexão máxima de 2,0 mm



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

A densidade e a morfologia das trincas, observadas acima, representam, qualitativamente, os principais danos na área observada. Nenhum dos revestimentos estudados foi delaminado de seus substratos. Todos os revestimentos apresentaram trincas transversais que se estendiam até a interface revestimento/substrato (Figura 60), de modo que foram regularmente espaçadas, com uma distância média de cerca de 260 μm . No entanto, com o distanciamento da região central das amostras (região de flexão máxima), a distância média entre as trincas reduzia-se ao ponto em que poucas trincas foram observadas a 6,00 mm da região central (Figura 61).

Figura 61 – Seção transversal do revestimento A1(1,22) a 6,00 mm da regia central



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

Foi observado, ainda, que os revestimentos obtidos a partir da condição oxidante A1(1,22) apresentaram trincas mais aparentes em comparação aos revestimentos obtidos com a condição carburante A5(0,98).

De acordo com Bouaricha, Legoux e Arcoux (2003), os defeitos na superfície e internamente, em revestimentos termicamente depositados, levam a pontos de concentrações de tensão e acredita-se que constituem as origens e os caminhos de propagação de danos. Não por coincidência no revestimento A1(1,22), que apresentou um teor maior de defeitos, foram observadas trincas ou rachaduras mais aparentes em comparação com o revestimento A5(0,98).

5.2.6 Revestimentos AlCoCu

A Figura 62 apresenta um exemplo das amostras dos revestimentos de AlCoCu obtidos por HVOF conforme dados da Tabela 19. Esses apresentaram uma uniformidade muito boa, quando analisadas a olho nu.

Figura 62 – Amostras dos CPR de AlCoCu



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

Tabela 19 – Parâmetros utilizados na produção dos revestimentos de AlCoCu

Composição	CPR	Fluxo de arraste do pó (l/min-N ₂ /50psi)	Querosene (l/min)	Oxigênio (l/min)	Razão estequiometrica da combustão.
A ₆₅ Co ₁₈ Cu ₁₇	B1	11,8	0,38	943,9	1,22
	B2	11,8	0,38	896,7	1,16
	B3	11,8	0,38	849,5	1,10
	B4	11,8	0,38	802,3	1,04
	B5	11,8	0,38	755,1	0,98

Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

A razão estequiométrica é a relação entre o valor O_2 /querosene utilizado e o teórico (2034) (RUSCH, 2007).

Foi constatado, durante o processo de aspersão para a produção das amostras de revestimentos B1 e B5 que, a partir da deposição da primeira camada – aproximadamente 30 μm – as partículas aspergidas eram repelidas após o impacto com o substrato. Como consequência, os revestimentos B1 e B5 não obtiveram uma espessura uniforme ao longo da área revestida Figura 63(a) e (e). Adiante, serão comentadas as possíveis causas desse efeito.

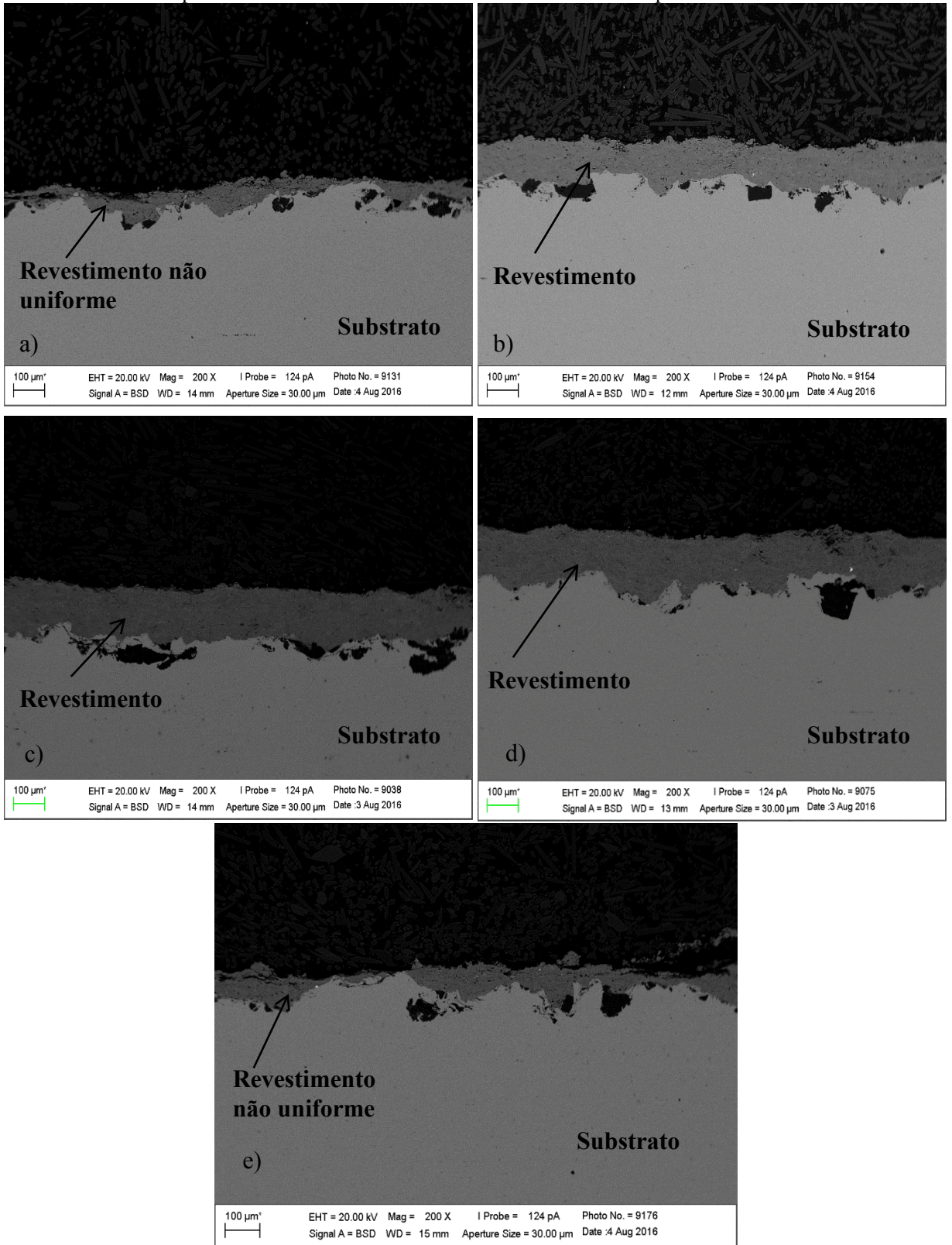
Por outro lado, foram obtidos revestimentos com espessura uniforme nas amostras B2, B3 e B4, ao longo de toda a área depositada Figura 63 (b) (c) e (d) respectivamente. A Tabela 20 apresenta os valores da espessura da camada dos revestimentos depositados.

Tabela 20 – Espessura da camada dos revestimentos de AlCoCu por HVOF

CPR(O_2/querosene)	B5 (0,98)	B4 (1,04)	B3 (1,10)	B2 (1,16)	B1 (1,22)
Nº de passes	12	12	12	12	12
Espessura da camada (μm)	$62,67 \pm 4,73$	$110,5 \pm 3,89$	$126,8 \pm 3,44$	$129,6 \pm 3,6$	$81,5 \pm 6,49$

Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

Figura 63 – (a) (b) (c) (d) e (e) amostras dos revestimentos B1 (1,22), B2 (1,16), B3 (1,10), B4 (1,04) e B5 (0,98) respectivamente evidenciando a uniformidade da camada depositada.

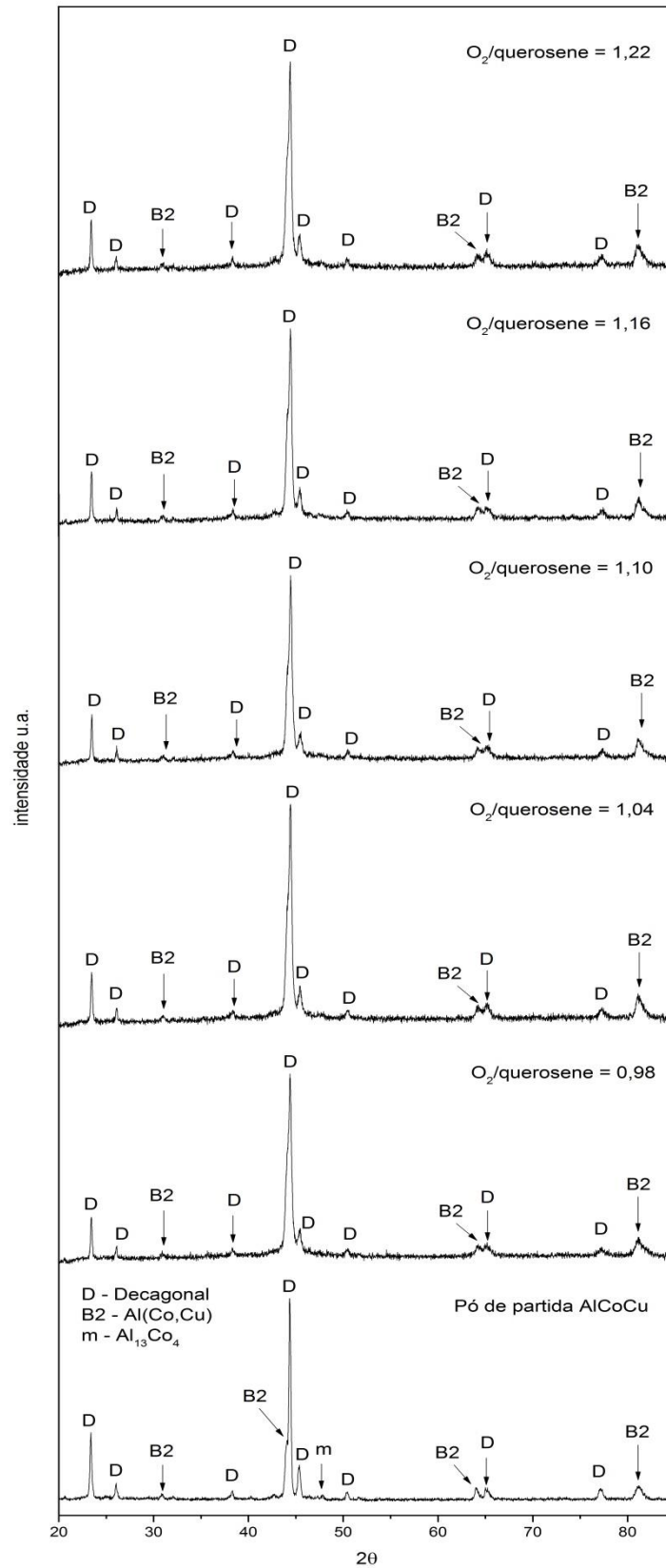


Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

Os padrões de DRX obtidos com o pó de partida e com os revestimentos de AlCoCu produzidos em diferentes condições de O₂/querosene, Figura 64, apresentaram três fases, independentemente da condição de aspersão: a fase decagonal D, a fase cúbica B2 – Al(CoCu) e pequenos traços da fase monoclínica m – Al₁₃Co₄. Entretanto, foram observados picos mais alargados nos difratogramas dos revestimentos que podem estar associados a micro tensões residuais (LU, 1996), geradas pelo processamento por HVOF (KURODA et al, 2001).

As fases supracitadas, de acordo com Olsson (2013), são isoestruturais às presentes no sistema AlCuFe bastando substituir o Fe pelo Co.

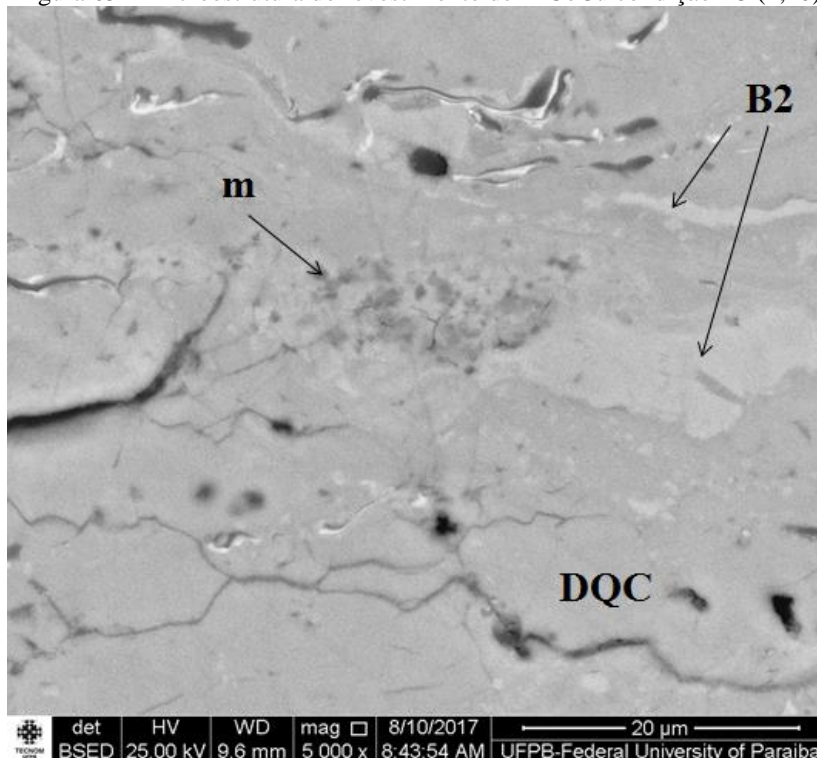
Figura 64 – DRX dos revestimentos AlCoCu nas diferentes condições de aspersão



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

Resultados consistentes com os obtidos por DRX, as análises por MEV, Figura 65, mostraram que a microestrutura dos revestimentos de AlCoCu são compostas por três fases: decagonal D, fase cúbica B2-Al(CoCu) (cinza claro) e pela fase monoclinica m-Al₁₃Co₄ (cinza escuro) em baixa concentração não detectada por DRX.

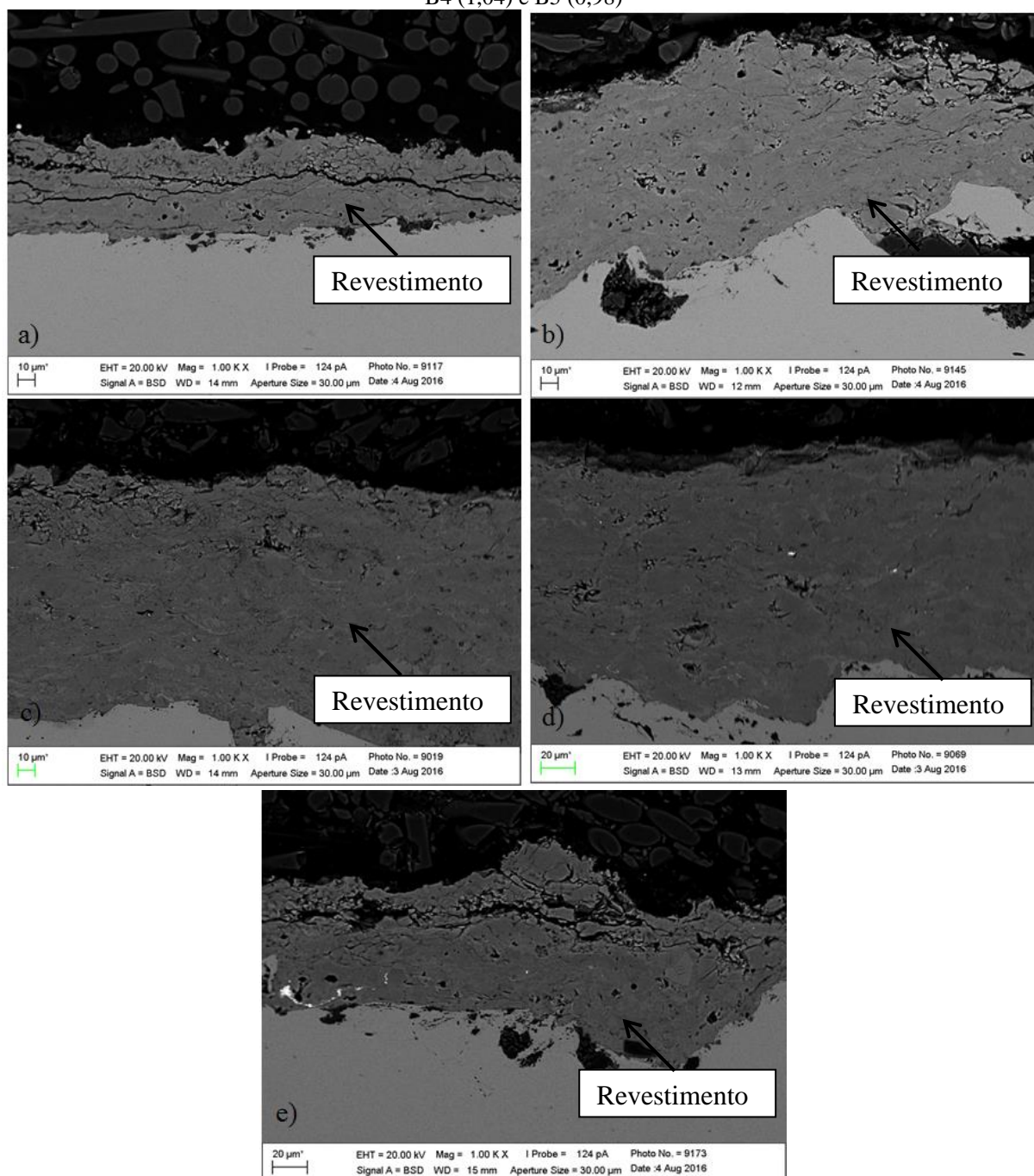
Figura 65 – Microestrutura do revestimento de AlCoCu condição B3 (1,10)



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

A Figura 66 (a) – (e) apresenta exemplos das microestruturas dos revestimentos de AlCoCu obtidos. As análises foram feitas em uma região na porção central dos corpos de prova. Porosidades e microtrincas foram observadas em todas as amostras analisadas. De acordo com Oksa et al (2011), a porosidade e as microtrincas são defeitos presentes em revestimentos obtidos por aspersão térmica. Uma maior ou menor quantidade dessas características dependerá, por exemplo, da técnica de aspersão utilizada, dos parâmetros (variáveis operacionais) utilizados, do tipo de material empregado, entre outras.

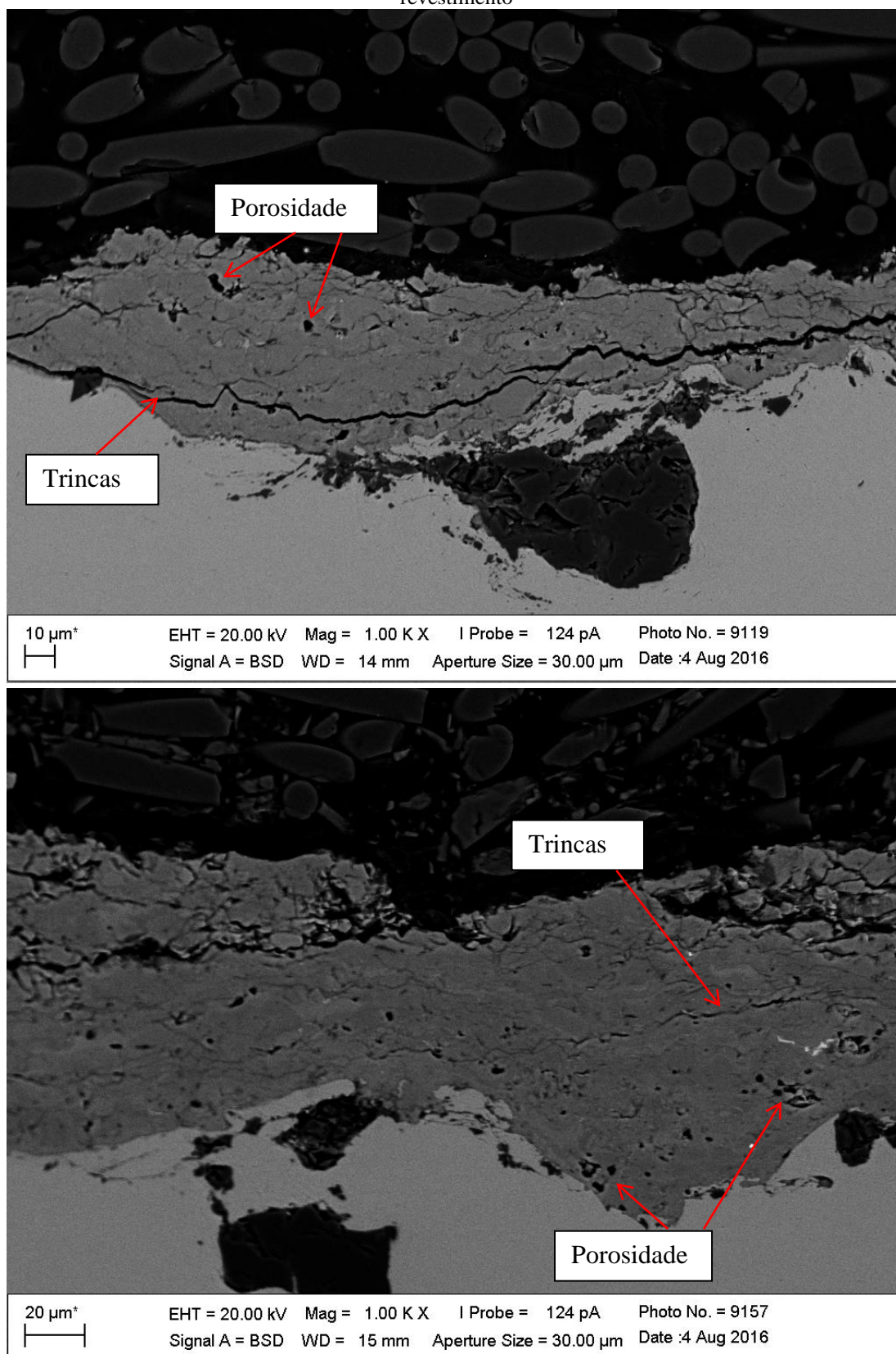
Figura 66 – Microestrutura dos revestimentos de AlCoCu nas condições: a) B1(1,22); b) B2 (1,16); c) B3(1,10); B4 (1,04) e B5 (0,98)



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

Foi observado, em B1 e B5, a presença de trincas que se estendem ao longo de todo o revestimento. Conseqüentemente, essas não são uma condição ótima de aspersão, pois apresenta falhas na coesão de camadas sucessivas do revestimento depositado (Figuras 67).

Figuras 67 – Amostras dos revestimentos B1 e B5 mostrando trincas que se estendem ao longo de todo o revestimento

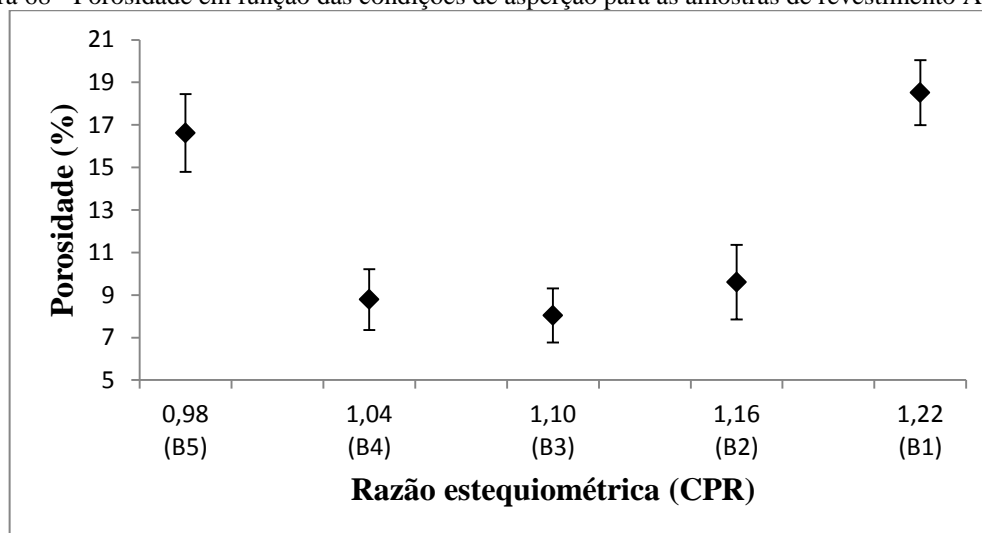


Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

5.2.7 Porosidade: revestimento AlCoCu

A Figura 68 apresenta o percentual de porosidade determinada nas amostras dos revestimentos de AlCoCu, B1, B2, B3, B4 e B5, obtidos por HVOF em função da razão estequiométrica da combustão O_2 /querosene.

Figura 68 - Porosidade em função das condições de asperção para as amostras de revestimento AlCoCu.



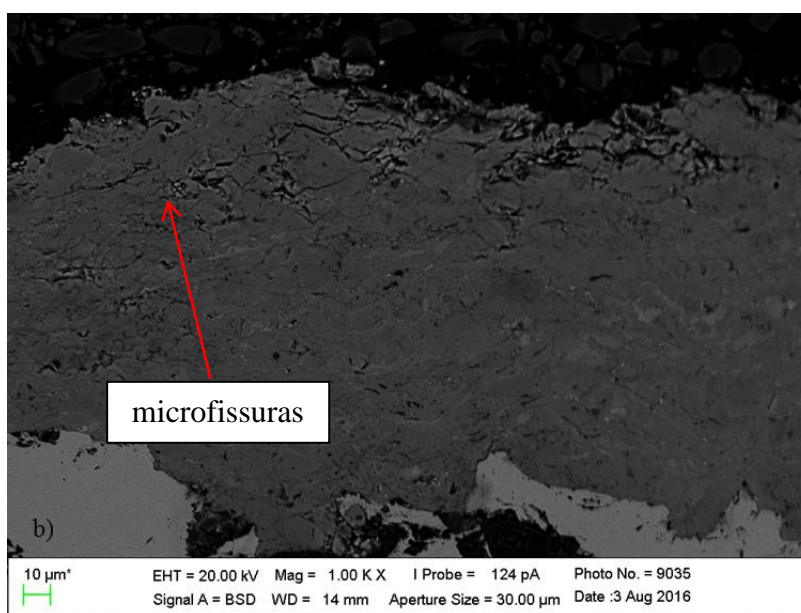
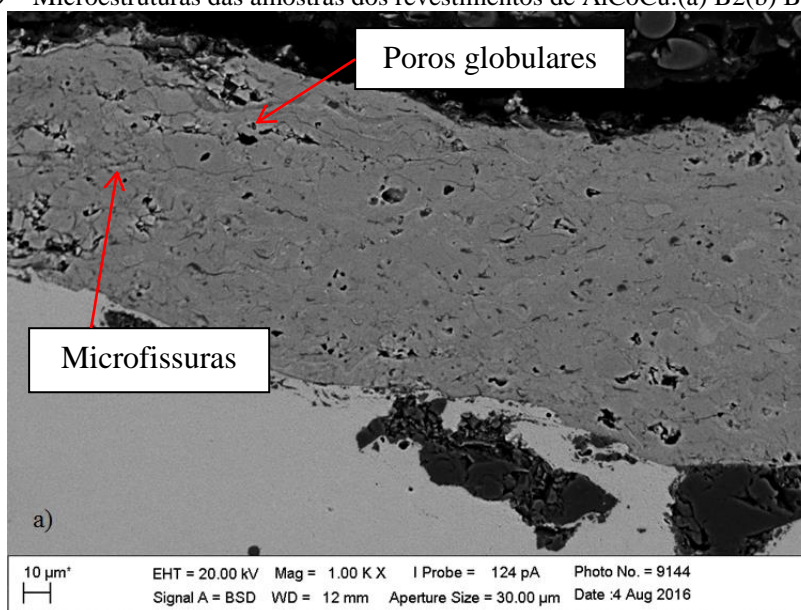
Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

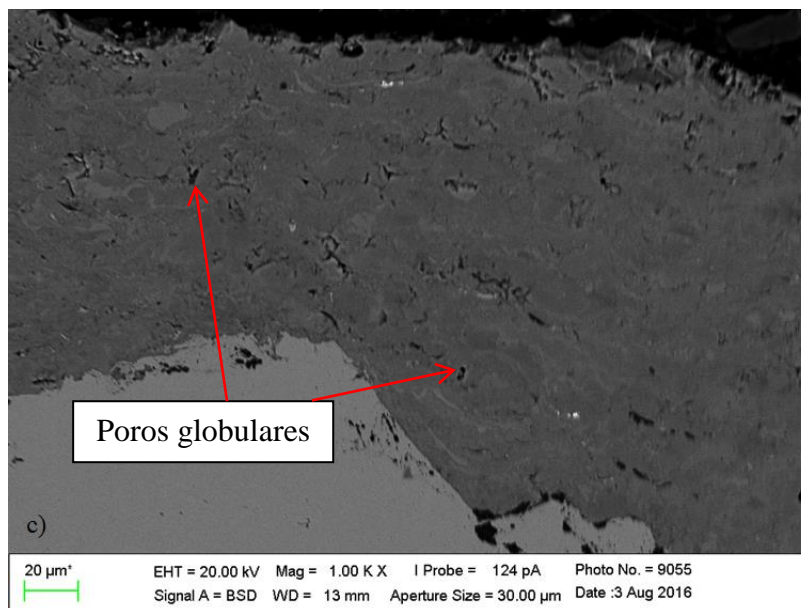
O aumento da razão estequiométrica de 1,04-1,16 promoveu uma alteração menor que 1% no percentual de porosidade verificado nas amostras do revestimento B4, B3 e B2; elas apresentaram um percentual de porosidade de aproximadamente 8,79%, 8,04% e 9,61% respectivamente.

A Figura 69 apresenta a microestrutura das amostras B2, B3 e B4. Combinações de poros globulares e microfissuras foram observadas.

Porosidade fina na ordem de 0,1 μm é uma característica inerente em revestimentos obtidos por aspersão térmica (MCPHERSON, 1989); entretanto, foram observados poros de aproximadamente 7,0 μm (Figura 69-a). Segundo Lima e Trevisan (2007), essa porosidade globular (grosseira) é decorrência do impacto de partículas não fundidas ou parcialmente fundidas.

Figura 69 – Microestruturas das amostras dos revestimentos de AlCoCu:(a) B2(b) B3 E (c) B5.





Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

Foi verificado que as amostras dos revestimentos B1(1,22) e B5(0,98) apresentaram um percentual de porosidade de aproximadamente 18,5% e 16,6% respectivamente: consequência do excesso de falhas ao longo de toda a área depositada. Esses valores são cerca de duas vezes maiores que aqueles verificados nas amostras B2, B3 e B4.

Frequentemente, é relatado um nível de porosidade menor que 2% em revestimentos obtidos por HVOF (TUCKER, 1994). Em nosso trabalho, o percentual de porosidade verificado nas amostras de AlCoCu foi de até 18,5% (amostra B1(1,22)).

O fato de se ter utilizado um pó com uma morfologia irregular e poligonal, com tamanho de partículas variando entre $25 < TP \leq 75$, pode ter contribuído para a obtenção de revestimentos com um maior percentual de porosidade em comparação com aqueles relatados por Tucker (1994), porém, não foi encontrada, na literatura, nenhuma relação de causa e efeito entre a morfologia e o tamanho das partículas de pó de quasicristal e o percentual de porosidade em revestimentos de QC depositados por HVOF. No entanto, esse efeito já vem sendo bastante estudado em revestimentos obtidos com materiais cerâmicos.

De acordo com Deshpande et al (2004), partículas de material cerâmico com morfologias diferentes (esférica e irregular) apresentam comportamento de fluxo, bem como diferentes eficiências de fusão, o que naturalmente pode afetar as microestruturas dos revestimentos aspergidos termicamente. Além do mais, a temperatura de partículas aspergidas termicamente é sensível ao tamanho delas; estudos apontaram uma queda de 30% na temperatura, como resultado do aumento do diâmetro de 10 para 60 μm de partículas de carbetto de tungstênio aspergidas por HVOF (GUO et al, 2014).

Portanto, acredita-se, na presente tese, que a morfologia irregular, o tamanho das partículas de AlCoCu bem como a baixa condutividade térmica dos quasicristais contribuíram para um baixo grau de fusão ou aquecimento insuficiente das partículas aspergidas, que pouco se deformaram após o impacto com o substrato, resultando num alto teor de porosidade verificada nos revestimentos de AlCoCu produzidos.

5.2.8 Morfologia das Lamelas “splats”

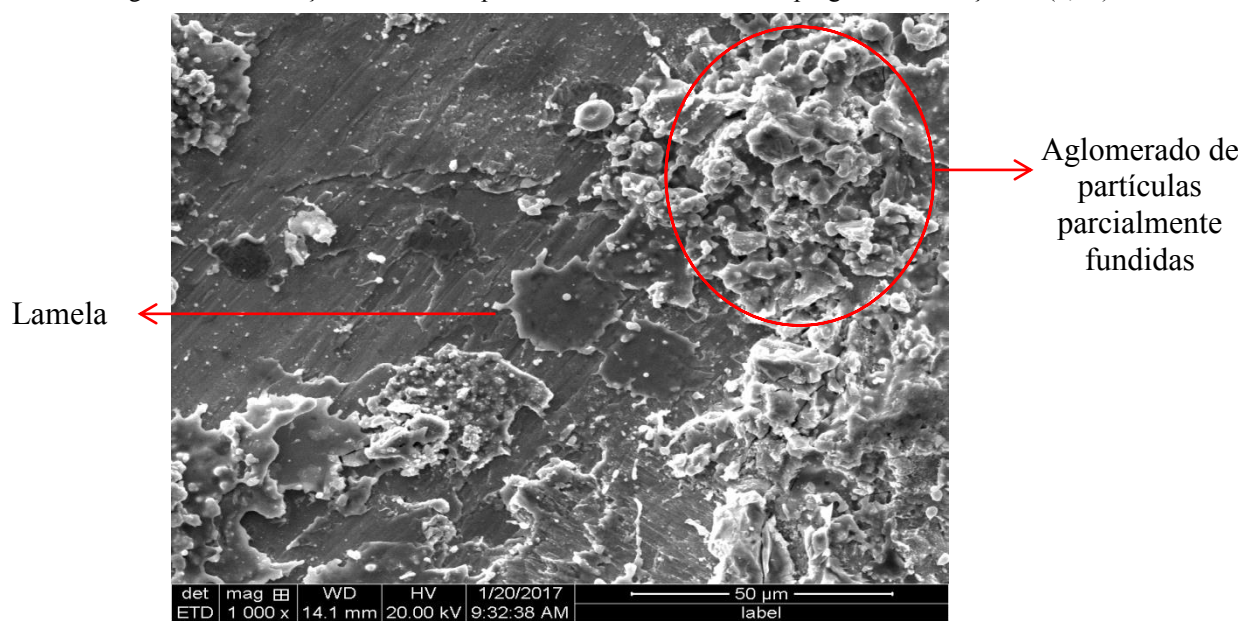
As Figuras 69-71 apresentam a morfologia das lamelas de AlCoCu B1, B3 e B5 aspergidas nas condições (razão estequiométrica) 1,22, 1,10 e 0,98 respectivamente.

Além de microporosidades, fragmentos e respingos de lamela, foram observados aglomerados de partículas parcialmente fundidas em todas as análises.

O depósito de partículas parcialmente fundidas é frequentemente observado na microestrutura de revestimentos aspergidos, haja vista que as partículas aspergidas experimentam, no mesmo jato, uma ampla faixa de distribuição de velocidade e temperatura (MCPHERSON, 1981).

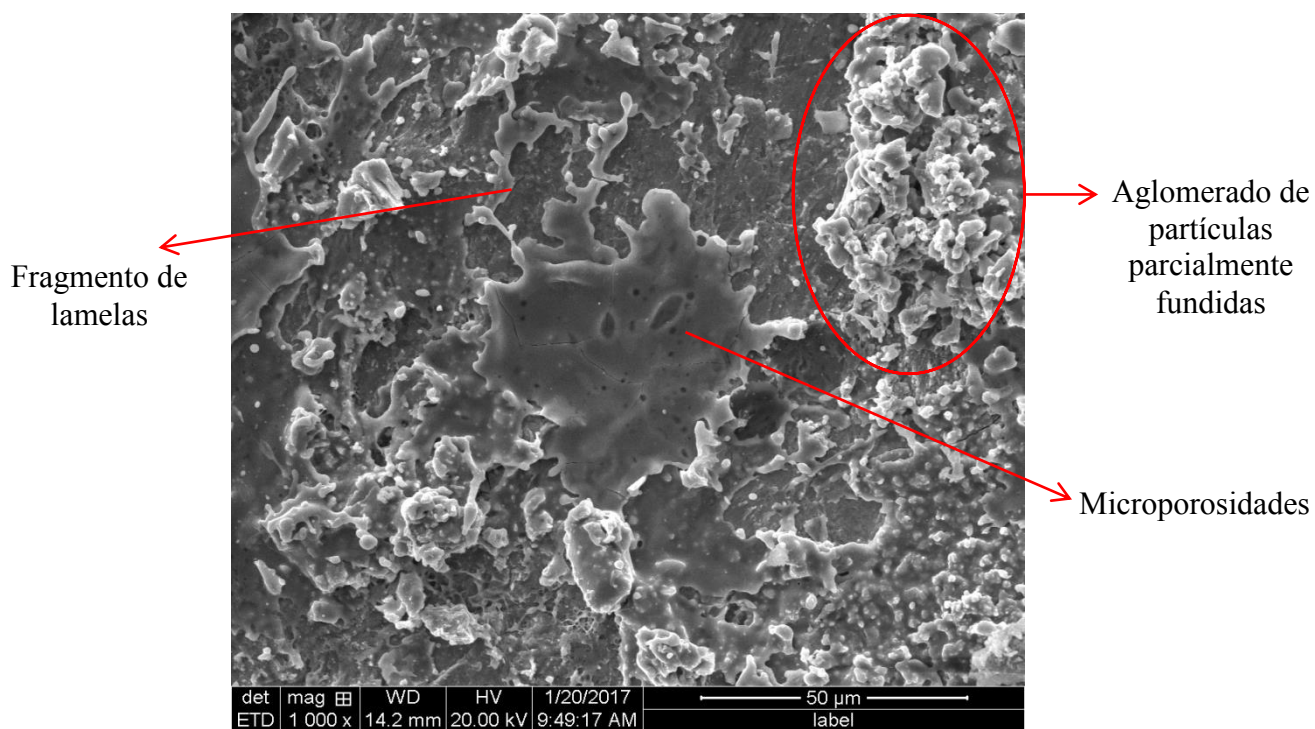
A fusão incompleta ou aquecimento insuficiente das partículas aspergidas e a falha no empilhamento das lamelas podem resultar vazios globulares, má adesão lamela/substrato e má coesão lamela/lamela, podendo causar um efeito adverso sobre as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas dos revestimentos (BALIĆ et al, 2009; DHIMAN et al, 2007).

Figura 69 – Formação da lamela “splat” da amostra AlCuFeB aspergida na condição B1(1,22)



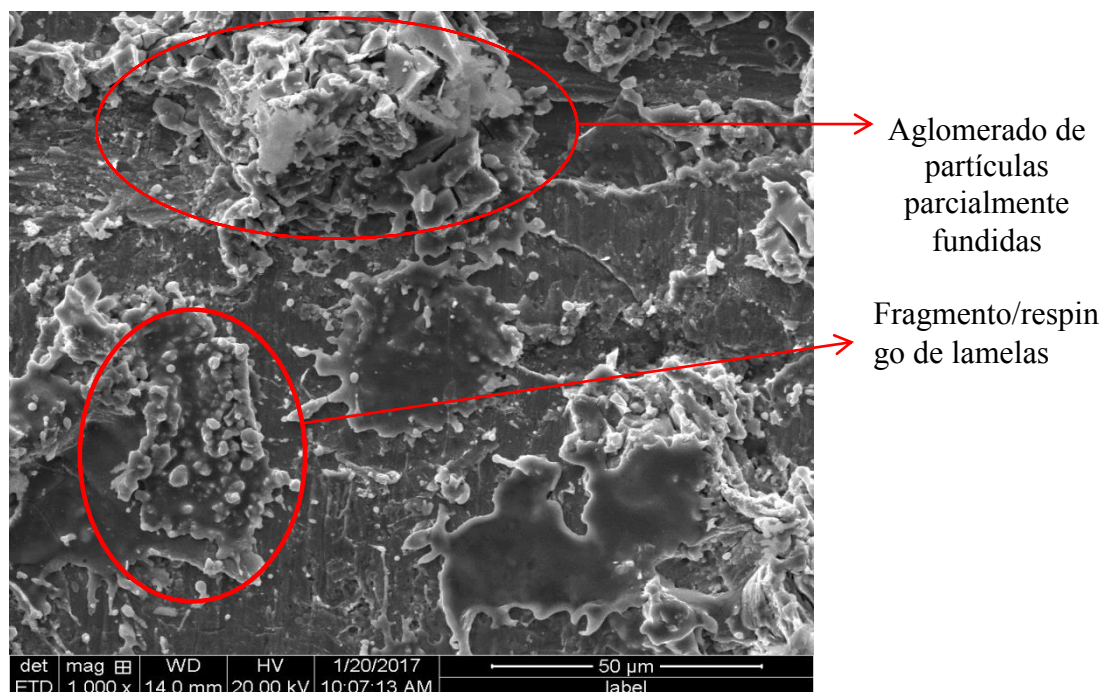
Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

Figura 70 – Formação da lamela “splat” da amostra AlCuFeB aspergida na condição B3(1,10)



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

Figura 71 – Formação da lamela “splat” da amostra AlCuFeB aspergida na condição B5(0,98)



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

Certamente, as falhas, trincas e poros grosseiros – observados nas amostras dos revestimentos B1(1,22) e B5(0,98) (citados anteriormente) – deveu-se à deposição desses aglomerados de partículas não fundidas ou insuficientemente aquecidas, que, no momento do impacto, com o substrato ou com camadas já depositadas do revestimento de quasicristal, eram repelidas promovendo a não uniformidade da camada depositada (fato observado durante a deposição); e/ou aderiam-se mecanicamente às irregularidades superficiais do substrato, promovendo, assim, as falhas na coesão (trincas e poros grosseiros).

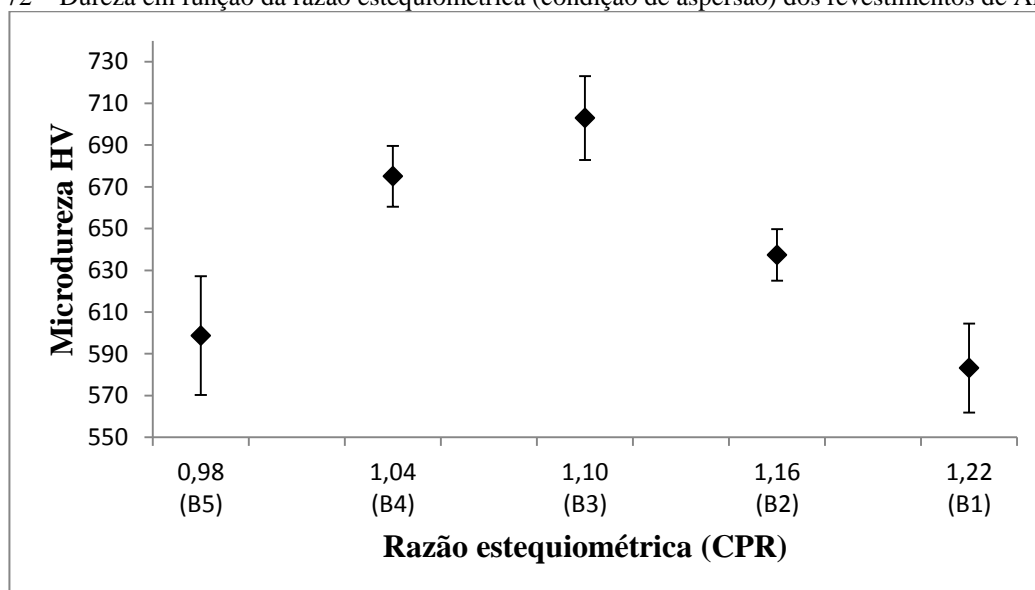
5.2.9 Dureza e módulo de elasticidade: revestimento AlCoCu

O aumento da relação O_2 /querosene a partir de 0,98, promoveu a obtenção de revestimentos de AlCoCu com dureza crescente Figura 72. Foi observada uma variação de aproximadamente 17% entre a menor e a maior dureza média verificada nas amostras B1 e B3 produzidas com a razão O_2 /querosene igual a 1,22 e 1,10 respectivamente. As razões para este comportamento estão associados a variações microestruturais promovidas pelo acúmulo de defeitos, principalmente porosidades e trincas que foram observadas, em especial, nas amostras de revestimentos B1 e B5, obtidas com uma maior e menor relação O_2 /querosene de 1,22 e 0,98 respectivamente.

Estudos relataram a obtenção de revestimentos mais densos e duros com o aumento da velocidade e temperatura das partículas em voo, o que foi alcançado através do controle do fluxo de gás oxigênio/combustível (ZHAO et al, 2004).

Revestimentos mais duros foram obtidos nas amostras B2, B3 e B4. Os valores da dureza variaram entre 640 - 700 HV. Essa pequena variação, apenas 9,3%, deveu-se ao percentual de porosidade semelhante, 8-9%, presentes na microestrutura dos revestimentos produzidos com a variação na razão estequiométrica de 1,04-1,16.

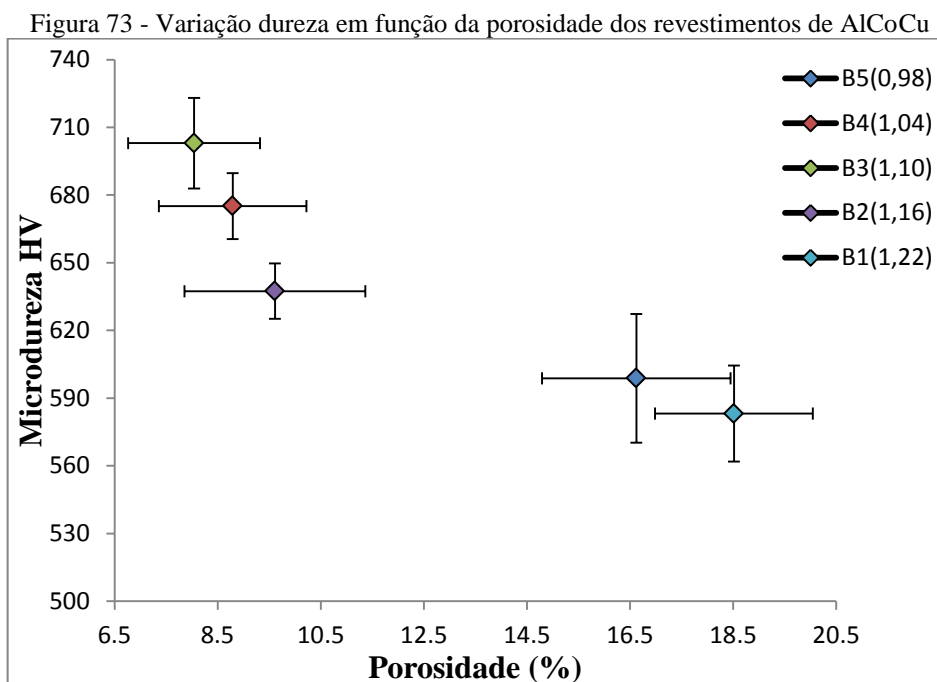
Figura 72 – Dureza em função da razão estequiométrica (condição de aspersão) dos revestimentos de AlCoCu.



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

Segundo Fu et al (2014), a dureza em revestimentos de quasicristais (AlCuCr) foi observada em valores maiores quando a atmosfera da chama HVOF estava rica em oxigênio, porém, foi relatado também uma menor concentração de fase quasicristalina nessas amostras. O presente estudo apresentou, como resultado, que a dureza em revestimentos de AlCoCu aumenta com o aumento do fluxo de oxigênio até uma relação O_2 /querosene de 1,10 e reduz a partir desse valor, consequência do maior percentual de porosidade (Figura 73). Além do mais, a dureza no “bulk” QC de AlCoCu é comumente relatada a ser 797 HV (MUKHOPADHYAY et al, 2001). Os revestimento produzidos apresentaram dureza de até 700 HV, condição B3 (1,10). Portanto, 12,2 % menor devido ao teor de porosidade entre outros defeitos.

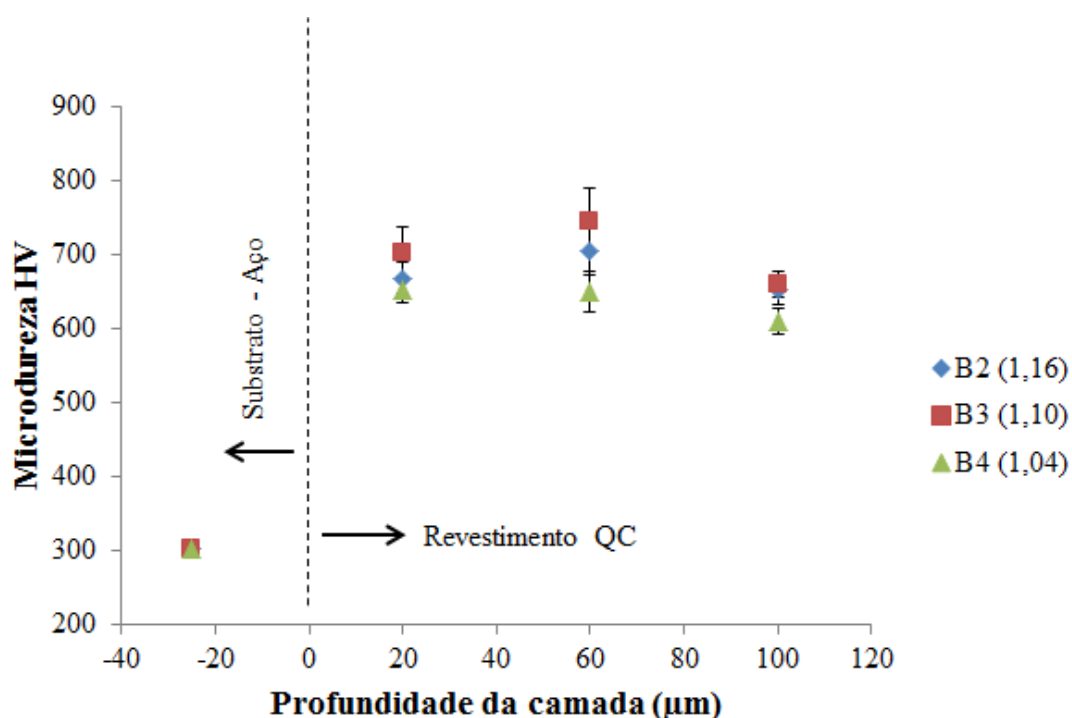
Esse resultado está alinhado com a literatura, pois o aumento no percentual de porosidade geralmente degrada as propriedades mecânicas dos revestimentos (LIMA; TREVISAN, 2007).



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

A Figura 74 apresenta a evolução da dureza em função da distância em relação à interface substrato/revestimento. A diferença nos resultados foi pequena. A menor dureza nos revestimentos analisados foi verificada próximo da interface revestimento/substrato, sendo, por exemplo, 652,5 HV e 703 HV observados nas amostras de revestimento B2 e B3 respectivamente. Já na região média da camada depositada a 60 μm da interface, os resultados foram 649,8 e 745,6 HV nas amostras B2 e B3 respectivamente. Essa pequena diferença ao longo da seção transversal, em cada amostra, aponta para uma distribuição regular dos defeitos (porosidades e microtrincas), presentes na microestrutura dos revestimentos B2, B3 e B4 depositados por HVOF.

Figura 74 – Evolução da dureza em função da distância em relação à interface substrato/revestimento.



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

Como comentado anteriormente, as amostras dos revestimentos B1(1,22) e B5(0,98) não apresentaram a mesma espessura da camada depositada dos revestimentos B2(1,04), B3(1,10) e B4(1,16). Conseqüentemente, não foi possível realizar as medidas de dureza ao longo da seção transversal, conforme efetuados nas demais amostras. Por esse fato, nosso comentário levou em consideração apenas os revestimentos B2, B3 e B4.

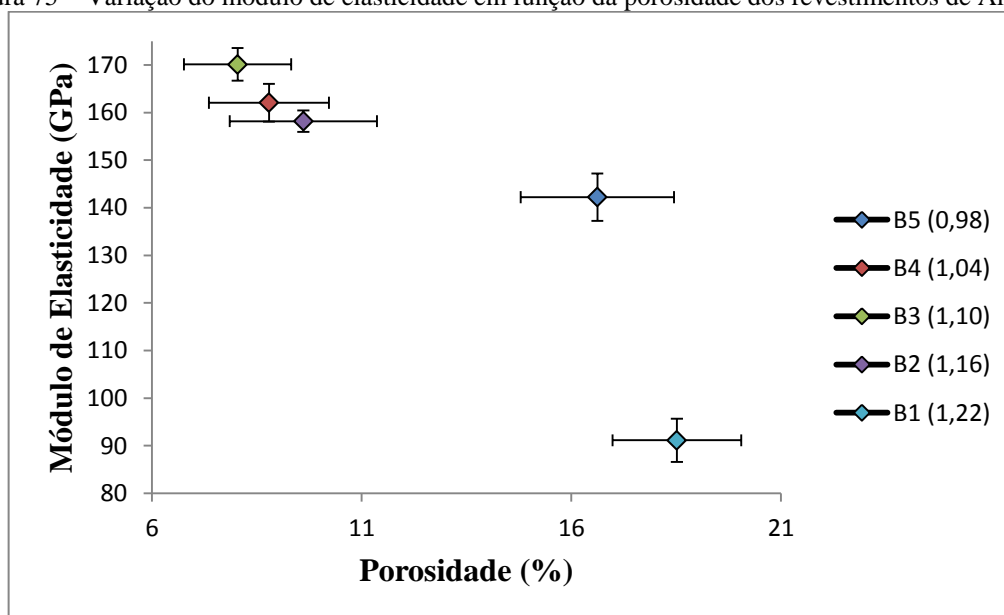
Os parâmetros operacionais utilizados, especialmente a razão estequiométrica O_2 /querosene, nas amostras B1 e B5, promoveram revestimentos com percentual de porosidade elevado, menor dureza e módulo de elasticidade, bem como revestimentos de menor espessura, quando comparados com os revestimentos B2, B3 e B4.

A relação entre os módulos de elasticidade e a porosidade dos revestimentos de AlCoCu, Figura 75, indica que o módulo de elasticidade diminui com o aumento do percentual de porosidade do revestimento. A variação no valor do módulo de elasticidade foi de 170,1GPa a 91,1GPa, o que corresponde a uma queda de aproximadamente 46% – consequência da diminuição da área transversal efetiva dos revestimentos.

Ficou evidente que essa propriedade é muito sensível à microestrutura dos revestimentos obtidos por HVOF, especialmente à porosidade conforme já relatado por Oksa et al (2011), segundo o qual o valor do módulo elasticidade pode ser utilizado quando se estima a uniformidade e a qualidade do revestimento em comparação com outros

revestimentos pulverizados termicamente. No entanto, como o manuseio da pistola HVOF para a produção destes revestimentos foi manual, as medidas do módulo de elasticidade foram efetuadas na região central das amostras com a finalidade de evitar efeitos que podem ser causados pela angulação da pistola de aspersão em relação ao substrato a ser revestido. Este valor, portanto, pode não ser suficiente para qualificar os revestimentos de AlCoCu produzidos. Adiante, será apresentada uma técnica que foi capaz de fornecer esta resposta.

Figura 75 – Variação do módulo de elasticidade em função da porosidade dos revestimentos de AlCoCu.



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

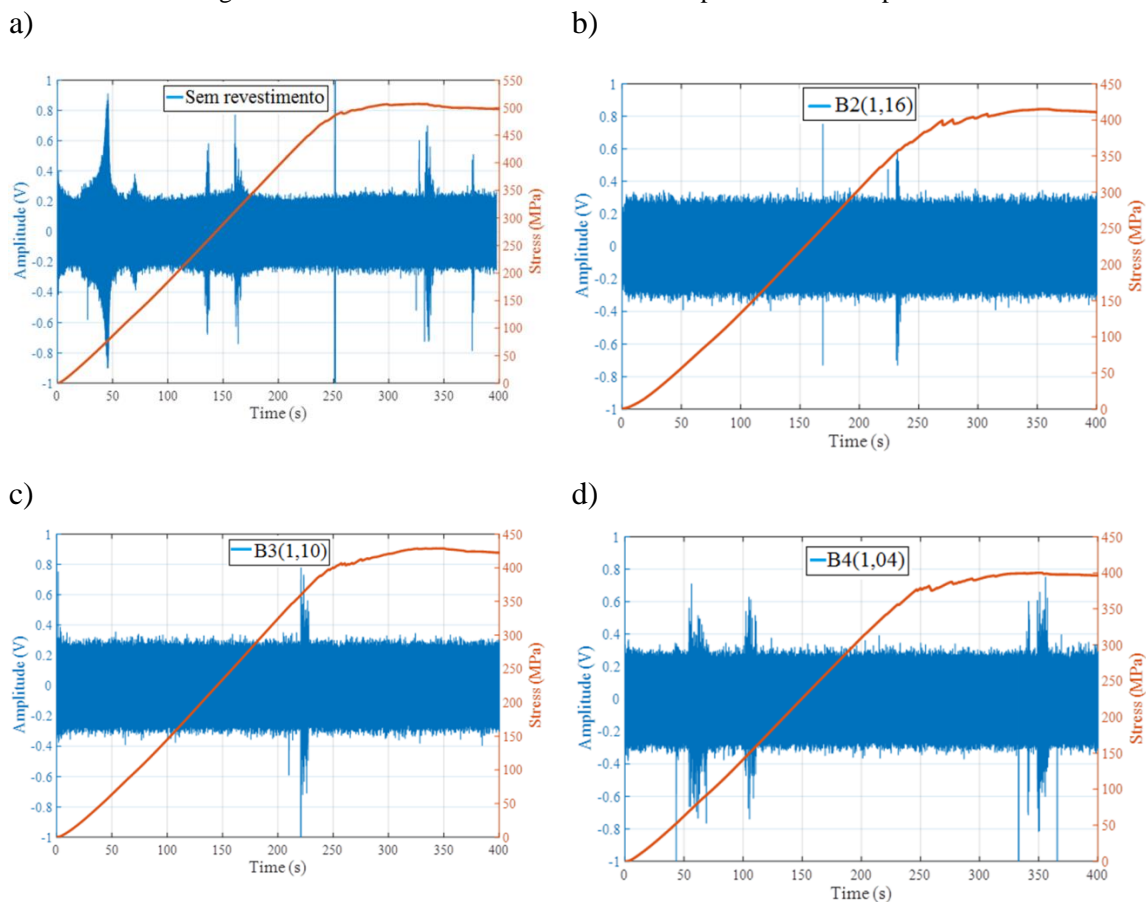
5.2.10 Teste de flexão de três pontos acoplado a sensores piezoelétricos

Esta seção trata da técnica de excitação piezoelétrica usada para monitorar a integridade estrutural dos revestimentos quasicristalinos de AlCoCu sob flexão. A primeira parte descreve o sinal de excitação do piezoelétrico no domínio do tempo, ao passo que a segunda parte fornece os resultados com base nas abordagens da transformada *wavelet*. Não foram realizados ensaios com as amostras B1(1,22) e B5(0,98), pois, como comentado anteriormente, estes revestimentos apresentaram trincas que se estendiam ao longo de todo o corpo de prova, fato que tornaria o ensaio inconclusivo, dada a falta de coesão entre as camadas sucessivas do revestimento depositado.

Os sinais recebidos dos sensores PZT são mostrados na Figura 76. Cada figura reflete a resposta do sinal captado pelo sensor no domínio do tempo durante 400 segundos. Como referência, o sinal para amostra sem revestimento também foi plotado, veja a Figura 76(a).

As curvas de tensão foram obtidas a partir do teste de flexão de três pontos. As amostras sofrem deformação plástica acima de 200s, o que corresponde a uma tensão de flexão em torno de 415,0 MPa (valor médio).

Figura 76 – Resultados do ensaio de flexão acoplado a sensores piezoelétricos



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

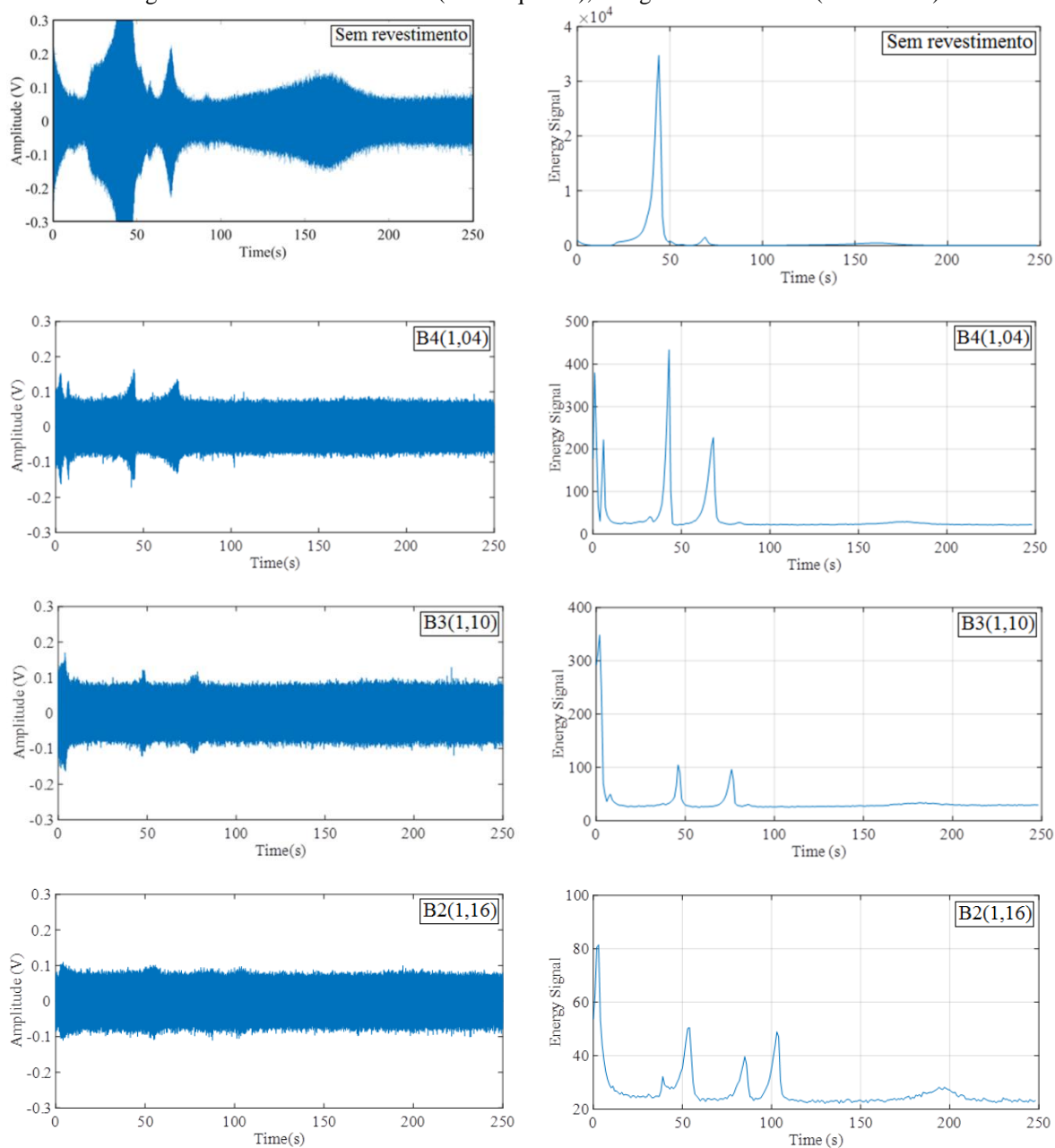
Dada a semelhança dos sinais das amostras revestidas, foi claramente difícil identificar trechos destes sinais que estivessem relacionados com a quebra do revestimento sob flexão, embora se possa notar alguma diferença. Por exemplo, B4(1,04), Figura 76(d), que mostra vários picos de amplitude na faixa de 60s-360s. No entanto, como comentado na seção 5.2.5, estes picos não podem simplesmente ser atribuídos aos defeitos gerados no revestimento em flexão, dadas as interferências diversas que deterioram os sinais adquiridos (LU et al, 2006).

Os detalhes D4 das *wavelet* dos sinais originais para os revestimentos AlCoCu apresentaram entendimento análogos aos revestimento de AlCuFeB comentados na seção 5.2.5.2, onde foi observada uma atenuação com o aumento da relação O_2 /querosene.

A Figura 77 apresenta os sinais de amplitude do detalhe D4 da *wavelet* para os revestimentos de AlCoCu (lado esquerdo) e, como referência, o sinal de uma amostra sem

revestimento também foi plotado. Baixas oscilações e alta atenuação de energia, Figura 77 (lado direito), foram observadas nos sinais dos revestimentos. Estes são bem diferentes em comparação com a amostra sem revestimento.

Figura 77 – Sinal do detalhe D4 (lado esquerdo), energia do detalhe D4 (lado direito).



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

O sinal de amplitude das amostras B4(1,04) e B3(1,10) apresentaram pequenos picos de oscilação na faixa de 40-70s, aparentemente na mesma posição do sinal de amplitude adquirido para a amostra sem revestimento. No entanto, estas oscilações foram menores com

o aumento da relação O₂/querosene ao ponto que nenhuma oscilação significativa foi observada na amostra B2(1,16).

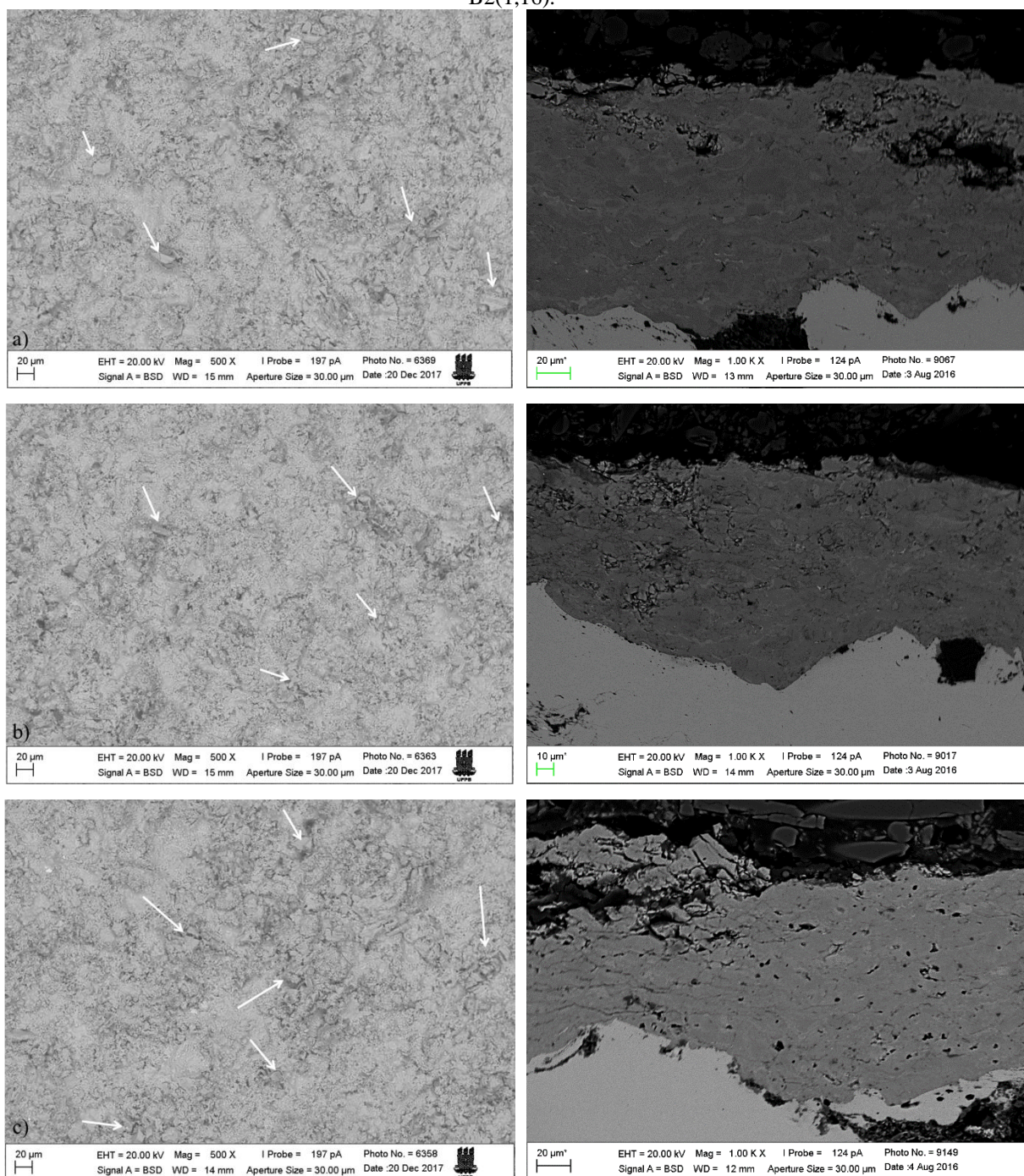
Há uma forte relação entre a atenuação do sinal e a concentração de defeitos e descontinuidades no meio de propagação da onda (MENG et al, 2010). Assim sendo, o alto teor de porosidade e trincas presentes nos revestimentos de AlCoCu – consequência da aspersão de partículas não suficientemente aquecidas que pouco se deformaram após o impacto com o substrato, como observado na Figura 78 – foi determinante para a severa atenuação do sinal captado, onde foram observados pequenos picos de oscilações. Consequentemente, depreendeu-se que a energia do sinal (detalhe D4 da *wavelet*) das amostras revestidas foi substancialmente inferior em comparação com a amostra sem revestimento Tabela 21.

Tabela 21 – Energia do sinal (detalhe D4 da *wavelet*)

Amostra	Sem revestimento	B4(1,04)	B3(1,10)	B2(1,16)
Energia (u.a.)	35000	420	350	80

Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

Figura 78 – Superfície e seção transversal situada na região central das amostras: a)B4(1,04); b)B3(1,10) e B2(1,16).



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

A Figura 79 apresenta a região central dos revestimentos após ensaio convencional de flexão de três pontos. Em virtude da fragilidade do revestimento de QC, os testes de flexão foram executados até uma deflexão máxima de 2,00mm. Neste ponto, a tensão máxima foi de aproximadamente 423 ± 11 MPa. De acordo com a teoria clássica, o cálculo da tensão levou em consideração a espessura e o módulo de elasticidade determinado para cada condição de aspersão dos revestimentos de QC produzidos.

Além de trincas verticais, que se estendiam da superfície até a interface revestimento/substrato, Figura 79, foram observadas trincas horizontais localizadas principalmente na região central das amostras (região de máxima flexão) (Figura 80).

O alto teor de defeitos, especialmente regiões com alta densidade de microtrincas, ver seção transversal das amostras, Figura 78, contribuíram para o aumento dos pontos de concentração de tensão e, conseqüentemente, para o aparecimento de trincas horizontais, que tiveram origem a partir destas regiões conforme sugerido por Bouaricha et al (2003).

Figura 79 – Região central dos revestimentos AlCoCu, submetidos a uma flexão máxima de 2,0 mm

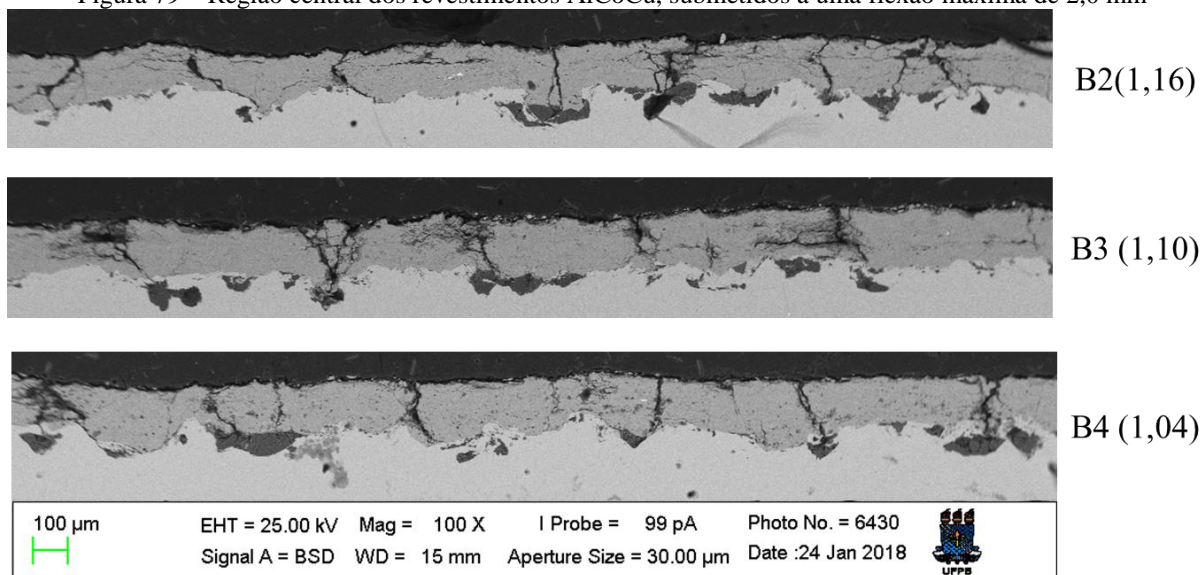
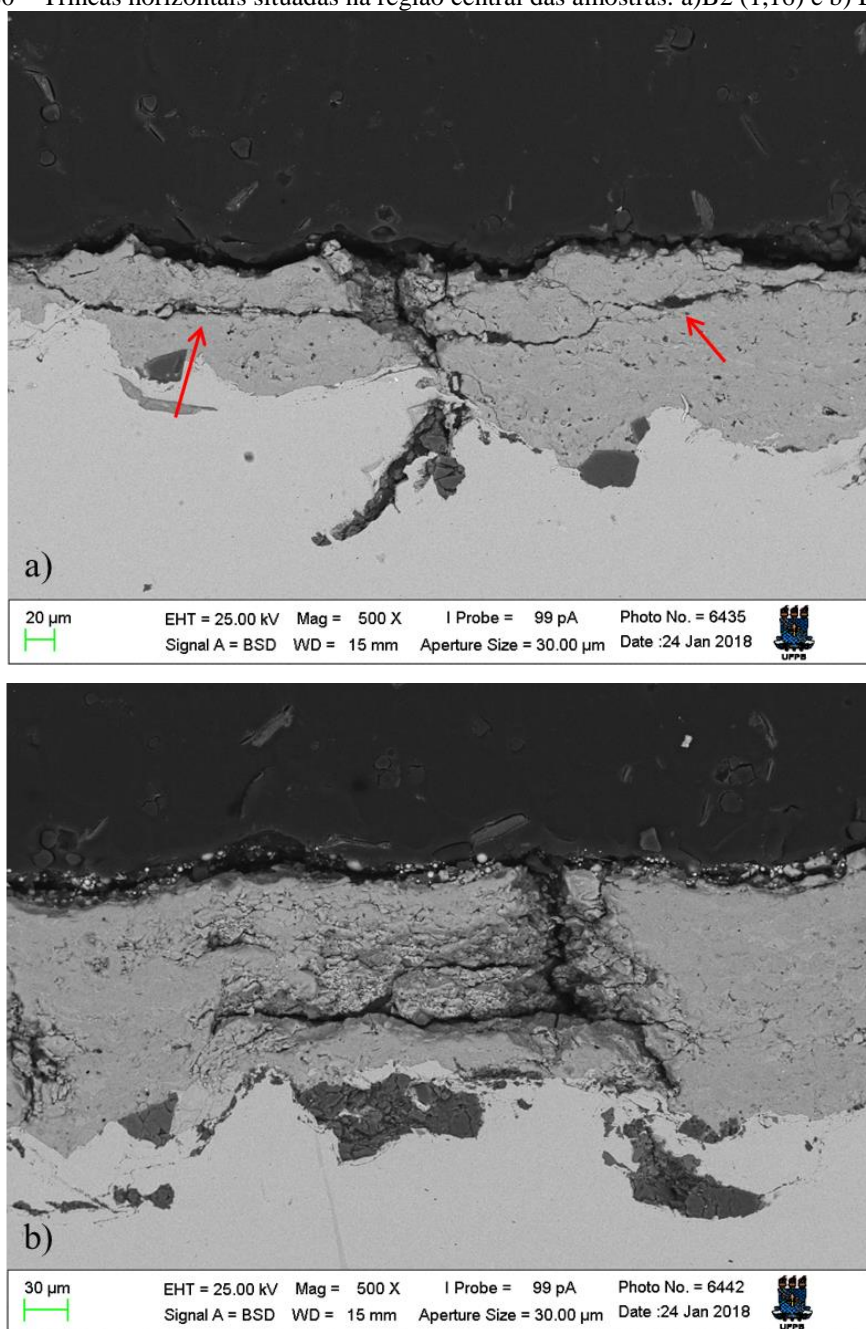


Figura 80 – Trincas horizontais situadas na região central das amostras: a) B2 (1,16) e b) B3 (1,10).



Fonte: Dados da pesquisa, 2018.

De acordo com o exposto, os revestimentos de AlCoCu produzidos por HVOF apresentaram alta densidade de defeitos que promoveu forte atenuação de energia. Uma adequação das variáveis operacionais, bem como a utilização do pó de partida atomizado certamente contribuirá para a obtenção de revestimentos densos e de melhor qualidade.

6 CONCLUSÕES

Os resultados demonstraram que a relação O_2 /querosene, bem como o tipo de pó utilizado, influenciaram as características e as propriedades dos revestimentos de quasicristal depositados por HVOF. Seguem, abaixo, as conclusões a que se chegou acerca dos revestimentos QC AlCuFeB e AlCoCu:

6.1 Revestimentos de AlCuFeB

- Foram produzidos revestimentos de AlCuFeB a partir de pó atomizado com tamanho de partículas variando entre 25-54 μm , as quais se apresentaram como sendo de boa qualidade, baixa porosidade e espessura uniforme ao longo de toda a área depositada;
- Há a presença de uma certa quantidade de carbonetos de ferro no revestimento para todas as relações O_2 /querosene estudadas. Estes apresentam concentrações maiores para menores relações de O_2 /querosene;
- Foram obtidos revestimentos compostos, predominantemente pela fase icosaedral, na qual a aspersão foi seguida por um tratamento térmico (750 $^{\circ}\text{C}$ durante 5 min) para eliminar todas as fases metaestáveis herdadas de incompleto crescimento peritético;
- Os revestimentos produzidos com a condição carburante A5(0,98) apresentaram os melhores resultados com baixo teor de porosidade (<1,5%), dureza e módulo de elasticidade de 696,5 HV e 160,0 GPa respectivamente.
- O revestimento quasicristalino produzido com chama oxidante (A1 - 1,22) apresentou uma maior concentração de trincas e microfissuras em comparação aos revestimentos obtidos com A5(0,98), provavelmente devido a níveis diferentes de compressão residual, sendo menor para a condição de aspersão A1(1,22), que apresentou uma maior concentração de rachaduras ou trincas preexistentes;
- Foi observado que o principal mecanismo de quebra do revestimento sob flexão está relacionado com o crescimento de rachaduras a partir de trincas menores densamente preexistentes (originadas do processo de deposição por HVOF). A nucleação de fissuras na superfície da amostra flexionada foi observada apenas quando a tensão atingiu valores entre $141 < \sigma \leq 221$ MPa;
- O monitoramento da integridade estrutural evidenciou que o aumento da relação O_2 /combustível foi prejudicial, pois promoveu um maior acúmulo de defeitos na

microestrutura dos revestimentos, impossíveis de serem detectados nas análises anteriores. Este resultado ficou evidente a partir da análise da energia do detalhe D4 da *wavelet*. O aumento da relação O₂/querosene promoveu tamanho incremento de defeitos e descontinuidades, que a energia para os revestimentos de AlCuFeB A1(1,22), relação oxidante, é dez vezes menor que para o A5(0,98) relação carburante.

6.2 Revestimentos AlCoCu

- Os revestimentos de AlCoCu apresentaram alto teor de porosidades e trincas, as quais decorreram da baixa fusão ou aquecimento insuficiente das partículas aspergidas, consequência da geometria do pó de partida, irregular e poligonal, bem como do tamanho das partículas, que variaram entre 25-75 μ m;
- Não foi necessário tratamento térmico para a manutenção da fase QC, provavelmente em consequência da baixa fusão das partículas aspergidas;
- As amostras produzidas B5(0,98) e B1(1,22) apresentaram trincas que se estendiam por toda a área depositada. Foi verificado que os revestimentos produzidos com variação na razão O₂/querosene entre 1,04-1,16 apresentaram resultados semelhantes com porosidade variável entre 8,0 – 9,6%, dureza 637,4 – 700 HV e módulo de elasticidade com variações entre 158 – 170 [GPa];
- A energia determinada com o detalhe D4 da *wavelet* foi baixa. Este resultado reflete o grande acúmulo de defeitos na produção destes revestimentos certamente em virtude da baixa fusão das partículas do pó de partida. Uma adequação das variáveis operacionais bem como a utilização do pó de partida atomizado certamente contribuirá para a obtenção de revestimentos densos e de melhor qualidade.

REFERÊNCIAS

- ANTON, R.; KREUTZER, P. Growth and electrical and optical properties of Al (Pd, Mn) alloy thin films produced by simultaneous vapor deposition of the components. *Journal of alloys and compounds*, v. 342, n. 1, p. 464-468, 2002.
- ARCHAMBAULT, P.; JANOT, C. Thermal conductivity of quasicrystals and associated processes. *Materials Research Society Bulletin*, v. 22, n. 11, p. 48-53, 1997.
- ASM International *Introduction to Thermal Spray Processing*, Handbook of Thermal Spray Technology, 2004.
- AZIZPOUR, M. Jalali; NOUROUZI, S. Evaluation of surface residual stresses in HVOF sprayed WC-12Co coatings by XRD and ED-hole drilling. *Journal of Mechanical Science and Technology*, v. 27, n. 9, p. 2709-2713, 2013.
- BALIĆ, Edin E.; HADAD, M., BANDYOPADHYAY, P. P., MICHLER, J. Fundamentals of adhesion of thermal spray coatings: Adhesion of single splats. *Acta Materialia*, v. 57, n. 19, p. 5921-5926, 2009.
- BANSAL, P.; SHIPWAY, P. H.; LEEN, S. B. Residual stresses in high-velocity oxy-fuel thermally sprayed coatings—Modelling the effect of particle velocity and temperature during the spraying process. *Acta Materialia*, v. 55, n. 15, p. 5089-5101, 2007.
- BENDERSKY, L. Quasicrystal with one-dimensional translational symmetry and a tenfold rotation axis. *Physical Review Letters*, v. 55, n. 14, p. 1461-1463, 1985.
- BESSER, M. F.; EISENHAMMER, T. Deposition and applications of quasicrystalline coatings. *MRS bulletin*, v. 22, n. 11, p. 59-63, 1997.
- BINDI, Luca; EILER, J.; GUAN, Y.; HOLLISTER, L.; MACPHERSON, G.; YAO, N. Evidence for the extraterrestrial origin of a natural quasicrystal. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 109, n. 5, p. 1396-1401, 2012.
- BINDI, Luca; STEINHARDT Paul J.; YAO, N.; P. LU. Natural Quasicrystals Nature, *Science*, n. vol. 324, n. 2421, 2009.
- BISWAS, Krishanu; CHATTOPADHYAY, K. Formation of ω -Al₇Cu₂Fe phase during laser processing of quasicrystal-forming Al–Cu–Fe alloy. *Philosophical Magazine Letters*, v. 88, n. 3, p. 219-230, 2008.
- BOGDANOWICZ, W. *Materials Science and Engineering A* 372 (2004) 91–97.
- BOUARICHA, S.; LEGOUX, Jean-Gabriel; MARCOUX, Pierre. Bending behavior of HVOF produced WC-17Co coating: Investigated by acoustic emission. *Journal of thermal spray technology*, v. 13, n. 3, p. 405-414, Set., 2004.

BRADLEY, A. J.; GOLDSCHMIDT, H. J. An x-ray study of slowly cooled iron–copper–aluminium alloys. Part II. Alloys rich in aluminium. *Journal of the Institute of Metals*, v. 65, p. 403-18, 1939.

CAI, Fei; ZHOU, F. C.; WANG, N. GONG, S.; XU, H. Wear behavior of low-pressure plasma-sprayed AlCuFe quasicrystalline coating on titanium alloy. *Vacuum*, v. 81, n. 1, p. 85-90, 2006.

CARACELLI, Ignez. Nobel em Química 2011: Descoberta dos Quasicristais, uma Nova Classe de Sólidos. *Química Nova na Escola*, v. 33, n. 4, p. 206-210, nov., 2011.

CHATTOPADHYAY, K.; BISWAS K, BYSAKH S, PHANIKUMAR G. Quasicrystalline coatings through laser processing: a study on process optimisation and microstructure evolution. *Materials Research Society Symp Proceedings*, v.643, K15.3.1-K15.3.12, 2001.

CHEUNG, Y. L.; CHAN, K. C.; ZHU, Y. H. Characterization of the icosahedral phase in as-cast quasicrystalline Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ alloy. *Materials characterization*, v. 47, n. 3-4, p. 299-305, 2001.

CORTÉS, R. *Estudo de revestimentos de Al depositados por três processos de AT para a proteção do aço contra a corrosão marinha*. 1998. Tese (doutorado em Engenharia). UFSC, Brasil.

CTIBOR, Pavel; LECHNEROVÁ, Radka; BENEŠ, Viktor. Quantitative analysis of pores of two types in a plasma-sprayed coating. *Materials Characterization*, v. 56, n. 4, p. 297-304, 2006.

CUC, Adrian; GIURGIUTIU, V.; JOSHI, S.; TIDWELL. Z. Structural health monitoring with piezoelectric wafer active sensors for space applications. *AIAA journal*, v. 45, n. 12, Dez., p. 2838-2850, 2007.

DAUBECHIES, I. *Ten Lectures on Wavelets*. [S.l.]: SIAM, 1992.

DAVIS, Joseph R. et al (Ed.). *Handbook of thermal spray technology*. ASM international, 2004.

DAVIS, Joseph R. *Introduction to Thermal Spray Processing*. Handbook of Thermal Spray Technology, ASM International, 2004.

DE BLAS, GARCÍA F. J.; SÁNCHEZ, A.; ALGABA, J. M.; ALVAREZ, J.; VALLÉS P.; GARCÍA-POGGIO M. C.; AGUERO, A. Application of quasicrystalline materials as thermal barriers in aeronautics and future perspectives of use for these materials. *MRS Online Proceedings Library Archive*, v. 553, 1998.

DESHPANDE, S.; KULKARNI, A.; SAMPATH, S.; HERMAN, H. Application of image analysis for characterization of porosity in thermal spray coatings and correlation with small angle neutron scattering. *Surface and coatings technology*, v. 187, n. 1, p. 6-16, 2004.

DHIMAN, Rajeev; MCDONALD, André G.; CHANDRA, Sanjeev. Predicting splat morphology in a thermal spray process. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 18, p. 7789-7801, 2007.

DONG, Chuang et al Real-time study of the growth of Al-Cu-Fe quasicrystals. *Journal of materials science letters*, v. 8, n. 7, p. 827-830, 1989.

DU, Guofeng; KONG, Qingzhao; ZHOU, Hua Haichang Gu. Multiple cracks detection in pipeline using damage index matrix based on piezoceramic transducer-enabled stress wave propagation. *Sensors*, v. 17, n. 8, p. 1812, 2017.

DUBOIS, Jean Marie. *Complex Metallic Alloys Fundamentals and applications*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, (2011).

DUBOIS, Jean Marie. *Useful Quasicrystals World Scientific*. Singapour: [S.n], 2005, p. 305.

DUBOIS, Jean-Marie. New prospects from potential applications of quasicrystalline materials. *Materials Science and Engineering: A*, v. 294, p. 4-9, 2000.

DUBOIS, Jean-Marie. Quasicrystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 13, n. 34, p. 7753-7762, 2001.

DUBOIS, Jean-Marie. So useful, those quasicrystals. *Israel Journal of Chemistry*, v. 51, n. 11-12, p. 1168-1175, 2011.

DUBOIS, Jean-Marie; KANG, Song Seng; PERROT, Alain. Towards applications of quasicrystals. *Materials Science and Engineering: A*, v. 179, p. 122-126, 1994.

DUBOST, B.; LANG, J. M.; TANAKA, M.; SAINFORT, P.; AUDIER, M. Large AlCuLi single quasicrystals with triacontahedral solidification morphology. *Nature*, v. 324, n. 6092, p. 48-50, 1986.

EISENHAMMER, T.; NOLTE, H.; ASSMANN, W.; DUBOIS, J. M. Preparation and properties of solar selective absorbers based on AlCuFe and AlCuFeCr thin films: Industrial aspects. *MRS Online Proceedings Library Archive*, v. 553, p. 435, 1998.

FAUCHAIS, P.; VARDELLE, A. *Thermal Sprayed Coatings Used Against Corrosion and Corrosive Wear*, SPCTS, UMR 7315, University of Limoges, France: Dr. Hamid Jazi (Ed.), 2012, ISBN: 978-953-51-0349-3.

FAUDOT, F., A. QUIVY, Y. CALVAYRAC, D. GRATIAS, M. HARMELIN. About the Al-Cu-Fe icosahedral phase formation. *Materials Science and Engineering: A*, v. 133, p. 383-387, 1991.

FENG, L. P.; SHAO, T. M.; JIN, Y. J.; FLEURY, E.; KIM, D. H.; CHEN, D. R. Temperature dependence of the tribological properties of laser re-melted Al-Cu-Fe quasicrystalline plasma sprayed coatings. **Journal of non-crystalline solids**, v. 351, n. 3, p. 280-287, 2005.

FLEURY, E., KIM, Y. C., KIM, J. S., KIM, D. H., KIM, W. T., AHN, H. S., LEE, S. M. Comparative study of the tribological behavior of thermal sprayed quasicrystalline coating layers. *Journal of alloys and compounds*, v. 342, n. 1, p. 321-325, 2002b.

FLEURY, E.; LEE, S.M.; KIM, W. T.; KIM, D. H. Effects of air plasma spraying parameters on the Al–Cu–Fe quasicrystalline coating layer. *Journal of non-crystalline solids*, v. 278, n. 1, p. 194-204, 2000.

FLEURY, E.; LEE, S.M.; KIM, J.S.; KIM, D.H.; KIM, W.T.; AHN, H.S. Tribological properties of Al–Ni–Co–Si quasicrystalline coatings against Cr-coated cast iron disc. *Wear*, v. 253, n. 9, p. 1057-1069, 2002a.

FU, Yingqing; , L. AN, F. ZHOU, Y. ZHAO, D. YANG, Y. GAO. Al–Cu–Cr quasicrystalline coatings prepared by low power plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*, v. 202, n. 20, p. 4964-4970, 2008.

FU, YINGQING; PENG, T.; YANG, D.; SUN, C.; CHEN, Y.; GAO, Y. HVOF sprayed Al–Cu–Cr quasicrystalline coatings from coarse feedstock, powders. *Surface & Coatings Technology*, v. 252, p. 29–34, 2014.

GAWNE, D. T.; GRIFFITHS, B. J.; DONG, G. Splat morphology and adhesion of thermally sprayed coatings. Thermal Spraying: Current Status and Future Trends Kobe, Japan (1995)(Ed.) A. Ohmori,(Pub.) *High Temperature Society of Japan*, p. 779-784, 1995.

GIACOMETTI, E.; BALUC, N.; BONNEVILLE, J.; J. RABIER, J. . Microindentation of Al–Cu–Fe icosahedral quasicrystal. *Scripta Materialia*, v. 41, n. 9, p. 989-994, 1999.

GIACOVAZZO, C., MONACO, H. L., VITERBO, D., SCORDARI, F., GILLI, G., ZANOTTI, G., CATTI, M., (1992), *Fundamentals of Crystallography*. Oxford: University Press, 1992, 654p.

GILLE, Peter; BAUER, B.; HAHNE, M.; SMONTARA, A.; DOLINSEK, J. Single crystal growth of Al-based intermetallic phases being approximants to quasicrystals. *Journal of crystal growth*, v. 318, n. 1, p. 1016-1020, 2011.

GRUSHKO, B.; URBAN, K. Solidification of Al₆₅Cu₂₀Co₁₅ and Al₆₅Cu₁₅Co₂₀ Alloys. *Journal of Materials Research*, v. 6, n. 12, p. 2629–2636, 1991.

GUO, J. Q.; ABE, E.; TSAI, A. P. Stable icosahedral quasicrystals in binary Cd–Ca and Cd–Yb systems. *Physical Review B*, v. 62, n. 22, p. R14605, 2000.

GUO, Xueping; CHEN, J.; YU, H.; LIAO, H.; CODDET, C. A study on the microstructure and tribological behavior of cold-sprayed metal matrix composites reinforced by particulate quasicrystal. *Surface and Coatings Technology*, v. 268, p. 94-98, 2015.

GUO, Xueping; PLANCHE, Marie-Pierre; JINGFENG, Chena; HANLIN, Liao. Relationships between in-flight particle characteristics and properties of HVOF sprayed WC–CoCr coatings. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 214, n. 2, p. 456-461, 2014.

HADAD, M.; BANDYOPADHYAY, P. P.; MICHLER, J.; LESAGE, J. Tribological behaviour of thermally sprayed Ti–Cr–Si coatings. *Wear*, v. 267, n. 5, p. 1002-1008, 2009.

HAFNER, J. Electronic structure of quasicrystals. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 4, n. 3, p. 289-294, 1999.

HE, L. X. Stable Decagonal quasi-crystals with different periodicities along the tenfold axis in $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$. *Materials Transactions, JIM30* (1989) 300.

HE, L. X.; WU, Y. K.; KUO, K. H. J. *Mater. Sci. Lett* **7** (1988) 1284.

HEARLEY, J. A.; LITTLE, J. A.; STURGEON, A. J. The effect of spray parameters on the properties of high velocity oxy-fuel NiAl intermetallic coatings. *Surface and coatings technology*, v. 123, n. 2-3, p. 210-218, 2000.

HERMANEK, F. J. Thermal Spray Terminology and Company Origins (pub.) ASM International. *Materials Park, Ohio, USA*, 2001.

HIBBELER, R. C. *Resistência dos materiais*. Tradução Joaquim Pinheiro Nunes; revisão técnica Wilson Carlos da Silva. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2004.

HUTTUNEN-SAARIVIRTA, Elina. Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al–Cu–Fe alloys: a review. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 363, n. 1, p. 154-178, 2004.

HUTTUNEN-SAARIVIRTA, Elina; TURUNEN, Erja; KALLIO, Marke. Influence of Cr alloying on the microstructure of thermally sprayed quasicrystalline Al–Cu–Fe coatings. *Intermetallics*, v. 11, n. 9, p. 879-891, 2003.

ISHIMASA, T.; NISSEN, H.-U.; FUKANO, Y. New ordered state between crystalline and amorphous in Ni-Cr particles. *Physical Review Letters*, v. 55, n. 5, p. 511-13, 1985.

KANG, Song Seng; DUBOIS, Jean Marie. Compression testing of quasicrystalline materials. *Philosophical Magazine A*, v. 66, n. 1, p. 151-163, 1992.

KAZENNOV, N. V. KALMYKOV, K. B.; DUNAEV, S. F.; ZAITSEV, A. I. Phase Equilibria for the Aluminum-Rich Region of the Al-Cu-Co System at 883 K. *Journal of phase equilibria and diffusion*, v. 32, n. 4, p. 320-328, 2011.

KESHRI, Anup Kumar; AGARWAL, Arvind. Splat morphology of plasma sprayed aluminum oxide reinforced with carbon nanotubes: A comparison between experiments and simulation. *Surface and Coatings Technology*, v. 206, n. 2-3, p. 338-347, 2011.

KULKARNI, S. SAMPATH, A. GOLAND, H. HERMAN, 'Porosity-thermal conductivity relationships in plasma sprayed zirconia coatings' Proceedings of the ITSC, Montreal, (2000) 1061– 1066.

KURODA, S.; TASHIRO, Y.; YUMOTO, H.; TAIRA, S.; FUKANUMA, H.; TOBE, S. Peening action and residual stresses in high-velocity oxygen fuel thermal spraying of 316L stainless steel. *Journal of thermal spray technology*, v. 10, n. 2, p. 367-374, 2001.

KURODA, Seiji; YASUHIKO, Tashiro; HISAMI, Yumoto; SUSUMU, Taira; HIROTAKA, Fukanuma; SHOGO, Tobe.. Peening action and residual stresses in high-velocity oxygen fuel thermal spraying of 316L stainless steel. *Journal of thermal spray technology*, v. 10, n. 2, p. 367-374, 2001.

LAPLANCHE, G., BONNEVILLE, J., JOULAIN, A., GAUTHIER-BRUNET, V., DUBOIS, S. Mechanical properties of Al–Cu–Fe quasicrystalline and crystalline phases: An analogy. *Intermetallics*, v. 50, p. 54-58, 2014.

LEE, S. M.; FLEURY, E.; KIM, J. S.; KIM, Y. C.; KIM, D. H.; KIM, W. T.; AND AHN, H.S. Potential industrial applications of Al-based quasicrystals: plasma sprayed vs. HVOF sprayed coatings, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* v. 643, K15.2.1-K15.2.12, 2001.

LIMA, Carlos C.; TREVISAN, Roseana. *Aspersão térmica: Fundamentos e aplicações – 2ª ed.* Revisada e ampliada. São Paulo: Artliber editora, 2007.

LIMA, Carlos Roberto Camello. *Proposta de um novo método de aplicação de revestimentos metal-cerâmico por aspersão térmica a plasma.* Campinas: FEM, Unicamp, 1996. Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1996, p. 183.

LIU, Wei; KÖSTER, Uwe. Decomposition of the icosahedral phase in Al-Cu-Fe alloys. *Materials Science and Engineering: A*, v. 133, p. 388-392, 1991.

LIU, Xuanyong; CHU, Paul K.; DING, Chuanxian. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 47, n. 3-4, p. 49-121, 2004.

LU, Ye; YE, Lin; SU, Zhongqing. Crack identification in aluminium plates using Lamb wave signals of a PZT sensor network. *Smart Materials and Structures*, v. 15, n. 3, p. 839, 2006.

MACIA, E.; DUBOIS, J. M.; THIEL, P. A. *Quasicrystals, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, [S.l.; s. n.], 2001.

MATEJICEK, J.; SAMPATH, S. Intrinsic residual stresses in single splats produced by thermal spray processes. *Acta materialia*, v. 49, n. 11, p. 1993-1999, 2001.

MCGRANN, R. T. R.; GREVING, D. J.; SHADLEY, J. R.; RYBICKI, E. F.; KRUECKE, T.L.; BODGER, B. E. The effect of coating residual stress on the fatigue life of thermal spray-coated steel and aluminum. *Surface and Coatings Technology*, v. 108, p. 59-64, 1998.

MCPHERSON, R. A review of microstructure and properties of plasma sprayed ceramic coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 39, p. 173-181, 1989.

MCPHERSON, R.; *The relationship between the mechanism of formation, microstructure and properties of plasma-sprayed coating.* Metallurgical and protective coatings, San Francisco, EUA, vol. 6, nº10, p. 297-310, April 1981.

MENG, Yanyu; SHI, Yan; WEI, Sun; NAIZHI, Zhao; GONG, Qiu. Experimental research on crack damage detection of concrete beam based on PZT wave method. In: *Sensors and Smart Structures Technologies for Civil, Mechanical, and Aerospace Systems 2010*. International Society for Optics and Photonics, 2010. p. 76473P.

METCO, Sulzer. An introduction to thermal spray. *Caderno informativo do fabricante*, v. 6, 2013.

MOREAU, C. in: *Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference*. Nice: France, 1998, p. 1681.

MOREAU, C. Towards a Better Control of Thermal Spray Processes. In: *Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference*. 25-29 May Nice: France, 1998, p. 1681-1693.

MUKHOPADHYAY, N. K.; WEATHERLY, G. C.; EMBURY, J. D. An analysis of microhardness of single-quasicrystals in the Al–Cu–Co–Si system. *Materials Science and Engineering: A*, v. 315, n. 1-2, p. 202-210, 2001.

NOUROUZI, S.; AZIZPOUR, M. Jalali; SALIMIJAZI, H. R. Parametric study of residual stresses in HVOF thermally sprayed WC–12Co coatings. *Materials and Manufacturing Processes*, v. 29, n. 9, p. 1117-1125, 2014.

OKSA, Maria; TURUNEN, E.; SUHONEN, T.; VARIS, T.; HANNULA, S. M. Optimization and characterization of high velocity oxy-fuel sprayed coatings: techniques, materials, and applications. *Coatings*, v. 1, n. 1, p. 17-52, 2011.

OLSSON, S. *Al-based Thin Film Quasicrystals and Approximants*, Linköping Studies in Science and Technology Dissertation No. 1538, Linköping, Sweden: [S. n.], 2013.

OLSSON, Simon; ERIKSSON, F.; BIRCH, J.; HULTMAN, L. Formation of α -approximant and quasicrystalline Al–Cu–Fe thin films. *Thin Solid Films*, v. 526, p. 74-80, 2012.

PARKER, Daniel W.; KUTNER, Gerald L. HVOF-spray technology: poised for growth. *Advanced materials and processes*, v. 139, n. 4, p. 68-74, 1991.

PAWLOWSKI, L. *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, Wiley, New York, 1995.

PICAS, Josep A.; RUPÉREZ, E.; PUNSET, M.; FORN A. Influence of HVOF spraying parameters on the corrosion resistance of WC–CoCr coatings in strong acidic environment. *Surface and Coatings Technology*, v. 225, p. 47-57, 2013.

PINHERO P. J.; CHANG S.L.; ANDEREGG J. W.; THIEL P. A. Effect of water on the surface oxidation of an Al–Pd–Mn quasicrystal. *Philosophical Magazine B*, v. 75, n. 2, p. 271-281, 1997.

PLANCHE, M. P.; NORMAND, B., LIAO, H., RANNOU, G., CODDET, C. Influence of HVOF spraying parameters on in-flight characteristics of Inconel 718 particles and correlation with the electrochemical behaviour of the coating. *Surface and coatings technology*, v. 157, n. 2-3, p. 247-256, 2002.

PRAXAIR Surface Technologies, HP/HVOF equipment Solutions (2001).

ROSAS, G.; ANGELES-CHAVEZ, C.; PEREZ, R. Quasicrystal Phase Structural Properties in the AlCuCo Ternary System. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, v. 8, 149-154, 2005.

ROSAS, G.; PEREZ, R. On the nature of quasicrystal phase transitions in AlCuFe alloys. *Materials Letters*, v. 36, n. 1, p. 229-234, 1998.

ROSAS, G.; PEREZ, R. On the relationships between isothermal phase diagrams and quasicrystalline phase transformations in AlCuFe alloys. *Materials Science and Engineering: A*, v. 298, n. 1, p. 79-83, 2001.

ROSAS, G.; REYES-GASGA, J.; PÉREZ, R. Morphological characteristics of the rapidly and conventionally solidified alloys of the AlCuFe system. *Materials characterization, México*, v. 58, n. 8, p. 765-770, 2007.

ROSENBAUM, Ralph; LIN, Shui-Tien; SU, Tzung-I. Hopping transport in an insulating quasicrystal bar of Al₇₀Pd₂₂.₅Re_{7.5} near the metal–insulator transition. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 15, n. 24, p. 4169, 2003.

RUSCH, W. *Thermal Spray 2007: Global Coatings Solutions*, ASM International, May 14–16 (Beijing, China), p. 572-575, 2007.

SAMPATH, S.; JIANG, X. Splat formation and microstructure development during plasma spraying: deposition temperature effects. *Materials Science and Engineering: A*, v. 304, p. 144-150, 2001.

SANTANA, Y.; RENAULT, P.; SEBASTIANI, M.; LA BARBERA, J. G.; LESAGE, J.; BEMPORAD, E.; LE BOURHIS, E.; PUCHI-CABRERA, E. S.; STAIA, M. H. Characterization and residual stresses of WC–Co thermally sprayed coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 202, n. 18, p. 4560-4565, 2008.

SCOFIELD, J. H. Hartree-slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenom.* 8 (1976) 129-137.

SHECHTMAN, Dan.; BLECH, I. A.; GRATIAS, D.; CAHN, J. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Physical review letters*, v. 53, n. 20, p. 1951–1953, 1984.

SHIRLEY, D. A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold, *Physical Review B*, 5, number 12, (1972) 4709-4714.

SOBOLEV, V. V.; GUILMANY, J. M. Investigation of coating porosity formation during high velocity oxy-fuel (HVOF) spraying. *Materials letters*, v. 18, n. 5-6, p. 304-308, 1994.

SORDELET, D. J., DUBOIS, J. M. Quasicrystals: Perspectives and potential applications. *Materials Research Society Bulletin*, v. 22, n. 11, p. 34-37, 1997.

SORDELET, D. J.; BRESSER, M. F.; ANDERSON, I. E. *Particle size effects on chemistry and structure of Al-Cu-Fe quasicrystalline coatings*, *Journal Thermal Spray Technol*, v. 5, n. 2, p. 161-174, 1996.

SORDELET, D. J.; KRAMER, M. J.; UNAL, O. *Effect of starting powders on the control of microstructural development of Al-Cu-Fe quasi-crystalline plasma-sprayed coatings*, *Journal Thermal Spray Technol*, v.4, n. 3, p.235-244, 1995.

SORDELET, D. J.; WIDENER, S. D.; TANGA, Y.; BESSER, M. F. Characterization of a commercially produced Al-Cu-Fe-Cr quasicrystalline coating, *Materials Science and Engineering: A*, v. 294, p. 834–837, 2000.

SUÁREZ, M. A.; ESQUIVEL, R.; ALCÁNTARA, J.; DORANTES, H.; CHÁVEZ, J. F. Effect of chemical composition on the microstructure and hardness of Al–Cu–Fe alloy. *Materials Characterization*, v. 62, n. 9, p. 917-923, 2011.

SUROWIEC, M.; BOGDANOWICZ, W.; KRAWCZYK, J.; SOZA, M. Surface Decorations of Al–Cu–Fe and Al–Cu–Co Single Quasicrystals. *Acta Physica Polonica, A*, v. 126, n. 2, 2014.

SWANK, W. D.; FINCKE, J. R.; HAGGARD, D. C.; IRONS, G.; BULLOCK, R. Thermal spray industrial applications, C. C. Berndt and S. Sampath, eds., ASM international, Materials Park, OH (1994) 319-324. *system, Mater.Trans., JIM30* (1989) 300.

TAKEUCHI, S. Bulk Mechanical Properties of Quasicrystals. *Materials Research Society Symp Proceedings*, v. 553, p. 283-294, 1999.

TAKEUCHI, Shin; EDAGAWA, Keiichi; TAMURA, Ryuji. Deformation mechanism of quasicrystals. *Materials Science and Engineering: A*, v. 319, p. 93-96, 2001.

THURN, G.; SCHNEIDER, G. A.; BAHR, H. A.; ALDINGER, F. Toughness anisotropy and damage behavior of plasma sprayed ZrO₂ thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 123, n. 2-3, p. 147-158, 2000.

TSAI, An-Pang. Metallurgy of quasicrystals: Alloys and preparation. *Mrs Bulletin*, v. 22, n. 11, p. 43-47, Nov.,1997.

TSAI, An-Pang; GUO, J. Q.; ABE, E.; TAKAKURA, H.; SATO, T. J. A stable binary quasicrystal. *Nature*, v. 408, n. 6812, p. 537, 2000.

TSAI, An-Pang; INOUE, Akihisa; MASUMOTO, Tsuyoshi. A stable decagonal quasicrystal in the Al–Cu–Co system. *Materials transactions, JIM*, v. 30, n. 4, p. 300-304, 1989b.

TSAI, An-Pang; INOUE, Akihisa; MASUMOTO, Tsuyoshi. A stable quasicrystal in Al-Cu-Fe system. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 26, n. 9A, p. L1505, 1987.

TSAI, An-Pang; INOUE, Akihisa; MASUMOTO, Tsuyoshi. New decagonal Al–Ni–Fe and Al–Ni–Co alloys prepared by liquid quenching. *Materials transactions, JIM*, v. 30, n. 2, p. 150-154, 1989a.

- TUA, P. S.; QUEK, S. T.; WANG, Q. Detection of cracks in cylindrical pipes and plates using piezo-actuated Lamb waves. *Smart materials and structures*, v. 14, n. 6, p. 1325, 2005.
- TUCKER, R. C. JR., Thermal Spray Coatings. ASM Handbook, v. 5, *Surface Engineering*, 1994.
- TURUNEN, Erja; VARIS, T.; GUSTAFSSON, T. E.; KESKINEN, J.; LINTUNEN, P.; FÄLT, T.; NOWAK, R.; HANNULA, S. P. Process optimization for nanostructured HVOF-sprayed Al₂O₃-based ceramic coatings. In: *Key Engineering Materials*. Trans Tech Publications, p. 545-548, 2006.
- VETTERLI, Martin; HERLEY, Cormac. Wavelets and filter banks: Theory and design. *IEEE transactions on signal processing*, v. 40, n. 9, p. 2207-2232, 1992.
- WANG, Nanlin; CHEN, Hanyuan; KUO, K. H. Two-dimensional quasicrystal with eightfold rotational symmetry. *Physical review letters*, v. 59, n. 9, p. 1010-13, 1987.
- WEHNER, B. I.; KOSTER U. *Quasicrystals, Preparation, Properties and Applications* (MRS Proc. Series.) vol 553, (1999) ed J-M Dubois, P A Thiel, A P Tsai and K Urban (Warrendale, PA: MRS) p 269.
- YOKOYAMA, Yoshihiko; R. NOTE, K. FUKAURA, H. SANADA, K. HIRAGA, A. INOUE. Growth of a single Al₆₄Cu₂₃Fe₁₃ icosahedral quasicrystal using the Czochralski method and annealing removal of strains. *Materials Transactions, Jpn. Inst. Met*, v. 41, n. 11, p. 1583-1588, 2000.
- YUAN, W. D.; SHAO, T. M.; FLEURY, E.; SE, D.; CHEN, D. R. Microstructure and tribological properties of plasma sprayed Al–Cu–Fe quasicrystalline coatings after laser post-treatment processing. *Surface and Coatings Technology*, v. 185, n. 1, p. 99-105, 2004.
- ZHANG, C.; WU, Y.; LIU, L. Robust hydrophobic Fe-based amorphous coating by thermal spraying. *Applied Physics Letters*, v. 101, n. 12, p. 121603, 2012.
- ZHANG, L. M.; ZHANG, H. C.; ZHOU, Q. G.; DONG, C. Friction measurement on Al–Cu–Fe quasicrystalline and B2-type materials. *Wear*, v. 225, p. 784-788, 1999.
- ZHAO, Lidong; MAURER, M.; FISCHER, F.; DICKS, R.; LUGSCHEIDER, E. Influence of spray parameters on the particle in-flight properties and the properties of HVOF coating of WC-CoCr. *Wear*, v. 257, n. 1-2, p. 41-46, 2004.