



A Universidade Federal da Paraíba

Centro de Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

- Mestrado - Doutorado

REVESTIMENTOS COM MATERIAIS QUASICRISTALINOS
VIA
ASPERSÃO TÉRMICA: CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA E
MICROESTRUTURAL

Por

Bruno Alessandro Silva Guedes de Lima

Bruno Alessandro Silva Guedes de Lima

**REVESTIMENTOS COM MATERIAIS QUASICRISTALINOS VIA
ASPERSÃO TÉRMICA: CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA E
MICROESTRUTURAL**

*Tese de Doutorado apresentada ao
programa de Pós-Graduação em
Engenharia Mecânica da
Universidade Federal da Paraíba para
obtenção do grau de Doutor em
Engenharia Mecânica.*

Orientador: Professor Dr. Rodinei Gomes Medeiros

**Co-orientadores: Professor Dr. Jean Marie Dubois e Richard
Kouitat Njiwa**

L732r Lima, Bruno Alessandro Silva Guedes de.
Revestimentos com materiais quasicristalinos via aspersão
térmica: caracterização tribológica e microestrutural / Bruno
Alessandro Silva Guedes de Lima.- João Pessoa, 2015.
145f. : il.
Orientador: Rodinei Gomes Medeiros
Coorientadores: Jean Marie Dubois e Richard Kouitat Njiwa
Tese (Doutorado) - UFPB/CT
1. Engenharia mecânica. 2. Aspersão térmica. 3. Tribologia.
4. Revestimentos quasicristalinos.

UFPB/BC

CDU: 621(043)

**REVESTIMENTOS COM MATERIAIS QUASICRISTALINOS VIA
ASPERSÃO TÉRMICA: CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA E
MICROESTRUTURAL**

por

BRUNO ALESSANDRO SILVA GUEDES DE LIMA

Tese aprovada em 27 de julho de 2015



Prof. Dr. RODINEI MEDEIROS GOMES
Orientador



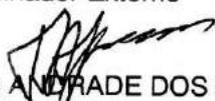
Prof. Dr. TADEU ANTONIO DE AZEVEDO MELO
Examinador Interno



Prof. Dr. SANDRO MARDEN TORRES
Examinador Interno



Prof. Dr. ROMUALDO RODRIGUES MENEZES
Examinador Externo



Prof. Dr. TIBÉRIO ANDRADE DOS PASSOS
Examinador Externo

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho, com muito amor, ao meu pai, Severino Jackson, à minha mãe Zenaide, a minha esposa Ana Paula.

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo agradeço a Deus.

À minha mãe Zenaide e ao meu Pai Jackson a quem devo minhas principais conquistas, cujo carinho e apoio foram de fundamental importância nos momentos difíceis e cuja compreensão constituirá sempre minha referência de sublimidade. Gratidão eterna.

Aos meus irmãos, afilhados e sobrinha (Zeta-Jones).

Ao professor Rodinei Medeiros Gomes, principal responsável pela direção dada por este trabalho, a quem expresso meus votos de gratidão por suas críticas e sugestões, pelo estímulo e principalmente por sua amizade.

Ao Professor Severino Jackson, a professora Danielle Guedes de Lima Cavalcante pelos valiosos ensinamentos e contribuições no decorrer da pesquisa.

Aos professores Jean Marie Dubois e Richard Kouitat, por toda atenção e orientação que foi muito importante e essencial para a realização deste trabalho.

Aos técnicos do LSR, Itânio, André, Caluête, Meyson, Isaque, Breno e Joelma e as alunas Rebecca e Thayza, por toda ajuda, apoio e amizade.

Aos meus colegas do LSR, que não citarei um a um pois a família é grande porém, não são menos importantes que as pessoas citadas.

Aos meus amigos Itânio, Rosângela e Dona Gilca.

À universidade Federal da Paraíba – LSR, ao CNPQ e à Capes, órgãos financiadores deste trabalho de pesquisa.

REVESTIMENTOS COM MATERIAIS QUASICRISTALINOS VIA ASPERSÃO TÉRMICA: CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA E MICROESTRUTURAL

RESUMO

Pelas excelentes propriedades que apresentam, os quasicristais vem se mostrando ótimos protetores de superfícies metálicas e seu estudo como revestimentos superficiais vem crescendo cada vez mais. Neste trabalho aspergimos quasicristais pelos métodos LVOF e HVOF, em substratos de Aço 1020, cobre e alumínio. Em algumas amostras, um intermetálico de Cu_9Al_4 foi aspergido entre o substrato e o revestimento quasicristalino, para tentar melhorar a aderência do revestimento ao substrato e proteger os revestimentos quasicristalinos de contaminações. Os revestimentos foram caracterizados pela técnica de DRX, microscopia ótica e MEV. Foi feito o estudo de micro e nanodureza nos revestimentos aspergidos. Por último, foi realizado um estudo tribológico nos revestimentos, para se avaliar o comportamento de atrito, desgaste das camadas e aderência entre elas e os substratos. Estes resultados darão base para o uso desses materiais em peças e equipamentos utilizados nas indústrias. As camadas obtidas por LVOF mostraram um alto grau de oxidação e uma aderência ruim com o substrato. Os revestimentos obtidos por HVOF mostraram uma elevada microdureza, com valores entre 600 e 800HV. Os valores de nanodureza e módulo de elasticidade encontrados nos revestimentos estão de acordo com os valores encontrados na literatura. Pelo ensaio de risco com ponta esférica de $800\mu m$, a carga crítica dos riscos foi de 20N, para todas as amostras com exceção da amostra Al-Qc. Não houve descolamento em relação aos substratos, dos revestimentos com $100\mu m$ de espessura e os resultados dos ensaios de risco foram os mesmos, independentemente da sua natureza, indicando que, para uma espessura de $100\mu m$, os revestimentos quasicristalinos se comportam como um material maciço, facilitando a proteção das interfaces. Através dos ensaios de simulação, pudemos ver que, para revestimentos com espessuras de $100\mu m$, as interfaces não sofreram deformações plásticas. Os resultados de simulação confirmaram que, para uma espessura de $100\mu m$, os revestimentos se comportam como um material maciço, independente da natureza do substrato.

Palavras chaves: - Aspersão térmica, tribologia, revestimentos quasicristalinos.

COATINGS WITH CRYSTALLINE MATERIALS THROUGH THERMAL SPRAY: TRIBOLOGICAL AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION.

ABSTRACT

By the excellent properties that present, the quasicrystals come if showing excellent protectors of metallic surfaces and their study as surface coatings is growing increasingly. In this work, was sprayed quasicrystals for methods HVOF an HVOF, in Steel substrata 1020, covers and aluminum.. In some samples, a Cu9Al4 alloy was sprayed between the substratum and the quasicristalino covering, to try to improve the adherence of the covering to the substratum and to protect the Quasicrystalline layer of contaminations. The coverings were characterized by the technique of DRX, optical microscopy and SEM. The study of microhardness and nanohardness in the surfaces of sprayed coverings was made. Finally, a tribological study of coatings was accomplished to evaluate the behavior of wear and friction of the layers and the adherence between them and substrata. These results will provide the basis for the use of these materials in parts and equipment used in industries. The layers obtained for LVOF had showed to one high degree of oxidation and a bad adherence with the substratum. The coverings obtained for HVOF had showed one high micro-hardness, with values between of 600 and 800HV. The values of nano hardness and modulus of elasticity that was found in the coatings are in accordance with the values found in literature. For the test of risk with spherical tip of 800 μ m, the critical loads of the risks were of 20N, for all the samples with exception of the Al-Qc sample. It did not have pullout in respect to substrate of coverings with 100 μ m of thickness and the results of the risk essays, was the same, independent of its nature, indicating that, for a thickness of 100 μ m, the quasicrystalline coatings behave as a massive material, facilitating the protection of the interfaces. Through the simulation tests, we could see that during the tests, for coatings with thicknesses of 100 μ m, the interfaces practically remain intact and they do not suffer plastic deformations. The simulation results corroborate with the tests of risks confirming that for a thickness of 100 μ m, the coverings behave as a massive material, independent of the nature of the substratum.

Key words: - Thermal spraying, tribology, quasicrystalline coatings.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	1
INTRODUÇÃO.....	1
1.2 OBJETIVOS	3
1.2.1 OBJETIVO GERAL.....	3
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
CAPÍTULO II.....	4
2.1 INTRODUÇÃO.....	4
2.2 LIGAS METÁLICAS COMPLEXAS	6
2.3 QUASICRISTAIS.....	10
2.3.1 OS QUASICRISTAIS E O NÚMERO DE OURO	12
2.3.2 QUASICRISTAIS UNIDIMENSIONAIS	13
2.3.3 OS QUASICRISTAIS BIDIMENSIONAIS.....	15
2.3.4 QUASICRISTAIS TRIDIMENSIONAIS	16
2.3.5 FASES APROXIMADAS	17
2.3.6 SISTEMA Al-Cu-Fe: EM EQUILÍBRIO	18
2.3.7 LIGAS DE AL-CU-FE-B	19
2.3.8 PROPRIEDADES DOS QUASICRISTAIS.....	20
2.4 ASPERSÃO TÉRMICA	24
2.4.1 PRINCÍPIOS E DEFINIÇÕES.....	24
2.4.2 CLASSIFICAÇÃO DOS MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO	25
2.4.3 CAMADAS QUASICRISTALINAS OBTIDAS POR ASPERSÃO TÉRMICA.....	29
2.5 TRIBOLOGIA	31
2.5.1 FENÔMENOS TRIBOLÓGICOS.....	34
2.5.2 CONSIDERAÇÕES ECONÔMICAS	35
2.5.3 SOLUÇÕES TRIBOLÓGICAS	36

2.5.4 ATRITO	39
2.5.5 DESGASTE	40
2.5.6 LUBRIFICAÇÃO	41
2.5.8 TRIBOLOGIA DE REVESTIMENTOS QUASICRISTALINOS.	42
CAPÍTULO III	45
METODOLOGIA	45
MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1 ETAPA 1 REALIZADA NO LSR/UFPB.....	45
3.1.1 INTRODUÇÃO.....	45
3.1.2 ELABORAÇÃO DA LIGA.....	46
3.1.3 REVESTIMENTO DOS SUBTRATOS POR ASPERSÃO TÉRMICA.....	46
3.1.4 TRATAMENTO TÉRMICO.....	48
3.1.5 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	48
3.1.6 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E EDS.....	48
3.1.7 ENSAIO DE MICRODUREZA.....	49
3.2 ETAPA 2 REALIZADA NO INTITUT JEAN LAMOUR/NANCY-FRANÇA.....	50
3.2 ENSAIOS DE TRIBOLOGIA.....	51
3.2.1 ENSAIO DE RISCO.....	51
3.2.2 NANOINDENTAÇÃO	51
3.2.3 SIMULAÇÃO NUMÉRICA	52
CAPÍTULO IV.....	53
RESULTADOS DESCULSÕES.....	53
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS.....	53
4.2 - ESTUDOS TRIBOLÓGICOS DOS REVESTIMENTOS QUASICRISTALINOS.....	66
4.2.1 MICRODUREZA VICKERS	67
4.2.2 NANODUREZA BERKOVICH NO REVESTIMENTO QUASICRISTALINO.....	71
4.2.3 ENSAIO DE RISCO.....	82

4.2.4 Simulação Numérica	103
CAPÍTULO V.....	117
CONCLUSÃO.....	117
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	120

Lista de figura

Figura 2.1 - Padrão de difração de elétrons de uma estrutura quasicristalina (SCHECHTMAN, 2011).....	5
Figura 2.2 - Poliedros - Dodecaedral, octogonal, icosaedral, triacontraedral.....	10
Figura 2.3- Liga icosaedral quasicristalina (D. GRATIAS et al, 2002).....	11
Figura 2.4 - (a) Relação geométrica de um pentágono regular: a diagonal é proporcional ao número de ouro, (b) Pentágono sobre um diagrama de difração de elétrons de uma fase de estrutura icosaédrica (KENZARI, 2006).....	13
Figura 2.5 - Representação da série de Fibonacci (ROUXEL, D., ET al., 2006).....	14
Figura 2.6 - MET do quasicristal com eixo de simetria de ordem cinco. A simetria pentagonal e uma repetição infinita com razão igual ao número de ouro (SORDELET, D.J., 1997).....	14
Figura 2.7 - Ladrilhos de Penrose construídos com 2 figuras geométricas elementares (STIHLE, 2007).....	15
Figura 2.8 - Seção perpendicular de um eixo decagonal de uma liga de AlCoNi	16
Figura 2.9 - Representação de um icosaedro e de um dodecaedro (Passos, 2006).....	17
Figura 2.10 - Diagrama de fases Ternário da liga de AlCuFe rica em alumínio.....	18
Figura 2.11- Esquema do processo de aspersão térmica HVOF.....	25
Figura 2.12 Métodos de solução de problemas tribológicos (LEAL, L. C, 1981).....	37
Figura 2.13 Modos de desgaste: (a) adesivo, (b) abrasivo, (c) fadiga, (d) corrosivo [RIBEIRO, F., R., V., 2012].....	40
Figura 3.1 - Fluxograma da metodologia realizada durante a primeira etapa do trabalho, no LSR/UFPB.....	45
Figura 3.2 - Fluxograma da metodologia realizada durante a segunda etapa do trabalho, no Intitut Lean Lamour/Nancy-França.....	50
Figura 3.3 - Esquema do modelo de simulação.....	52
Figura 4.1– Mev das amostras de aço carbono1020 revestidas pelo método LVOF e HVOF. a) Aço-Qc, LVOF; b)Aço-Cu ₉ Al ₄ + Qc, LVOF; c) Aço-Qc, HVOF; d) Aço-Cu ₉ Al ₄ + Qc, HVOF.....	53

Figura 4.2 – Difratoograma de raios-X da liga $Al_{59,2}Cu_{25,5}Fe_{12,3}B_3$ no estado bruto de fusão mostrando a presença das fases ψ , β e λ e tratada termicamente apresentando apenas a fase Qc.....	55
Figura 4.3 - Difratoograma de raios-X da liga Cu_9Al_4 – Bruta de fusão.....	56
Figura 4.4 - Difratoograma de raios-X Camada Aço + Cu_9Al_4 – HVOF.....	57
Figura 4.5 Difratoogramas de raios X da amostra Aço + Qc(atomizado) (a) sem tratamento e (b) tratado a 730°C por 5 minutos.....	57
Figura 4.6 - Difratoogramas de raios X da amostra Aço- Cu_9Al_4 + Qc(atomizado) (a) tratado a 730°C por 5 minutos e (b) sem tratamento.....	57
Figura 4.7 - Difratoogramas de raios X da amostra Aço + Qc(não tratado antes da aspersão) (a) tratado a 730°C por 5 minutos e (b) sem tratamento.....	58
Figura 4.8 - Difratoogramas de raios X da amostra Aço + Cu_9Al_4 + Qc(não tratado antes da aspersão). (a) tratado a 730°C por 5 minutos e (b) sem tratamento.....	59
Figura 4.9 - Difratoogramas de raios X da amostra Aço + Cu_9Al_4 + Qc(trat. Antes da aspersao) - HVOF (a) tratado a 730°C por 5 minutos e (b) sem tratamento.....	60
Figura 4.10 - Difratoogramas de raios X da amostra Aço + Qc(tratado antes da aspersão).....	61
Figura 4.11 - Difratoogramas de raios X da amostra Aço + Qc(tratado antes da aspersão) – 730°/5min.....	61
Figura 4.12 - Difratoogramas de raios X da amostra Cu + Qc(atm) tratado a 730°C por 5 minutos e (b) sem tratamento.....	62
Figura 4.13 - Difratoogramas de raios X da amostra Cu + Qc(não tratado antes da aspersão).....	62
Figura 4.14 - Difratoogramas de raios X da amostra Cu + Qc(tratado antes da aspersão).....	63
Figura 4.15 - Difratoogramas de raios X da amostra Cu + Qc(tratado antes da aspersão) - 730°/5min.....	64
Figura 4.16 - Difratoogramas de raios X da amostra Al-CuAl + Qc.....	64
Figura 4.17 - Difratoograma de raios X da amostra Al-QC(sem trat. antes da aspersão).....	65
Figura 4.18 - Difratoograma de raios X da amostra Al-QC(com trat. antes da aspersão).....	66
Figura 4.19 - Aço-Qc(Atomizado), microdureza HV X Carga (mN).....	68
Figura 4.20 - Al-Qc e Al-CuAl+Qc, microdureza HV X Carga (mN)	69
Figura 4.21- Aço-Qc(Atomizado), microdureza HV X Carga (mN).....	69
Figure 4.22 - Gráfico que ilustra profundidade de penetração (pd) da ponta e espaço percorrido pela mesma para cada região indetada.....	70

Figura 4.23 - Ensaio de Nanoindentação realizada na superfície da amostra de Aço-CuAl+Qc. a) Microscopia Ótica da indentação; b) Gráfico Fn x Pd do ensaio.....	71
Figure 4.24 - a) Imagem de uma impressão obtida por microscopia óptica (região circulada); b) Gráfico Fn x Pd fornecido pelo teste de nanoindentação.....	73
Figura 4.25 - Valores de nanodureza e módulo de elasticidade das regiões transversais dos revestimentos quasicristalinos para as amostras com substrato de aço.....	73
Figura 4.26 Valores de nanodureza e módulo de elasticidade das regiões transversais dos revestimentos quasicristalinos para as amostras com substrato de aço.....	75
Figura 4.27 Valores de nanodureza e módulo de elasticidade das regiões transversais dos revestimentos quasicristalinos para as amostras com substrato de aço.....	76
Figura 4.28 - Valores de nanodureza e módulo de elasticidade, substratos de alumínio: a) Nanodureza, Al-CuAl+Qc; b) Nanodureza , Al-Qc; c) Eit, Al-CuAl+Qc; d) Eit, Al-Qc.....	79
Figura 4.29 - Imagem do risco para uma carga de 1,5N para a amostra de Cu-Qc.....	81
Figura 4.30 - Imagens dos riscos para uma carga de aproximadamente 20N.....	83
Figure 4.31 - Imagens dos riscos para cargas de 52 e 80N para a amostra de Aço-CuAl+Qc.....	83
Figura 4.32 - Imagens dos riscos para uma carga de aproximadamente 20N. a) Aço-CuAl+Qc; b) Aço- Qc; c) Al-CuAl+Qc; d) Cu- Qc.....	84
Figura 4.33 - Imagens dos riscos para cargas de 52 e 80N para a amostra de Aço-CuAl+Qc. a) Força normal 52N; b) força normal 80N.....	85
Figura 4.34 - Perfil em 2d e 3d do revestimento quasicristalino	86
Figura 4.35 - Espessura dos revestimentos da amostra Aço-CuAl+Qc.....	87
Figura 4.36 - Gráfico de risco e imagens de microscopia óptica obtida pelo equipamento. a) Gráfico do teste de risco; Imagem com força normal de b) 1,5N, c) 22N, d) 50N e e) 80N.....	90
Figura 4.37. Espectros obtidos pela análise de eds para a amostra o revestimento da amostra Al-Qc. a) início do risco; b) Metade do risco; c) Final do risco	91
Figura 4.38 Coeficiente de fricção obtido pelo teste de risco através dos gráficos obtidos pelos ensaios.....	92
Figura 4.39 - Espectros obtidos pela análise de eds para a amostra o revestimento da amostra Al-Qc. a) início do risco; b) Metade do risco; c) Final do risco.....	93

Figura 4.40 - Coeficiente de fricção obtido pelo teste de risco através dos gráficos obtidos pelos ensaios.....	94
Figura 4.41 - Resultado para ensaio de risco. a) Cu-Qc; b) Aço-Qc; c) Al-CuAl+Qc; d) Aço-CuAl+Qc.....	95
Figura 4.42 - Imagens dos riscos para as amostras (a) Aço-Qc, $F_n=34N$, b) Cu-Qc, $F_n=31N$, c) Al-CuAl+Qc, $F_n=30N$, c) Al-CuAl+Qc, $F_n=30N$ e (d) Aço-CuAl+Qc, $F_n=17N$	97
Figura 4.43 - Perfil em 2d e 3d do revestimento quasicristalino aço-CuAl+Qc.....	99
Figura 4.44 - Gráfico fornecido pelo ensaio de risco realizado com ponta de raio de $200\mu m$ na amostra Al-Qc.....	100
Figura 4.45 - Imagens dos riscos fornecidos pelo ensaio de risco.....	101
Figura 4.46 - Perfil em 2d e 3d do revestimento quasicristalino aço-CuAl+Qc.....	102
Figura 4.47 - Gráficos 3d - t_z x carga x raio de contato para uma espessura de $5\mu m$	104
Figura 4.48 - Gráficos 3d - t_z x carga x raio de contato para uma espessura de $100\mu m$	105
Figura 4.49 - Gráficos r x t_z - $F_n = 80N$, espessura de $100\mu m$, ponta de aço e diamante. a) Aço-Qc; b) Al-Qc.....	106
Figura 4.50 - Gráficos r x t_z - $F_n = 80N$, espessura de $100\mu m$, ponta de aço e diamante. a) Aço-Qc; b) Al-Qc.....	107
Figura 4.51 - Gráficos r x t_z e espessura x r , $F_n = 10$ e $80N$, ponta de aço e diamante, ensaio realizado na superfície. a) Espessura x raio de contato, $10N$; b) Espessura x raio de contato, $80N$; c) r x t_z , $10N$; d) r x t_z , $80N$	108
Figura 4.52 - Perfis de pressão de contato para a superfície e interface. Gráficos r x t_n , $F_n=80N$. a) Aço-Qc, $5\mu m$; b) Aço-Qc, $100\mu m$; c) Al-Qc, $5\mu m$; d) Al-Qc $100\mu m$	109
Figura 4.53 - Perfis de deslocamento da ponta para a superfície e interface Gráficos r x U_z , espessuras de 5 e $100\mu m$. a) Aço-Qc; b) Al-Qc; c) Aço-CuAl+Qc; d) Al-CuAl+Qc.....	110
Figura 4.54 - Simulação plástica, Aço-Qc - Tensão plástica (T_v), a) Curva de carga $F_n = 40N$; b) Curva de descarga $F_n = 0N$	112

Figura 4.55 - Simulação plástica, Aço-Qc, Deformação plástica (Eit), Curva de carga $F_n = 20N$	113
Figura 4.56 - Simulação plástica, Aço-Qc, Deformação plástica (Eit) - a) Curva de carga, 40N; b) Curva de descarga, 0N.....	113
Figura 4.57 - Simulação plástica, Al-Qc - Tensão plástica (T_v), a) Curva de carga $F_n = 40N$; b) Curva de descarga $F_n = 0N$	114
Figura 4.58 - Simulação plástica, Al-Qc, Deformação plástica (Eit), Curva de carga $F_n = 20N$	115
Figura 4.59 - Simulação plástica, Al-Qc – Deformação plástica (Eit), a) Curva de carga $F_n = 40N$; b) Curva de descarga $F_n = 0N$	115

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 Principais propriedades das ligas metálicas complexas	9
Tabela 2.2 – Fases do sistema AlCuFe (PASSOS, 2006).....	21
Tabela 2.3 Valores de dureza e coeficiente de fricção para diversos materiais (SHAOETURA, D. S 2007).....	23
Tabela 2.4 Condutividade Térmica de alguns materiais (SHAOETURA, D. S 2007).....	24
Tabela 3.1 Amostras obtidas	48
Tabela 3.2 Parâmetros utilizados para análise no Microscópio Eletrônico de Varredura.....	50
Tabela 3.3 - Amostras selecionadas para os ensaios tribológicos.....	52
Tabela 4.1: Rugosidade da superfície do revestimento na região das ranhuras.....	87
Tabela 4.2. Análise de Eds do material da ranhura e na superfície ao lado das ranhuras.....	89
Tabela 4.3. Análise de Eds do material da ranhura e da amostra de Al-CuAl+Qc.....	89
Tabela 4.4. Análise de Eds do material da ranhura e da amostra de Al-Qc.....	93

Lista de Símbolos

at % – percentagem atômica

β – $\text{Al}_5(\text{Cu,Fe})_5$, $\text{AlFe}(\text{Cu})$ - cúbica (tipo CsCl)

β_2 – fase cristalina AlFe_3

β_1 – $\text{Al}_{50}\text{Cu}_{35}\text{Fe}_{15}$

β_2 – $\text{Al}_{52,5}\text{Cu}_{37,5}\text{Fe}_{10}$

β_3 – $\text{Al}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Fe}_{10}$

β_4 – $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{35}\text{Fe}_{15}$

B_1 – AlFe_3 - CCC

B_2 – fase nanocristalina

C – curto

DQC – Decagonal Quasicristalina

e/a – concentração de elétrons por átomo

h – hora

i – icosaedral

IQC – icosaedrais quasicristalinos

L – longo

γ_2 – fase cristalina Al_3Fe

Φ – Al Cu Fe tipo Ni_2Al_3

ψ – $\text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}$ - Icosaedral

MAE – Moagem de Alta Energia

μ – Al_5Fe_2 – Monoclínica

η – AlCu – ortorrómbica tipo Ni_2Al_3

QC – quasicristal

RMM – Refinamento por Moagem Mecânica

τ – AlCu(Fe)

θ – Al_2Cu - tetragonal

χ – $\text{Al}_{18}\text{Cu}_{10}\text{Fe}$

λ – Al_7Fe_2 - ortorrómbica

$\lambda_1 \lambda_2$ – Al_3Fe com diferentes quantidades de cobre dissolvido

λ – $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ – Monoclínica

ω – Al₇Cu₂Fe – Tetragonal

E – Módulo de Elasticidade

H_v – Dureza

K_{ic} – Tenacidade à Fratura

LMC - Ligas metálicas complexas

T_v - Tensão normal

E_{it} - Deformação plástica

Aço-CuAl+qc - Amostra com substarto de aço revestida com Cu₉Al₄ e a liga quasicristalina AlCuFeB.

Al-CuAl+qc - Amostra com substarto de Alumínio revestida com Cu₉Al₄ e a liga quasicristalina AlCuFeB.

Aço-qc - Amostra com substarto de aço revestida a liga quasicristalina AlCuFeB

Al-qc - Amostra com substarto de Alumínio revestida a liga quasicristalina AlCuFeB

Cu-qc - Amostra com substarto de Cobre revestida a liga quasicristalina AlCuFeB

HVOF - High Velocity Oxygen Fuel

LVOF - Low Velocity Oxygen Fuel

atm – atomizado

s.t – Sem tratamento antes da aspensão

c. t. – Com tratamento antes da aspensão

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A aplicação por aspersão térmica de revestimentos protetores, com finalidades de engenharia, é utilizada para elevar a resistência ao desgaste, à corrosão, isolamento térmico e elétrico e contra incompatibilidades químicas e biológicas. Desta forma, uma das principais vantagens no desenvolvimento da tecnologia da aspersão térmica está em aumentar a vida útil de sistemas e peças, em face o elevado custo de componentes de reposição, aliado as vantagens de se recuperar peças às quais geralmente se eliminaria ou substituiria. Podem-se citar várias aplicações para a técnica de aspersão térmica: (i) na indústria de implantes, por exemplo, podem-se revestir as peças implantadas, com a finalidade de melhorar algumas propriedades como a dureza e resistência ao desgaste das mesmas; (ii) na indústria do petróleo, aonde a aspersão térmica vem sendo muito usada com a finalidade de proteger as superfícies das tubulações de petróleo e gás contra o desgaste e a corrosão imposta pelo ambiente; (iii) revestimento da superfície de motores a combustão interna para melhorar a repetência ao desgaste, resistência ao desgaste e corrosão. Atualmente o uso da aspersão térmica para a obtenção de revestimentos vem sendo cada vez mais utilizadas nos setores de indústria e sua utilização aumenta a cada dia.

Nesse contexto, os quasicristais (QCs) podem oferecer diversas vantagens como revestimentos protetores devido as suas excelentes propriedades mecânicas e superficiais como, elevada dureza, baixa energia superficial, baixo coeficiente de atrito, boa resistência à oxidação e corrosão, ainda baixas condutividades elétrica e térmica.

As ligas quasicristalinas são materiais com características microestruturais distintas, são aperiódicos, porém com ordenação à longo alcance. O quasicristal possui uma simetria rotacional incompatível com os princípios de ordenação da cristalografia convencional, com eixos de rotações de cinco, oito, dez e doze. São estas características incomuns na estrutura dos quasicristais que permitem estes materiais possuírem propriedades incomuns para materiais metálicos e ao mesmo tempo, muito importantes para indústria tecnológica. Uma das principais características dos materiais quasicristalinos é a sua elevada dureza e fragilidade. Esta fragilidade limita o uso dos

quasicristais em forma de pó, sendo assim, um excelente material para ser aspergido termicamente como reforço de um substrato.

As propriedades superficiais e mecânicas dos QCs colocam estes materiais como uma excelente alternativa para o reforço de superfícies. Podemos citar exemplos como, aumentar a dureza de materiais com superfícies muito dúcteis e com pouca resistência ao desgaste, diminuir o atrito em superfícies que precisem entrar em contato com outras superfícies como rolamentos, para proteger superfícies de problemas de oxidação e reduzir problemas de superaquecimentos destas superfícies.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GERAL

Obter filmes superficiais contendo fases quasicristalinas utilizando pós da liga $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}\text{B}_3$ em substratos de alumínio, Cobre e Aço 1020, através das técnicas de aspersão térmica LVOF e HVOF, visando promover maior resistência ao desgaste e abrasão, resistência a corrosão das superfícies aspergidas.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Obtenção dos filmes quasicristalinos com composição $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}\text{B}_3$, sobre substratos de aço 1020, alumínio e cobre por duas técnicas de aspersão térmica LVOF e HVOF. As camadas obtidas foram caracterizadas difração de raios-X, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.
- ✓ Avaliar como a utilização de uma camada intermediária de CuAl entre o substrato e o filme quasicristalino, influencia na aderência e na prevenção de contaminação do revestimento pelo substrato.
- ✓ Avaliar como o método de obtenção do pó utilizado para aspersão, o substrato, os métodos de aspersão e o tratamento térmico influenciam nas propriedades tribológicas e mecânicas estudadas dos revestimentos. Para o estudo destas propriedades realizou-se ensaios de microdureza e nanodureza e teste de risco nos revestimentos quasicristalinos.
- ✓ Simulação numérica para prever o comportamento elástico e plástico das superfícies dos revestimento e nas interface.

CAPÍTULO II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTRODUÇÃO

Os quasicristais são um caso particular de ligas metálicas complexas (LMA), que são ligas constituídas de pelo menos dois elementos, comumente três, onde a estrutura cristalina é descrita por uma célula unitária gigante, podendo conter várias centenas ou até mesmo milhares de átomos nesta célula unitária e é constituído, também, por um subgrupo de simetria, incompatível com a simetria de translação. As ligas metálicas complexas (Complex Metallic Alloys - CMA), também chamadas SCAPs (structurally complex alloy phases) [URBAN, 2004] apresentam propriedades atípicas, que são muito diferentes daquelas dos metais que as constituíntes e isso obviamente se aplicam aos quasicristais. Estas propriedades atípicas é uma das consequências da complexidade estrutural, tanto do ponto de vista cristalográfico como do ponto de vista eletrônico. Vários tipos de LMA existentes dependem da natureza dos elementos que a constitui e de suas respectivas concentrações. As ligas mais estudadas, dentre estas, são baseadas no alumínio [DUBOIS, J.M, 2005]. Os quasicristais constituem o caso de LMA, no qual a rede tem dimensão infinita [DUBOIS *et al.*,2008].

A descoberta dos quasicristais em 1982, pelo pesquisador israelense D.Schechtman lhe rendeu o prêmio Nobel de Química de 2011. Ao estudar por microscopia uma liga temperada de Al-Mn, Schechtman percebeu uma estrutura cuja simetria rotacional era incompatível com os princípios de ordenação da cristalografia convencional.

Efetivamente, os padrões de difração eletrônica das ligas Al-Mn solidificados rapidamente apresentavam pontos de resoluções “finas”, sugerindo uma simetria de ordem 5, pertencente ao grupo espacial $m\bar{3}5$, apresentando 6 eixos de simetria de ordem 5. Na época, a descoberta do Schechtman enfrentou muita resistência, pois na cristalografia clássica, só se admitia eixos de simetria de rotação de ordem 1, 2, 3, 4 e 6. Mesmo contrariando o meio científico, Schechtman e colaboradores publicaram a nova descoberta [SCHECHTMAN, *et al.*, 1984], os quasicristais, uma estrutura que

apresentava eixo de ordem 5, contrariando, portanto, conceitos cristalográficos básicos que traz consigo a periodicidade tridimensional. Mesmo assim, os pontos de difração com resoluções finas atestaram que a estrutura se apresentava bem ordenada, figura 2.1.

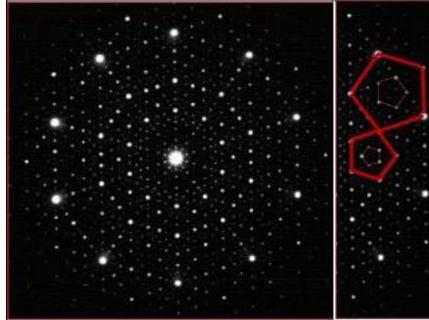


Figura 2.1 - Padrão de difração de elétrons de uma estrutura quasicristalina [SCHECHTMAN, 2011].

Em relação a sua estrutura, podemos classificar os quasicristais, nos seguintes grupos [YAMAMOTO, A., 2008]:

➤ Quasiperiódicos em duas Dimensões (quasicristais poligonais ou diedro) - Há uma direção perpendicular periódica para as camadas quase periódicas:

✓ Quasicristal octogonal com simetria de 8 vezes local [célula primitiva de corpo centrado]

✓ Quasicristal decagonal com simetria 10 vezes local

✓ Quasicristal dodecagonal com simetria de 12 vezes local

➤ Quasiperiódicos em três Dimensões (sem direção periódica):

✓ Quasicristais icosaédricos com 5 vezes [célula primitiva de corpo centrado e de face centrada]

✓ Quasicristais icosaédricos com simetria quebrada ($\text{Cd}_{5.7}\text{Yb}$ binário estável)

Atualmente, existem mais de uma centena de ligas quasicristalinas diferentes, como por exemplo, ligas a base de alumínio, magnésio, zinco, zircônio, o cádmio e titânio, que já foram obtidos e têm sido bastante exploradas [JEEVAN, H.S., 2004]. Ligas quasicristalinas à base de alumínio, tais como Al-Cu-Fe, são mais são mais baratas e

atóxicas, e desta forma, melhor, comercialmente falando. Os componentes que entram na composição da presente liga não são tóxicos, circunstância que expande sua gama de aplicações. Um detalhe importante é que essas ligas metálicas são também extremamente frágeis os que tornam impossíveis a sua utilização sob a forma de materiais maciços, sendo por isto, frequentemente utilizados em forma de pó como reforços em materiais compósitos, filmes finos, para aplicação em camadas superficiais e ainda em catálise [DUBOIS, J.M, 2005]. No entanto, a mistura dessas fases em uma matriz dúctil é uma alternativa para superar a sua fragilidade [KENZARI, 2006].

As propriedades dos materiais quasicristalinos são um reflexo de sua estrutura cristalina rara. Apesar de serem constituídas, apenas, de metais puros, muitas de suas propriedades os aproximam mais dos materiais cerâmicos do que dos materiais metálicos, notadamente: elevada dureza, baixa energia superficial e baixo coeficiente de atrito, boa resistência à oxidação e corrosão, elevada resistência ao desgaste e ainda baixas condutividades elétrica e térmica. Essas propriedades qualificam os quasicristais a serem usados em diversos setores da indústria tecnológica, como por exemplo, reforço de superfícies de rolamentos, implantes médicos, na indústria do petróleo usando revestimentos quasicristalinos para proteção superficial das tubulações, como catalisadores, como reforços em compósitos, substituto do teflon em painéis antiaderentes e etc.

2.2 LIGAS METÁLICAS COMPLEXAS

Ligas metálicas complexas são caracterizadas por sua fórmula química, grande tamanho de sua célula unitária contendo centenas ou até milhares de átomos por célula unitária e variedade de conjuntos atômicos da célula unitária [DUBOIS *et al.*,2008]. Essas características diferem as ligas metálicas complexas das ligas cristalinas convencionais. A periodicidade da célula unitária cristalina nas LMC não é uma propriedade relevante, uma vez que se torna muito maior que a distância média do vizinho mais próximo, e mais especificamente, superior à distância que caracteriza as interações básicas no cristal. Como consequência, a maioria das propriedades físicas e, principalmente, o transporte de elétrons, afasta-se significativamente dos observados em metais e ligas convencionais que são caracterizados por células unitárias menores, contendo apenas alguns átomos. A condução de calor, por exemplo, em uma LMC de Al-Cu-Fe, com composição adequada,

embora feito de bons condutores de calor, possui condução de calor tão baixa quanto ao dióxido de zircônio, um isolador de calor típico usado na indústria aeroespacial [Dubois, J.M.,1993.].

Desta forma, podemos ver que a complexidade estrutural destes materiais resulta em uma estrutura eletrônica muito particular, além de poderem proporcionar uma combinação única de propriedades, ausentes nos materiais metálicos convencionais. O motivo que faz com que estes átomos se organizem, micro - estruturalmente e quimicamente, desta maneira permanece um mistério.

Existem vários tipos de LMAs, dependendo da natureza dos elementos que as compõe e suas respectivas concentrações. A mais estudada até agora são as ligas à base de alumínio [Dubois, J.M. (2005)]. Elas compreendem os quasicristais, que foram apontadas pela primeira vez por Shechtman no período 1982-1985 em uma liga metaestável de Al-Mn, obtida por solidificação rápida [SCHECHTMAN, et al., 1984, D. Shechtman and Il Blech, 1985]. Mais tarde, a existência dos quasicristais estáveis foi revelada por diferentes grupos, entre os quais as contribuições mais decisivas vieram de Tsai et al. que demonstraram que quasicristais podem ser obtidas em vários ligas à base de Al em composições específicas, mas por resfriamento lento por fusão [Dubost, B et al., 1986, TSAI, A.P et al., 1987, TSAI, A.P et al., 1990a, TSAI, A.P et al., 1990b].

A composição das LMC frequentemente é aquela de um ternário, ou de um quaternário e etc, isto é, a de uma liga multicomponente. Contudo, alguns compostos cristalinos complexos binários foram estudados nos últimos anos, e conduziram à descoberta notável de um quasicristal binário estável [Tsai, A.P., et al, 2000].

Na tabela 2.2 abaixo, listamos algumas das principais propriedades das ligas metálicas complexas [HOEHENER, K.].

Tabela 2.1 - Principais propriedades das ligas metálicas complexas

Propriedades de Superfícies	Propriedades de Energia	Outras propriedades
Molhabilidade (Hidrofóbico)	Condutividade térmica ajustável	Força, elasticidade e dureza
Resistência a corrosão;	Condutividade elétrica	Estabilidade térmica
Resistência a oxidação	Ajustável	Propriedades Ópticas
Baixo atrito (Vácuo)	Coefficiente Termoelétrico ajustável	Propriedades Magnéticas
Baixa adesão para metais	Maior capacidade de armazenamento de hidrogênio	Grãos de tamanhos Nano
Alta dureza	Boa absorção de luz infravermelha e a estabilidade a alta temperatura para conversão de calor	

Com todas estas propriedades que as estruturas complexas das LMCs proporcionam, podemos imaginar algumas combinações únicas de propriedades funcionais como: condutividade elétrica substancial combinada com baixa condutividade térmica;

- combinação de boas propriedades de absorção de luz infra-vermelha, com alta estabilidade de temperatura;
- combinação da alta dureza com reduzida aderência sólido-sólido e molhabilidade por líquidos polares;
- resistência elétrica e térmica ajustável de acordo com a variação da composição;
- propriedades de isolamento térmico que pode ser obtida em condições adequadas;

- excelente desempenho a alta temperatura e baixa sensibilidade à corrosão foi demonstrado;
- propriedades termoelétricas atraentes;
- alta absorção de hidrogênio (CMAS baseada em Ti).

Este grande número de propriedades que a estrutura complexa das LMC's as suas combinações fazem com que este material possa ter diversas aplicações no setor industrial tecnológico. Podemos listar algumas dessas aplicações de acordo com as propriedades.

- Algumas aplicações relacionadas a energia:

- ✓ isolamentos térmicos;
- ✓ aplicações termoelétricos;
- ✓ armazenamento de hidrogênio.

- Algumas aplicações de revestimentos:

- ✓ Aplicações Tribológicas;
- ✓ Redução de Soldagem a frio;
- ✓ Redução da Abrasão;
- ✓ Adaptação para sua molhabilidade;
- ✓ Proteção contra corrosão;
- ✓ Obtenção de Materiais Nanoestruturados.

- Outras aplicações:

- ✓ Aplicações onde a alta temperatura seja necessária;
- ✓ Materiais Metálicos ou poliméricos reforçados com precipitações ou dispersões de nano partículas de ligas da família das LMA,s
- ✓ Catálises;
- ✓ Aplicações Magnéticas;
- ✓ Aplicações Ópticas.

Essa lista de propriedades e aplicações mostra a importância do estudo e do desenvolvimento das LMC's para a Indústria tecnológica.

2.3 QUASICRISTAIS

Os quasicristais, que fazem parte do grupo de Ligas Metálicas Complexas, são caracterizadas (i) por sua fórmula química, (ii) o tamanho de sua célula unitária que são grandes e possuem até milhares de átomos em seu interior, e (iii) a variedade de conjuntos atômicos que esta célula unitária possui [DUBOIS, J.M et al.,2008], e encontram-se numa posição entre o cristal e o amorfo. Diferentemente dos cristais, os quasicristais têm estrutura complexa. Essa estrutura apresenta uma repetição quase-periodica no seu arranjo dos átomos, quase-periodicidade estas causadas pelas simetrias rotacionais não permitidas pela cristalografia clássica. Os quasicristais são, portanto, estruturas ordenadas à longa distância sem periodicidade de translação. Detém, habitualmente, simetrias de ordem 5, 8,10 ou até 12 interditados pela cristalografia clássica, podemos ver estas estruturas na Figura 2.2 abaixo.

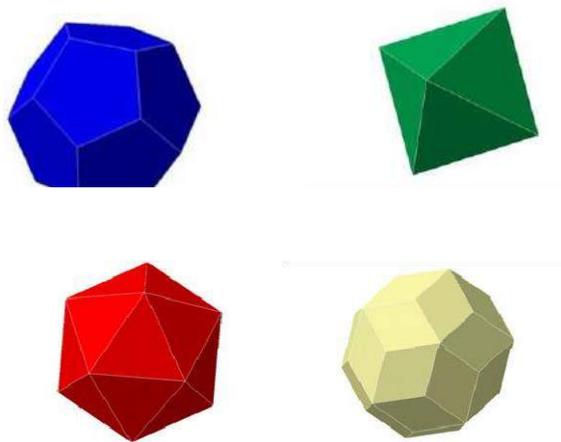


Figura 2.2 - Poliedros - dodecaedral, octogonal, icsaedral, triacontraedral

Estas ordens de simetria podem ser denominadas como “falsas simetrias”, visto que, as operações de translação num espaço tridimensional, que são características imprescindíveis em corpos simétricos, não são aplicadas aos materiais quasicristalinos. Os quasicristais são compostos por unidades estruturais icsaedrais, octogonais, decagonais ou dodecaedrais ao invés de células unitárias comuns aos cristais [HUTTUNEN-SAARIVIRTA, 2004].

A diferença entre cristais e quasicristais pode ser entendida através de uma analogia com um chão coberto de ladrilhos: pode-se recobrir o assoalho com ladrilhos triangulares, quadrados, retangulares ou hexagonais, mas não é possível fazê-lo com pentágonos, pois essas Figuras não se encaixam perfeitamente e sobra espaço entre elas.

Da mesma forma, acreditava-se, até 1982, que, nos sólidos, apenas alguns padrões de ordenamento atômico eram possíveis: um padrão icosaédrico, por exemplo, não poderia ocorrer, pois icosaedros (poliedros de 20 faces triangulares iguais) não se encaixam perfeitamente, deixando espaços entre si e desta forma o ordenamento não seria perfeito. O que Shechtman mostrou em 1982, através de estudos microscópicos da liga AlMn, foi que existem, sim, esses materiais com ordenamento imperfeito, são os quasicristais. No caso desta liga AlMn, a estrutura encontrada foi a icosaedral.

Na Figura 2.3, temos um exemplo em que os átomos da liga Al-Cu-Fe formam uma estrutura também Icosaedral [GRATIAS. D., et al, 2002].

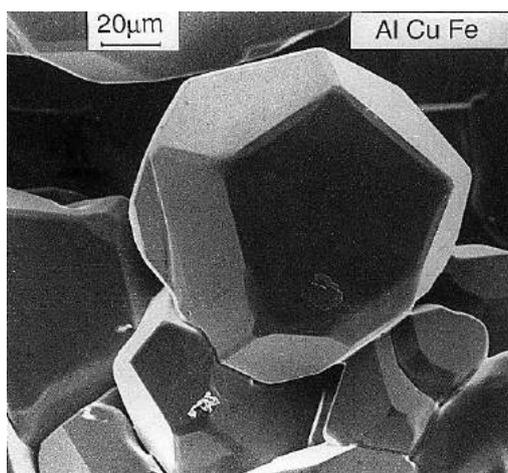


Figura 2.3 Liga icosaedral quasicristalina [D. GRATIAS et al, 2002]

Desde a descoberta da fase icosaedral quasicristalina AlMn, outras ligas foram elaboradas. Doravante, três classes de materiais quasicristalinos puderam ser observadas em diferentes sistemas. Existem ligas, segundo as quais a quasiperiodicidade pode ser observada segundo 1, 2 ou 3 dimensões. Estas são chamadas, respectivamente, de quasicristais unidimensional, bidimensional (fase decagonal) ou tridimensional (fases icosaedrais). No diagrama de fases, a existência das ligas quasicristalinas encontra-se numa faixa composicional muito estreita. Para composições químicas muito vizinhas, encontram-se frequentemente fases cristalinas periódicas, com grandes redes, nas quais a estrutura local é muito parecida com as dos quasicristais. Estas fases são demoniadas de fases “aproximadas”. As ligas quasicristalinas juntamente com as fases “aproximadas”

pertencem a um vasto grupo de ligas denominadas, como já mencionado, de intermetálicos complexos, reforçando o conceito já especificado [KENZARI, 2006].

2.3.1 OS QUASICRISTAIS E O NÚMERO DE OURO

O número de ouro, também denominado de proporção divina, se encontra regularmente na natureza, em formas geométricas, na matemática, bem como nos padrões de difração das ligas quasicristalinas. O número de ouro é definido pela seguinte relação matemática:

$$r = \frac{1+\sqrt{5}}{2} = 1,618033, \quad \text{eq. 2.1}$$

Que é a solução positiva da equação:

$$X^2 - X - 1 = 0, \quad \text{eq. 2.2}$$

É fácil observar, num diagrama de difração eletrônica de uma fase icosaedral, a presença de uma simetria pentagonal (Figura 2.4-b). Quando os pontos de difração são conectados entre si, pentágonos regulares sobressaem-se. A relação do comprimento da diagonal com o seu lado é igual ao número de ouro [Figura 2.4-a). Os padrões de difração dos quasicristais apresentam uma simetria de “inflação” (crescimento): a relação das distâncias até a origem dos dois pontos mais intensos ao longo dos eixos pentagonais, Figura 2.4, é um número irracional. Para uma fase icosaedral, este número é uma parte inteira do número de ouro. O padrão de difração deixa aparente pentágonos regulares (com pontos alinhados entre eles). A diagonal de um pentágono serve de base para a construção do pentágono seguinte. Este novo pentágono terá então uma diagonal τ^2 . A distância entre dois pontos sucessivos seguindo uma mesma direção é acrescida de um valor τ . Logo uma simetria de crescimento é então observada para este tipo de estrutura.

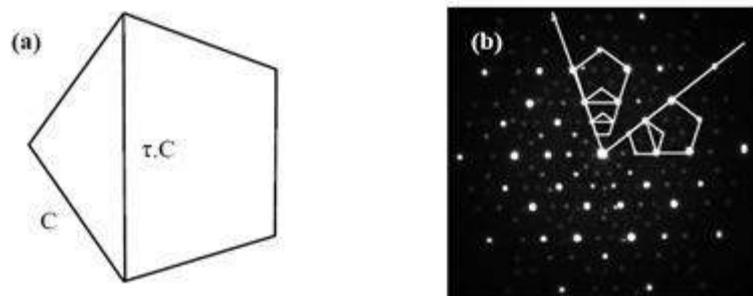


Figura 2.4 – (a) Relação geométrica de um pentágono regular: a diagonal é proporcional ao número de ouro, (b) Pentágono sobre um diagrama de difração de elétrons de uma fase de estrutura icosaédrica [KENZARI, 2006].

2.3.2 QUASICRISTAIS UNIDIMENSIONAIS

Embora os cientistas logo explicassem os difratogramas, fazendo uso de eixo de “simetria proibida” (cinco, oito, dez e doze), que tipificam a estrutura quasicristalina, não ficavam evidentes como os átomos se organizavam para preencher este espaço aperiódicamente. Uma construção matemática unidimensional trouxe uma resposta imediata para o problema e ajudou a entender a natureza da ordem aperiódica quasicristalina, a sequência de Fibonacci. Essa série consiste em uma sucessão de dois objetos, às vezes simbolizada por dois elementos de linha reta, sendo um longo (L) e outro curto (C), que crescem seguindo regras de substituições simples. Uma construção deste tipo encontra-se exemplificada na Figura 2.5 [ROUXEL, D., et. al., 2006].

- 1 - L
- 2 - LC
- 3 - LCL
- 5 - LCLLC
- 8 - LCLLCLCL
- 9 - LCLLCLCLLCLLC, etc.

Ou ainda:

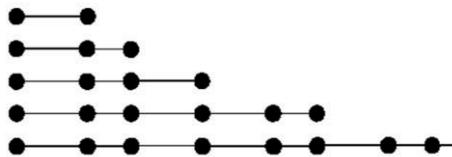


Figura 2.5 - Representação da série de Fibonacci [ROUXEL, D., ET al., 2006].

O número de L ou C de cada etapa é a soma de L (ou C) das duas etapas precedentes. O n° de L/ n° de C, toma os valores sucessivos (1/1, 2/1, 3/2, 5/3, 8/5, 13/8,...), esta razão tende, curiosamente, ao n° de ouro [JANOT, C., et. al. 1998). Através do número de ouro (número irracional τ – eq. 2.3) podemos definir a distância entre os planos. A Figura 2.6 mostra a variação do espaçamento interplanar de uma amostra quasicristalina sendo influenciada pelo número de ouro.

$$\tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2} = 1.618 \dots \quad \text{eq. 2.3}$$

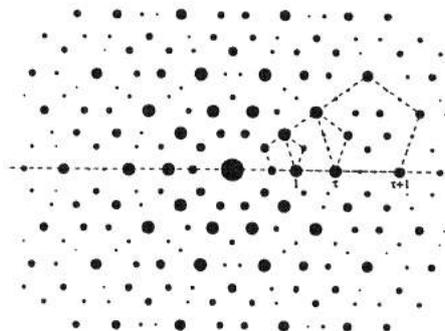


Figura 2.6 - MET do quasicristal com eixo de simetria de ordem cinco. A simetria pentagonal e uma repetição infinita com razão igual ao número de ouro [SORDELET, D.J., 1997]

A sequência apresentada na Figura 2.5, embora infinita, nunca se torna periódica, mas é ordenada, visto que cada etapa de formação depende de duas etapas precedentes. A construção da estrutura quasicristalina se dá por substituição, utilizando a série de Fibonacci como regra de crescimento. Pode-se, dessa forma, concluir que a estrutura quasicristalina é instável, quando comparada aos cristais num espaço unidimensional.

2.3.3 OS QUASICRISTAIS BIDIMENSIONAIS

Os quasicristais bidimensionais são periódicos em uma direção e aperiódico em seu plano complementar. É sabido que é impossível completar um plano com Figuras com simetria de ordem 5 ou 10, pois o espaço preenchido sempre fica com vazios. Porém o matemático R. Penrose, demonstrou que é possível preencher o plano com Figuras que obedecem a simetria de ordem 5 utilizando, para isto, pelo menos duas Figuras elementares [PENROSE, R., 1974]. A Figura 2.7 apresenta um exemplo típico de plano quasiperiódico em duas dimensões, sem espaços vazios. Observa-se na ilustração que é possível a construção de um ladrilho com dois tipos de Figuras geométricas elementares de tal modo que o conjunto não é periódico (não há simetria de translação), existindo, no entanto, simetria de rotação do pentágono [PENROSE, R., 1974]. No ladrilho apresentado na Figura 2.7, com tamanho infinito, a relação entre o número do losango A (em amarelo) sobre o número do losango B (em azul) é igual ao número de ouro [STIHLE, A., 2007].

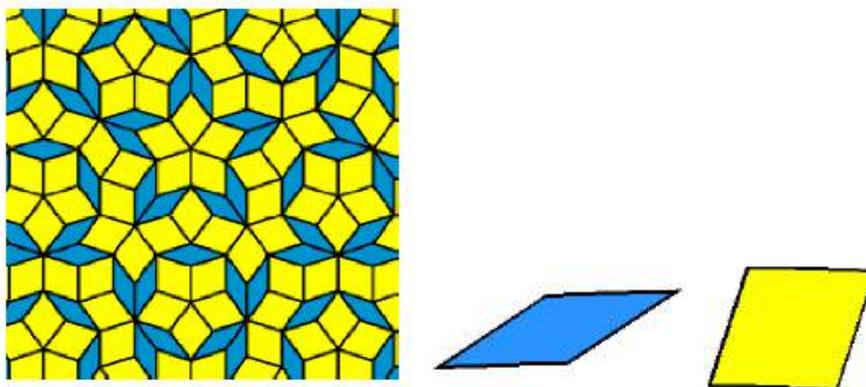


Figura 2.7 - Ladrilhos de Penrose construídos com 2 Figuras geométricas elementares [STIHLE, 2007].

Nas ligas reais, aquelas que apresentam fases decagonais correspondem aos quasicristais bidimensionais. Estas fases possuem planos quasiperiódicos empilhados periodicamente segundo uma direção [BENDERSKY, L., 1985]. A Figura 2.8 ilustra a seção perpendicular de um eixo decagonal numa liga de AlCoNi.

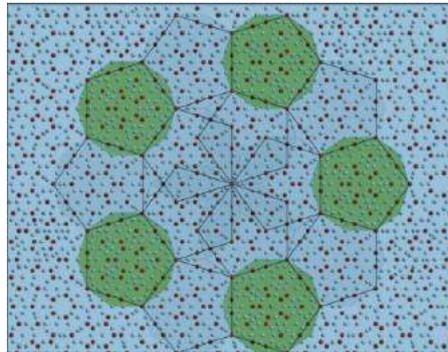


Figura 2.8 – Seção perpendicular de um eixo decagonal de uma liga de AlCoNi

Para descrever as fases aproximadas das fases decagonais, imagina-se um motivo que se assemelha com aquele descrito por Penrose, mas que, no entanto, repetem-se periodicamente no plano. Estes são denominados, também, cristais periódicos de grandes retículos. Neles a ordem local é similar àquelas dos quasicristais. Lembrando, como já citado, que as fases aproximadas e as quasicristalinas pertencem às ligas intermetálicas complexas. Tanto as fases quasicristalinas como as fases aproximadas são observadas em numerosos sistemas. Estas são, frequentemente, observadas em composições químicas vizinhas dos quasicristais e podem pertencer a todos os sistemas cristalinos conhecidos [DUBOIS, 2005]. Um exemplo de ligas aproximadas é Al₇₀Ni₁₅Co₁₅ (ortorrômbica) que é muito próximo da sua “correspondente” quasicristalina Al_{71,5}Ni_{14,5}Co₁₄, o que comprova a pontualidade química das ligas quasicristalina [TSAI, A.P, 1987].

2.3.4 QUASICRISTAIS TRIDIMENSIONAIS

Os quasicristais tridimensionais são aperiódicos nas três direções espaciais: são as fases icosaedrais. Estes quasicristais detêm simetria (m35). Os icosaedros possuem 20 faces triangulares equilaterais com 12 vértices e 30 arestas. Este grupo espacial se comporta 1 eixo de simetria de ordem 5 a cada vértice, 10 eixos de simetria de ordem 3 no centro de cada face, 15 eixos de ordem 2 no meio das arestas e um centro de inversão.

Existem outros poliedros no qual o grupo de simetria é o mesmo dos icosaedrais, como os dodecaedros e icosidodecaedros. Na Figura 2.9, é possível observar a representação de um icosaedro e de um dodecaedro.

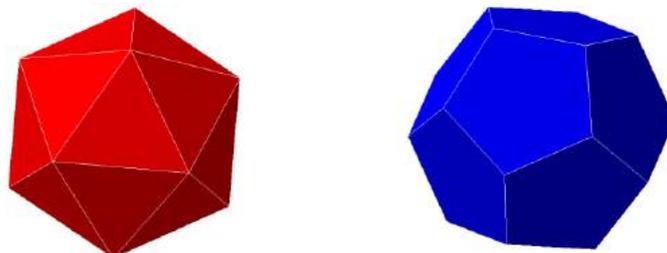


Figura 2.9 – Representação de um icosaedro e de um dodecaedro [Passos, 2006].

Os icosaedros possuem simetria de rotação, no espaço recíproco da ordem de 5, 3 e 2. Exemplos de quasicristais tridimensionais estáveis: $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ [CFC), $\text{Al}_{51}\text{Cu}_{12,5}\text{Li}_{36,5}$, $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{21,5}\text{Mn}_{8,2}$, etc.

2.3.5 FASES APROXIMADAS

Reforçando os conceitos já especificados nos tópicos anteriores, as fases aproximadas são fases cristalinas, onde a sua micro-estrutura, à curtas distâncias, é bem próxima do seu quasicristal correspondente. No entanto, apresentam ordenação periódica à longo alcance. Deste modo, trata-se de cristais de grandes retículos. Foram descobertos dentro do domínio de composições vizinhas às dos quasicristais. Logo, uma pequena fuga de composição durante o processamento pode ser suficiente para transformá-los em aproximantes.

Estas estruturas também podem ser descritas pelo método de corte (“*méthode de coupe*”). Relembrando os conceitos citados: se a inclinação (tg) for um número racional, trata-se de um cristal “aproximado”. Os “aproximantes são deste modo, compostos cristalinos em que a composição e as propriedades são similares as dos quasicristais, mas que são, no entanto, fases cristalinas no sentido mais clássico do termo”. Na realidade são denominadas de fases “aproximadas”, pois a ordem local a curta distância, dos seus grandes retículos periódicos, são muito próximas dos quasicristais puros. A análise por difração de raios X ou por difração de elétrons permite diferenciar os quasicristais dos cristais aproximados [SIHLE, A., 2007].

2.3.6 SISTEMA Al-Cu-Fe: EM EQUILÍBRIO

O diagrama de Al-Cu-Fe foi inicialmente estudado por Bradley. Em seus trabalhos, eles discutiram a então desconhecida fase ψ , como sendo AlCu_2Fe , e na média da região $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{12,5}$. Para eles estas fases eram formadas pela reação peritética das fases $\beta_2\text{-AlFe}_3$ com o líquido remanescente. A Figura 2.10 mostra o diagrama de fases Ternário da liga de AlCuFe rica em alumínio.

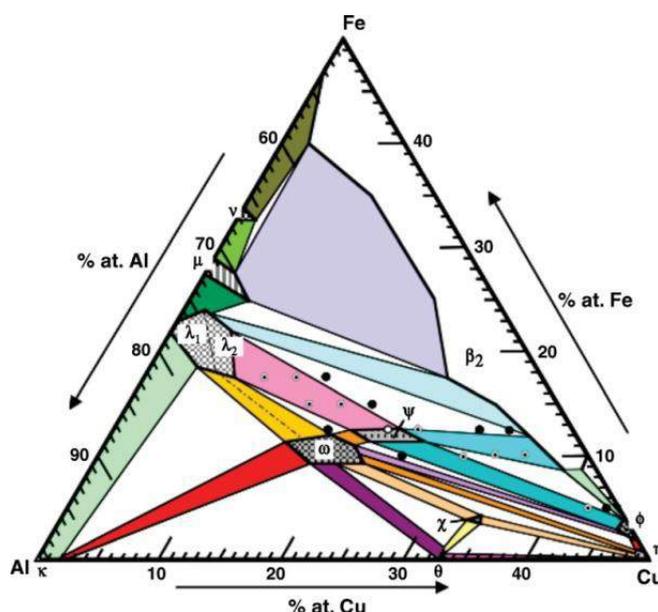


Figura 2.1014 - Diagrama de fases Ternário da liga de AlCuFe rica em alumínio

FAUDOT, J., et al., 1991, esquematizaram outro diagrama pseudo-binário. Neste, observou-se uma faixa estreita de composição para a fase quasicristalina sendo esta de $\text{Al}_{(61,75-64)}\text{Cu}_{(24-24)}\text{Fe}_{(12-12,75)}$. Neste caso a fase quasicristalina é obtida pela reação peritética da fase $\beta\text{Al}(\text{Cu},\text{Fe})$, a fase $\gamma\text{-Al}_3\text{Fe}$ e o líquido remanescente a uma temperatura de 860°C [PASSOS, T., 2006]. No caso da liga de composição de $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{12,5}$, a faixa de temperatura de recozimento para promover a reação peritética, está em torno de 600°C a 800°C . A fase quasicristalina, na temperatura ambiente, ocorre com a presença da fase $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$, também em equilíbrio com a fase $\beta\text{-Al}_5(\text{Cu},\text{Fe})$. Isto foi observado pela primeira vez por VAM BUUREN et al., 1991. As fases que constituem o sistema ternário AlCuFe estão resumidas na Tabela 2.2, onde está indica, igualmente, a estrutura das fases [HUTTUNEN-SAARIVIRTA, 2004].

Tabela 2.2 – Fases do sistema AlCuFe [PASSOS, 2006].

Fase	Estrutura
η	AlCu – Ortorrómbica tipo Ni ₂ Al ₃
τ	AlCu(Fe)
θ	Al ₂ Cu - Tetragonal
λ	Al ₇ Fe ₂ - Ortorrómbica
$\lambda_1 \lambda_2$	Al ₃ Fe com diferentes quantidades de cobre dissolvido.
λ	Al ₁₃ Fe ₄ - Monoclínica
μ	Al ₃ Fe ₂ - Monoclínica
B ₁	AlFe ₃ - CCC
β	Al ₅ (Cu,Fe) ₅ , AlFe(Cu) - Cubica (tipo CsCl)
Φ	Al Cu Fe tipo Ni ₂ Al ₃
χ	Al ₁₈ Cu ₁₀ Fe
ψ	Al ₆ Cu ₂ Fe - Icosaedral
ω	Al ₇ Cu ₂ Fe - Tetragonal.

2.3.7 LIGAS DE AL-CU-FE-B

Muitos estudos [Janot, C., 1998, STEBUT, J., 1996, Sordelet, D.J., et al., 1998] indicam que a maioria dos QC's são muito frágeis em temperatura ambiente e muito fáceis de serem fraturados, mesmo tendo sido submetido a uma deformação muito pequena. Em alta temperatura, Al-Cu-TM CQs (TM = Fe-B, Cr, Si) mostram uma elevada plasticidade após compressão. Para as ligas quasicristalinas de Al-Cu-Fe, uma pequena quantidade da adição de boro pode modificar a sua estrutura e melhorar significativamente a resistência à fratura dos materiais. Geralmente, como os quasicristais carecem de deformação plástica à temperatura ambiente, é mais difícil interpretação da tenacidade à fratura de QCs do que o de outras ligas comum. XI-YING et al. (2003), por meio da técnica de indentação Vickers encontraram, o Módulo de elasticidade, a microdureza e a tenacidade à fratura da liga quasicristalina Al₅₉Cu_{25,5}Fe_{12,5}B₃, com valores de 134GPa, 6.5GPa e

1.36MPa.m^{1/2}, respectivamente. Observou-se que o tamanho radial da sua trinca é de cerca de 250 - 500nm. Eles chegaram a conclusão, com isso, que a iniciação da trinca e sua propagação depende de sua microestrutura, na qual existe microtrincas pré-existente e um pequeno número de poros. A falha da fratura deste QCs induzido pela indentação pode ter ocorrido pela existência das falhas intergranular e as falhas transgranular.

2.3.8 PROPRIEDADES DOS QUASICRISTAIS

Toda aplicação tecnológica de um certo material depende de suas propriedades. No caso dos quasicristais o interesse advém, principalmente, de suas propriedades físico-químicas paradoxais para sistemas metálicos, e de suas propriedades eletrônicas, além, evidentemente, de suas características macroestruturais ímpares. As principais são: os quasicristais são materiais metálicos, mas agem quase como isolantes para eletricidade e condução de calor. Esses materiais são muito duros e resistem ao desgaste e possuem baixo coeficiente de fricção. Também não desgruda da superfície a que está aderida facilmente, como ocorre com o teflon, de forma que as pessoas usam-nos para recobrir frigideiras e panelas, mas, ao contrário do teflon, se você o raspa com uma faca, eles não se soltam e não se desgastam. Outra aplicação, importante e muito útil é criar um material em que, no seu interior, faz precipitar partículas muito pequenas de quasicristais, para desta forma melhorar substancialmente as propriedades mecânicas daquele material. Um exemplo é o aço comercial produzido na Suécia sob patente de uma companhia chamada Sandvik. Eles produzem comercialmente um aço inoxidável com pequenas partículas de quasicristais, extremamente forte e duro, que é usado em hospitais e barbeadores elétricos. Outros usos para os quasicristais estão em adicionar pequenas esferas desse material em plásticos, desta forma, consegue-se fazer com que o plástico não se desgaste tão facilmente. Por exemplo, muitos aparelhos têm engrenagens de plástico, como, ventiladores e batedeiras e, se for adicionado quasicristais em pó nestes materiais, eles não se desgastaram e duraram por muito mais tempo. Os Quasicristais ricos em alumínio, por exemplo, têm condutividade elétrica muito baixa, quando comparada com ligas de base alumínio cristalinas ou amorfas a baixas temperaturas. Além do mais, essa condutividade diminui com o aumento da temperatura, contrariando o comportamento dos metais comuns. Sua condutividade térmica é muito baixa [ROUXEL, D., 2006]. Em baixas temperaturas, as ligas quasicristalinas i-AlCuFe e i-AlPdMn têm propriedade

térmica semelhante à de alguns óxidos, tais como os de Zircônia, que são considerados excelentes isolantes. Os materiais quasicristalinos ainda possuem boa resistência à corrosão e à oxidação. Curiosamente, os quasicristais detêm elevada fragilidade e são quebradiços. Todavia, a partir de cem graus, até temperaturas abaixo do ponto de fusão, tornam-se superplástico [KANG, S.S et al., 1992]. Uma interpretação desta fragilidade é que suas estruturas não apresentam os planos de escorregamento tradicionais, o que os torna de difícil deformação e, o movimento das linhas de discordância levaria à destruição da rede quasiperiódica. Finalmente, alguns dos QC ricos em alumínio apresentam dureza muito elevada, comparáveis a de ligas metálicas cristalinas das mais duras [ROUXEL, D., 2006].

Uma das grandes vantagens dos materiais quasicristalinos é a união de propriedades superficiais excepcionais, o que chamou muito a atenção dos pesquisadores. O estudo das propriedades superficiais é relativamente recente, sendo bem explorada desde 1993 particularmente por Dubois em Nancy [ROUXEL, D., 2006]. Das propriedades dos materiais quasicristalinos, talvez a mais notável seja a baixa energia superficial, com valores entre 0,5 e 0,8N/m (molhabilidade de líquidos) e baixo coeficiente de atrito. Estas duas propriedades estão diretamente relacionadas com a estrutura eletrônica dos quasicristais. As ligas icosaedrais Al-Cu-Fe são de grande interesse comercial por apresentarem baixo coeficiente de atrito, elevada dureza e boa resistência a [KIM, K.B., et al., 2001]. Estas ligas apresentam, ainda, baixo coeficiente de expansão térmica e elasticidade, caracterizada pelo Módulo de Young, próxima dos metais comuns [PASSOS, T. A 2006]. Essas propriedades superficiais citadas acima, juntamente com a fragilidade inerente aos materiais quasicristalinos, fazem com que os quasicristais sejam ótimos materiais para serem usados para recobrir a superfícies de materiais que precisem que suas superfícies sejam reforçadas com algumas propriedades que os quasicristais possam oferecer, como por exemplo, baixo atrito, resistência a corrosão, alta dureza e etc.

Na tabela 2.3, podemos ver os valores da dureza e coeficiente de atrito para vários materiais, inclusive para os quasicristais maciços e os usados como revestimentos.

Tabela 2.3 - Valores de dureza e coeficiente de fricção para diversos materiais [SHAOETURA, D. S 2007]

Material	Microdureza HV, GPa	Coeficiente de fricção	
		aço	Diamante
Alumínio	0,87	0,55	0,23-0,37
Aço	1,2	0,22	0,11-0,32
Cobre	0,48	0,24	0,12-0,42
Quasicristal Al ₆₅ Cu ₂₀ Fe ₁₅	5,2	0,14	0,15-0,19
Quasicristal Al ₆₄ Cu ₁₈ Fe ₈ Cr ₈	5,5	0,17	0,1-0,17
Quasicristal Al ₆₇ Cu ₉ Fe _{10,5} Cr _{10,5} Si ₃	7	0,13	0,09-0,17
Camada Quasicristalina Al ₆₅ Cu ₂₀ Fe ₁₅	5,4	0,19	0,008-0,2
Camada Quasicristalina Al ₆₄ Cu ₁₈ Fe ₈ Cr ₈	5,5	0,22	0,07-0,22
Camada Quasicristalina Al ₆₇ Cu ₉ Fe _{10,5} Cr _{10,5} Si ₃	5,8	0,19	0,07-0,23

Ainda em relação à dureza, que é uma das propriedades dos revestimentos quasicristalinos mais explorada, Dubois et al., [DUBOI, J.M. et al., 1991], também concluíram que os revestimentos contendo uma quantidade significativa de fases quasicristalinos podem oferecer uma alternativa interessante para o reforço da superfície de materiais metálicos macios, já que eles são duros (HV <500) e dúcteis. Afirmaram também, através de seus trabalhos, que o coeficiente de atrito das ligas quasicristalinas a base de Alumínio, com e sem a adição de Cr, é duas vezes menor do que a o alumínio, e tão boa quanto a de um aço de baixo carbono. Com estes dados podemos notar que os

quasicristais tornam-se bons candidatos para aplicações de desgaste leves. Além disso, as ligas quasicristalinas são termicamente estáveis e a suas composições podem ser ajustadas com o propósito de usa-los em algumas aplicações resistentes à corrosão.

Na tabela 2.4, que mostra os valores de condutividade Térmica, podemos ver que esta propriedade nos quasicristais é menor do que a de cobre por um fator de 200, muitas vezes, dependendo da liga, menor do que de aço inoxidável, e é comparável com o de sílica fundida. A condutividade térmica muito baixa pode ser uma propriedade valiosa, especialmente em combinação com um baixo coeficiente de atrito e a plasticidade a altas temperaturas.

Tabela 2.4 - Condutividade Térmica de alguns materiais [SHAOETURA, D. S 2007]

Material	Condutividade térmica $W.m^{-1}.K^{-1}$
Cobre	400
Ligas de Alumínio	92-220
Aço Inoxidável	14-88
Liga quasicristalina i-Al ₆₅ Cu ₂₀ Fe ₁₅	2
Liga quasicristalina icosaedral Al-Mn-Pd	1,6
Liga quasicristalina icosaedral Al-Pd-Re	0,8
Sílica fundida	1,36

Resultados dos experimentos ópticos em quasicristais icosaédricos demonstraram uma diminuição significativa na magnitude ou mesmo ausência do pico de Drude convencional na condutividade óptica, visto que em frequências mais elevadas este pico é observado [HOMES, C. C., 1991], indicando um efeito muito intenso na interbanda das transições eletrônicas. A reflexão de todos os quasicristais icosaédricos altamente estáveis

e ordenados é cerca de 0,6 e é praticamente independente no comprimento de onda na faixa de 20 μ m a 300 nm [HOMES, C. C., 1991; DEGIORGI, L., et al, 1993]

2.4 ASPERSÃO TÉRMICA

No início, o uso do processo dos revestimentos metálicos era de caráter meramente decorativo, utilizando Ouro em função de seu brilho, cor e resistência. Este era processado em folhas bem finas através do forjamento e estas folhas podiam ser aplicadas nas superfícies através de um adesivo. No início do século XX, o pesquisador Suíço, Max Ulrich Schoop, fez as primeiras experiências de deposição de camadas onde esses pesquisadores construíram um aparelho que consistia de um compressor para suprir ar, sendo aquecido ao passar através de uma serpentina tubular. O ar era empregado para impelir o metal fundido oriundo de uma panela e ejetá-lo como um fino borrfio, que deveria aderir a uma superfície preparada para recebê-lo. A primeira intenção destes pesquisadores foi obter revestimentos aderentes. Os processos com metal fundido e pó foram criados em 1910 e dois anos mais tarde Schoop produziu o primeiro aparelho para aspersão de metal sólido na forma de arame. Durante a segunda Guerra mundial o desenvolvimento da aspersão térmica foi muito grande, quando a matéria prima foi reduzida e o reaproveitamento das peças e componentes era imprecendível [LIMA, C., et al., 2007].

2.4.1 PRINCÍPIOS E DEFINIÇÕES

Aspersão Térmica é um grupo de processos onde materiais metálicos ou não-metálicos, finamente divididos, são depositados em uma condição fundida ou semifundida sobre um substrato preparado, formando um depósito aspergido [AWS, 1985]. A natureza do processo é sinérgica, ou seja, existem diversas variáveis e componentes envolvidos que, quando atuando juntos e propriamente aplicados, a qualidade dos revestimentos é melhor. O material de revestimento pode estar na forma de pó, vareta, cordão ou arame. Na Figura 2.11 nós vemos o esquema do processo de aspersão pelo método high velocity oxi fuel (HVOF).

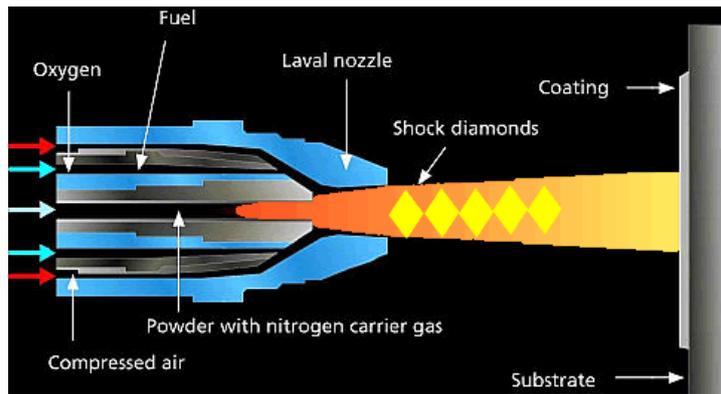


Figura 2.11 – Esquema do processo de aspersão térmica HVOF

A pistola de aspersão gera o calor necessário utilizando gases combustíveis ou um arco elétrico. Quando os materiais sólidos são aquecidos, mudam para um estado plástico ou fundido e são acelerados por um gás comprimido. As partículas colidem com a superfície do substrato e torna-se aplanadas, formando finas partículas lenticulares que resfriam, se conformam e aderem nas irregularidades da superfície preparada e entre si, formando uma estrutura lamelar. A ligação entre o depósito aspergido e o substrato pode ser mecânica, metalúrgica, química, física ou uma combinação destas formas. Muitos metais, cerâmicas, compostos intermetálicos, alguns plásticos orgânicos e certos vidros podem ser depositados por um ou mais processos de aspersão térmica [LIMA, C., et al., 2007].

2.4.2 CLASSIFICAÇÃO DOS MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO

Os processos de aspersão são classificados em dois grupos básicos de acordo com o método de geração de calor e que pode ser subdividido de acordo com o tipo de processo [AWS, 1985]:

I. GRUPO I OU DE COMBUSTÃO

➤ Combustão por chama convencional

Usa energia química de combustão de um gás combustível em oxigênio como fonte de aquecimento para fundir o material de revestimento. Quando utiliza pó como

consumível, o método é chamado de aspersão por chama de pó (flame powder spray) e no caso de consumível estar na forma de arame, é denominado de aspersão por chama de arame (wire flame spraying).

➤ **Oxicombustível de alta velocidade**

O processo de aspersão oxicombustível de alta velocidade, mais conhecido como HVOF (High velocity oxygen fuel) foi desenvolvido no final da década de 1970 e começo de 1980 [PAWLOWSKY, L., 2008]. Nos sistemas HVOF de primeira e segunda geração, a combustão ocorre na faixa de 3-5 bar e a chama alcança uma velocidade supersônica no processo de expansão no bocal de saída. Os de terceira geração operam com pressões de combustão mais altas, de 6-10 bar. Sua construção permite alcançar maiores velocidades de partículas quando comparadas com as velocidades dos outros dois sistemas [Sobolev, V. V., 2004].

Neste processo, o gás combustível é queimado com oxigênio a alta pressão, gerando um jato de exaustão de alta velocidade. O combustível é, usualmente, o propano, o metil-propadieno ou hidrogênio. O combustível escolhido é misturado ao oxigênio e queimado em uma câmara de combustão. Os produtos de combustão são liberados e se expandem através de um bocal, onde as velocidades se tornam supersônicas. O pó, colocado em um compartimento é aquecido e acelerado para fora do mesmo. A câmara e o bocal são refrigerados a água.

Em virtude do grande sucesso deste método, diversas inovações têm sido implementadas, gerando novas variações. Temos o exemplo da tecnologia de ultrarevestimentos contra corrosão, que é baseado no HVOF, usando Hidrogênio como gás combustível. Outra inovação baseada no HVOF é o chamado sistema HVAF (High velocity air fuel). Nesse, o ar, ao invés do oxigênio, sustenta a combustão em conjunto com o combustível líquido, e este mesmo fluxo de ar é usado para resfriar a tocha, ao invés da água. Este processo oferece redução de custos [LIMA, C., et al., 2007].

Outra novidade do processo HVOF é o chamado HVIF (Hiperônica velocity forging), onde as temperaturas dos gases são expandidas e mantidas baixas o suficiente para evitar a fusão de qualquer das menores partículas de pó alimentado. A conversão da energia cinética para calor no impacto permite a fusão do revestimento apenas neste momento, resultando em baixa porosidade e mínima quantidade de óxidos aprisionados.

Outra variação é o HFPD (High frequency pulse detonation spraying). O processo é baseado nos conceitos de propulsão pulsada de aeronaves e no tradicional de aspersão por detonação. Uma característica deste processo é sua capacidade de produzir revestimentos de óxidos cerâmicos extremamente densos. Por exemplo, a dureza de revestimentos de Alumina é da ordem de 1000-1100 HV_{0,3} e, para depósitos de óxido de Cromo, entre 1500 e 1600 HV_{0,3}.

➤ **Aspersão a frio ou Cold Spray**

O recente processo de aspersão a frio é um processo de deposição de material no qual revestimentos são aplicados pela aceleração de pós de metais dúcteis a velocidade de 300 a 1200m/s, usando técnicas de dinâmica de gás, como Hidrogênio, Nitrogênio ou Hélio. As temperaturas do processo são relativamente baixas, 0 a 800°C. O processo pode alcançar taxas de alimentação de pó de até 14Kg/h, trabalhando tipicamente com 3 e 5Kg/h [LIMA, C., et al., 2007].

Devido às elevadas velocidades das partículas e consequente altíssima energia cinética, no impacto com o substrato, ocorre deformação plástica no estado sólido e fusão, produzindo revestimentos muito densos, sem que o material de alimentação seja aquecido significativamente.

Devido ao seu princípio de construção do revestimento por impacto-fusão, o processo cold spray é limitado à deposição de metais dúcteis e ligas (Zn, Sn, Ag, Cu, Al, Ti, Nb, Mo, NiCr, CuAl, ligas de Ni e MCrAlYs), polímeros ou compósitos com mais de 50% de materiais dúcteis com metais frágeis ou cerâmicas.

As principais vantagens dos revestimentos aplicados por Cold Spray são: retêm as propriedades das partículas originais; baixo conteúdo de óxidos; alta densidade; alta dureza; tensões residuais compressivas; revestimentos espessos e depósitos sobre materiais dissimilares.

➤ **Aspersão por detonação (D-Gun)**

Utiliza energia de explosão de misturas oxigênio-acetileno para aquecer e impelir materiais em pó para a superfície do substrato que será revestido. O depósito é extremamente duro, denso e bem aderente.

II. GRUPO II OU AQUECIMENTO ELÉTRICO

➤ Plasma de arco não-transferido (APS)

Plasma de arco não-transferido (APS), utiliza o calor de um arco plasma para fundir os materiais de revestimentos, na forma de pó. O termo “arco plasma” é empregado para descrever uma família de processos de trabalhos em metais que usam em arco elétrico constringido para fornecer energia térmica de alta densidade.

Na aspersão por plasma, um arco elétrico “não transferido” é constringido entre um eletrodo de Tungstênio coaxialmente alinhado e um bocal inerte ionizado, envolvido por um ou mais gases inertes de proteção (colocar Figura). Durante o aquecimento, o gás é parcialmente ionizado, produzindo um plasma. Quando esse sai da pistola, moléculas dissociadas de um gás diatômico recombina e liberam calor. O pó é introduzido no plasma, fundido e propelido para o substrato através de um fluxo de alta velocidade. O conteúdo de calor, as temperaturas são controladas pelo tipo de bocal, corrente do arco, razão de misturas dos gases e taxa de fluxo de gás. O arco opera com Corrente contínua de uma fonte de energia tipo retificadora [LIMA, C., et al., 2007].

➤ Plasma de arco transferido (PTA)

A aspersão Térmica por arco Transferido adiciona ao processo de aspersão a plasma a capacidade de aquecimento e fusão superficial do substrato. É, praticamente, uma combinação de soldagem e aspersão térmica. Neste, uma corrente secundária é estabelecida entre o eletrodo e a tocha e a peça de trabalho condutora (substrato). A fusão superficial e a profundidade de penetração são controladas pela corrente do arco secundário. O material de adição pode estar na forma de pó ou arame.

Entre as vantagens resultantes deste aquecimento direto, citam-se ligação metalúrgica, alta densidade dos revestimentos, elevadas taxas de deposição e maiores espessuras por passe. A ausência de escória e a presença de uma atmosfera de proteção gasosa permitem um revestimento uniforme e livre de impurezas. Ainda, neste processo, menos energia é necessária, quando comparado ao arco não-transferido. Para aplicação de alguns carbonetos, por exemplo, a aspersão por plasma de arco transferido usa em

torno de 5% da energia necessária no arco não-transferido, para o mesmo volume de deposição.

Um das limitações deste processo é o fato de haver aquecimento e fusão superficial do substrato como parte do processo, com isto, alguma alteração estrutural é inevitável.

➤ **Arco Elétrico**

Na aspersão térmica a arco elétrico, EAS (electric arc spraying), também conhecido como arco de arame, WAS (wire arc process), dois eletrodos consumíveis de arame, que são isolados um do outro, avançam automaticamente para se encontrar em um ponto em uma névoa de gás atomizador. Uma diferença de potencial entre 18 e 40V é aplicada através dos arames, iniciando um arco elétrico que funde as pontas dos arames eletrodos. Um gás, usualmente ar comprimido, é dirigido através da zona do arco, atomizando o metal fundido e projetando as partículas sobre um substrato preparado. Para aplicações especiais, gases inertes podem ser usados, com a finalidade de reduzir a oxidação dos revestimentos.

Este processo difere dos outros processos de aspersão térmica nos quais não há fonte externa de calor, tais como chama de gás ou plasma induzido eletricamente.

A aspersão a arco elétrico apresenta normalmente apresentam maiores taxas de de aspersão do que os outros processos [LIMA, C., et al., 2007].

2.4.3 CAMADAS QUASICRISTALINAS OBTIDAS POR ASPERSÃO TÉRMICA.

É necessário, em muitas ocasiões, melhorar as propriedades superficiais de um material, principalmente no que se refere a dureza, atrito, resistência ao desgaste ou corrosão. Podemos citar inúmeros exemplos de ocasiões onde é extremamente necessária, por exemplo, a proteção de uma superfície em relação ao desgaste e a corrosão. Para citar um, podemos dar como exemplo as tubulações de Petróleo e gás. É extremamente importante que o material da superfície usado nessas tubulações seja resistência ao desgaste e corrosão impostos pelas condições ambientais. Esta melhoria da superfície

destes materiais pode ser obtida através da aplicação de um material duro e mais resistente à corrosão na superfície [SHIELD, J.E., 1997].

Os Quasicristais, despertam muito interesses pelas propriedades físicas que podem torná-los úteis como material de revestimento. Para citar algumas dessas propriedades temos a elevada dureza e módulos de elasticidade, baixo coeficiente de atrito, resistência ao desgaste e corrosão [WITTMAN, R., et al. 1991; KANG S.S., et al., 1992; CHEN, H.S., et al., 1988; KOSTER, U., et al., 1992; SHIELD, J.E., et al. 1993]. O fato de serem extremamente frágeis, facilitando o uso dos quasicristais em forma de pó e conseqüentemente como revestimentos. Os quasicristais a base de Alumínio, atualmente são um dos mais estudados, têm uma elevada resistência a corrosão em meio aquoso e uma condutividade térmica baixa. [DUBOIS, J.M., et al., 1992]. Vários estudos de revestimentos quasicristalinos, mais especificamente as ligas de AlCuFe, demonstraram que elas têm um baixo coeficiente de atrito ($\mu \ll 1$), sob certas condições de contatos de deslizamento entre duas camadas sólidas [DUBOIS, J.M. et al., 1991; Kang, S.S. et al. 1993] tornando os quasicristais um candidato ideal para aplicações que requerem contatos deslizantes.

[SHIELD, J.E., 1997] afirmaram que a dureza do revestimento mostrou ser dependente da composição do revestimento. Eles afirmam que, com a adição de boro, a dureza do revestimento aumento de aproximadamente 4,3 para 5,2 GPa. Além disso, verificou-se o aumento da tenacidade à fratura, com a adição de Boro, de 3,5-5,4 MPa.m^{1/2}. Qualitativamente, os revestimentos aderem muito bem ao substrato e podem suportar deformações plásticas pequenas sem falhar. Neste trabalho os autores estudaram a liga Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂ e Al₆₂Cu₂₅Fe₁₂B. O revestimento foi obtido por Plasma de arco não-transferido (APS) e o material foi aspergido em substratos de Alumínio. O seu coeficiente de atrito é duas vezes menor do que a dos substratos à base de alumínio estudados no presente trabalho e tão boa quanto a de um aço de baixo carbono. Este ponto torna-os bons candidatos para aplicações de desgaste leves. Os revestimentos quasicristalinos são termicamente estáveis e a sua composição pode ser ajustada para para serem usadas nas aplicações que necessite de resistência à corrosão [DUBOIS, J. M., et al., 1991].

Podemos ilustrar aqui alguns das aplicações para revestimentos quasicristalinos, como por exemplo, revestir as superfícies de pistões e dos anéis de vedação com a liga quasicristalina através da deposição de alta velocidade (HVOF) [SHAOETURA, D. S., et al., 2007]. Este revestimento quasicristalino depositado sobre um êmbolo de um motor de combustão interna serve de barreira de temperatura, reduzindo o aquecimento do

pistão. A deposição do mesmo nos anéis de vedação diminui o atrito entre as partes em contato. Acredita-se que a aplicação de revestimentos quasicristalinos nos pistões do motor reduzirá o consumo de combustível já que o revestimento diminuirá a temperatura da peça.

Desenvolvido por Lynntech, Inc., o método de eletrodeposição conjunta de um pó quasicristalino em um eletrólito de níquel é bastante promissor para depositar revestimentos em painéis de alumínio, rolamentos, materiais rodante e peças de motor [MINEVSKI, Z., et al., 2004].

A forte supressão do pico de Drude na condutividade óptica, ou seja, baixa absorção e emissão na região do infravermelho, e o elevado coeficiente de absorção na faixa visível do espectro (onde a radiação solar tem uma intensidade máxima) combinados com as elevadas propriedades de estabilidade térmica e anticorrosão dos quasicristais icosaédricos. Devido à combinação destas propriedades, os filmes quasicristalinos são promissores para aplicação prática em absorvedores de radiação solar seletivos com uma multicamada revestimento contendo uma película quasicristalinas como uma das camadas [EISENHAMMER, T., et al., 1997].

Revestimentos quasicristalinos obtidos por aspersão térmica, com elevada dureza e resistência ao desgaste, estão sendo desenvolvidas para aplicações no motor principal de ônibus espacial (SSME) como substitutos do cromo para eletrodepositado (ED). Os regulamentos ambientais têm imposto fortes restrições sobre os processos de eletrodeposição para deposição de cromo por causa da liberação associada do cromo hexavalente (Cr^{+6}), que é um cancerígeno humano conhecido.

Podemos ver, só com alguns exemplos, o quanto os quasicristais usados como revestimentos podem ser importantes na indústria tecnológica, e que estes revestimentos podem ser usados em inúmeras aplicações, se tornando cada vez mais importante para o futuro industrial.

2.5 TRIBOLOGIA

Hoje em dia é estritamente necessário para as indústrias na área de tecnologia e em muitas áreas de pesquisas tecnológicas, um total entendimento dos fenômenos de desgaste e para isto, é necessário considerar outros dois fenômenos, a fricção e a lubrificação. Assim podemos definir Tribologia como “A ciência e a tecnologia da

interação entre superfícies com movimento relativo e dos assuntos e práticas relacionadas” [STOETERAU, R.L., 2004]

A palavra tribologia surgiu na década de 1960, quando esta nova ciência começou a dar os primeiros passos. Embora seja uma área de estudo nova, o assunto que ele aborda já existe há muito tempo e é uma preocupação muito antiga, principalmente no que se refere ao atrito, desgaste e lubrificação. A invenção da roda ilustra bem a preocupação do homem em reduzir o atrito nos movimentos de rotação e conseqüentemente de translação, e essa invenção é anterior a qualquer registro histórico [STOETERAU, R.L., 2004]. A necessidade da preocupação com os fenômenos tribológicos, do estudo dos seus fenômenos e dos problemas que os envolvem se justifica pelo simples fato de que estes fenômenos afetam quase todos os aspectos de nossa vida e não estão restritas as máquinas que usamos e a seus mancais. A ação de juntas animais é uma situação tribológica e a cura de doenças como a artrite é devida, em grande parte, ao conhecimento dos tribologistas. Nós dependemos também do controle do atrito em atividades de lazer, como escaladas de montanhas, esqui ou imprimir movimentos relativos a bolas de tênis, vôlei, basquete ou futebol. Segurar, cortar e escovar são outras manifestações da tribologia no nosso dia a dia, enquanto limpar os dentes é um processo controlado de desgaste, onde se deseja evitar o desgaste do esmalte e eliminar filmes indesejáveis. A habilidade de caminhar é dependente da existência de atrito apropriado, de modo que os efeitos tribológicos tiveram uma grande influência no processo de evolução [STOETERAU, R.L., 2004]. Outro fator que podemos citar para mostrar a importância dos estudos tribológicos é que, o atrito é a principal causa de desgaste e perda de energia em sistemas mecânicos, estimando-se que 1/3 da energia que se consome se destina a perdas por atrito, ou seja, um bom controle do desgaste e atrito é de suma importância para as indústrias de uma forma geral, além disso, na atualidade, as perdas econômicas associadas ao atrito e desgaste representam cerca de 4% do produto interno bruto (PIB) em países industrializados [COSTA, R., 2010], de forma que, melhorias na prática de engenharia, que permitam uma melhor compreensão dos problemas de contacto mecânico levariam à possibilidade de diminuição de perdas nos processos industriais mecânicos e, portanto, a poupanças econômicas significativas [TICHY, J., et al., 2010].

Nós podemos citar alguns aspectos que ilustram a importância da Tribologia, por exemplo, na área da saúde [CANALE, C.F., 2011]:

- Biotribologia, que é a parte da ciência que trata de atrito, lubrificação e desgaste em sistemas biológicos, como se observa nas juntas ósseas articuladas;
- Há outros mecanismos atuantes nos seres vivos, como o atrito nas axilas que é evitado pela presença de pêlos entre as partes em movimento;
- Lubrificação para substituir a lágrima humana, no caso de uso de lentes de contato, responsáveis pela chamada “síndrome do olho seco”;
- Tribologia na Odontologia, buscando materiais dentários com maior resistência ao desgaste;
- Tribologia na Cardiologia, aonde o sangue humano é o lubrificante que mantém funcionamento de válvulas e dispositivos artificiais implantados nos pacientes.

A tribologia apresenta diferentes interesses nas diversas áreas do conhecimento tecnológico, com uma série de disciplinas científicas se ocupando de problemas tribológicos, tais como [Teixeira, K. D., 2011]:

- a) a Ciência dos Materiais, com o desenvolvimento de materiais tribológicos especiais;
- b) a Química, com o estudo de lubrificantes, aditivos e problemas de camada limite;
- c) a Física, com estudos de novos materiais e processos de revestimentos, e estudo do atrito no nível atômico / quântico;
- d) a fabricação, com estudo da qualidade de superficial proveniente da fabricação e suas relações com a tribologia;
- e) a metrologia, com a qualificação superfícies tribológicas e a automação de sistemas; f) o projeto, com a aplicação de superfícies tribológicas;
- g) a automação, com o estudo da influência do atrito em sistemas de controle, entre outras.

Em boa parte dos casos, baixa fricção é desejável. A operação satisfatória de articulações, como a do quadril humano, por exemplo, demanda uma baixa força de fricção. Contudo, baixa fricção não é necessariamente benéfica em todos os casos. Em sistemas mecânicos, como os freios e embreagens, fricção é essencial. Sempre que duas superfícies se movimentarem, uma em relação à outra, ocorrerá o desgaste, sendo que este pode ser definido como um prejuízo mecânico a uma ou as duas superfícies, geralmente envolvendo perda progressiva de material. Em muitos casos, o desgaste é prejudicial, levando a um aumento contínuo da folga entre as partes que se movimentam ou a uma indesejável liberdade de movimento e perda de precisão. A perda por desgaste de pequenas quantidades relativas de material pode ser suficiente para causar a completa

falha de máquinas grandes e complexas. Entretanto, assim como na fricção, altas taxas de desgaste são algumas vezes desejáveis, como em operações de lixamento e polimento.

Um método de reduzir a fricção e frequentemente o desgaste é a lubrificação das superfícies. Ainda assim, mesmo que um lubrificante artificial não seja adicionado ao sistema, componentes da atmosfera (especialmente oxigênio e vapor d'água) têm um importante efeito e precisam ser considerados em qualquer estudo da interação de superfícies.

2.5.1 FENÔMENOS TRIBOLÓGICOS

Essencialmente, em uma situação tribológica ocorre a interação de duas superfícies sólidas em um determinado ambiente, resultando em duas manifestações exteriores:

- 1) Ocorre uma dissipação de energia que é a resistência ao movimento representada pelo coeficiente de atrito. Essa dissipação de energia resulta em calor liberado no contato e uma certa quantidade de ruído, pequena, mas muitas vezes significativa.

- 2) Durante o processo de escorregamento relativo, as superfícies modificam suas características básicas, de um valor maior ou menor. Elas podem se tornar mais lisas ou mais rugosas, ter propriedades físicas, tais como dureza, alteradas, e podem ainda perder material através do processo de desgaste. Essas mudanças nas superfícies podem ser benéficas, como acontece em situações de amaciamento, para produzir condições de operação próximas a ideal, ou desastrosas, quando ocorre a falha da superfície (perda da função técnica), necessitando da substituição da peça.

Mesmo com estas considerações citadas acima não podemos afirmar que o desgaste e um alto valor de atrito são sempre desvantajosos. Freios e embreagens, por exemplo, funcionam devido à existência do atrito. Os acionamentos por roda de atrito são empregados em diversas aplicações em engenharia. O conjunto porca/parafuso somente trabalha devido ao atrito presente, uma alta força de fricção também é desejável entre o pneu de um veículo e a superfície do pavimento, assim com também é importante entre o calçado e o piso durante a marcha. O mundo em que vivemos seria completamente diferente se não houvesse a fricção entre os corpos ou se esta fosse menos intensa. Da mesma forma, o desgaste em máquinas é, algumas vezes, vantajoso. O desgaste inicial,

resultando em uma melhor acomodação das peças (amacramento) é evidentemente desejável.

2.5.2 CONSIDERAÇÕES ECONÔMICAS

A importância econômica da tribologia sempre foi e fica cada vez mais importante no dia a dia da humanidade. Entretanto, nem sempre as importâncias das melhorias tribológicas são bem compreendidas já que, no geral as economias obtidas em casos individuais são bem pequenas. Mas na verdade, em um sistema como uma máquina por exemplo, existe uma quantidade enorme de contatos e uma pequena economia em cada um deles permite uma grande economia, o suficiente para se conseguir somas significativas para uma nação. Só para termos uma noção, metade da energia produzida no mundo é usada para vencer o atrito, o que nos permite afirmar que grandes projetos tribológicos tem grande importância no futuro da humanidade. Por este motivo, governos de grandes nações industrializados têm investido pesado em estudos na área de tribologia [STOETERAU, R.L., 2004]

Na Inglaterra, graças a um relatório feito pelo departamento de educação e ciência Lubrication (Tribology, Education and Research), em 1966, os estudos no campo da tribologia cresceu consideravelmente. Esse relatório indicou que o país poderia economizar em torno de 515 milhões de Libras por ano com a aplicação de melhores práticas tribológicas. A partir deste momento não só o governo inglês, mas a maioria dos governos de sociedades tem dado muita importância às questões econômicas da tribologia.

Um importante fator que contribuiu para o aumento da importância da tribologia nas últimas décadas foi a crise do petróleo dos anos 70, a qual levou a necessidade de se desenvolver sistemas mecânicos mais eficientes, através da redução do atrito. Na década de 90, este assunto se tornou ainda mais importante com a preocupação ecológica que surgia na época, onde o petróleo e a indústria automobilística estavam enfrentando uma difícil competição internacional, regulamentações internacionais e rápidas mudanças tecnológicas [ANDERSSON, B.S., 1991; BOOKER, J.F., 1965]. Regulamentações governamentais requerem melhorias na economia de combustíveis e menores emissões de gases e sistemas lubrificantes. Óleos com alta energia de conservação e veículos mais

econômicos tem tido uma grande importância na preservação dos recursos naturais e na diminuição do atrito dos componentes [BOOKER, J.F., 1969;; Teixeira, K. D., 2011].

Em Workshops conduzidos pelo Departamento de Energia dos EUA, a redução do atrito e do desgaste em componentes de motores e componentes de transmissão pode levar a economia americana a economizar U\$120 bilhões/ ano [FESSLER, R., 1999].

Preocupações com relação aos custos, tanto de produtos quanto de mão de obra, levaram novamente a preocupações tribológicas relativas a necessidade de se controlar o desgaste, eliminar a necessidades de paradas para manutenção, e a redução dos estoques de componentes de reposição, e a necessidade de aumentar a produtividade por meio do aumento das velocidades das máquinas. O aumento dos custos de mão de obra associado a um aumento nos requisitos de precisão dos componentes mecânicos, tem levado a necessidade de sistemas automatizados, onde a compreensão do atrito é vital para o estabelecimento das leis e a formulação das estratégias de controle [LIMA,C. C., et al., 2007]

2.5.3 SOLUÇÕES TRIBOLÓGICAS

Cada vez mais pesquisas na área de soluções tribológicas vêm sendo realizadas. A análise de projetos mecânicos onde haja a necessidade de suportar carga e promover deslocamento relativo entre partes sempre despertou interesse dos pesquisadores nesta área. O primeiro pensamento que vem como solução para este problema é o uso de lubrificação fluídica, contudo as soluções de engenharia disponíveis para problemas tribológicos são mais amplas e complexas do que o simples uso de lubrificantes e podemos ver o exemplo de algumas soluções para esses problemas na Figura 2.12:

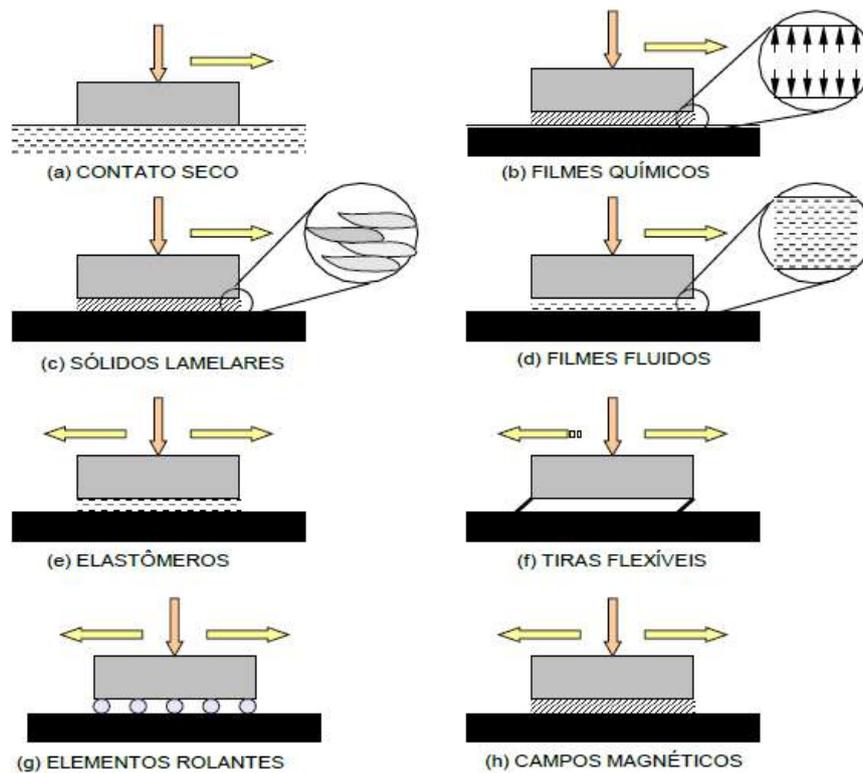


Figura 2.12 - Métodos de solução de problemas tribológicos [LEAL, L. C, 1981]

Alguns métodos de solução de problemas tribológicos são descritos a seguir:

(a) Contato a Seco - Neste caso escolhe-se materiais que apresentem características intrínsecas de baixo atrito e/ou boas características de desgaste, embora isto possa significar a aceitação de menores capacidades de carga. Em muitos casos, é possível usar materiais com camadas superficiais de baixo atrito depositadas sobre substratos que preencham as exigências estruturais impostas a peça.

(b) Filmes Finos - Os Filmes Finos, também denominados de Filmes Químicos, podem ser aplicados para proteger as superfícies e, em parte, reduzem o contato íntimo dos materiais de base. Nesses sistemas, a estabilidade térmica dos filmes é importante devido às altas temperaturas localizadas que surgem nos pontos em que ocorre contato durante o escorregamento. Exemplos, revestimento com cromo duro em eixos e mancais, e nitreto de titânio (TiN) em ferramentas de usinagem de geometria definida.

(c) Sólidos Lamelares - Recobrimentos sólidos das superfícies podem ser usados, desde que tenham baixa resistência ao cisalhamento, por exemplo, camadas de metais moles, ou sólidos lamelares como grafite e dissulfeto de molibidênio.

(d) Lubrificação Fluídica - As superfícies com movimento relativo podem ser separadas com um filme fluido contínuo, este pode ser líquido, vapor ou gás, geralmente ar. Nesses sistemas deve se originar uma pressão no filme fluido para resistir o efeito das cargas aplicadas. A pressão de sustentação pode ser originada pelo efeito do movimento relativo das superfícies, efeito cunha dos mancais fluidos dinâmicos, ou por uma bomba externa, originando os mancais fluidostáticos. A ação hidrodinâmica é mais dependente da viscosidade do fluido do que a ação hidrostática. Em ambos os casos, uma ampla gama de fluidos como água, óleos, ar, ou mesmo metais líquidos em reatores nucleares, tem sido empregado com sucesso.

(e) Elastômeros - Em aplicações onde a amplitude do deslocamento transversal é muito pequena, as superfícies podem ser separadas por elastômeros colocados às duas superfícies. Esta pode ser uma excelente solução e um projeto alternativo é mostrado na Figura 1.3 f, onde foram utilizadas tiras elásticas flexíveis (mancais de mola).

(g) Elementos rolantes - Uma das soluções tribológicas amplamente utilizadas é interpor elementos rolantes. Mancais de elementos rolantes ou de rolamento, apesar de apresentarem um projeto e um cálculo dimensional extremamente complexo, são o tipo de mancal antifricção mais amplamente utilizado na solução de problemas tribológicos, tanto pela forma simplificada de cálculo e seleção posta a disposição pelos fabricantes, quanto pelo nível de padronização encontrado no mercado. Nestes mancais, as superfícies com movimento relativo são separadas por um elemento rolante, o qual pode ser esférico, cilíndrico, cônico, na forma de barril ou de agulha. Nestes, os carregamentos são absorvidos pela deformação elástica de contato dos elementos rolantes junto aos anéis. Por isso, seu campo de utilização é limitado tanto pela rigidez possível de se obter quanto pelo baixo ou inexistente amortecimento, o que diminui sua precisão no deslocamento [DAVIDSON, A.,1972; DONALDSON, R. R., et al. 1981].

(h) Campos magnéticos. O suporte de cargas sem contato mecânico é possível através do uso de campos magnéticos. O funcionamento dos mancais magnéticos está baseado

no princípio da atração ou repulsão mútua entre os pólos magnéticos. Os campos magnéticos controlados mantêm o elemento com movimento relativo suspenso, sem que ocorra contato metal-metal. Inicialmente empregados em instrumentos de medição (medidores de eletricidade), devido à excelente rigidez proporcionada por estes mancais, sua principal aplicação se dá em fusos de alta velocidade, onde pode-se atingir rotações entre 10.000 e 100.000 rpm. Apesar de nos mancais magnéticos não haver geração de calor por atrito mecânico entre as partes metálicas, esta se manifesta, e de forma excessiva, devido às correntes parasitas, o que torna necessário a utilização de refrigeração.

De posse do conhecimento destas possíveis soluções citadas acima, o projetista pode agora, considerar fatores como a carga a ser suportada, a velocidade, a natureza do ambiente e qualquer limitação imposta ao atrito e ao desgaste, para chegar à resposta mais adequada ao seu problema de projeto. Até o momento, as superfícies foram consideradas como planos lisos que limitam os sólidos. Infelizmente, todas as superfícies em engenharia são mais complexas, apresentando geometrias com picos e vales e, também, propriedades físicas e químicas raramente uniformes através da espessura do material, o que contribui para complicar a solução dos problemas Tribiológicos [LEAL, L. C, 1981; LIMA, C. C., et al., 2007].

2.5.4 ATRITO

O atrito pode ser definido como a força que se opõe ao movimento relativo entre duas superfícies [BUSHAN, B., 2000]. O coeficiente de atrito, é proporcional à carga normal entre os corpos, e independente da área das superfícies deslizantes [TICHY, J., et al., 2000]. Assim a força de atrito é determinada pela equação que segue [BUSHAN, B., 1999; BUSHAN, B., 2000]:

$$F = \mu \times N \qquad \text{eq. 4.1}$$

O coeficiente de atrito é variável e depende de parâmetros operacionais (como a unidade, temperatura, velocidade e pressão de contacto), do lubrificante e das propriedades dos materiais que formam o par tribológico [TICHY, J., et al., 2000]. Este parâmetro

permite-nos retirar informação sobre a energia consumida no movimento de dois corpos [HAUERT, R., 2004].

2.5.5 DESGASTE

Quando existe um movimento relativo entre duas superfícies naturalmente irá ocorrer um desgaste, ou seja, uma perda progressiva de material, ou em uma das superfícies ou nas duas superfícies envolvidas no contato. Desta forma podemos definir o desgaste como sendo uma perda progressiva de material a partir do movimento relativo de duas superfícies sólidas em contacto. Em sistemas tribológicos, a remoção do material é geralmente um processo, apesar de lento, contínuo e estável. Logo o desgaste passa a interferir com o funcionamento adequado dos equipamentos [BUSHAN, B., 2000].

A Figura 2.13 mostra os principais tipos de desgaste, sendo estes: o desgaste adesivo, abrasivo, corrosivo e à fadiga [Kato, K. et al., 2001].

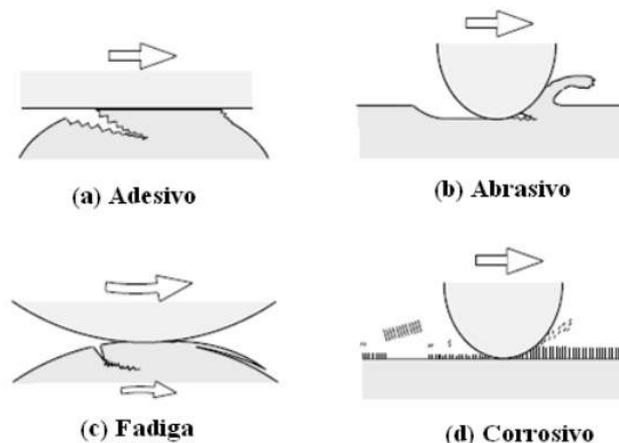


Figura 2.13 - Modos de desgaste: (a) adesivo, (b) abrasivo, (c) fadiga, (d) corrosivo [RIBEIRO, F., R., V., 2012].

Alguns modos de desgastes são descritos abaixo:

- *Desgaste adesivo* (Figura 2.13 (a)) ocorre em materiais em que as asperidades das duas superfícies estão em contacto. Estas podem fragmentar e serem transferidas de superfície para superfície, aumentando a sua área, e causando danos nas faces em contato [BHUSHAN, B. (2000)]. A perda de material pode-se verificar sob a forma de partículas de desgaste [ROSADO, M., 2011].

- *Desgaste abrasivo* (Figura 2.13 (b)) ocorre quando uma superfície dura desliza sobre uma superfície de igual ou menor dureza. O processo abrasivo pode ser dividido em desgaste a dois corpos, em que o elemento abrasivo é a superfície mais dura, e desgaste a três corpos, onde se forma um terceiro corpo (partículas soltas abrasivas ou partículas de desgaste). Este último geralmente começa como adesivo, gerando partículas de desgaste abrasivas que permanecem na interface [BHUSHAN, B. (2000)].
- *Desgaste à fadiga* (Figura 2.13 (c)) é observado em materiais que estão sujeitos a esforços cíclicos. O desgaste é provocado pela propagação de fissuras, que levam à formação de fragmentos. Neste tipo de desgaste é relevante o número de ciclos e o tempo decorrido até se verificar a falha à fadiga, ao invés da quantidade de material removido [BHUSHAN, B. (2000)].
- *Desgaste corrosivo* (Figura 2.13 (d)) é causado por uma reação química ou eletroquímica da interface com o meio ambiente [BHUSHAN, B. (2000)].

2.5.6 LUBRIFICAÇÃO

A lubrificação consiste na introdução/formação de um terceiro corpo entre as duas superfícies que se encontram em movimento, com a finalidade de reduzir o atrito e o desgaste. Os lubrificantes utilizados podem ser líquidos, gasosos ou sólidos [DONNET, C. et al., 2004], ficando os lubrificantes líquidos com a predominância de utilizações. Contudo, em muitas aplicações, tais como processamento de alimentos, bombas de químicos, tecnologia espacial e discos rígidos, a interposição de lubrificantes nem sempre é possível [HAUERT, R, 2004]. A utilização de revestimentos denominados como auto-lubrificantes tem vindo a ser cada vez mais uma forma de garantir bons níveis de desempenho e durabilidade dos equipamentos, permitindo uma redução de atrito e desgaste.

2.5.7 REVESTIMENTOS AUTO-LUBRIFICANTES

Os componentes mecânicos atualmente utilizados funcionam por vezes em condições de lubrificação limite (o que promove a ocorrência de desgaste tribológico elevado) sendo que, em algumas situações, a utilização de lubrificantes líquidos se torna totalmente inviável

do ponto de vista tecnológico. O desenvolvimento de materiais com elevada resistência ao desgaste e baixo atrito é fundamental para garantir o bom desempenho e durabilidade destes componentes em condições extremas. A utilização de revestimentos auto-lubrificantes/lubrificantes sólidos surgem como uma solução eficaz na melhoria do desempenho de diversos componentes mecânicos, sujeitos a condições de desgaste. Estes revestimentos podem ser agrupados em duas categorias distintas: revestimentos macios e revestimentos duros [RIBEIRO, F., R., V., 2012].

Os "revestimentos macios" são utilizados para reduzir o atrito entre superfícies deslizantes não lubrificadas. Uma vasta gama de metais (prata, chumbo e cobre) já foram estudadas e observou-se que o atrito era controlado principalmente por fenômenos adesivos resultantes da formação de micro-junções entre as faces de deslizamento [FONTAINE, J., et al., 2008]. Por sua vez, os revestimentos com elevada resistência ao desgaste são baseados essencialmente em materiais duros ($H > 10$ GPa), tais como nitretos, carbonetos e óxidos metálicos, nomeadamente TiN, TiC, CrN, Al₂O₃, WC, entre outros. Na maioria dos contactos tribológicos é difícil associar baixo coeficiente de atrito entre as superfícies e elevada resistência ao desgaste [9]. No entanto, os revestimentos DLC têm despertado interesse comercial em peças e componentes mecânicos devido às suas propriedades auto-lubrificantes, eficazes na diminuição do desgaste e atrito [MIYOSHI, K., 2001].

2.5.8 TRIBOLOGIA DE REVESTIMENTOS QUASICRISTALINOS.

Atualmente com o aumento de pesquisas visando ampliar a utilização dos quasicristais nas indústrias, o estudo tribológico destes materiais tem se mostrado cada vez mais importante. Cada vez mais, propriedades da superfície de materiais quasicristalinos têm recebido atenção considerável desde a última década devido à sua baixa energia de superfície e de baixo atrito.

Já é sabido que os quasicristais possuem uma combinação de excelentes propriedades, mas suas aplicações na indústria esbarram na baixa tenacidade à fratura destes materiais em temperatura ambiente. Várias soluções vêm sendo estudada atualmente para tentar contornar este problema. Por exemplo, acredita-se que o uso de compósitos com matriz quasicristalina reforçados com materiais como Alumínio, possa diminuir as desvantagens apresentada pelos quasicristais e ao mesmo tempo aproveitar dos benefícios que suas propriedades possam

oferecer, ampliando assim sua gama de utilização na indústria. Em investigações anteriores sobre o desenvolvimento de compósitos de Qc, as fases de Qc foram utilizadas principalmente para o reforço de uma matriz dúctil [STEMPFLE, P., et al., 2010].

A primeira tentativa para melhorar a fragilidade de quase-cristais por adição de fase dúctil foi relatado por Sordelet et al. [MCCOOL, J., 1986]. Atualmente também, existem muitas pesquisas para uso do quasicristais em forma de pó como revestimentos superficiais de materiais metálicos e alguns polímeros. Esses revestimentos são realizados através de métodos de aspersão térmica como plasma spray e HVOF. Tais revestimentos podem melhorar as propriedades superficiais dos substratos como, a dureza, resistência à corrosão, resistência térmica e outras propriedades que os Qc podem oferecer.

Muitos estudos já indicam que o uso peças de Aço Carbono, aço inox, Cobre, Alumínio, entre outros, revestidos com materiais quasicristalinos, podem melhorar as propriedades e o desempenho de peças usadas, como por exemplo, em motores de combustão, pistões e anéis de vedação para melhorar a resistência ao desgaste, resistência térmica e a corrosão, aumentando a vida útil desses motores e até diminuindo o consumo de combustíveis. Outro exemplo é o uso de revestimentos quasicristalinos em superfície de dutos de petróleo para proteção contra oxidação e de outras intempéries do ambiente onde estão localizados estes dutos. Outra aplicação que pode ser bastante viável é a utilização dos quasicristais como revestimento de peças para implantes médicos, em situações que se requeiram baixo atrito e alta resistência ao desgaste.

Desta forma, com o surgimento cada vez maior de estudos de compósitos com matriz quasicristalina ou reforços quasicristalinos e de superfícies revestidas com quasicristais para ampliar a utilização destes materiais nas indústrias e no mercado tecnológico, a necessidade da compreensão das propriedades tribológicas das superfícies quasicristalinas é cada vez maior.

STEMPFLE, P., et al., 2010, estudaram compósitos de matriz quasicristalina AlCuFe reforçados com Estanho, como revestimento superficial de Aços Carbonos. Através de ensaios tribológicos de pino sobre disco e microdureza notaram que a adição do Sn como fase dúctil, apesar de diminuir um pouco a dureza, melhorou a resistência ao desgaste da superfície sem afetar o comportamento do atrito.

Vários estudos dedicados aos materiais quasicristalinos, bem como os seus aproximantes, demonstraram que coeficientes de atrito tão baixo quanto $\mu = 0,20 \pm 0,05$ podem ser alcançados em ambientes secos quando a contraparte é uma esfera de aço duro [LEE,

S.M., et al., 2001; LANG, C.I, et al., 1984; KANG, S.S. et al., 1993]. Contudo, materiais quasicristalinos no estado como preparado e pulverizados em superfícies, principalmente por meio de aspersão térmica, contém uma quantidade significativa de fase β , o que aumenta a fragilidade do material e conseqüentemente o desgaste e o atrito [BRUNET, P., et al., 2000].

A qualidade e as propriedades tribológicas dos revestimentos podem ser afetadas por contaminações superficiais e condições morfológicas da superfície como, rugosidade e porosidade [BONASSO, N., et al., 2008]. A presença de oxigênio nas camadas, principalmente vindo do H₂O presente no ambiente pode ser bastante nociva para as camadas quasicristalinas, aumentando a fragilidade e conseqüentemente o desgaste e atrito destas camadas.

Várias explicações para o baixo atrito dos quasicristais têm sido formuladas. Não tem sido fácil para determinar qual é correta, e é possível que diferentes explicações prevaleçam em diferentes interfaces e sob condições deslizantes diferentes. Singer et al., propuseram que alguns óxidos (que estão presente no ar durante o atrito) serve como um terceiro corpo lubrificante, e que este lubrificante é particularmente eficaz porque o óxido prontamente delamina o quasicristal [PARK, J.Y., THIEL, P. A., 2008]. MANCINELLI et al., 2003, sugeriram que o elevado grau de dureza da quasicristal é responsável pelo baixo atrito, com base em uma relação inversa entre a dureza e coeficiente de atrito para uma série de cinco metais limpas, incluindo o quasicristal [MANCINELLI, C, 2003].

CAPÍTULO III

METODOLOGIA

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 ETAPA 1 REALIZADA NO LSR/UFPB

3.1.1 INTRODUÇÃO

A Figura 3.1 mostram o fluxograma indicando a metodologia empregada na 1ª etapa do trabalho, que foi realizada no LRS/UFPB. Nos sub-capítulos seguintes, mostra-se a descrição detalhada dos materiais utilizados e da metodologia empregada.

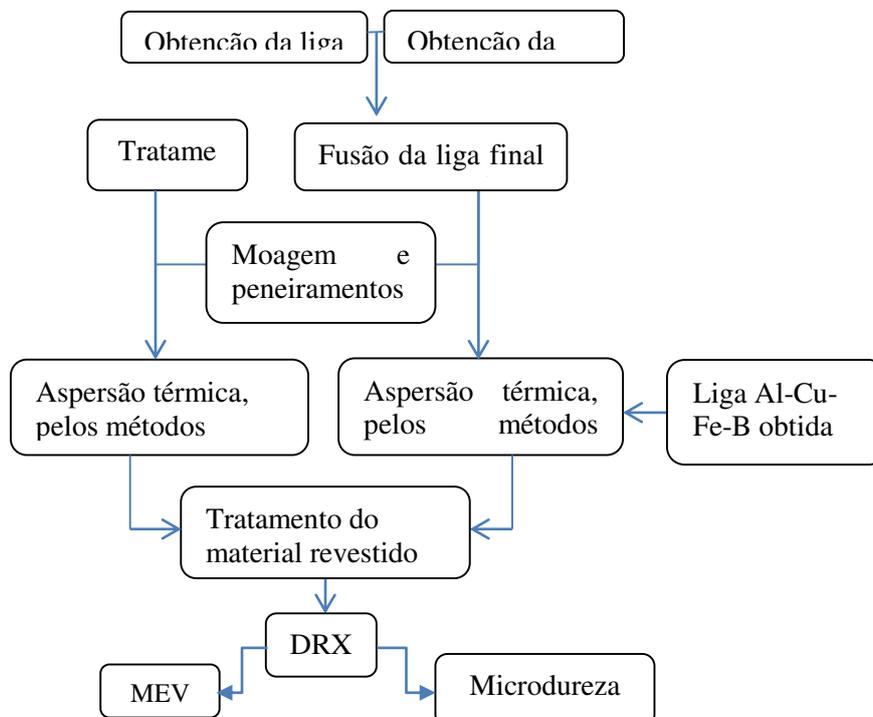


Figura 3.1 - Fluxograma da metodologia realizada durante a primeira etapa do trabalho, no LSR/UFPB

3.1.2 ELABORAÇÃO DA LIGA

A primeira etapa do trabalho foi à elaboração da liga quasicristalina Icosaedral $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}\text{B}_3$. O primeiro passo para a confecção da liga foi a fabricação da liga “mãe” Fe-B. Esta liga foi obtida por fusão. Para isso foi utilizado um forno de indução equipado com um cadinho de Cobre de soleira fria. Este equipamento foi usado com o objetivo de se obter a liga o mais próximo possível da composição nominal e com alto grau de pureza, já que este forno trabalha sob atmosfera praticamente isenta de elementos que contaminam o banho do metal fundido, como Oxigênio e o Nitrogênio. A descrição do equipamento foi feito por Passos, 2006. Na segunda etapa foi utilizado um forno de indução, que realiza fusões empregando o mesmo princípio do indutor com espiras em atmosfera ambiente. Este forno foi utilizado para a fabricação da liga “mãe” Al-Fe. Neste mesmo forno, foram elaboradas as ligas quasicristalinas com as seguintes composições, em porcentagem atômica, $\text{Al}_{62,2}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}\text{B}$. Utilizando-se alumínio (barra) com 99,97% de pureza, cobre eletrolítico (barra) com 99,98% de pureza, ferro (pedaços) com 99,98% de pureza e boro (pedaços) com 99,99% pureza, os dois últimos, comprados a empresa Sigma Aldrich Corporation. Esses componentes foram pesados nas respectivas composições, totalizando 500g.

Foi usada neste trabalho também a liga quasicristalina Icosaedral $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}\text{B}_3$ obtida por atomização. Este material foi doado pelo Professor Jean Marie Dubois e foi produzida no Institut Jean Lamour, Nancy França.

3.1.3 REVESTIMENTO DOS SUBSTRATOS POR ASPERSÃO TÉRMICA.

Os Quasicristais depois de obtidos foram moídos e peneirados. Os tamanhos dos grãos ficaram entre $+25\mu\text{m}$ e $-45\mu\text{m}$. Esses pós produzidos foram aspergidos na superfície dos substratos pelas técnicas de pulverização Low velocity oxy fuel (LVOF) e High velocity oxy fuel HVOF. Os substratos utilizados foram de aço de baixo Carbono, Alumínio, Cobre. Esta etapa foi feita na Empresa OGRAMAC METALIZAÇÃO, localizada em Santo Antônio de Posse – SP. No LSR/UFPB. Foram feitos vários tipos de revestimentos. Nestes revestimentos foram usados a liga $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}\text{B}_3$ tratada por 12h à 720°C , que depois foram aspergidas nos substratos e após a aspensão foram novamente tratadas por 30 minutos à 730°C . Trabalhamos também com a liga

$Al_{59}Cu_{25,5}Fe_{12,5}B_3$ que não foi tratada antes de serem aspergidas nos substratos, mas depois que as camadas foram obtidas as amostras foram tratadas termicamente por 5min a $730^{\circ}C$. E por último foi usado a liga $Al_{59}Cu_{25,5}Fe_{12,5}B_3$ obtidos por atomização, onde a amostras aspergidas também foram tratadas termicamente a 730° por 5min. Em algumas amostras uma liga de Cu_9Al_4 foi aspergida entre o substrato e o quasicristal. Também teve amostras compostas por três camadas aspergidas no substrato. No caso a primeira camada sobre o substrato foi o Alumínio Puro, por cima do Alumínio o Cu_9Al_4 por último o Quasicristal. Na tabela 3 temos em detalhe, as amostras que foram obtidas. A equipamento utilizado para aspersão por HVOF foi o HP- HVOF - Praxair JP-5000, operado a velocidade Mach 3 com uma taxa de alimentação de 34 g / min.

Tabela 3.1 Amostras obtidas

Substrato	Camadas/Método de revestimento
Cobre	QC(tratado antes da aspersão) - HVOF
	QC(não tratado antes da aspersão) - HVOF
	QC(atomizado) - HVOF
Alumínio	$Cu_9Al_4 + QC$ (tratado antes da aspersão) - HVOF
	$Cu_9Al_4 + QC$ (não tratado antes da aspersão) - HVOF
	$Cu_9Al_4 + QC$ (atomizado) - HVOF
	QC(tratado antes da aspersão) - HVOF
	QC(não tratado antes da aspersão) - HVOF
Aço de baixo carbono	QC(atomizado) - HVOF
	$Cu_9Al_4 + QC$ (tratado antes da aspersão) – HVOF e LVOF
	$Cu_9Al_4 + QC$ (não tratado antes da aspersão) - HVOF
	QC(atomizado) - HVOF
	$Cu_9Al_4 - HVOF$ e LVOF
	$Al + QC_2 - HVOF$ e LVOF
	$Al + Cu_9Al_4 + QC$ trate HVOF e LVOF

3.1.4 TRATAMENTO TÉRMICO

Como já foi dito, revestimos os substratos com quasicristal que foi tratado termicamente antes de serem aspergidos na superfície do material e quasicristal tratado apenas depois de serem aspergidos sobre os substratos.

Para os quasicristais tratados antes da aspersão, utilizou-se um forno de resistência do tipo Nabertherm mantendo a amostra por 12h a uma temperatura de 720°C com uma taxa de aquecimento de 30°C/min, até o patamar, a fim de verificar o efeito do tempo sobre a formação da fase quasicristalina. Para diminuir a oxidação da liga realizaram-se, lavagens do forno, que consistiu em introduzir gás inerte (hélio), até uma pressão de -0,08MPa, seguido-se do bombeamento até a pressão de, aproximadamente $1,33 \times 10^{-7}$ MPa. Esta operação repetiu-se por três vezes, tendo por objetivo minimizar oxigênio residual no forno. Finalmente, as fusões foram realizadas mantendo-se a pressão de -0,08MPa de hélio. Para os quasicristais tratados depois de serem aspergido nos substratos o tratamento realizado foi a 730°C por 5min. O forno, os gases e as taxas de aquecimento e resfriamento usados foram os mesmos do primeiro tratamento.

3.1.5 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As amostras das ligas brutas de fusão e tratadas termicamente foram analisadas em um equipamento de difração de raios-x do modelo SIEMENS. Nesse ensaio utilizou-se um tubo de Cu com comprimento de onda de 1,5406Å com tensão de

40kV, corrente de 30mA, passo de 0,01°, tempo por passo de 3s e o ângulo 2θ (2-theta) variando de 20 a 120 graus.

3.1.6 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E EDS.

O estudo morfológico das camadas aspergidas nos substratos e das interfaces revestimentos/substratos foi realizado por microscopia eletrônica de varredura e o microscópio utilizado foi do tipo LEO 1430. Utilizou-se nas imagens o detector de elétrons secundários. Um detector de elétrons secundários (SE) captura a reflexão dos

elétrons, transformando em imagem. As imagens foram obtidas utilizando-se uma distância focal (WD) entre 12 e 16mm, uma tensão entre 5 e 20kV e o Tamanho do ponto (spot size) que variou entre 100 e 350 μ m. Para isso, as amostras foram lixadas e polidas com pasta de diamante, em seguida, limpas com álcool isopropílico no aparelho de ultra-som tipo 3L fabricado pela DABI ATLANTE. O microscópio eletrônico é equipado, também, com um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) que faz análise da composição química das fases. Foi realizada a análise química no interior das ranhuras causadas durante os testes de risco. Esta análise teve como principal objetivo verificar a composição química do material da ranhura e assim saber se após o teste, o material no interior dos riscos eram ainda o quasicristal depositado no substrato ou o próprio substrato, o que nos ajudou saber se o filme aderiu bem ou não ao substrato já que, se após o teste, a composição química no material no interior da ranhura for o substrato, poderemos concluir que, o revestimento foi arrancado, ou descolou da interface da amostra durante a passagem da ponta na realização do ensaio. Utilizou-se uma tensão de 20kV, distância focal de 20mm e o tamanho do ponto (spot size) de 500 nas amostras. Usou-se o Cobalto como padrão de análise. A Tabela 3.2 resume os dados utilizados para as análises.

Tabela 3.2 Parâmetros utilizados para análise no Microscópio Eletrônico de Varredura

Detector	Tensão (KV)	Tamanho do ponto (Spot-size)	WD(mm)
SE	5-20	100-350	12-16
QSDB	15-20	200-350	10-16
EDS	20	500	20

3.1.7 ENSAIO DE MICRODUREZA

Os valores de Dureza das superfícies foram determinados a partir dos ensaios de microdureza. Para isto as amostras dos compósitos sintetizados foram lixadas, em água, com papéis abrasivos de SiC, até 4000 e polidas com em pasta de diamantes de 3, 1 e 1/4 μ m. Em seguida elas foram limpas em banhos ultra-sônicos (99,5%) com ultra-som Spencer do Laboratório de Solidificação Rápida. Seqüencialmente, foram mergulhadas

por 10min. em metanol e seco em secadores elétricos. Com o objetivo de evitar defeitos de superfície, que pudessem interferir nos valores obtidos nos ensaios, a qualidade do tratamento da superfície e da limpeza das amostras era sempre confirmada no microscópio ótico, antes de serem submetidas aos ensaios de Ultra microdureza. Foram realizados ensaios do tipo Vickers, com um diamante piramidal de base quadrada utilizada como penetrador. Os métodos foram realizados com cargas de 100, 300 e 500mN.

3.2 ETAPA 2 REALIZADA NO INTITUT JEAN LAMOUR/NANCY-FRANÇA

A Figura - 3.2 mostram o fluxograma indicando a metodologia empregada na 2ª etapa do trabalho, que foi realizada no Intitut Lean Lamour/Nancy-França. Nos subcapítulos seguintes, mostra-se a descrição detalhada dos materiais utilizados e da metodologia empregada.

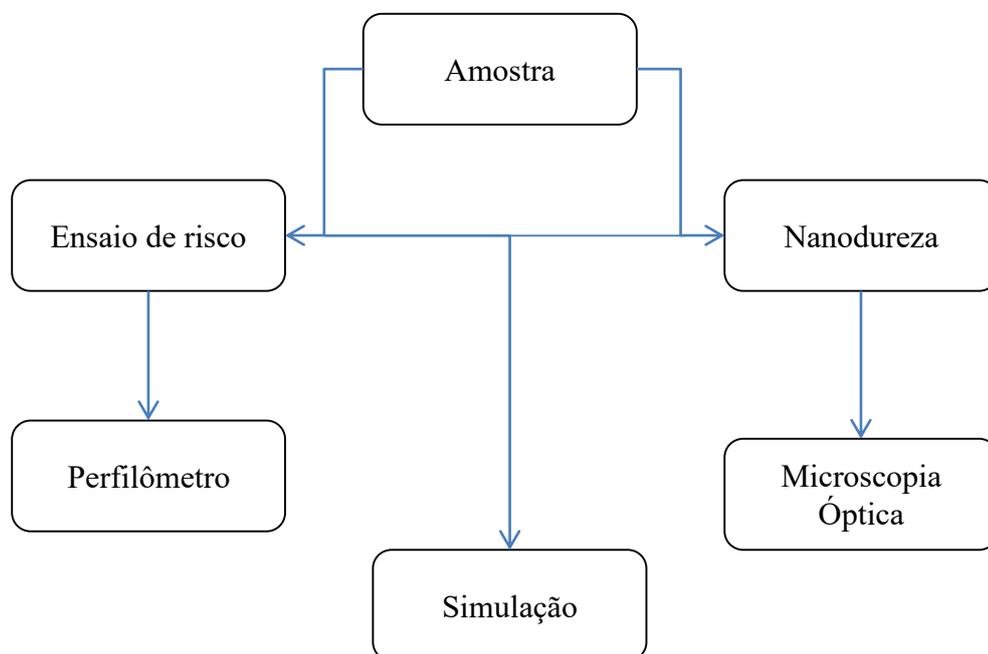


Figura 3.2 Fluxograma da metodologia realizada durante a segunda etapa do trabalho, no Intitut Lean Lamour/Nancy-França

Na tabela 3.3, apresentamos as amostras que foram selecionadas para a realização dos ensaios tribológicos no Institut Jean Lamour.

Tabela 3.3 - Amostras selecionadas para os ensaios tribológicos

Aço-CuAl+Qc	Aço-Qc
Al-CuAl+Qc	Al-Qc
Cu-Qc	

3.2 ENSAIOS DE TRIBOLOGIA

Os estudos tribológicos foram realizados por meio do teste de risco, ensaio de nanoindentação e simulação numérica para se avaliar o comportamento plástico e elástico no interior das camadas e nas interfaces, obtendo-se resultados que seriam impossíveis de se obter através dos ensaios convencionais.

3.2.1 ENSAIO DE RISCO

As propriedades de aderência foram avaliadas pelo ensaio de risco. Foi utilizado um equipamento da CSM e o ensaio foi realizado com carga variando de 1 a 80 N. Foi usada um ponta tipo Brinell de Diamante com raio 200 e 800 μ m. O comprimento risco foi oito centímetros. Três ricas foram feitas por amostra. Através da análise dos riscos e dos gráficos fornecidos pelo ensaio nós podemos encontrar as cargas críticas, isto é, a carga a partir da qual surge as primeiras fissuras na ranhura.

3.2.2 NANOINDENTAÇÃO

O teste nanoindentação foi realizado com equipamento da CSM. O indentador usado foi o Berkovich e a carga do e foi de 100mN. O teste foi realizado nas secções transversais das amostras para o estudo da nanodureza e o módulo de elasticidade das camadas. Foram realizadas também indentações a superfície das camadas para se estudar a porosidade e fragilidade das camadas aspergidas.

3.2.3 SIMULAÇÃO NUMÉRICA

Para compreender a nível de simulação o comportamento observado em uma ranhura para diferentes substratos, fizemos uma simulação numérica para um teste de rico, para as diferentes amostras. Nós consideramos que os ensaios foram realizados com pontas esféricas de diamante ou aço com um raio de $200\mu\text{m}$. As simulações foram realizadas para amostras com revestimentos com espessura de 5, 10, 20, 50, 80 e $100\mu\text{m}$ e em amostras com substratos revestidos com uma camada (substrato + QC) ou dois filmes (substrato-CuAl + QC). Os testes de simulação foram realizados utilizando o programa CODE (Kouitat, 2001), que utiliza o Método de Fronteira.

Estes testes foram realizados com o objetivo de estudar o comportamento elástico e plástico nas interfaces entre o substrato e os filmes e de camadas como um todo. Abaixo apresentamos o esquema do modelo de simulação utilizado.

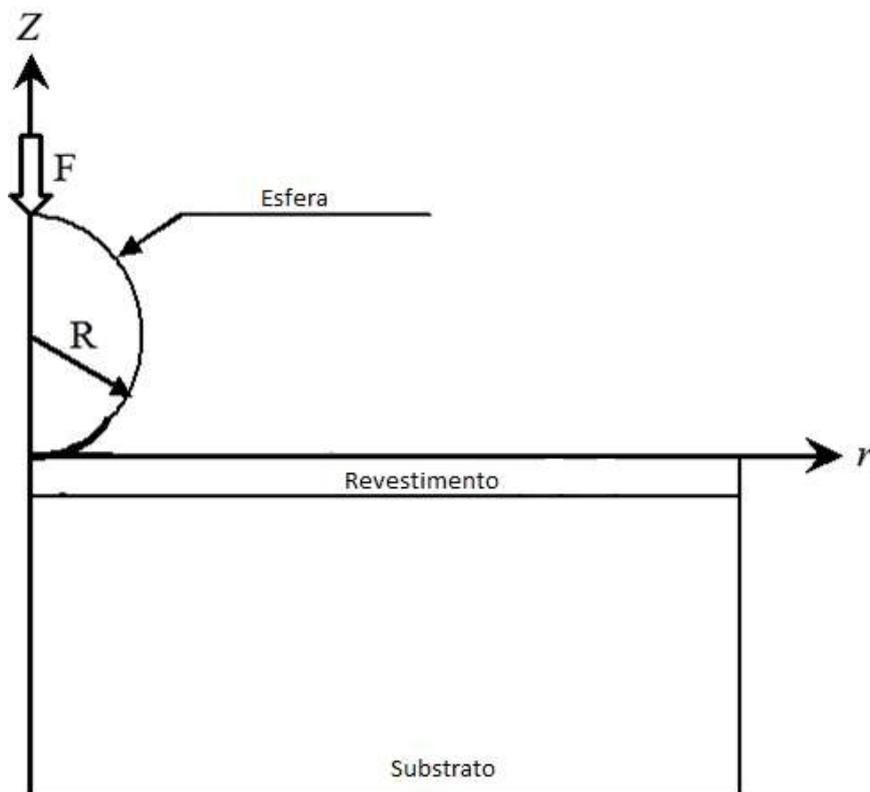


Figura 3.3 - esquema do modelo de simulação

CAPÍTULO IV

RESULTADOS DESCULSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

Na Figura 4.1, é possível ver imagens da morfologia dos substratos e dos filmes aspergidos das seções transversais das amostras. Analisando as imagens é possível ver a diferença entre os revestimentos obtidos por LVOF e HVOF.

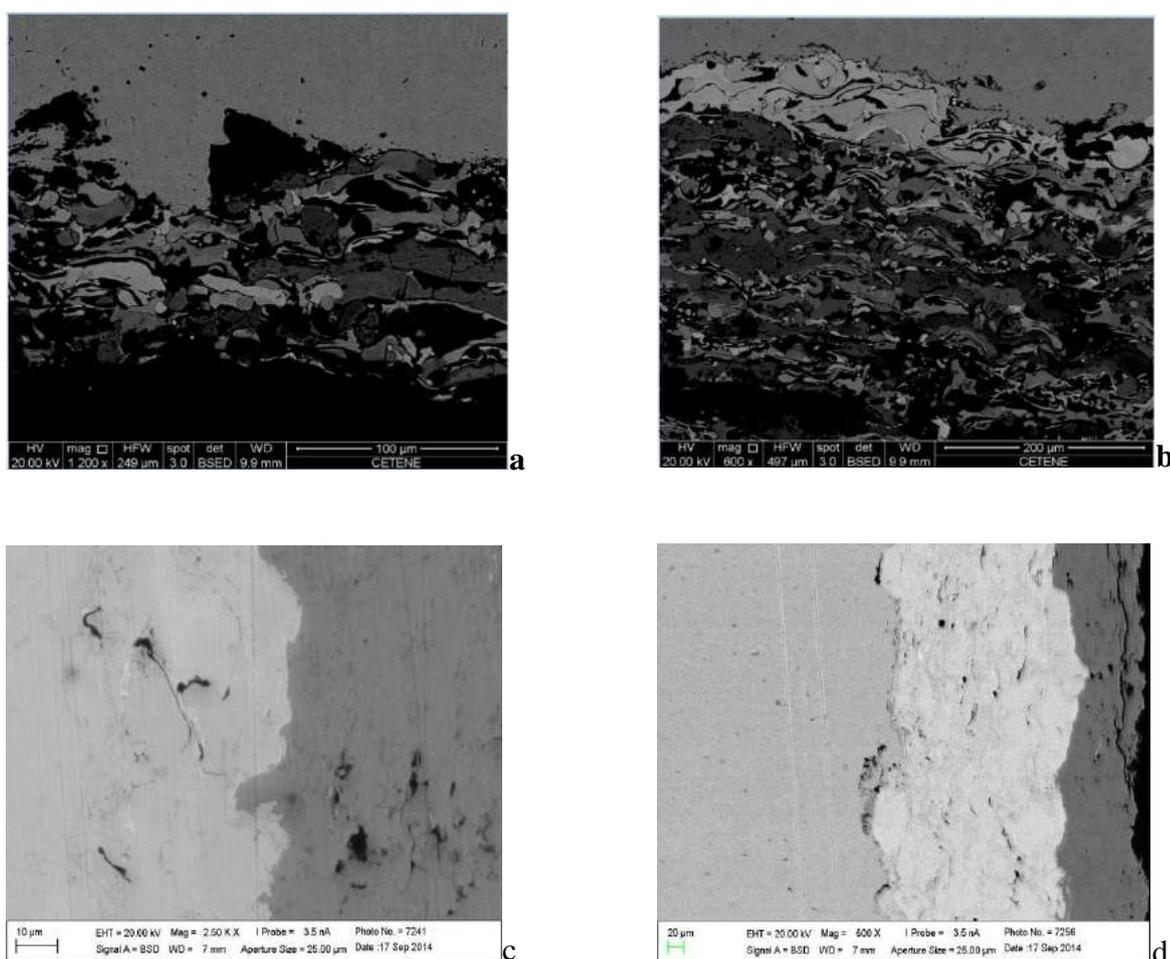


Figura 4.1– Mev das amostras de aço carbono1020 revestidas pelo método LVOF e HVOF. a) Aço-Qc, LVOF; b) Aço-Cu₉Al₄ + Qc, LVOF; c) Aço-Qc, HVOF; d) Aço-Cu₉Al₄ + Qc, HVOF

Nas Figuras 4.1a e 4.1b observa-se as amostras aço-Qc e aço-CuAl+Qc, respectivamente, com revestimentos aspergidos pelo método de aspersão LVOF. Fica evidente, nas imagens, a presença de fases distintas, bem como regiões oxidadas, mais escuras, além de regiões contaminadas com material do próprio substrato, no caso o aço. A adesão entre o substrato e a camada quasicristalina não se apresenta eficiente, este fato ocorre, provavelmente, devido a regiões irregulares nas interfaces, presença de contaminantes e elevada porosidade, principalmente nas amostras que não apresentam camada de intermetálico CuAl. Esses problemas na interface, certamente, afetam a aderência do filme ao substrato.

Já nas amostras que foram obtidas pelo método de aspersão HVOF, Figuras 4.1c e 4.1d, é possível ver que as camadas estão aparentemente uniformes, apresentando menor porosidade que as amostras obtidas pelo método LVOF, revestimentos sem contaminações visíveis e maior homogeneidade de fase, o que será confirmado, posteriormente, nas análises de DRX. As regiões nas interfaces não apresentam grandes falhas e aparentam estar muito mais uniformes e com boa aderência, o que será confirmado, posteriormente com os resultados do teste de risco.

Analisando as morfologias dos revestimentos obtidos pelos métodos LVOF e HVOFs, decidiu-se trabalhar apenas com as amostras obtidas por HVOF, já que estas apresentam superfícies bem mais uniformes, com menos porosidades, bem menos contaminações e oxidações e com interface com qualidade, aparentemente, bem superior.

A Figura 4.2 mostra o difratogramas de raios-x (DRX) da liga $Al_{59,2}Cu_{25,5}Fe_{12,3}B_3$ no estado bruto de fusão e o DRX da liga tratada termicamente por 12h a 720°C. Após este tratamento a liga foi aspergida nos substratos.

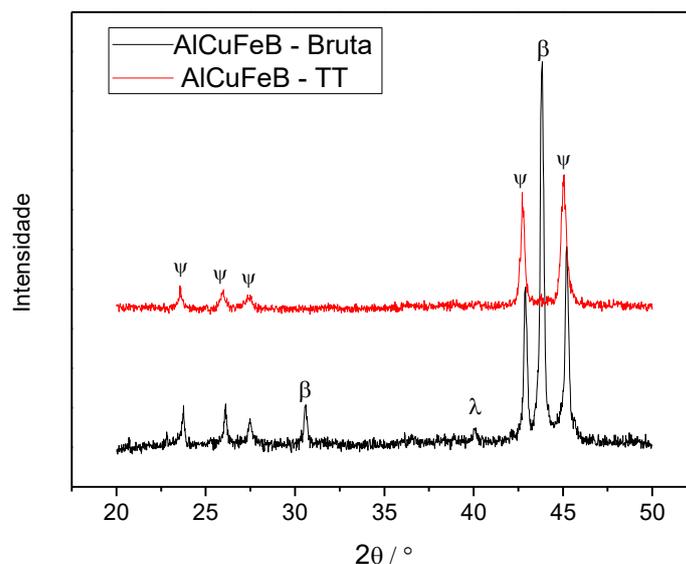


Figura 4.2 – Difratoograma de raios-X da liga $\text{Al}_{59,2}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}\text{B}_3$ no estado bruto de fusão mostrando a presença das fases ψ , β e λ e tratada termicamente apresentando apenas a fase Qc

Como pode ser observado, a microestrutura da liga em “bruta fusão” é formada pela mistura de fases: monoclina $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ - (λ), cúbica $\text{Al}(\text{Fe,Cu})$ -(β) e quasicristalina (ψ). Após o tratamento, as fases monoclinica e cúbica foram desestabilizadas, sendo à fase icosaedral quasicristalina a única fase presente na microestrutura final

Na Figura 4.3, observa-se o difratograma da liga Cu_9Al_4 bruta de fusão. Ve-se, claramente, a fase intermetálica Cu_9Al_4 . Esta fase é cristalina e faz parte do grupo das ligas metálicas complexas. É também chamada de fase-aproximante, pois no diagrama ternário AlCuFe esta fase é próxima a fase icosaedral quasicristalina e possui algumas de suas propriedades com valores próximos ao dos quasicristais.

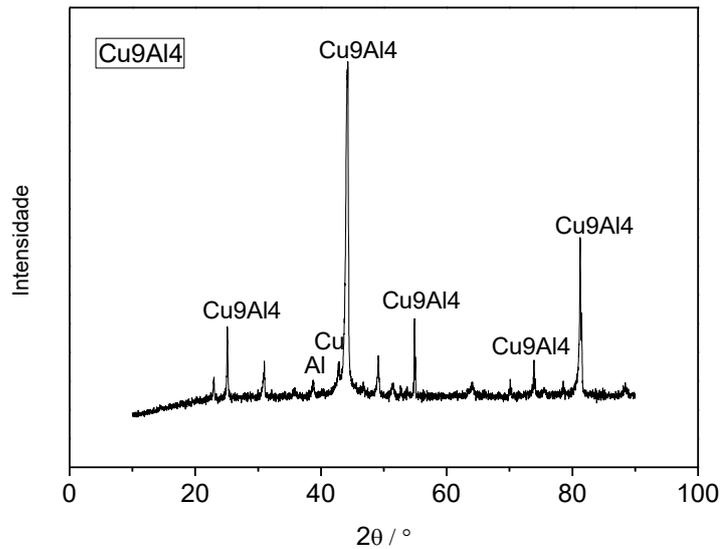


Figura 4.3 - Difratoograma de raios-X da liga Cu_9Al_4 – Bruta de fusão

Na Figura 4.4, vê-se o difratograma da camada da liga Cu_9Al_4 aspergida em substrato de aço de baixo carbono obtida pelo método de aspersão HVOF. Fica claro pelo seu raio-x, que a fase intermetálica Cu_9Al_4 é a fase predominante, o que é considerado um bom resultado.

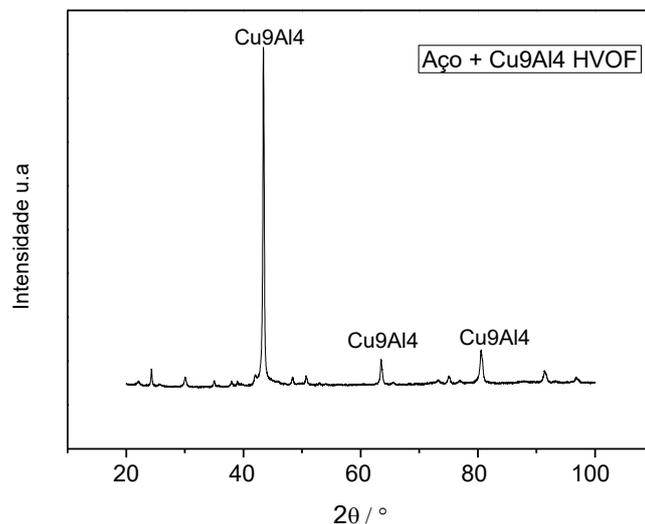


Figura 4.4 - Difratoograma de raios-X Camada Aço + Cu_9Al_4 – HVOF

Nas Figuras 4.5 e 4.6 é possível observar os difratogramas dos revestimentos quasicristalinos aspergidos em substratos de aço carbono 1020. Neste caso, o substrato revestido apenas com o quasicristal, obtido via atomização, e o substrato revestido com

dois filmes, CuAl e quasicristal atomizado, respectivamente. Nos dois difratogramas observa-se os DRX's da liga sem tratamento e na liga com tratamento térmico por 5min. à 730°C.

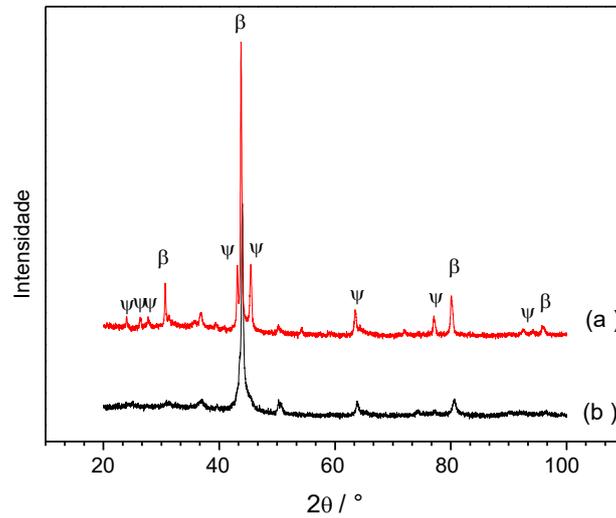


Figura 4.5 Difratogramas de raios X da amostra Aço + QC_(atomizado) (a) sem tratamento e (b) tratado a 730°C por 5 minutos

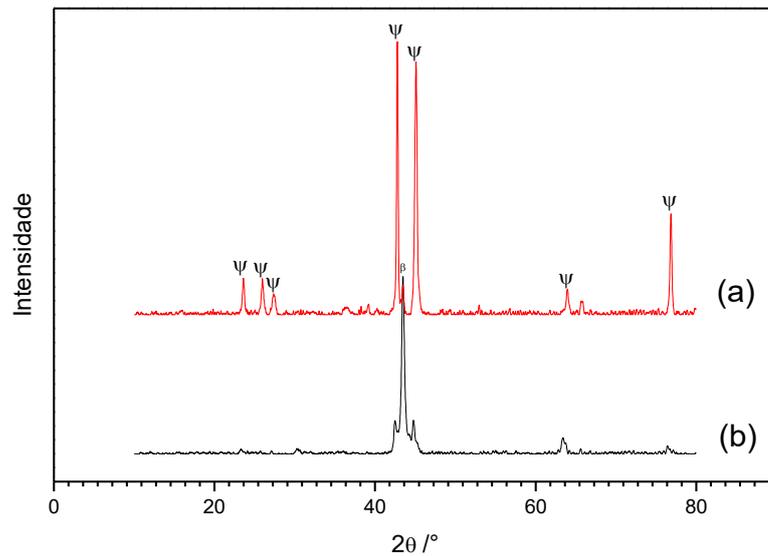


Figura 4.6 Difratogramas de raios X da amostra Aço-Cu₉Al₄ + QC_(atomizado) (a) tratado a 730°C por 5 minutos e (b) sem tratamento

Em ambos os casos as únicas fases presentes são fase quasicristalina e a fase β . Analisando as curvas dos difratogramas é possível ver que antes das amostras passarem

por tratamento térmico, a fase quasicristalina foi desestabilizada e que a fase β é quase que a única fase presente na microestrutura. Com o tratamento térmico foi possível recuperar a fase icosaedral e desestabilizar a fase β , ou seja, foi possível promover a homogeneização da fase quasicristalina. Na amostra revestida com a fase Cu_9Al_4 a única fase visível é a fase quasicristalina, ao contrário do que aconteceu na amostra sem CuAl , que apesar de ter a fase do quasicristalina como fase predominante, ainda mostra a presença da fase β . Isto pode ter ocorrido pelo fato da fase aproximante Cu_9Al_4 ter prevenido uma contaminação maior do material do substrato no revestimento quasicristalino durante o processo de aspersão.

Para o caso da amostra tratada da Figura 4., o difratograma mostra que a sua microestrutura ficou muito parecida com a microestrutura de um quasicristal maciço, puro, submetido a tratamento térmico convencional, como o mostrado na Figura 4.2. Este representa um excelente resultado, visto que o processo de aspersão térmica, por ser um processo bastante agressivo devido à suas altas temperaturas de execução, geralmente conduz à desestabilização e heterogeneidade de fase, que não seria interessante para o objetivo proposto.

Nas Figuras 4.7 e 4.8 vê-se os difratogramas das amostras do substrato de Aço 1020 revestido com quasicristal, obtido via fusão e que não foi tratado termicamente, antes de serem aspergidas. Na Figura 4.7 o substrato revestido apenas pelo filme quasicristalino e na Figura 4.8, o substrato revestido com a liga Cu_9Al_4 e pelo mesmo quasicristal descrito acima.

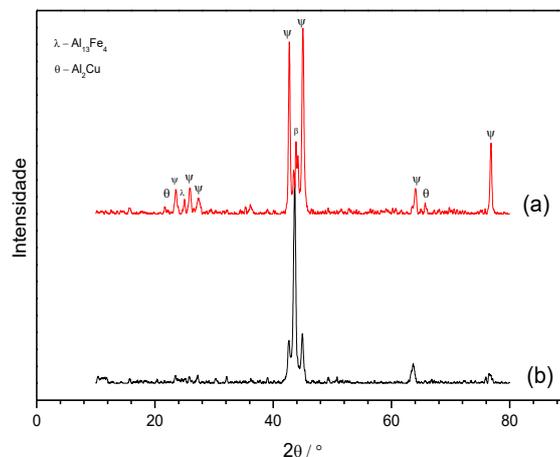


Figura 4.7 Difratogramas de raios X da amostra Aço + QC (não tratado antes da aspersão) (a) tratado a 730°C por 5 minutos e (b) sem tratamento

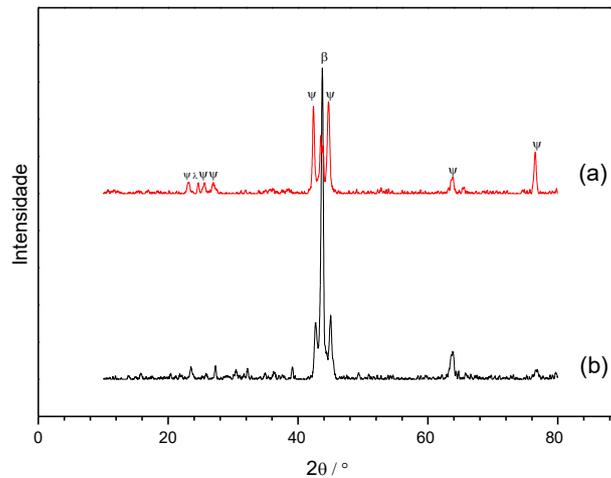


Figura 4.8 - Difratomogramas de raios X da amostra Aço + Cu₉Al₄ + QC (não tratado antes da aspersão). (a) tratado a 730°C por 5 minutos e (b) sem tratamento.

Nos dois difratogramas apresentados, vê-se os drx's da liga sem tratamento e da liga tratada térmicamente por 5min. à 730°C. Nos dois casos, as únicas fases presentes são a fase quasicristalina e a fase β . A fase quasicristalina foi desestabilizada após o processo de aspersão e neste momento a fase β é quase que a única fase presente na microestrutura. Após o tratamento, a fase β foi desestabilizada, enquanto fase quasicristalina foi recuperada, que passa ser a fase predominante na microestrutura do revestimento. Na amostra revestida apenas com o filme quasicristalino, observa-se uma pequena quantidade da fase monoclinica λ -Al₁₃Fe₄ e a fase θ -Al₂Cu, em baixas proporções que não influencia na qualidade do revestimento. Estas fases podem ter surgido devido à pequena contaminação na hora da aspersão.

Na Figura 4.9 é possível ver os drx's da amostra com o substrato revestido pela liga Cu₉Al₄ e pela liga quasicristalina. Neste caso o quasicristal em bruta fusão foi aspergido no substrato e depois a amostra foi tratada. Observa-se comportamento similar aos que vimos nas amostras aspergidas pelo processo de HVOF, até agora, ou seja, depois de passar pela aspersão, a fase quasicristalina é desestabilizada quase que por completo. Para este caso a única fase presente foi a fase β e após o tratamento feito, depois da aspersão, foi possível recuperar uma boa quantidade da fase quasicristalina na camada revestida.

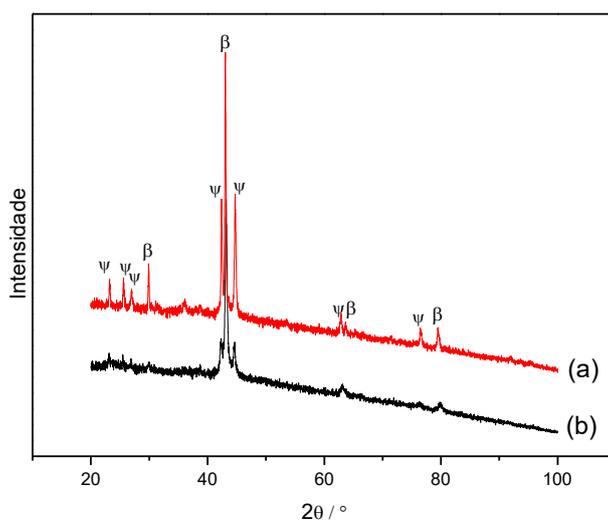


Figura 4.9 - Difratoogramas de raios X da amostra Aço + Cu₉Al₄ + QC (trat. Antes da aspersao) - HVOF (a) tratado a 730°C por 5 minutos e (b) sem tratamento

Nas Figuras 4.10 e 4.11 vê-se as curvas de DRX do substrato de Aço 1020 revestido com o quasicristal, obtido por fusão convencional e tratadas termicamente, por 12h/720°C, antes de serem aspergidas e o substrato revestido com a liga Cu₉Al₄ e pelo mesmo quasicristal descrito acima, respectivamente. Nos dois difratogramas curvas drx mostram a amostra aspergida não foi tratada e a amostra aspergida tratada térmicamente por 5min. à 730°C depois da aspersão . Nos dois casos, as únicas fases presentes a fase quasicristalina e a fase β.

Nas amostras tratadas pode-se notar que a quantidade da fase icosaedral na amostra que também foi revestida com a fase Cu₉Al₄ é maior que na amostra que foi revestida apenas por quasicristal, como visto nos drx's anteriores. A explicação também é a mesma dada anteriormente, ou seja, o substrato e o quasicristal tem entre elas a fase aproximante Cu₉Al₄ que possivelmente previne, evita uma contaminação maior do material do substrato no revestimento quasicristalino durante o processo de aspersão. O que é possível observar, também, uma menor quantidade de quasicristal obtido no processo, mesmo depois do tratamento. Provavelmente, a fase quasicristalina que desapareceu durante a aspersão não conseguiu ser recuperada totalmente com o tratamento depois do processo de aspersão. Essa desestabilização da fase quasicristalina ocorre, provavelmente, devido a forte reação peritética durante a aspersão. Esta reação foi mais prejudicial ao quasicristal já tratado, antes da aspersão por 12h a 720°, do que o material não foi submetido a nenhum tratamento antes da aspersão, mesmo caso para o

pó atomizado. Por este motivo, este material, no final, ficou com uma menor proporção de fase quasicristalina que nas outras amostras.

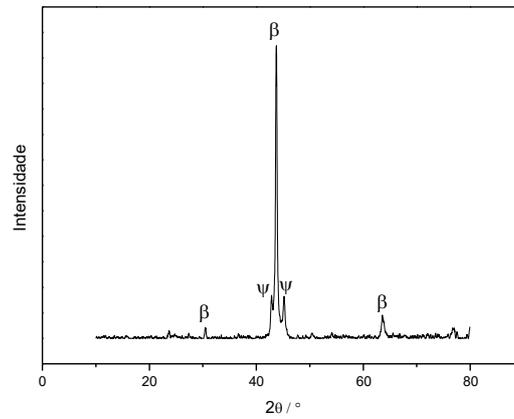


Figura 4.10 - Difratoogramas de raios X da amostra Aço + QC (tratado antes da aspersão)

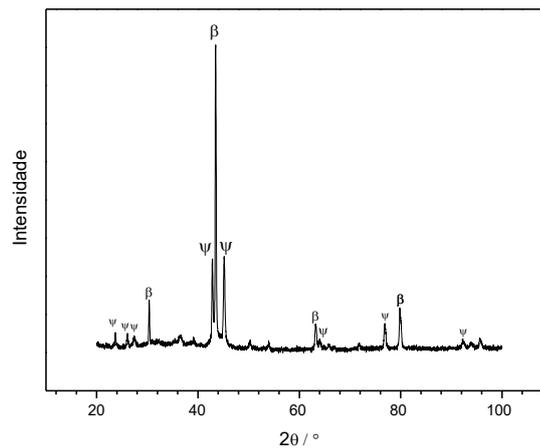


Figura 4.11 - Difratoogramas de raios X da amostra Aço + QC (tratado antes da aspersão) —
730°/5min

Nas Figura 4.12 temos o substrato de Cobre revestido com o quasicristal obtido por atomização. No difratograma temos os drx's da liga sem tratamento e na liga com tratamento térmico por 5min. à 730°C. Podemos ver que antes do tratamento a fase quasicristalina foi desestabilizada e que a fase β é quase que a única fase presente na microestrutura. Isto se deve a reação peritética ocorrida durante a aspersão. Nas amostras tratadas podemos notar que a fase icosaedral na amostra é parcialmente recuperada.

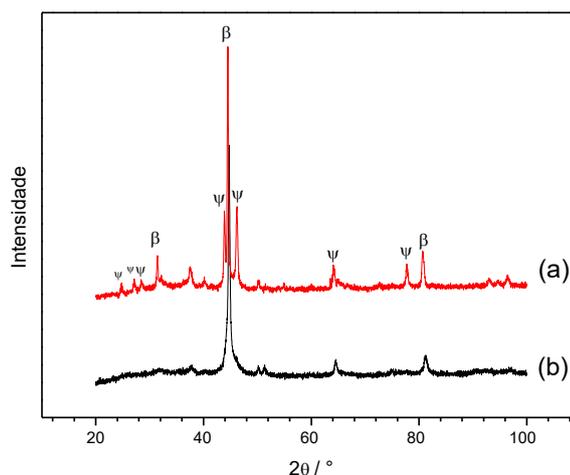


Figura 4.12 - Difractogramas de raios X da amostra Cu + Qc_(Atomizado).
(a) tratado a 730°C por 5 minutos e (b) sem tratamento

Na Figura 4.13 observa-se as curvas do difratograma referente às amostra de substrato de cobre revestido com o quasicristal, obtido via fusão, e que não foi tratado termicamente antes da aspersão. Os DRX's apresentados são referentes às da liga sem tratamento e na liga com tratamento térmico por 5min. à 730°C, após as aspersão térmica. É possível ver que na amostra que não foi submetida à tratamento térmico, a fase quasicristalina foi desestabilizada sendo a fase β quase que a única fase presente na microestrutura. Nas amostras tratadas nota-se, no entanto, que a fase icosaedral na amostra foi parcialmente recuperada e passa ser a fase predominante na microestrutura.

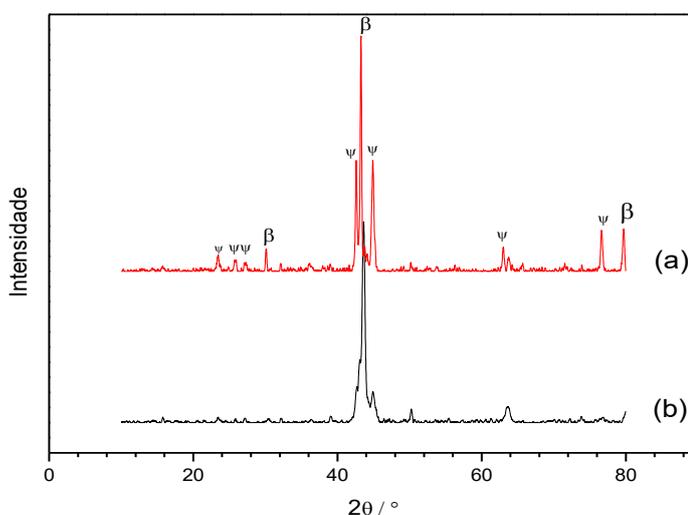


Figura 4.13 - Difractogramas de raios X da amostra Cu + Qc_(não tratado antes da aspersão)

Nas Figuras 4.14 e 4.15 apresenta as curvas das amostras de revestimentos obtidos por HVOF. Neste caso, o substrato de Cobre revestido com quasicristal obtido via fusão e que foi tratado termicamente antes da aspersão por 12h a 720°C. Observa-se as curvas dos difratogramas da liga sem tratamento e a liga com tratamento térmico por 5min/730°C, após as aspersão térmica. Nas amostras sem tratamento, a fase quasicristalina foi desestabilizada, durante a aspersão devido a forte reação peritética já mencionada e a fase β é quase que a única fase presente na microestrutura. Nas amostras tratadas nota-se que a quantidade da fase icosaedral na amostra reaparece.

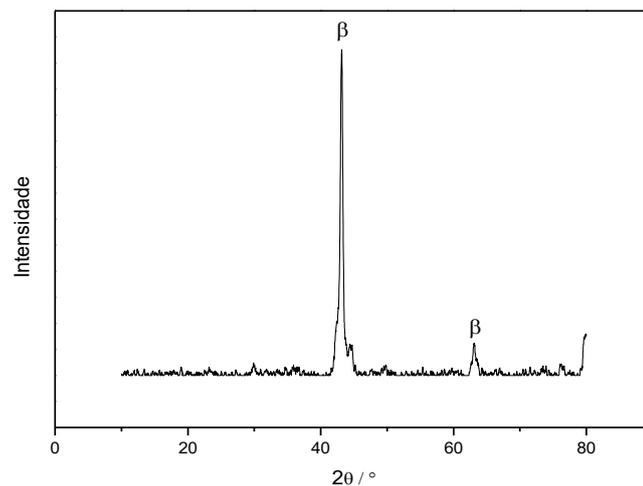


Figura 4.14 - Difratogramas de raios X da amostra Cu + Qc_(tratado antes da aspersão)

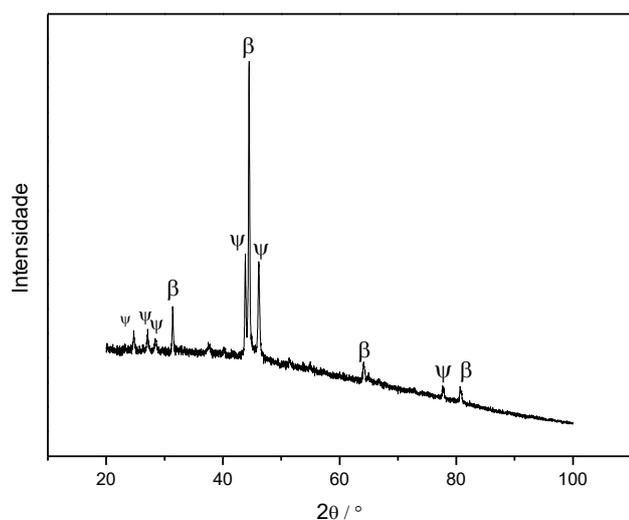


Figura 4.15 - Difratomogramas de raios X da amostra Cu + Qc (tratado antes da aspersão) - 730°/5min

Na Figura 4.16 é possível observar os DRX das amostras com substratos de Alumínio, um filme de CuAl entre o substrato e o filme quasicristalino. No gráfico, são representadas as amostras revestidas com quasicristal obtido por atomização e por fusão, e tratado ou não antes da aspersão térmica. A amostra depois da aspersão não foi tratada pois a temperatura do tratamento é maior que a temperatura de fusão do Alumínio.

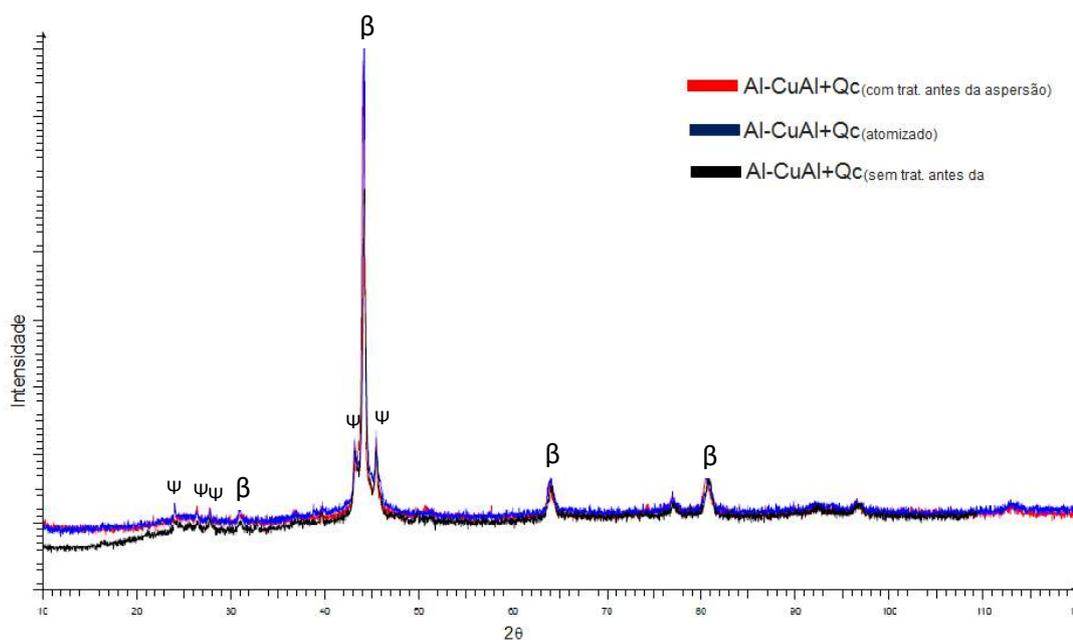


Figura 4.16 - Difratomogramas de raios X da amostra Al-CuAl + Qc

Fica claro que as três curvas têm comportamentos praticamente idênticos. Neste caso, a fase predominante é a β , com fase quasicristalina em menor proporção. Novamente esta desestabilização ocorre, provavelmente, devido à forte reação peritética durante a aspersão.

Na Figura 4.17 observa-se os difratogramas da amostra com substrato de Alumínio revestido com filme de quasicristal, obtido via fusão. Neste caso, o quasicristal usado para revestir o substrato foi o bruto de fusão.

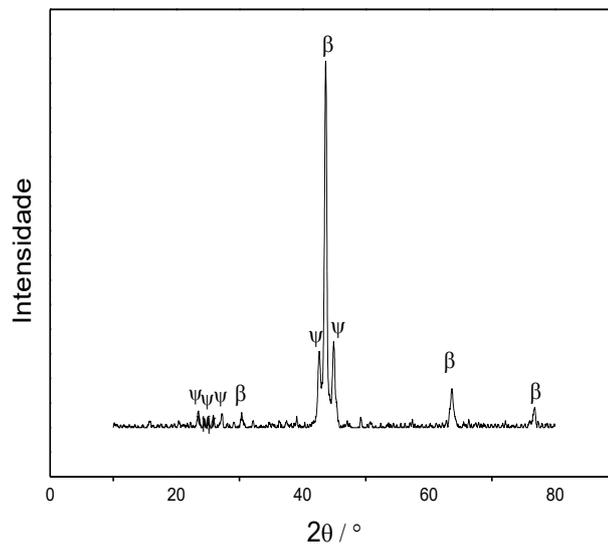


Figura 4.17 - Difratograma de raios X da amostra Al-QC_(sem trat. antes da aspersão)

Observa-se, neste caso, comportamento microestrutural muito próximo das amostras que foram revestidos por dois filmes, ou seja, após a aspersão a fase β é a fase em maior quantidade, tendo a presença da fase icosaedral- Ψ em menor quantidade. Obviamente, este amostra não pode ser tratada após o procedimento de aspersão.

Na Figura 4.18 vê-se as curvas dos difratogramas da amostra com substrato de Alumínio com o revestimento quasicristalino, onde o quasicristal foi obtido por fusão e foi submetido a tratamento térmico antes de ser aspergido.

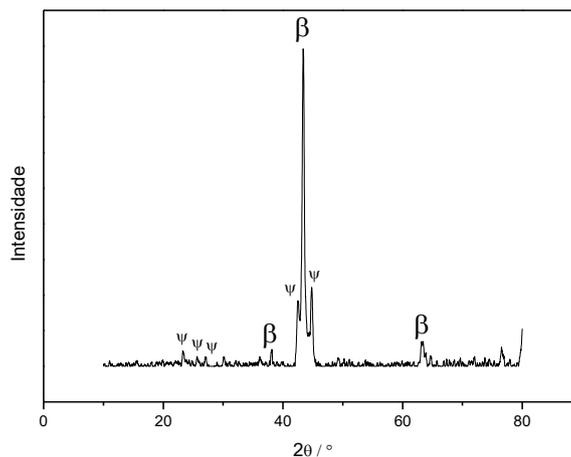


Figura 4.18 - Difratoograma de raios X da amostra Al-QC_(com trat. antes da aspersão)

Vê-se um comportamento praticamente idêntico a todas as amostras com substratos de Alumínio, ou seja, a presença da fase quasicristalina e da fase β , com a última sendo a fase em maior quantidade.

Não foi possível obter o drx da amostra com substrato de Alumínio revestido com quasicristal obtida via atomização, não foi realizada a análise.

Pode-se concluir com a análise de todos os resultados das difrações de raios-x apresentadas que, todas as amostras apresentaram a fase quasicristalina desestabilizada passando a ser a fase β a fase predominante. Para a recuperação da fase quasicristalina através da desestabilização da fase β foi necessário um tratamento térmico a 730°C por 5min. Desta forma, não importa se for utilizado o quasicristal obtido por atomização ou fusão e se esse quasicristal foi tratado ou não antes da aspersão, todos possuem praticamente a mesma microestrutura após o tratamento térmico pós aspersão, sendo aptos a serem usados como revestimentos.

4.2 - ESTUDOS TRIBOLÓGICOS DOS REVESTIMENTOS QUASICRISTALINOS

Como todas as amostras apresentaram difratogramas similares ou seja, todos os revestimentos possuem microestruturas parecidas, para as amostras com substrato de aço e cobre foi decidido trabalhar e analisar as amostras revestidas com pós quasicristalinos,

obtidos por atomização. Esta escolha deveu-se ao fato deste pó apresentar grãos mais uniformes que o pó obtido via fundição convencional, facilitando a aspersão do material no substrato, menor obstrução das pistolas de jateamento, além de promover a formação de uma camada de revestimento mais uniforme.

Para as amostras com substratos de Alumínio utilizou-se pó quasicristalino das ligas fundidas. Para a amostra de Al-Qc, não foi possível formar revestimento com quasicristal atomizado. Para a amostra de Al-Cu+Qc, a camada de pó de quasicristal, fundido convencionalmente, apresentou camada menos porosa e irregular, possivelmente obtida por uma aspersão mais bem feita.

4.2.1 MICRODUREZA VICKERS

A seguir são apresentados os ensaios de microdureza Vickers. O ensaio foi realizado na seção onde houve um corte transversal no corpo de prova e, desta forma, as impressões foram realizadas no interior da camada.

Os valores de dureza obtidos foram elevados, tanto nas camadas com boa maior proporção de quasicristal na sua microestrutura quanto nas camadas como a fase β como fase principal. Isso se deve ao fato de a fase β apresentar propriedades semelhantes à fase quasicristalina, inclusive dureza. Desta forma, assim como a fase quasicristalina, a fase β possui elevada dureza.

Na Figura 4.19, observa-se os dados de microdureza da amostra que foi revestida pela camada do intermetálico CuAl e pela camada de revestimento quasicristalino (via atomização), sequencialmente. No gráfico está representado o material antes e depois do tratamento térmico pós-aspersão térmica.

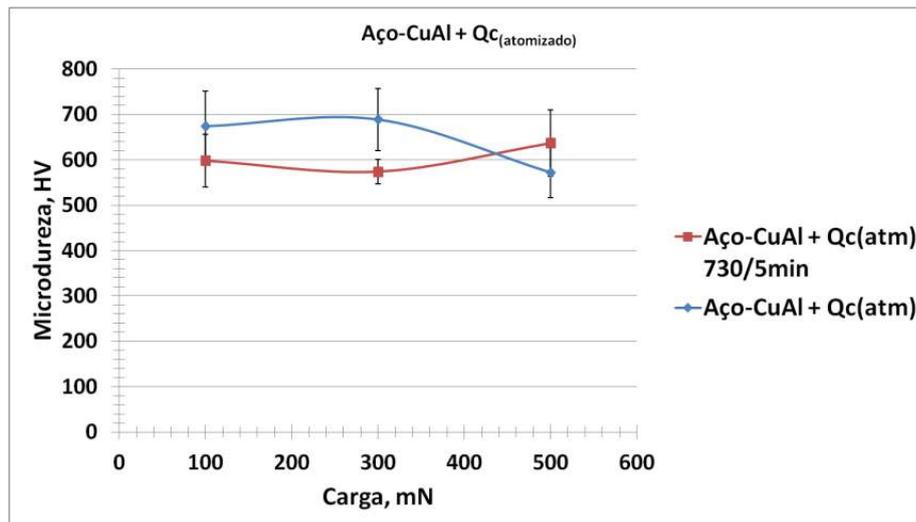


Figura 4.19 - Aço-CuAl+Qc(Atomizado), microdureza HV X Carga (mN)

Podemos ver que os valores de durezas para as duas camadas são próximos, apesar dos dados de drx's apresentarem fases diferentes, onde a liga antes do tratamento é composta basicamente de fase β e a tratada é composta praticamente de fase quasicristalina. Isso ocorre, como já foi dito, pelo fato das duas fases terem durezas próximas. Para a amostra antes do tratamento, vemos um valor próximo a 700Hv(6,87GPa) para as cargas de 100 e 300mN e de aproximadamente 600Hv(5,88GPa) para uma carga de 500N. Para a amostra tratada observa-se um valor de aproximadamente 600Hv(5,88GPa), para as cargas de 100 e 300mN e de aproximadamente 650Hv(6,37GPa) para a carga de 500mN. Nota-se, também, que o revestimento da amostra antes do tratamento térmico pós-aspersão, que possui a fase β como a fase predominante, possui uma microdureza um pouco maior do que o revestimento da amostra tratada, que possui a fase icosaedral como a fase principal. Como os revestimento das amostras são muitos porosos e irregulares, os valores das microdurezas dependem das regiões indentadas e, desta forma, não podemos afirmar que a microdureza dos revestimentos sem tratamentos são realmente maiores. De toda forma seus valores são próximos, o que faz sentido, já que sabe-se que a fase cristalina β , por ser uma fase aproximante, possui uma dureza próxima a dureza da fase icosaedral quasicristalina. Talvez se fosse escolhido outra região talvez se obtivesse valores de microdureza para o revestimento tratado maior do que o do revestimento não tratado, mas provavelmente, os valores ainda seriam próximos. Observa-se que valores de microdurezas variam pouco com a mudança da carga do ensaio. Isto pode significar que, para uma carga de 100mN, atingi-se o valor real da microdureza do revestimento e quando isto ocorre, a microdureza

permanece praticamente constante mesmo quando se aumentou os valores das cargas do ensaio.

Na 4.20 observa-se a microdureza da amostra aço- Q_c . Foi obtido um valor médio de dureza de 800Hv(7,8GPa) para o revestimento antes do tratamento térmico e 700Hv(6,37GPa) para o revestimento depois do tratamento.

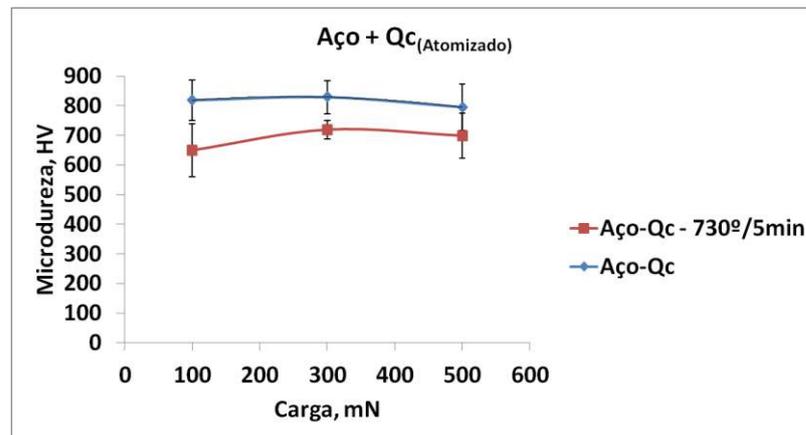


Figura 4.20 - Aço- Q_c (Atomizado), microdureza HV X Carga (mN)

Novamente observa-se o valor da microdureza do revestimento sem tratamento maior, mas como já foi dito, o valor varia muito de acordo com a região que está sendo indentada. De toda forma, o valor de microdureza das camadas é próximo e assim como aconteceu para a amostra com dois revestimentos, os valores não variam muito com a mudança da carga, pelos mesmos motivos que já foram explicados anteriormente.

Observa-se agora os valores de dureza para a amostra com substrato de aço revestido com quasicristal (via atomização), na Figura 4.21.

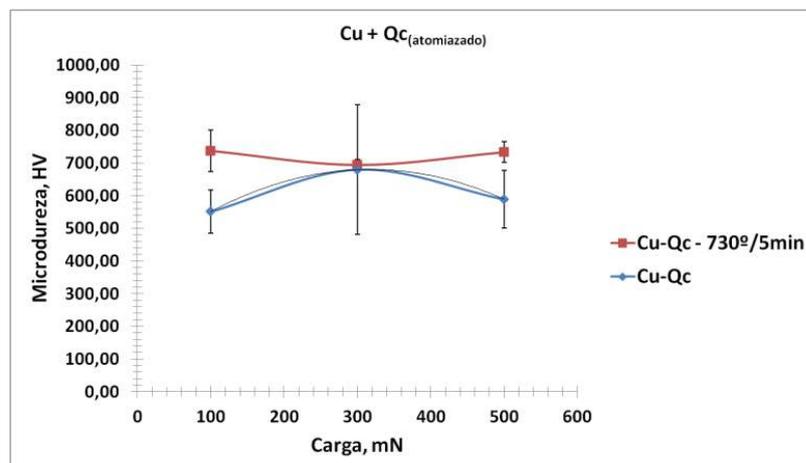


Figura 4.21- Aço- Q_c (Atomizado), microdureza HV X Carga (mN)

Para o revestimento antes da aspersão vê-se que o valor de dureza para as cargas de 100 e 500mN é aproximadamente 550Hv(5,4GPa) e para a carga de 300mN é aproximadamente 650Hv(6,37GPa). Para o revestimento após o tratamento o valor médio é de 700Hv(6,37GPa), para as cargas de 100 e 300mN, e 750Hv(7,35GPa) para a carga de 500mN. Novamente são apresentados valores próximos para as microdurezas dos revestimentos antes e depois da aspersão térmica, embora para o revestimento antes do tratamento, os valores de dureza variaram mais com a mudança de carga do que nos outros revestimentos discutidos até agora. Isto pode ter ocorrido devido a influência da região escolhida para o ensaio.

Na Figura 4.22 ilustramos os valores de dureza para as amostras com substratos de Alumínio.

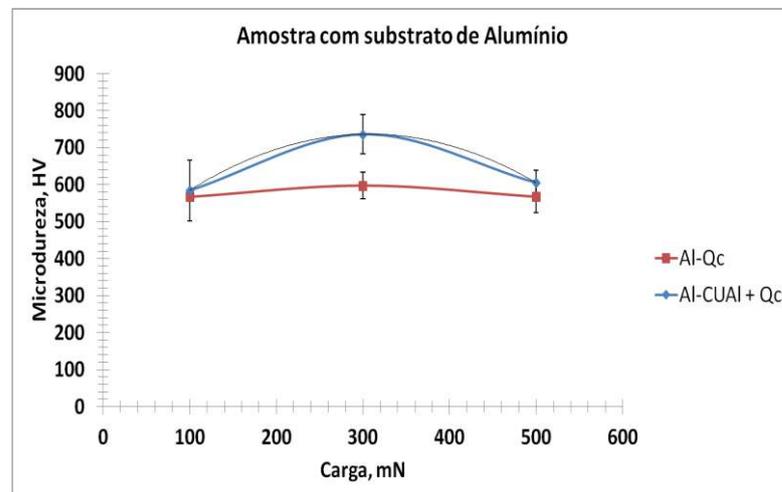


Figura 4.22 - Al-Qc e Al-CuAl+Qc, microdureza HV X Carga (mN)

Para a amostra Al-Qc vemos que a média da dureza para as três cargas é aproximadamente 600Hv (5,88GPa), ou seja, a dureza varia pouco para as três cargas. A dureza para a amostra de Al-CuAl+Qc, para uma carga de 100 e 500mN tem os mesmos da dureza média da amostra Al-Qc, ou seja, 600Hv (5,88GPa). Para uma carga de 300 mN a dureza dá um salto para aproximadamente 750Hv (7,35GPa). Este salto pode ter ocorrido por influência da escolha da região ensaiada, já que a tendência pelo que foi visto até agora é que os valores de dureza, para as três cargas ensaiadas, fossem próximos.

➤ **Considerações finais:** É possível concluir que os valores das durezas para todos os revestimentos estudados variam entre 550(5,4GPa) e 800HV (5,4GPa). Estes valores estão dentro da faixa de valores de microdureza para revestimentos

quasicristalinos encontrados na literatura. Além disso, foi possível ver que os valores de microdureza variam pouco com o aumento da carga de indentação, possivelmente, porque estes são os valores reais da dureza dos revestimentos e depois de atingido este valor, a dureza varia pouco com o aumento da carga do ensaio.

4.2.2 NANODUREZA BERKOVICH NO REVESTIMENTO QUASICRISTALINO

Na Figura 4.23, observa-se exemplos dos gráficos fornecidos pelos ensaios de nanoindentação. Através dele, é possível conhecer o valor da força normal (F_n) e profundidade de penetração (P_d) para cada instante do ensaio. Abaixo foram representados três ensaios de nanoindentação, realizados na superfície da amostra de aço-CuAl+Qc, com uma carga de 80mN com ponta de indentação Berkovich.

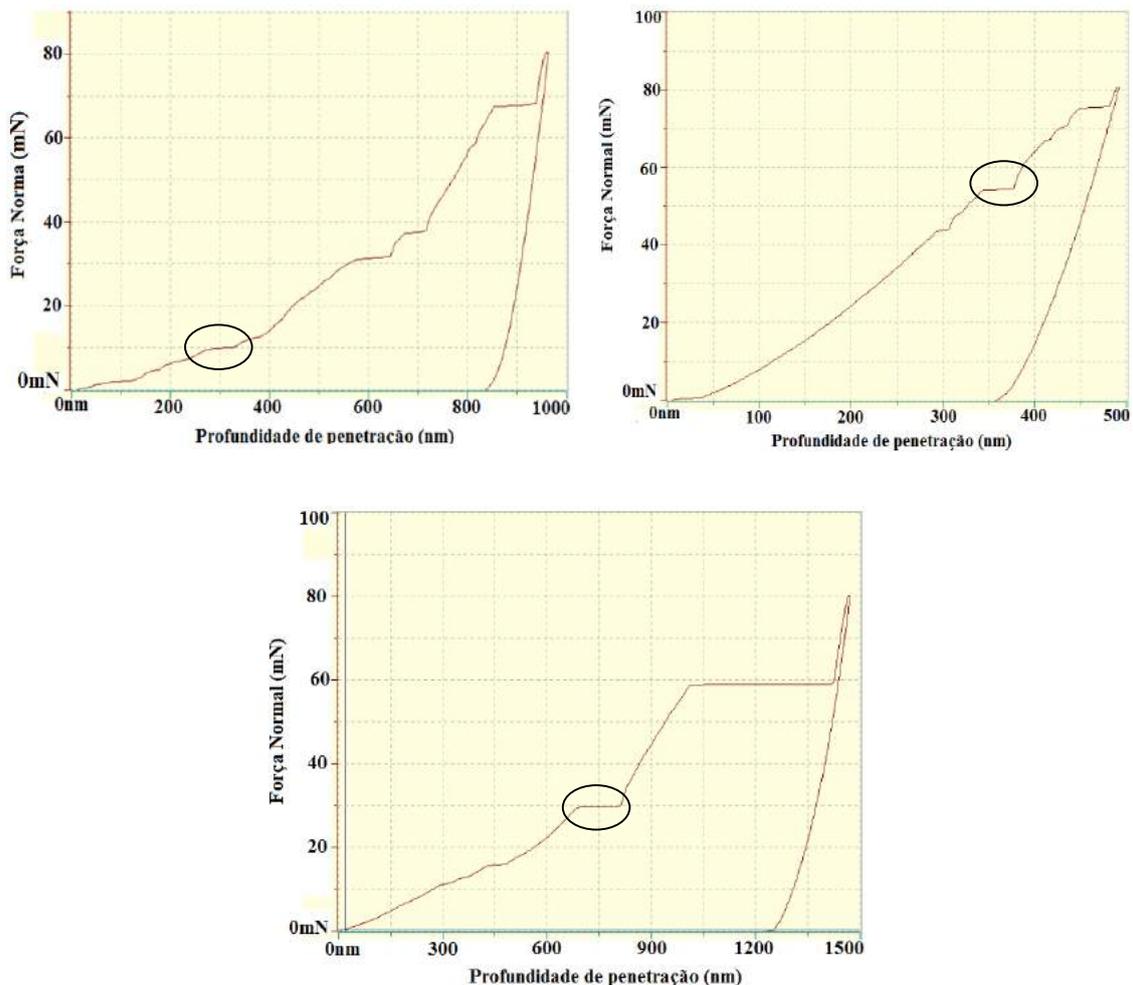
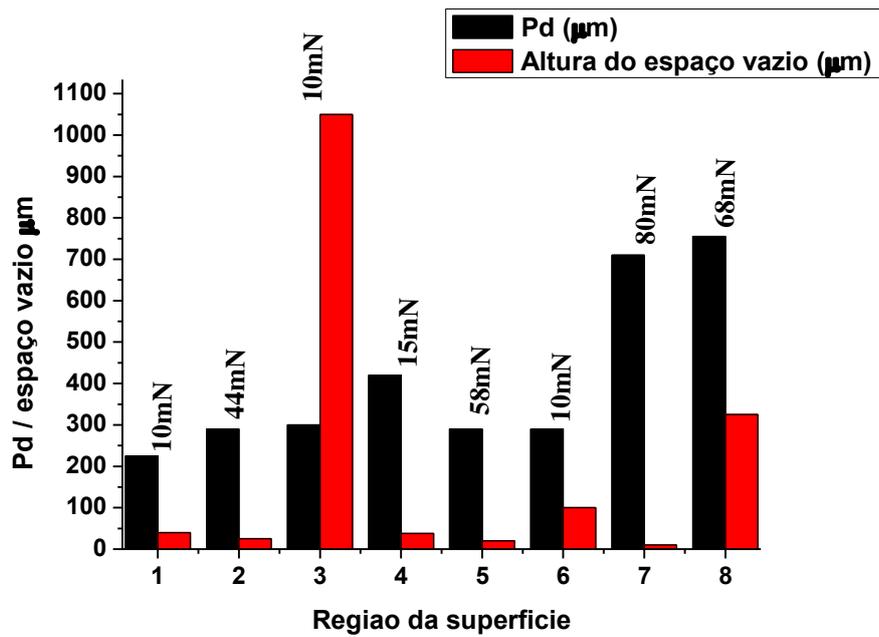


Figura 4.23 – Gráfico $F_n \times P_d$ obtido pelo ensaio de Nanoindentation

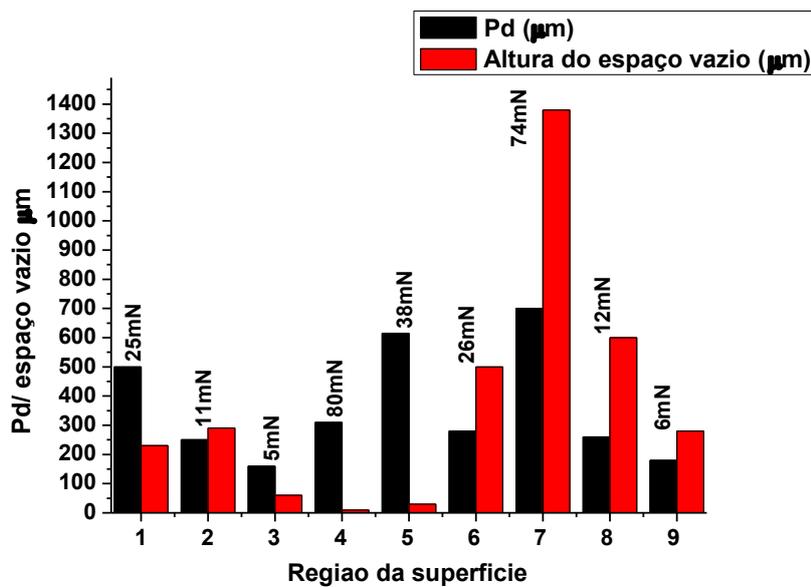
A região circulada no gráfico representa a primeira região onde a força normal começa a variar de forma constante. Neste momento, houve a primeira quebra na superfície devido à passagem da ponta e a força normal, permanecendo constante até que a ponta toque novamente o material no interior do revestimento. Observa-se que, para cada ensaio realizado, o material quebra a uma profundidade de penetração da ponta diferente e para uma força normal diferente.

Para ficar mais claro o que foi discutido acima, serão utilizados os gráficos da Figura 4.24, onde está representado os ensaios de nanoindentação realizados em várias regiões da superfície das amostras de aço-qc e aço-CuAl+qc. Neste gráfico, é possível identificar um resumo dos resultados mostrados nos gráficos de $F_n \times P_d$, fornecidos pelos ensaios de nanodureza. Deste modo, observa-se de forma mais clara que, para cada ensaio, a carga de indentação que provocou a quebra do material da superfície é diferente. Vê-se também que profundidade que o indentador penetra na superfície, até a quebra do material e o espaço vazio que ele percorre até tocar novamente o material no interior da superfície, também é diferente para cada região.

Desta forma, não é possível afirmar, apenas com este comportamento, que o material é frágil, no entanto, conclui-se que esta superfície é muito porosa e irregular e que um resultado confiável de indentação, ou seja, onde não ocorra quebra na superfície, depende da região da escolha da superfície que é indentada. Foram discutidos os resultados para as amostras com substrato de aço, mas foi possível observar o mesmo comportamento para todas as amostras, independente do substrato.



a)



b)

Figura 4.24 - Gráfico que ilustra profundidade de penetração (pd) da ponta e espaço percorrido pela mesma para cada região indetada. a) Aço-CuAl+Qc; b) Aço-Qc

Comparando os dois gráficos, nota-se que para a amostra de aço-qc, a média das profundidades de penetração da ponta no momento da primeira quebra na superfície é menor do que para a amostra de aço-CuAl+qc, já a média dos espaços vazios que a ponta percorre é maior. Desta forma, pode-se observar que o revestimento depositado diretamente na superfície do aço possui uma superfície mais irregular e é mais poroso. Uma superfície muito irregular e porosa pode dificultar a realização de ensaios

tribológicos como pino sobre disco, ensaio de risco e a própria nanoindentação, ou seja, ensaios que requerem maiores precisão e que são realizados na superfície do revestimento.

Sequencialmente serão avaliados os resultados de nanodureza e módulo de elasticidade obtidos nas camadas quasicristalinas utilizando uma ponta Berkovich. Os ensaios foram realizados na seção transversal dos revestimentos e que foram polidas antes dos ensaios.

Como supracitado, a superfície do quasicristal é muito irregular e porosa e, apesar de, em menores proporções, a seção transversal do revestimento mesmo polida, também ser porosa. Devido a esta característica da superfície, em diversos ensaios o material quebrou antes do final da penetração total da ponta em função de poros sob a superfície do filme. Na Figura abaixo, mostra-se um exemplo desse comportamento em um ensaio realizado na superfície da amostra aço-CuAl+Qc.

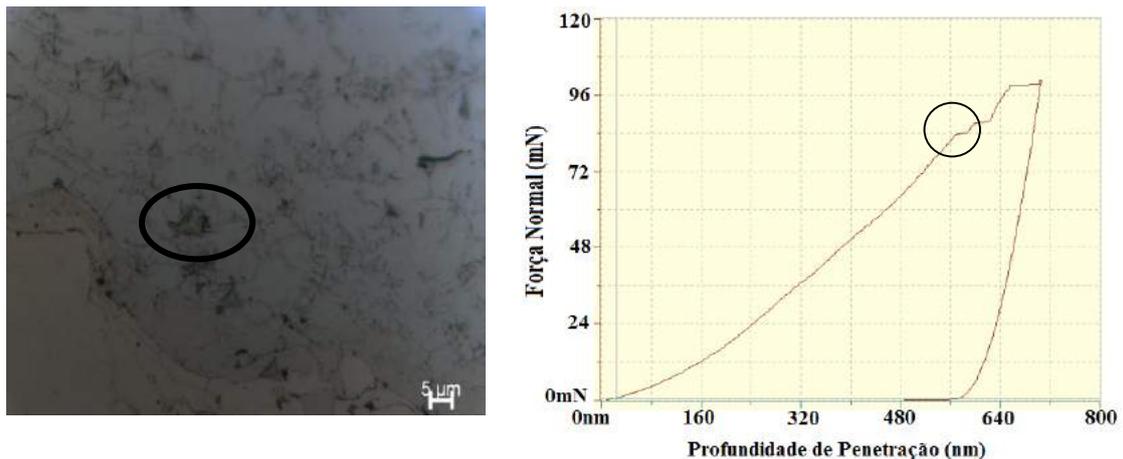


Figura 4.25 - Ensaio de Nanoindentação realizada na superfície da amostra de Aço-CuAl+Qc. a) Microscopia Ótica da indentação; b) Gráfico Fn x Pd do ensaio.

Na Figura 4.25a, é possível ver claramente na região circulada, que a indentação quebrou durante o ensaio confirmando no gráfico Fn x Pd, fornecido pelo teste. Pelo gráfico, Figura 4.25b, vê-se que a fissura ocorreu em uma força de aproximadamente 80mN e o comprimento do vazio do momento da quebra até um novo contacto da ponta com a superfície foi de aproximadamente 30 nm. Isto é, nesta região, e com esta carga, a indentação quebrou devido a um poro encontrado sob a superfície. O valor de dureza encontrada para este ensaio foi 184,4Hv, valor este que está bem abaixo do valor da dureza prevista para um revestimento quasicristalino e certamente este valor abaixo do esperado ocorreu devido à ruptura do material do revestimento durante o teste, ou seja, o

teste foi comprometido devido a porosidade encontrada na região. A amostra indenteda foi a amostra de aço-CuAl+Qc, mas este comportamento foi observado em todas as amostras, independente do substrato aspergido.

Aparentemente, na indentação mostrada na imagem da Figura 4.26, o revestimento não sofreu fissura ou quebra durante o ensaio, o que pode ser confirmado pelo gráfico ao lado. Durante a carga e descarga da ponta durante o ensaio, não aparece nenhum ponto de defeito ou quebra na curva. Vê-se claramente a diferença entre as indentações mostradas na figura 4.25 e figura 4.26.

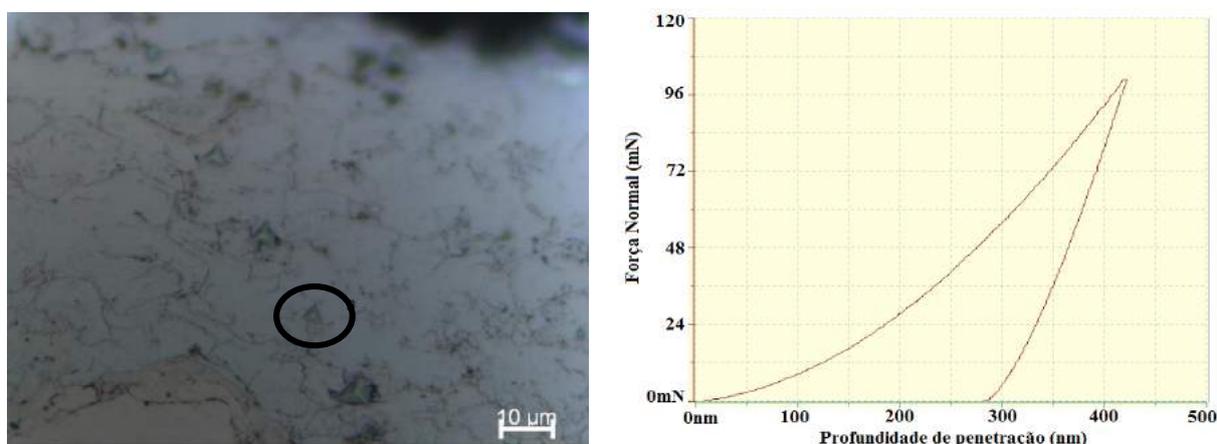


Figura 4.26 - a) Imagem de uma impressão obtida por microscopia óptica (região circulada); b) Gráfico Fn x Pd fornecido pelo teste de nanoindentação.

Indentações sem defeitos, como a mostrada na Figura 4a, foram escolhidos para fazer o estudo da nano dureza do material. O mesmo critério foi utilizado para o estudo do módulo de elasticidade e a altura de penetração. Deste modo, para estudar o valor da dureza, módulo de elasticidade e a altura de penetração da ponta na camada quasicristalina, foram escolhidas as impressões que não fraturaram durante o teste e esta escolha foi feita com a ajuda das imagens obtidas por microscopia óptica associada s aos gráficos Fn x Pd, obtidos no ensaio de nanodureza. Este critério foi adotado para todas as amostras estudadas, independente da natureza do substrato. O ensaio foi realizado para vários pontos da superfície das amostras, partindo do substrato até revestimento. A ponta começa a fazer a indetação em uma região do aço e vai avançando automaticamente em diagonal até chegar no final da camada quasicristalina. Foram realizadas no mínimo 5 indentações para cada material que faz parta da amostra (substrato-revestimeno(s)).

Na Figura 4.27, estão representados os valores de nanodureza e módulo de elasticidade para as amostas de aço-qc e aço-Cual+Qc. No eixo X dos gráficos 4.27a e c,

representamos a região onde foi feita a indentação. As regiões serão numeradas da seguinte forma: 1 - Aço; 2 - Região próxima a interface aço/CuAl; 3 - Região no CuAl próxima a interface com o aço; 4 - Região no CuAl próxima a interface com o Qc; 5 - Região no Qc próxima a interface com o CuAl; 6 - Região do Qc afastada da interface. Para os gráficos 4.27b e d, as regiões são: 1 – aço; 2 - região do Qc próxima a interface e 3 – Região do Qc mais afastada da interface.

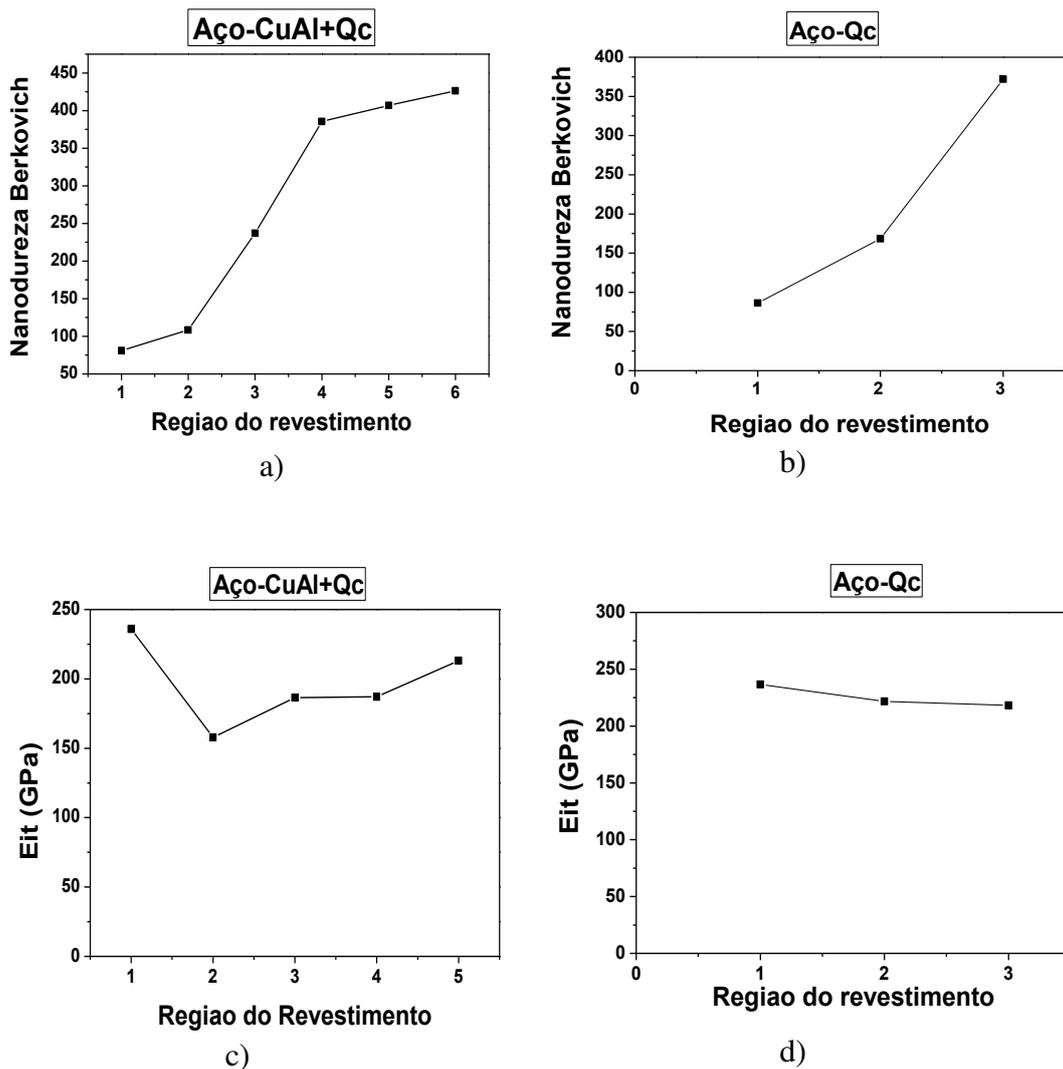


Figura 4.27 - Valores de nanodureza e módulo de elasticidade, substratos de aço. a) Nanodureza, Aço-CuAl+Qc; b) Nanodureza, Aço-Qc; c) Eit, Aço-CuAl+Qc; d) Eit, Aço-Qc.

Como era de se esperar, a dureza do revestimento quasicristalino é maior que a dureza do substrato de aço e da camada de CuAl. Já o módulo de elasticidade do aço é maior do que os módulos do revestimento quasicristalino e o revestimento de CuAl. De

acordo com os valores dos módulos encontrados na literatura, realmente, o aço 1020, possui um valor maior do que os revestimentos quasicristalinos e o revestimento de CuAl.

Para o aço das duas amostras, a dureza média de 790MPa ($\approx 80\text{Hv}$), que está de acordo com os valores encontrados na literatura. Já para o módulo de elasticidade o valor encontrado foi de 236GPa, que é um valor um pouco acima do que o encontrado na literatura, que é em torno de 210GPa. Este valor pode ter aumentado devido ao tratamento térmico que o substrato passa durante o processo de aspersão, que pode ter alterado, mesmo que de forma discreta, algumas propriedades como o Módulo de elasticidade.

Na amostra de aço-qc, a dureza do revestimento quasicristalino próximo a interface é de 1834MPa (187Hv), um valor bem abaixo do esperado para um revestimento quasicristalino. É provável que o filme tenha sido contaminado pelo aço do substrato durante a aspersão térmica e essa contaminação tenha diminuído a dureza do revestimento e alterado outras propriedades também.

Nas regiões mais distantes da interface do revestimento da amostra de aço-qc, a média da dureza foi 3648 MPa (372Hv). Este valor de dureza é bem maior do que o da dureza do aço do substrato e maior do que a dureza da região próxima a interface, o que sugere que, mesmo que tenha havido contaminação do aço no revestimento, em regiões mais distantes da interface, essa contaminação foi bem menor do que a contaminação nas regiões próximas a interface. De qualquer forma, como o filme quasicristalino para a amostra de aço-qc, possui uma dureza bem maior do que o substrato (cerca de 4 vezes maior) e analisando os drx da camada quasicristalina, a fase icosaedral quasicristalina é predominante na estrutura do quasicristal do revestimento, a amostra de aço recoberto com um filme quasicristalino, pode ser um material com potencial para uso na indústria, principalmente quando se deseja revestimento com dureza maior do que a dureza do material recoberto, que neste caso foi o aço.

Para a amostra de aço-CuAl+Qc, a dureza do aço, para a região próxima ao CuAl (interface aço-CuAl) apresentou valor de 1064MPa ($\approx 108,5\text{Hv}$), dureza maior do que a encontrada em regiões do aço mais distantes da interface, o que é normal, uma vez que na região do aço próxima a interface, existe uma contaminação do aço pelo CuAl, ocorrida durante o processo de aspersão térmica e, uma vez que este material possui uma dureza maior que a do aço, a tendência é que a dureza do aço próximo da interface aumente.

Na camada de CuAl, o valor nano dureza foi média de 3776MPa (385Hv) com valor de módulo de elasticidade 186GPa, que é menor que o módulo de elasticidade do aço como já observamos.

Em relação a dureza do filme quasicristalino, foi encontrado um valor médio de dureza de 4178 MPa ($\approx 426,2\text{Hv}$), cinco vezes maior que a dureza do substrato. Na região do Qc próxima da interface CuAl-Qc, observou-se valor um pouco menor de dureza, em torno de 406,7Hv (≈ 3991 MPa), que é muito próximo ao encontrado nas regiões mais distantes da interface, ou seja, supõe-se que a contaminação do filme quasicristalino com o CuAl foi muito pequena, já que basicamente, a região próxima e a região mais distante da interface possuem os mesmos valores de dureza, ao contrário do que aconteceu na amostra de aço-qc, onde a diferença entre as durezas foi muito grande. Esse comportamento na interface CuAl-Qc já era esperado, já que por ser uma fase aproximante, o CuAl possui certas propriedades, como a dureza e o módulo de elasticidade, com valores próximos ao do Quasicristal.

O valor médio da dureza para camada quasicristalina nas amostras de aço-Qc, foi de 372Hv, bem menor que o valor da dureza da camada quasicristalina no aço-CuAl+Qc. É possível que, mesmo nas regiões mais distantes da interface, o revestimento da amostra de aço-Qc, tenha sofrido contaminação do substrato, ainda que em menores proporções do que naquelas mais próximas da interface, promovendo redução nos valores de dureza do revestimento. Provavelmente, na amostra de aço-CuAl+Qc, a camada de CuAl, entre o substrato e o revestimento de quasicristal, protegeu o quasicristal da contaminação do aço e por este motivo, o revestimento quasicristalino para esta amostra, ficou com uma dureza elevada, com valores esperados para uma camada quasicristalina pura com dados próximos aos encontrados na literatura.

Apesar da diferença entre as durezas das amostras de aço-qc e aço-CuAl+Qc, o módulo de elasticidade dos revestimentos quasicristalinos das duas amostras foram muito próximos. No caso do revestimento da amostra de aço-qc os valores foram em torno de 218GPa e 213GPa para a amostra de aço-CuAl+Qc. Apesar da contaminação da amostra do filme de quasicristal na amostra de aço-qc ter afetado a dureza do revestimento, que foi bem menor do que a dureza da amostra de aço-CuAl+Qc, como se ver, ela não afetou o modulo de elasticidade dos revestimentos.

Na Figura 4.28, estão representados os valores de nanodureza e módulo de elasticidade para as amostras de Al-qc e Al-Cual+Qc. No eixo X dos gráficos 4.28a e c, representamos a região onde foi feita a indentação

As regiões serão numeradas da seguinte forma: 1 - Alumínio; 2 - Região no CuAl próxima a interface com o alumínio; 3 - Região no CuAl mais afastada da interface; 4 - Região no Qc próxima a interface com o CuAl; 5 – Região do Qc afastada da interface. Para os gráficos 4.28b e d, as regiões são: 1 – Alumínio; 2 - região do Qc próxima a interface e 3 – Região do Qc mais afastada da interface.

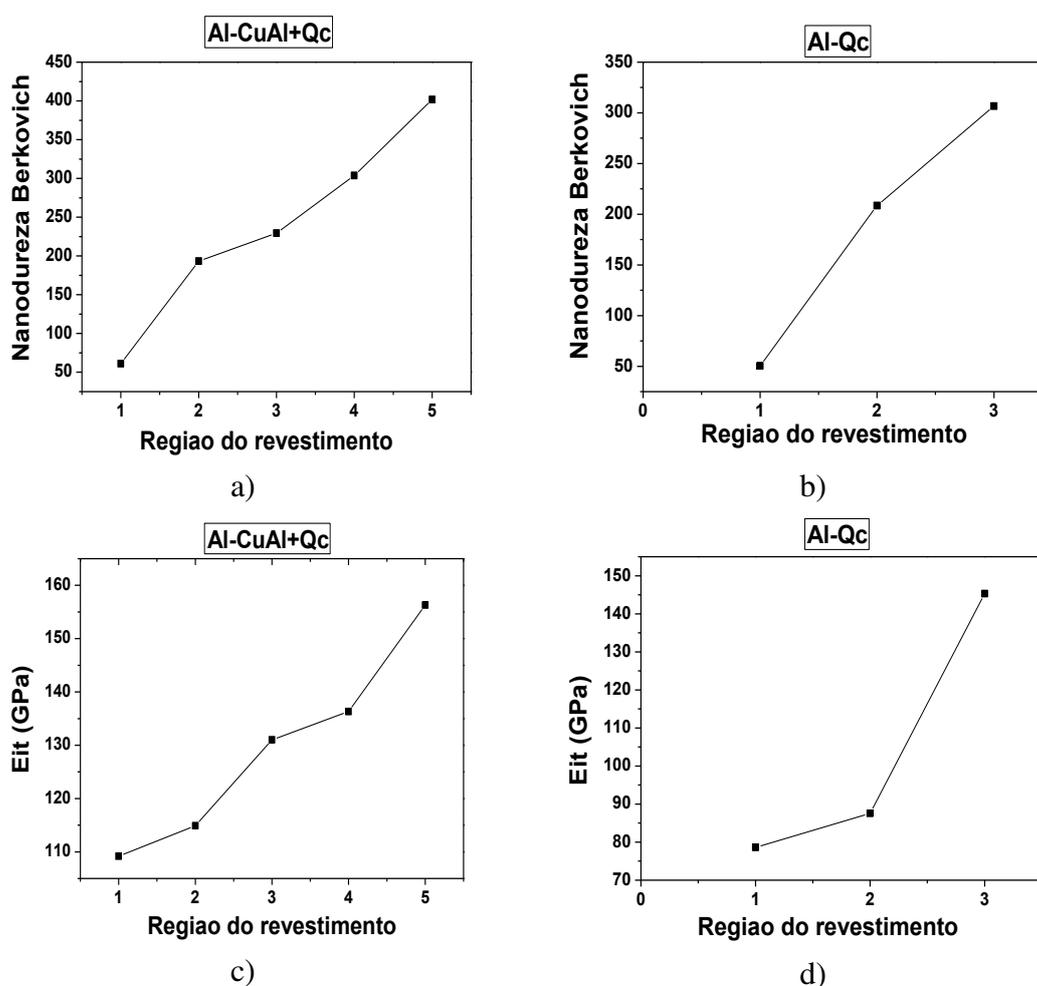


Figura 4.28 - Valores de nanodureza e módulo de elasticidade, substratos de alumínio. a) Nanodureza, Al-CuAl+Qc; b) Nanodureza, Al-Qc; c) Eit, Al-CuAl+Qc; d) Eit, Al-Qc.

O valor médio da dureza para o substrato de alumínio das duas amostras foi de 539MPa (55Hv), que é o valor normalmente encontrado para o alumínio.

Para a amostra de Al-Qc, a dureza para o revestimento quasicristalino, na região próxima a interface, tem valor de aproximadamente de 2040MPa (208Hv), que é um valor abaixo do esperado para um revestimento quasicristalino e, assim como aconteceu para a amostra de aço-qc, é possível que o revestimento na região próxima a interface, tenha sofrido contaminação do substrato, que no caso do alumínio, por ser um material dúctil,

reduziu a dureza do revestimento. A média da nanodureza do filme, nas regiões mais distantes da interface, é de 3011MPa (307Hv). Este valor de dureza pode ser considerado baixo quando comparado com aqueles encontrados para o revestimento quasicristalino da amostra de aço-CuAl+Qc. Como o revestimento da amostra Al-Qc tem uma espessura muito fina, cerca de 30 μ m, é provável que mesmo as regiões mais afastadas da interface, tenham sofrido contaminação do alumínio do substrato, reduzindo a dureza do revestimento, apesar de ser ainda em maior que a do alumínio, que o revestimento recobre.

Para a amostra de Al-CuAl+Qc, a dureza da camada de CuAl, na região próxima da interface com o alumínio, é de 193Hv. Para a região afastada da interface, a dureza média foi de 230Hv, que é uma dureza bem próxima da dureza do CuAl usada para revestir o substrato de aço da amostra de aço-CuAl+Qc, o que faz sentido já que, o mesmo CuAl em pó foi usado para revestir as duas amostras. Notamos também que houve contaminação do revestimento na região próxima do substrato, já que a dureza nesta região é bem menor que na região longe da interface, assim como aconteceu para as outras amostras. O revestimento de quasicristal tem uma dureza de 304Hv para a região próxima a interface e dureza do média 401Hv para as afastadas da interface, provavelmente devido a contaminação do CuAl, a região próxima a interface teve sua dureza reduzida. Assim como a amostra de aço-CuAl+Qc, a amostra de alumínio recoberta com os dois filmes, aumentou e muito a dureza da superfície do substrato, que foi um dos objetivos pretendidos.

O valor médio do módulo de elasticidade para os substratos de alumínio das duas amostras é de 78GPa, já para o CuAl o módulo de elasticidade é de 136GPa e para o revestimento quasicristalino, o módulo tem um valor médio de 156GPa para a amostra de Al-CuAl+Qc e de 145GPa para a amostra de Al-Qc. É possível ver que, apesar da amostra de Al-Qc ter sofrido contaminação considerável do alumínio do substrato, devido a sua espessura pequena, os módulos da elasticidade das duas amostras possuem valores próximos e compatíveis com os valores encontrados na literatura para revestimentos quasicristalinos, ao contrário da dureza.

Na Figura 4.29, representamos os valores de nanodureza e módulo de elasticidade para a amostra Cu-Qc. Para os gráficos 4.29a e b e d, as regiões são: 1 – Cobre; 2 - região do Qc próxima a interface e 3 – Região do Qc mais afastada da interface.

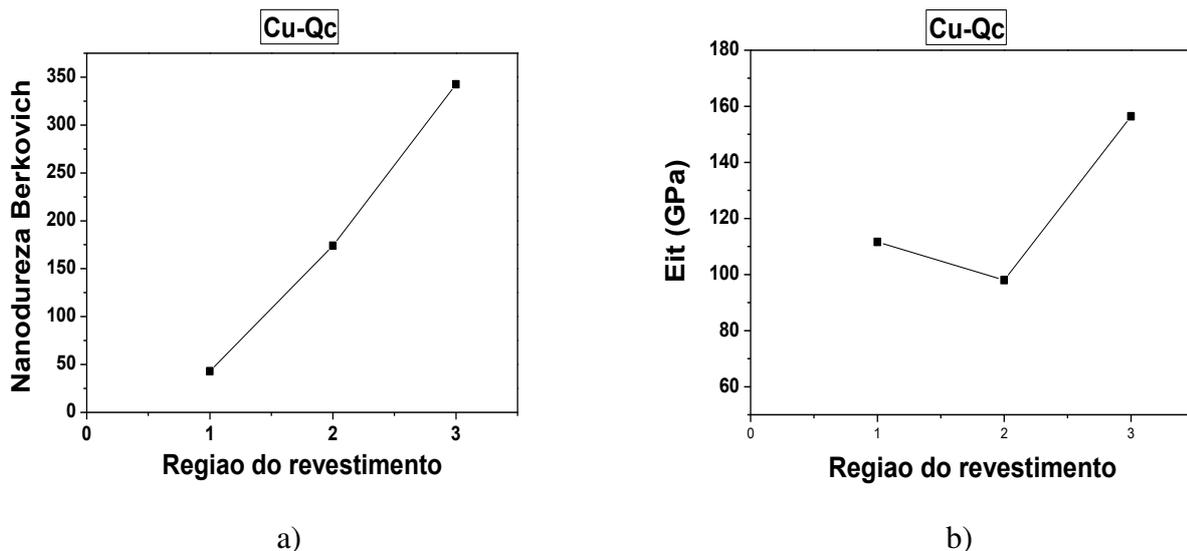


Figura 4.29 - Valores de nanodureza e módulo de elasticidade, substratos de cobre. a) Nanodureza, Cu-Qc; b) Eit, Cu-Qc.

A média da dureza encontrada para o substrato de Cobre foi de 43Hv. Já para o revestimento próximo a interface, observa-se valor de dureza de aproximadamente 187Hv e assim como aconteceu nas amostras sem o revestimento de CuAl entre o substrato e o filme de quasicristal, essa região próxima a interface, provavelmente, sofreu contaminação do material do substrato, no caso o cobre, que por ser um material dúctil, diminuiu a dureza do revestimento. Para regiões distantes da interface, a dureza da camada de quasicristal ficou com uma média de 350Hv, que é um valor próximo a dureza do revestimento da amostra com substrato de aço sem a camada de CuAl. Assim como aconteceu com a amostra de aço-Qc, é provável que, mesmo as regiões distantes da interface, tenha sofrido contaminação do cobre, mesmo que em proporções menores do que nas regiões mais próximas do substrato.

O módulo de elasticidade para o cobre tem um valor médio de 112GPa. Para regiões próximas a interface, o módulo da camada quasicristalina foi de 98GPa. Como se pode ver, este valor é bem abaixo do valor esperado para o quasicristal. É provável que, por esta região ter sofrido contaminação do cobre, a ponta tenha atingido uma fase mais dúctil. A média da dureza na região afastada do filme foi de 156GPa, que está na média do valor encontrado para o revestimento de todas as amostras estudadas.

➤ **Observações finais:** Observa-se que todas as amostras sem a camada de CuAl, nas regiões próximas a interface, ficaram com um valor de dureza e módulo de elasticidade considerado baixo para um revestimento quasicristalino. Provavelmente a queda destas propriedades nesta região do revestimento foi causada pela sua

contaminação com o material do substrato. Para as regiões mais distantes da interface, apesar da dureza e módulo de elasticidade serem maiores, ainda são menores do que os valores destas propriedades encontradas nas camadas quasicristalinas das amostras que possuem um filme de CuAl entre o substrato e o filme quasicristalino. É provável que, a camada de CuAl tenha protegido o revestimento de quasicristal da contaminação do material do substrato, e por este motivo sua dureza e módulo de elasticidade possuem valores maiores do que os valores encontrados nos revestimentos das amostras que não possuem o filme de CuAl. Além disso, os valores das propriedades próximas a camada de CuAl, possuem valores bem próximos aos valores encontrados nas regiões do filme mais distantes da interface CuAl-Qc.

Em relação a amostra de Al-Qc, os valores de dureza e módulo de elasticidade foram os menores para todas as amostras estudadas. Isto ocorreu, provavelmente, porque como o revestimento obtido ficou com uma espessura muito pequena, em torno de 30 μ m, a contaminação do revestimento com o alumínio do substrato foi maior, reduzindo os valores de dureza e módulo de elasticidade.

4.2.3 ENSAIO DE RISCO

I. Ponta de 800 μ m

A Figura 4.30 apresenta o registro da força normal, emissão acústica, profundidade de penetração e profundidade residual obtidos durante os ensaios de risco. A análise da curva de emissão acústica em conjunto com as imagens dos riscos pode ser usada para descobrir em qual carga ocorre a falha crítica do material.

Como os resultados obtidos através do ensaio de risco foram semelhantes para todas as amostras, com exceção da amostra de Al-Qc, foi utilizado o gráfico obtido pelo ensaio de risco para o material Aço-CuAl+Qc, para representar os resultados para todas as amostras ensaiadas. O comportamento do filme quasicristalino da amostra de Al-Qc foi diferente do observado para as outras amostras e por este motivo será discutido separadamente.

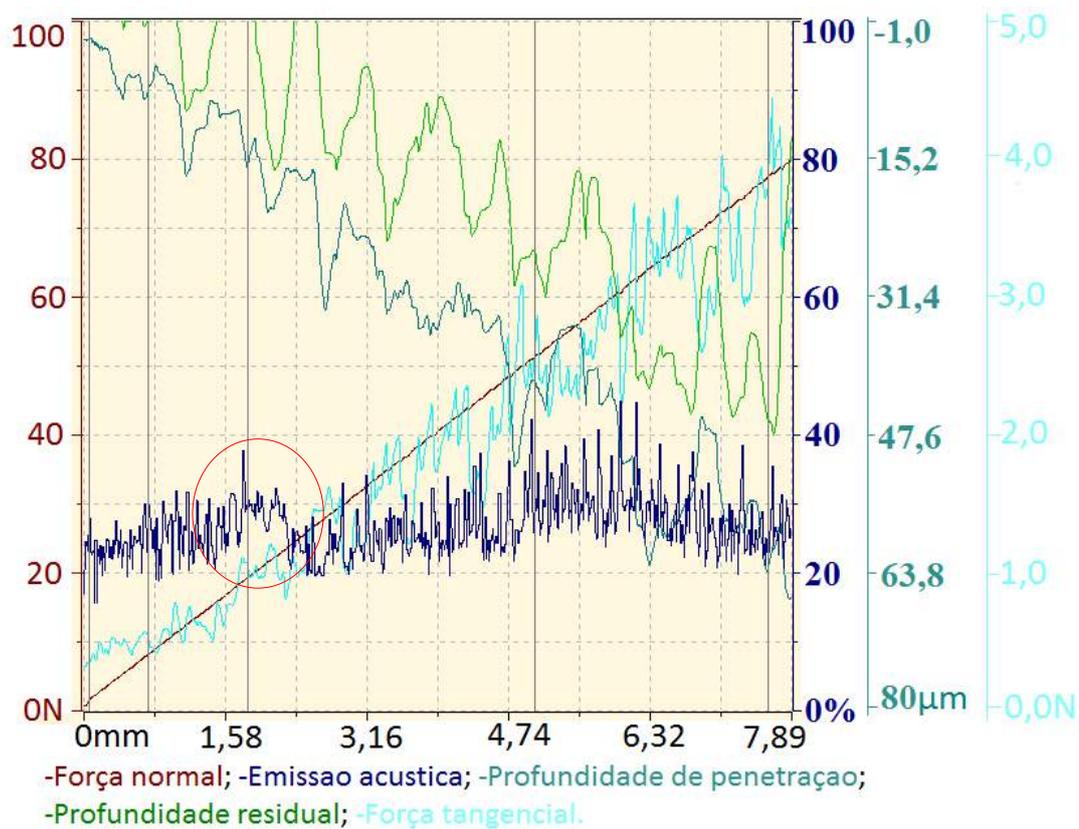


Figura 4.30 - Resultado para ensaio de risco

Na Figura 4.31, observa-se imagem do risco provocado pela passagem de uma carga de 1,5N na superfície da amostra de Cu-Qc. Esta imagem será usada para representar o risco para a carga de 1,5N, para todas as amostras, pois todas as imagens obtidas para essa carga são praticamente idênticas.

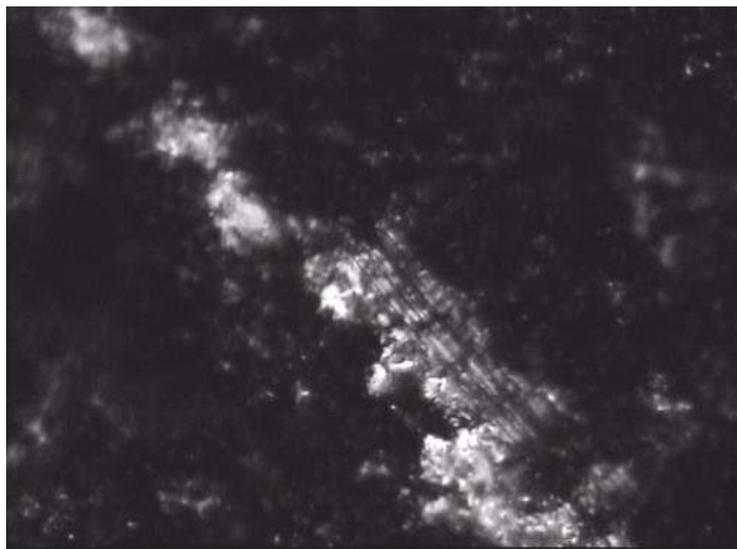


Figura 4.31 - Imagem do risco para uma carga de 1,5N para a amostra de Cu-Qc.

Olhando para o ranhura acima, pode-se pensar, apenas observando as características e coloração da ranhura na imagem, que já ocorreu fratura crítica do tipo LC3 na camada, ou seja, o material é tão frágil que não suportou uma carga mínima e que provavelmente não existe uma boa aderência entre o revestimento de quasicristal e o substrato e que, na verdade, o material que se vê já é o substrato ou a camada de Cu_9Al_4 . Mas observando as imagens dos riscos em conjunto com o gráfico do teste de ranhura nota-se, pela curva de emissão acústica, que a curva mantém um padrão. Este comportamento se mantém até que, aproximadamente para uma força normal de 20N, há uma mudança de comportamento desta curva, como se vê na região circulada da curva da Figura 4.30. Analisando as imagens dos riscos para carga de 20N na Figura 4.32, nota-se que a mudança do comportamento na curva de emissão ocorreu devido ao surgimento das primeiras trincas, ou seja, na verdade a carga crítica LC3 é 20N e não 1,5N como poderíamos pensar, investigando somente as imagem do risco para esta carga.

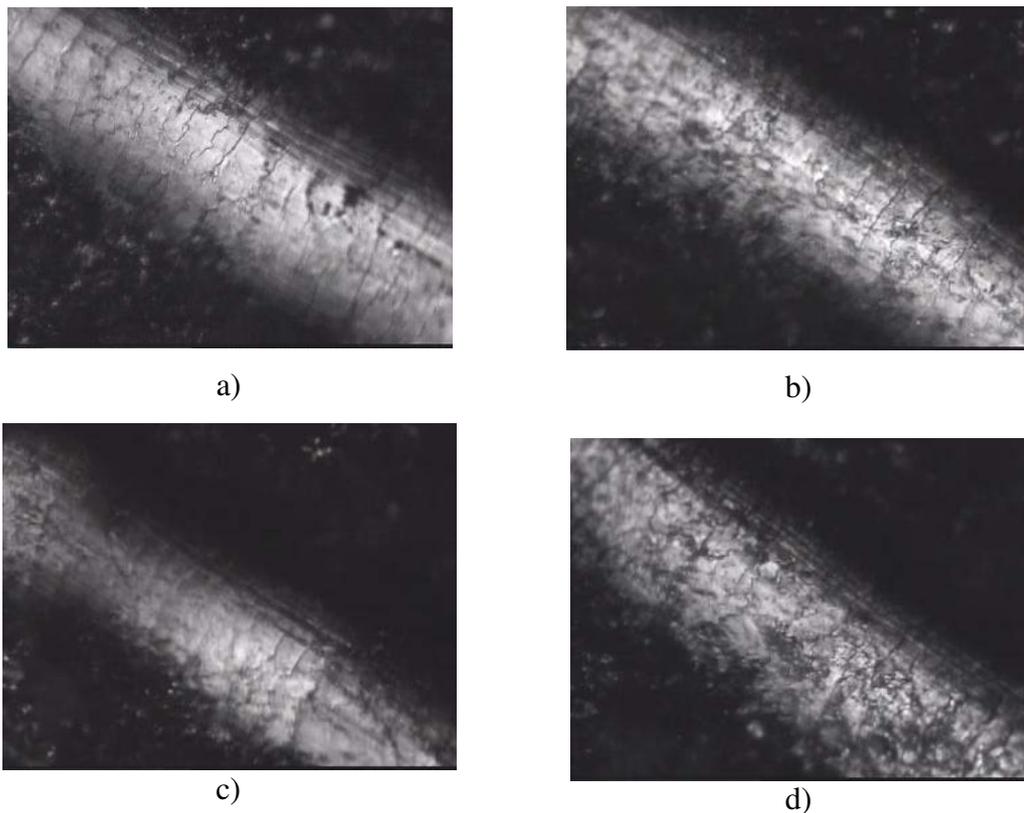


Figura 4.32 - Imagens dos riscos para uma carga de aproximadamente 20N. a) Aço-CuAl+Qc; b) Aço- Qc; c) Al-CuAl+Qc; d) Cu- Qc

Ainda em relação às trincas, pôde-se notar que a partir da carga crítica, as ranhuras começam a ter características semelhantes. Analisando as imagens das ranhuras obtidas por uma carga de 52 e 80N, na Figura 4.33, fica clara a semelhança entre as duas ranhuras. Serão usadas estas imagens para representar os riscos em cargas mais elevadas que a carga crítica de todas as amostras.

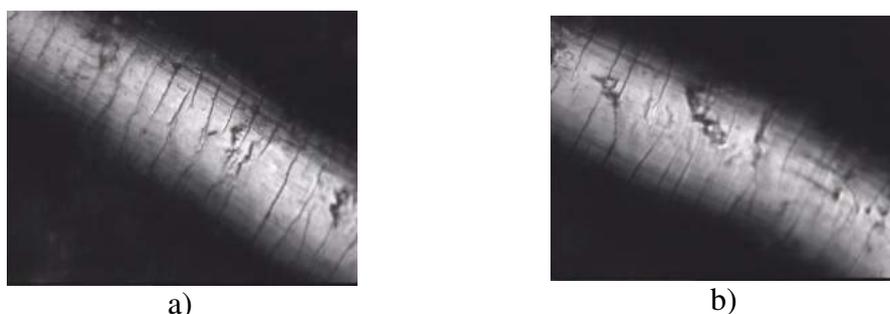


Figura 4.33 - Imagens dos riscos para cargas de 52 e 80N para a amostra de Aço-CuAl+Qc. a) Força normal 52N; b) Força normal 80N

Para ter certeza se a ponta atingiu ou não o substrato ou o Cu₉Al₄, ou seja, atravessou o filme quasicristalino, e verificar a qualidade da aderência do filme no substrato, foram analisados, através da Figura 4.34, o perfil 3d das ranhuras, que fornecem a altura de penetração da ponta no revestimento, e foram realizados paralelamente análises de EDS para comprovar se a composição química do material dentro das ranhuras era o do quasicristal, ou do revestimento Cu₉Al₄, ou até mesmo do Aço Carbono usado como substrato.

Serão, sequencialmente, utilizados os perfis do revestimento da amostra aço-CuAl+Qc para representar todas as imagens que passaram pelo ensaio de risco, já que os perfis das ranhuras de todas as amostras tiveram características praticamente idênticas, com exceção do perfil das ranhuras da amostra de Al-Qc que será analisada separadamente.

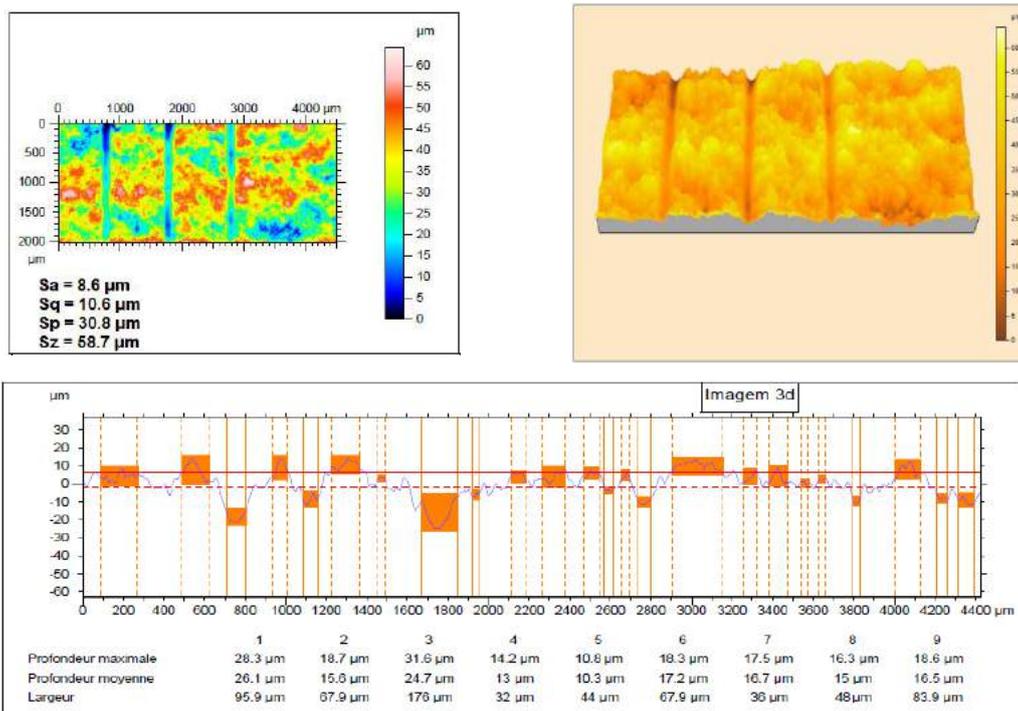


Figura 4.34 - Perfil em 2d e 3d do revestimento quasicristalino

Em primeiro lugar, observa-se, através dos resultados apresentados que a superfície do filme é bastante rugosa e irregular, o que já era de se esperar já que superfície rugosa é uma característica conhecida dos revestimentos quasicristalinos. Pela tabela 4.1 apresenta-se alguns valores de rugosidades para regiões em torno das ranhuras.

Tabela 4.1- Rugosidade da superfície do revestimento na região das ranhuras

Rugosidade	Parte superior das ranhuras	Parte inferior das ranhuras	No meio das ranhuras	Diagonal	Lado direito das ranhuras	Lado esquerdo das ranhuras	Entre as ranhuras	Média das rugosidades
	Ra(μm)	3,24	3,5	4,7	3,58	2,09	3,3	3,48
Rp(μm)	10,2	9,32	12,4	10,1	4,03	9,73	7,02	9,00
Rq(μm)	4,07	4,72	5,65	4,69	2,73	4,11	4,09	4,29
Rt(μm)	22,9	25,2	31,9	25,2	11,7	18,3	14,2	21,34
Rz(μm)	18,3	20,8	23,2	20,5	11,7	18,3	14,2	18,14

O segundo fator que se pode observar pelo perfil dos revestimentos é que a profundidade de penetração máxima da ponta no revestimento foi em torno de 32μm. Pelas imagens obtidas por microscopia óptica, observou-se que as espessuras de todas as camadas estudadas possuem uma espessura superior a 100μm, ou seja, pode-se concluir

que o penetrador do equipamento não atravessou a camada quasicristalina. A amostra de Al-Cu foi a única com espessura menor que 100µm, tendo espessura de camada em torno de 30µm. Na Figura 4.35 mostra-seo exemplo de um dos revestimentos quasicristalinos estudados com espessura de revestimento superior a 100 µm. No caso da imagem abaixo, o material é o Aço-CuAl+Qc, mas a espessura média foi a mesma para todas as amostras não importando o material do substrato, com exceção da Al-Qc, como já foi dito.

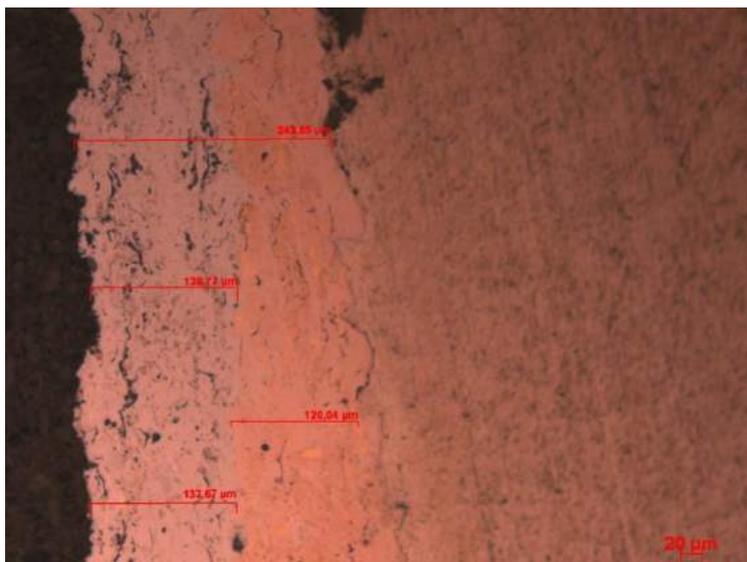


Figura 4.35 - Espessura dos revestimentos da amostra Aço-CuAl+Qc.

De modo a comprovar que o material das ranhuras é realmente quasicristal e que foi conseguida uma boa adesão do quasicristal no substrato, foram realizadas análises composicionais via EDS. Conhecendo a composição química do material dentro da ranhura, é possível confirmar se o material do risco é do quasicristal, da camada de Cu₉Al₄ ou simplesmente do substrato, á que o material quasicristalino que revestiu os substratos de aço e Cobre foi o mesmo. Com revestimentos com praticamente as mesmas espessuras e a profundidade de penetração nas camadas, mostra-se na tabela 4.2, a composição química que representa a composição dos materiais dentro dos riscos feita nas amostras com substratos de Aço e Cobre. A análise foi realizada na região que foi submetida a uma carga de 80N, que é a região com profundidade de penetração máxima, pois, se nesta região a composição for do quasicristal, consequentemente, a composição para das ranhuras que sofreram cargas menores vai ser a do quasicristal também. Também foram feitas análises de Eds na superfície do lado das ranhuras.

Tabela 4.2 - Análise de Eds do material da ranhura e na superfície ao lado das ranhuras

Região do risco que sofreu uma carga de 80N		
Material	Composição em peso %	Composição atômica %
Al	43,26	63,38
Fe	15,29	10,82
Cu	41,45	25,79

Analisando o diagrama ternário da liga Al-Cu-Fe (Figura 2.10), vê-se que as composições encontradas na análise estão dentro da faixa da fase quasicristalina.

Assim, pode-se afirmar, depois da análise da profundidade de penetração dos riscos e através da análise da composição química das ranhuras, que a camada de quasicristal aderiu bem a camada de Cu_9Al_4 , mesmo na região que sofreu a carga máxima de 80N no final do risco.

No caso da amostra de Al-CuAl+Qc, é esperado que a composição química do material dentro da ranhura seja diferente das outras. Isso ocorre porque, como as outras amostras, esta não passou por tratamento térmico após a aspersão térmica, já que a temperatura de tratamento foi de 730°C e a temperatura de fusão do Alumínio gira em torno de 660°C. Este fato já pode ser confirmado pelo drx das amostras já discutidos. Desta forma, foram feitas análises de Eds nas ranhuras para as amostras com substrato de Alumínio, não para confirmar se o material era Quasicristal, mas pra confirmar que a ponta usada no ensaio de risco não atravessou o revestimento, comprometendo sua adesão ao substrato. Na tabela 3 pode-se ver a composição química para as ranhuras da amostra de Al-CuAl+Qc.

Tabela 4.3 - Análise de Eds do material da ranhura e da amostra de Al-CuAl+Qc.

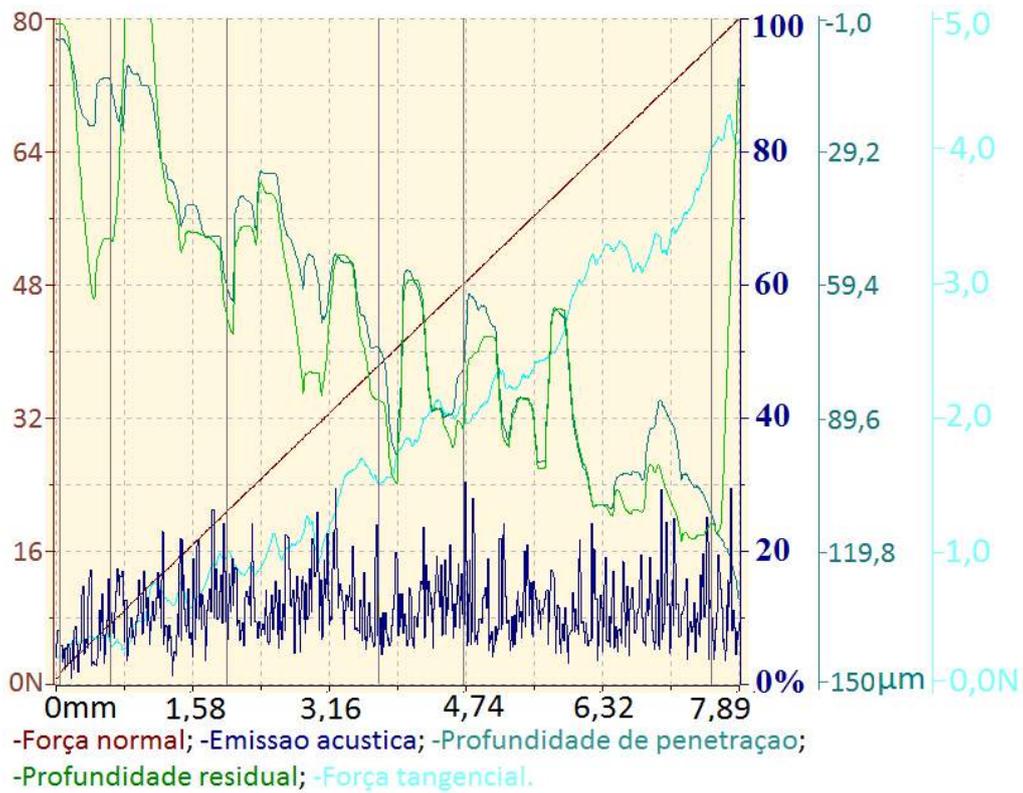
Região do risco que sofreu uma carga de 80N		
Material	Composição em peso %	Composição atômica %
Al	33,98	53,95
Fe	16,67	12,79
Cu	49,35	33,26

Analisando o diagrama ternário, vê-se que a composição atômica das ranhuras mostradas na tabela acima, confirma o que já foi observado no DRX's das

amostras de Al-CuAl+Qc, ou seja, a composição está dentro da faixa da fase β . Com isto, conclui-se que o material da ranhura não é o substrato, indicando que o revestimento teve uma boa adesão. O fato dos resultados, como a carga crítica e adesão, obtidos pelo ensaio de ranhura para as amostras com substrato de Aço, Cu e a amostra de Al-CuAl+Qc serem parecidos, as composições dos revestimentos sendo diferentes, nos leva a acreditar que a fase β possui algumas propriedades que se assemelham às propriedades das fases quasicristalinas. A semelhança de algumas propriedades como dureza e Módulo de elasticidade já foram confirmados na literatura.

A amostra de Al-Qc tem uma diferença considerável em relação às amostras apresentadas até agora. Seu revestimento tem uma espessura de aproximadamente $33\mu\text{m}$, o que é cerca de três vezes menor do que os filmes das outras amostras. Apesar de várias tentativas de se obter camadas mais espessas, para o substrato de Alumínio revestido diretamente com o filme de quasicristal, isso não foi possível.

Na Figura 4.36 apresenta-se o gráfico do ensaio de risco e as imagens das Ranhuras.



a)



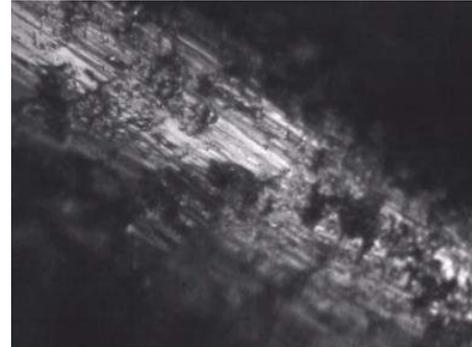
b)



c)



d)



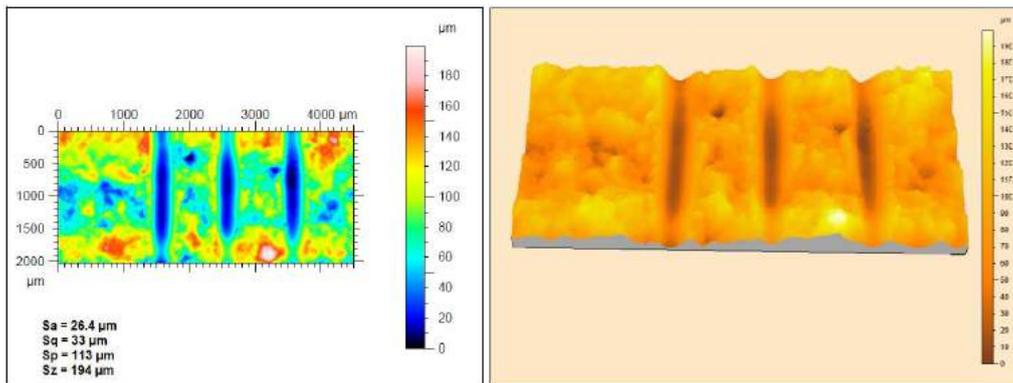
e)

Figura 4.36 - Gráfico de risco e imagens de microscopia óptica obtida pelo equipamento. a) Gráfico do teste de risco; Imagem com força normal de, b) 1,5N, c) 22N, d) 50N e e) 80N.

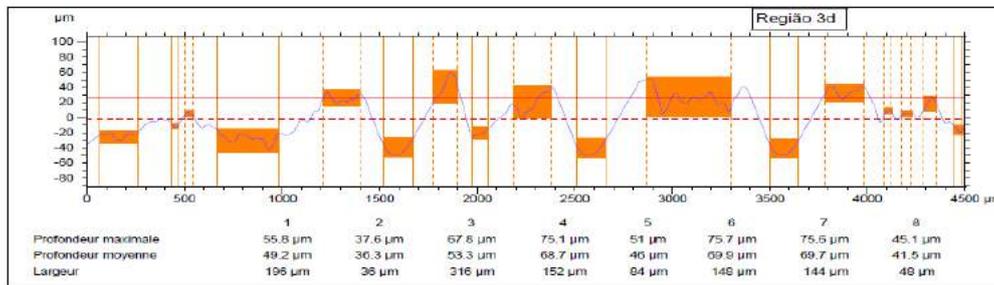
Não foi possível ter uma análise clara do comportamento da curva de emissão acústica, pois não está claro se houve e em que ponto houve alguma mudança de

comportamento nela. Analisando as imagens, fica muito difícil afirmar a partir de qual carga começam a surgir trincas, ou seja, onde começa a falha crítica. Possivelmente, isto ocorre porque o material que observado na imagem é o substrato de Alumínio, que por ser um material dúctil, dificulta a visualização do surgimento das trincas. O aspecto do material das ranhuras é de um material rugoso que já é outro indício que o material no risco é o substrato de Alumínio.

Para confirmar se a ponta atravessou o filme e que o material dentro dos riscos é o substrato de Alumínio foram analisados o perfil em 3d das ranhuras na Figura 4.37.



Perfil das ranhuras realizadas pelo teste de risco



Profundidade de penetração das ranhuras

Figura 4.37 - Perfil em 2d e 3d do revestimento quasicristalino da amostra Al-Qc.

Vê-se pela análise de profundidade dos riscos, que a altura de penetração da ponta na amostra foi de 75,7µm. Esta altura de penetração da ponta é bem maior que a espessura do filme quasicristalino para a amostra de Al-Qc, que foi em torno de 35µm, como vemos na Figura 4.38, o que já nos confirma que a ponta do equipamento toca o substrato desde o início do ensaio.

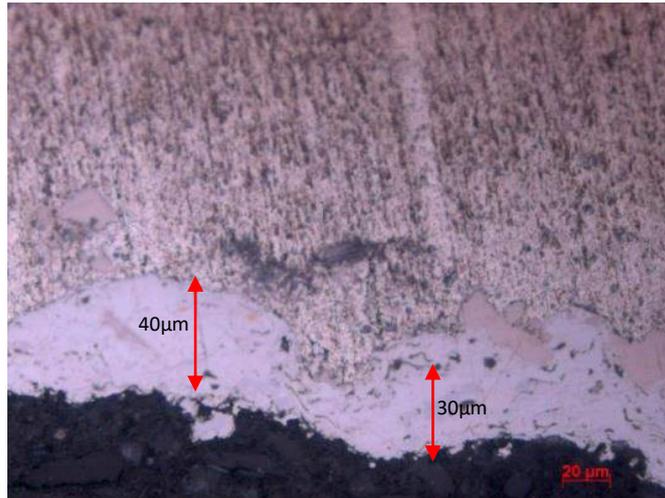


Figura 4.38 - Revestimentos da amostra Aço-CuAl+Qc

O que também chamou atenção foi que a altura de penetração da ponta deste revestimento ser bem maior do que nos revestimentos das amostras já discutidas, que foi cerca de $32\mu\text{m}$. Provavelmente, isto se deve a dois fatores. O primeiro fator é que, como a espessura do filme é muito fina, ela oferece uma resistência menor à passagem da ponta sobre o filme. O segundo fator é que, com a espessura muito fina, há uma contaminação maior do filme com o alumínio do substrato, que por ser um material dúctil, faz com a dureza e resistência do filme quasicristalino diminua, prejudicando a adesão do filme ao substrato.

Foi feito, também, Eds para confirmar o resultado obtido pela análise do perfil dos riscos. Desta vez, a análise foi realizada no início do risco, para uma carga menor que 2N e uma análise no final. Os dados são apresentados na tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Análise de Eds do material da ranhura e da amostra de Al-Qc.

Região do risco que sofreu uma carga de 2N		
Material	Composição em peso %	Composição atômica %
Al	30,33	49,74
Fe	18,35	14,54
Cu	51,31	35,73
Região do risco que sofreu uma carga de 80N		
Material	Composição em peso %	Composição atômica %
Al	≈ 100	≈ 100
Fe	≈ 0	≈ 0
Cu	≈ 0	≈ 0

Para o início da ranhura, e analisando o diagrama ternário, vê-se que trata-se da composição da fase β , no entanto a composição do material no fim da ranhura, que sofreu uma carga de 80N, é praticamente Alumínio puro, o que significa dizer que a ponta atravessou o revestimento do substrato, confirmando tudo que o que foi discutido até agora para a amostra de Al-Qc.

Na Figura 4.39, mostra-se os espectros das análises do Eds para o revestimento da amostra Al-Qc. Análise feita no começo, no meio e no fim do risco.

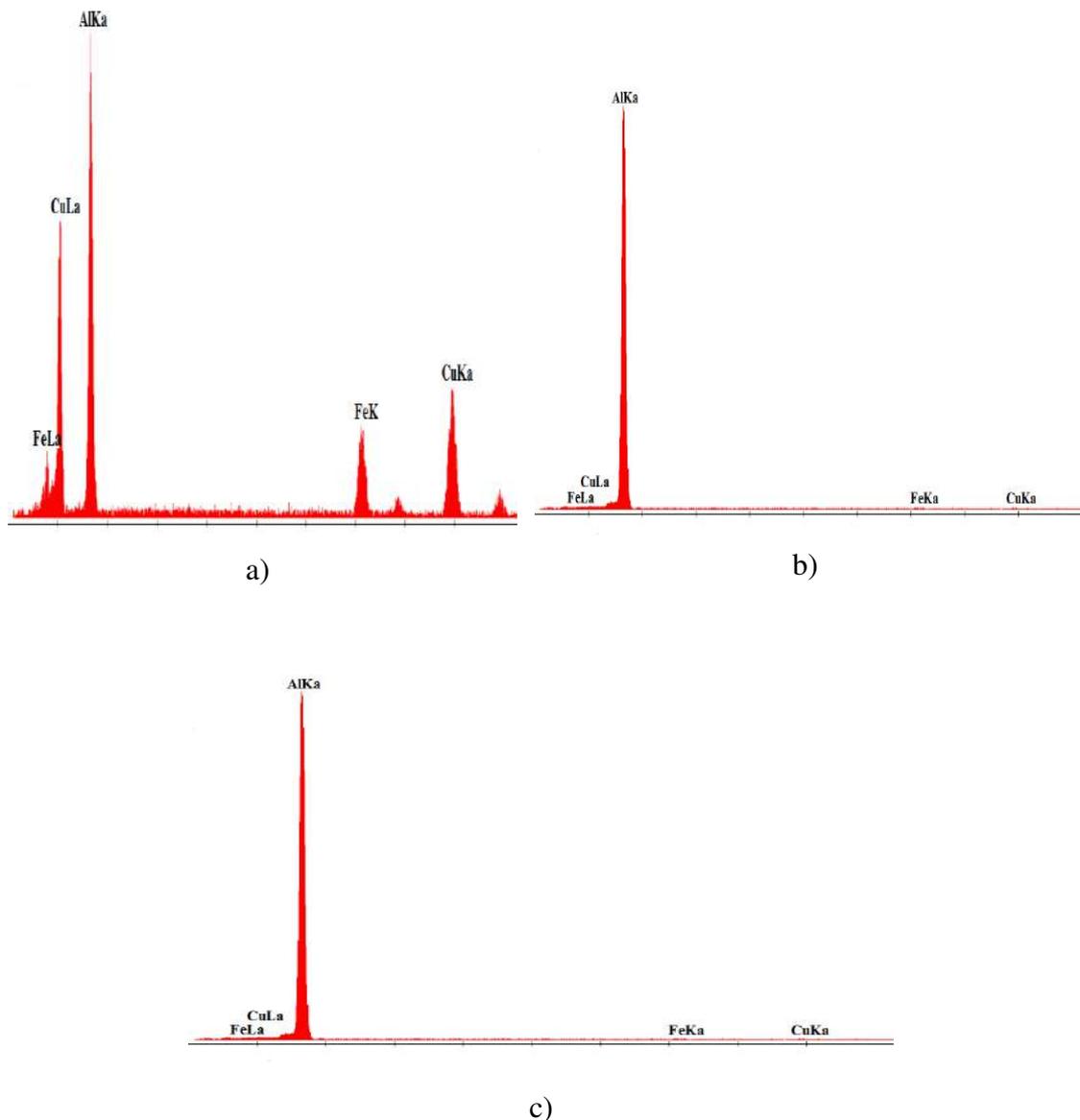


Figura 4.39 - Espectros obtidos pela análise de eds para a amostra o revestimento da amostra Al-Qc. a) início do risco; b) Metade do risco; c) Final do risco

O primeiro espectro, na Figura 4.39a, confirma a composição que foi mostrada na tabela 4.4. Vê-se na Figura 4.39b que o Alumínio é praticamente o único material

existente na composição, ou seja, pelo menos a partir do meio da ranhura, o material é praticamente o Alumínio do substrato. A Figura 4.39c, confirma o que já mostramos na tabela 4.4, isto é, no final da ranhura, o único material presente é o Alumínio do Substrato.

Desta forma, pode-se concluir que, o material Al-Qc, com um filme quasicristalino de 30 μ m, não possui uma boa adesão entre o revestimento e o substrato e que isto provavelmente ocorre devido a contaminação do Alumínio no filme quasicristalino, diminuindo sua dureza e resistência e ao fato de que o revestimento tão fino não oferece resistência a passagem da ponta, pelo menos a partir do meio da ranhura, que sofre a passagem de uma carga de aproximadamente 40N.

- **Coefficiente de fricção obtido pelo teste de risco.**

Como pode-se notar, o gráfico gerado no teste de ranhura além da força normal utilizada no teste, fornece a força tangencial que age durante o ensaio. Tendo os valores dessas duas forças, é possível calcular o coeficiente de Fricção através da fórmula:

$$\mu = \left| \frac{f_t}{f_N} \right| \quad \text{eq. 4.1}$$

No gráfico abaixo, vê-se os valores dos coeficientes de atrito para cada amostra.

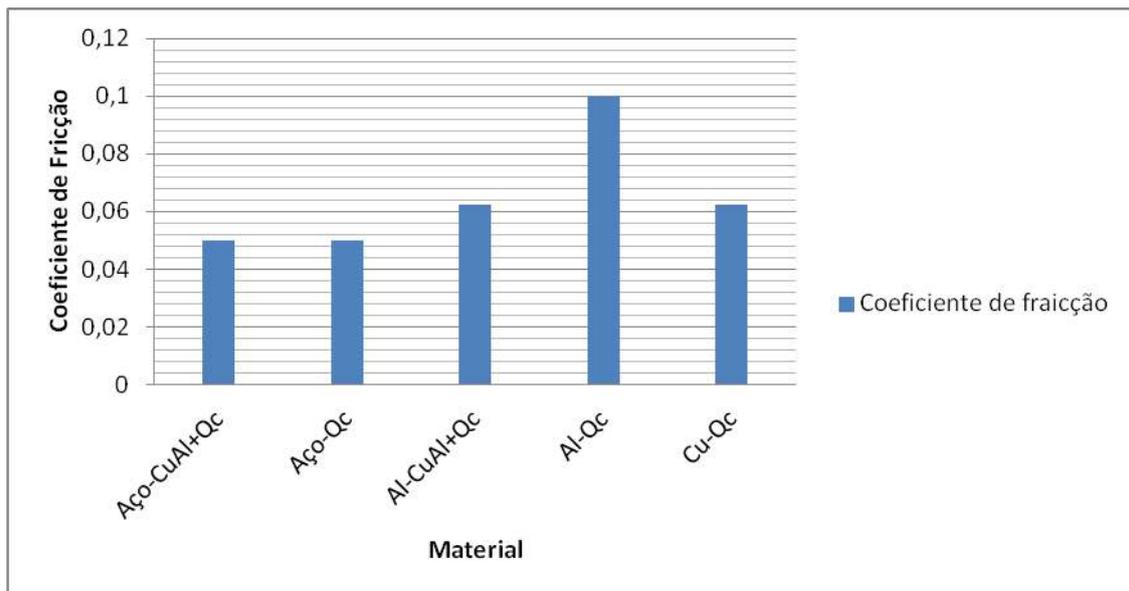


Figura 4.40 - Coeficiente de fricção obtido pelo teste de risco através dos gráficos obtidos pelos ensaios

Foram apresentados os valores do coeficiente de fricção para as amostras de Aço-CuAl+Qc e Aço- Qc é de 0,05 e para Al-CuAl+Qc e Cu- Qc é de 0,625. Estes valores são absurdamente baixos, principalmente se compararmos com o coeficiente de fricção de materiais como o aço que varia entre 0,8 e 1. Para amostra de Al- Qc, o valor do coeficiente de fricção é 0,1. É mais alto do que das outras amostras, mas ainda pode ser considerado baixo, mesmo sendo um material com um revestimento de espessura pequena.

Estes valores do coeficiente de fricção fornecidos pelo teste de risco já nos dá uma ótima ideia do que será apresentado no teste de pino sobre disco, que é um ensaio mais confiável e mais propício para o cálculo do coeficiente de fricção.

➤ **Considerações finais:** Constata-se que todas as amostras estudadas, com exceção das amostras de Al-Qc, apresentam praticamente o mesmo comportamento em relação à ranhura, independente da natureza do substrato. Isto ocorre, possivelmente, devido a espessura do filme. De fato, fica evidente que para esta espessura do revestimento estudado (aproximadamente 100 μ m), o substrato influencia pouco e o filme pode ser considerado como o meio maciço. Este fato será confirmado pelas outras experiências

II. Ponta de 200 μ m

Os ensaios de risco também foram realizados com ponta de 200 μ m. Com uma ponta de diâmetro menor, as pressões exercidas por ela na superfície do filme são maiores e, desta forma, é esperado que as cargas críticas surjam para cargas menores do que as provocadas pelas pontas de 800nm. Na Figura abaixo temos os gráficos fornecidos pelo ensaio de risco.

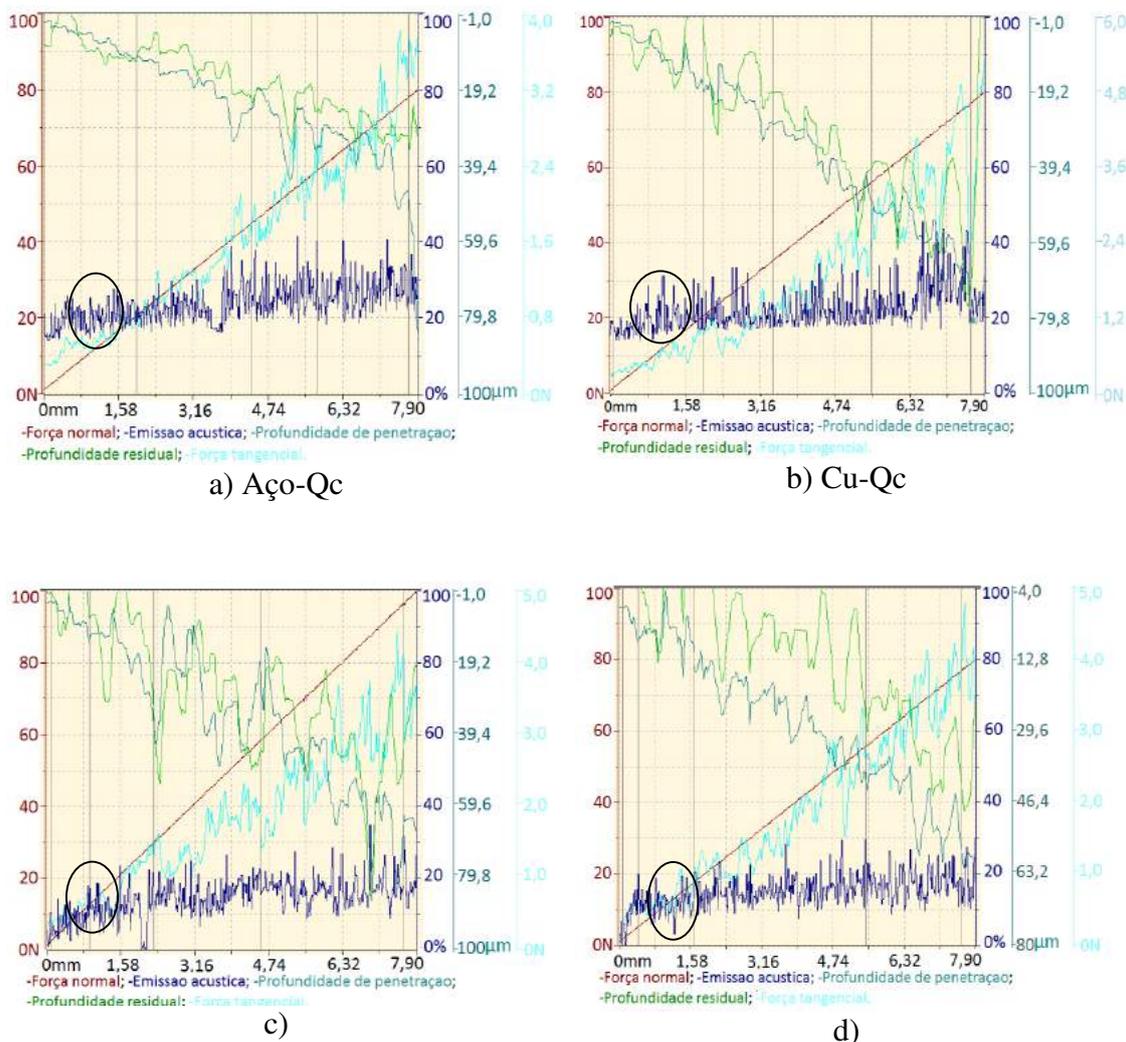


Figura 4.41 - Resultado para ensaio de risco. a) Aço-Qc; b) Cu-Qc; c) Al-CuAl+Qc; d) Aço-CuAl+Qc

Pelos gráficos, observando as curvas de emissão acústica, não ficou tão claro, como ficou no teste realizado com uma ponta de 800nm, em que região da curva há uma mudança de comportamento que indique o valor da carga que provocou as primeiras fissuras nas ranhuras, ou seja, a carga crítica Lc_3 . Provavelmente, como a superfície é muito rugosa e irregular, a curva de emissão ficou muito ruidosa e isto, dificultou ver a região da curva que representa a carga crítica. As áreas circuladas nos gráficos marcam as regiões onde, aparentemente, ocorreram uma mudança de comportamento da curva. Para todos os materiais representados pelos gráficos acima, as fissuras aparentemente surgem para cargas entre 8 e 12N, o que faz sentido já que, para pontas com raio de 200 μ m, a tendência é que as fissuras nas ranhuras apareçam com cargas menores do que nos ensaios que utilizaram pontas com 800nm, que como já foi mostrado, nos ensaios realizados com pontas de 800nm, a carga crítica ficou em torno de 20N.

Na Figura 4.42, é possível ver as imagens obtidas pelo ensaio, onde se tentou identificar as cargas críticas para cada amostra testada, com exceção da amostra de Al-Qc, que como já foi dito, seus resultados vão ser discutidos separadamente.

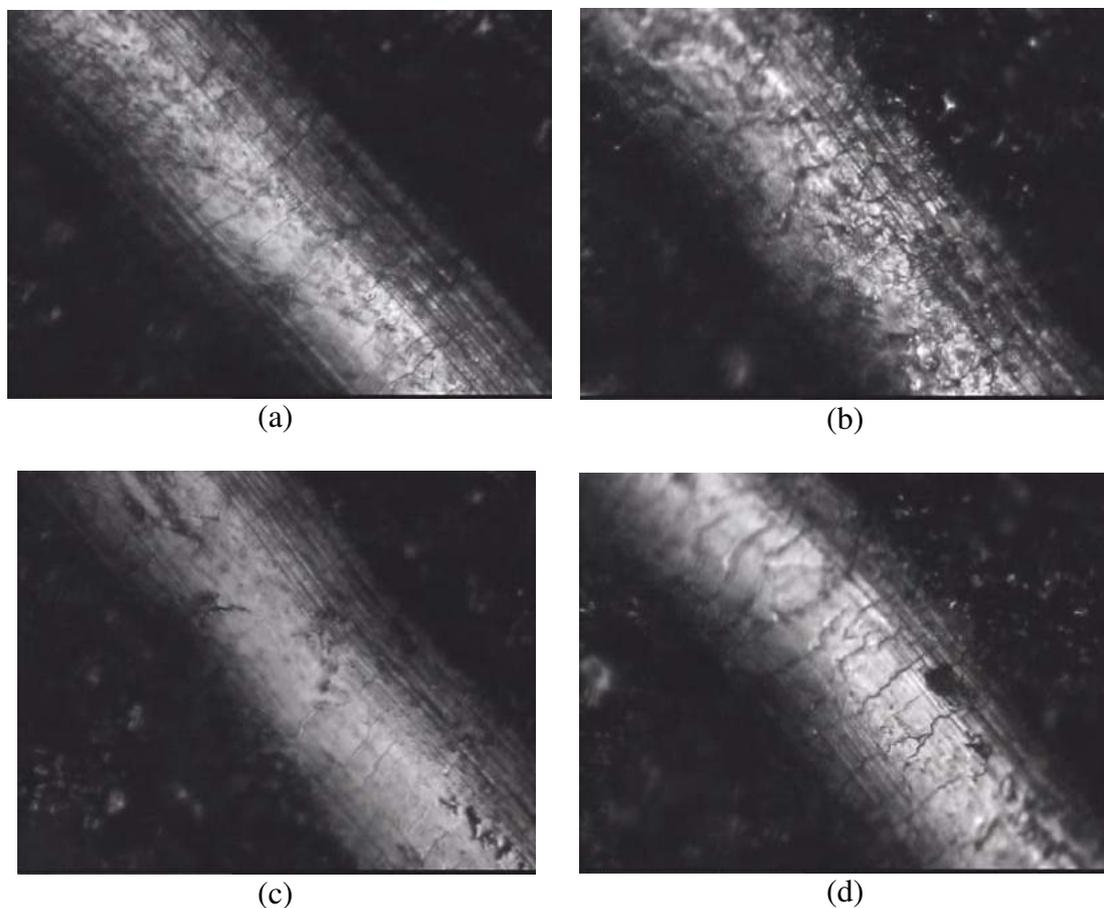
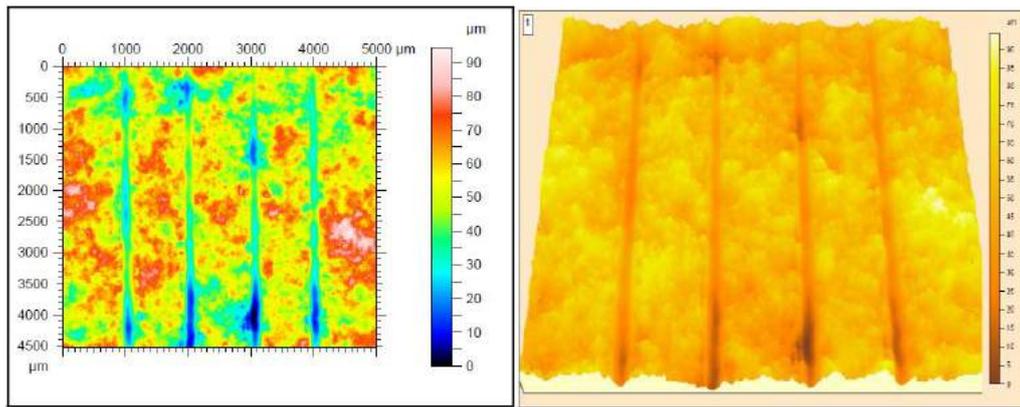


Figura 4.42 - Imagens dos riscos para as amostras (a) Aço-Qc, $F_n=34N$, b) Cu-Qc, $F_n=31N$, c) Al-CuAl+Qc, $F_n=30N$, c) Al-CuAl+Qc, $F_n=30N$ e (d) Aço-CuAl+Qc, $F_n=17N$

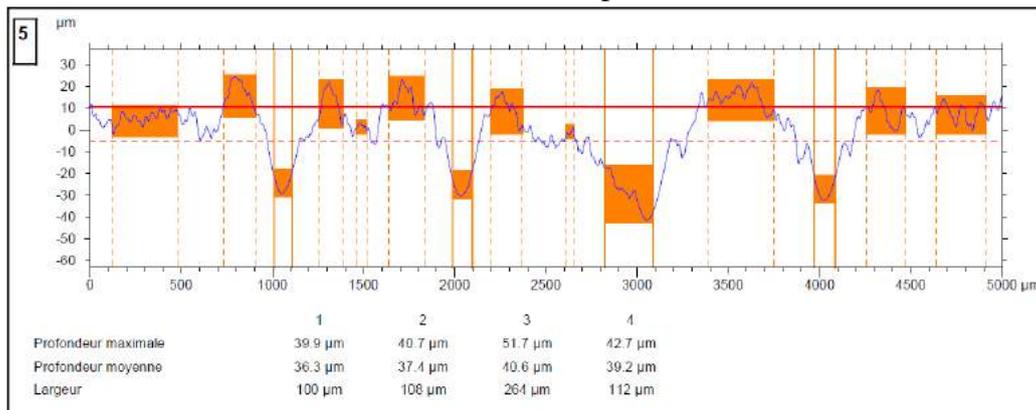
Para as amostras de aço-qc, Cu-Qc e Al-CuAl+Qc, as fissuras nos traços das ranhuras só ficam mais claras para cargas a partir de 30N. Como já foi dito, para o ensaio com esfera de $200\mu m$, é esperado que as fissuras apareçam com cargas menores do que para o ensaio realizado com ponta de 800nm, que foi em torno de 20N e pelos gráficos da Figura 8, viu-se pela curva de emissão acústica, mesmo não tendo ficado totalmente claro, que as cargas críticas estão entre 8 e 10N. Desta forma, é provável que, pela natureza muito perturbada das superfícies dos revestimentos, as trincas nas ranhuras só tenham ficado mais claras para cargas altas, no caso 30N, ou seja, como as superfícies são muito irregulares e porosas, as fissuras ficaram encobertas, não ficando visíveis pelas imagens para cargas menores que 30N.

Para a amostra de aço-CuAl+qc, as fissuras ficaram visíveis para uma carga de 17N, que é um valor próximo ao valor encontrado na região circulada da curva de emissão acústica da Figura 8d, que foi de aproximadamente 10N. Ou seja, é provável que devido às porosidades, as primeiras fissuras que surgiram nas ranhuras, ficaram escondidas sob as porosidades da superfície e só ficaram visíveis para uma carga de 17N. Comparando com as outras amostras, que tiveram as fissuras visíveis somente para cargas de 30N, supõe-se que a porosidade do filme quasicristalino da amostra de aço-CuAL+qc é menor do que os filmes das outras amostras estudadas. De toda forma, para saber com mais precisão o valor da carga crítica LC3 para os revestimentos quasicristalinos das amostras, o ideal é se basear no teste realizado com a ponta com raio de 800nm já que, por ser uma ponta mais grossa, ela é menos sensível à porosidade e irregularidades superficiais do que a ponta com raio de 200 μ m.

Na Figura 4.43, apresenta-se os perfis das camadas e a altura de penetração da ponta no substrato e, assim como foi feito para o ensaio de 800nm, serão utilizados o perfil da amostra de aço-CuAl+Qc, para representar todas as amostras, já que os perfis superfícies e das ranhuras de todas as amostras tiveram características praticamente idênticas, com exceção do perfil das ranhuras da amostra de Al-Qc que vai ser analisada separadamente.



Perfil das ranhuras realizadas pelo teste de risco



Profundidade de penetração das ranhuras

Figura 4.43 - Perfil em 2d e 3d do revestimento quasicristalino aço-CuAl+Qc.

Assim, como já foi observado nos resultados acima, vê-se um revestimento com superfície bastante rugosa e irregular. Pelo gráfico das profundidades, vê-se que a altura máxima de penetração da ponta foi de 51,7μm, ou seja, metade do valor da espessura média de 110μm dos revestimentos quasicristalinos que foram estudados, não importando a natureza do substrato, como já mostramos anteriormente. Desta forma, podemos concluir que, não importando o material do substrato, ou se a amostra possui uma camada ou não de CuAl, entre o substrato e o filme de quasicristal, a ponta não atravessou o revestimento de quasicristal nem teve descolamento do filme em relação ao substrato, assim como vimos no ensaio com ponta de 800nm. Levando em consideração os resultados dos EDS realizados para os revestimentos ensaiados com pontas de 800nm discutidos acima, pode-se garantir que o material na ranhura é o mesmo do resto da superfície, já que a profundidade de penetração da ponta foi menor que a espessura dos revestimentos.

A Figura 4.44 apresenta o gráfico fornecido pelo ensaio de risco realizado com a ponta de 200 μ m e as imagens das ranhuras obtidas no ensaio.

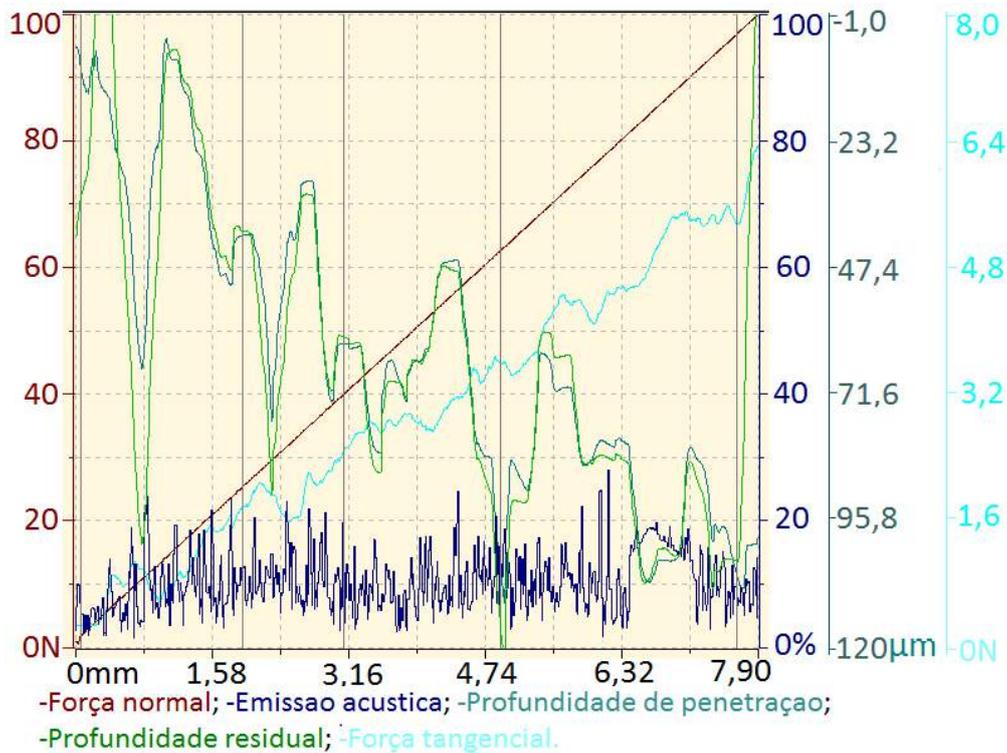
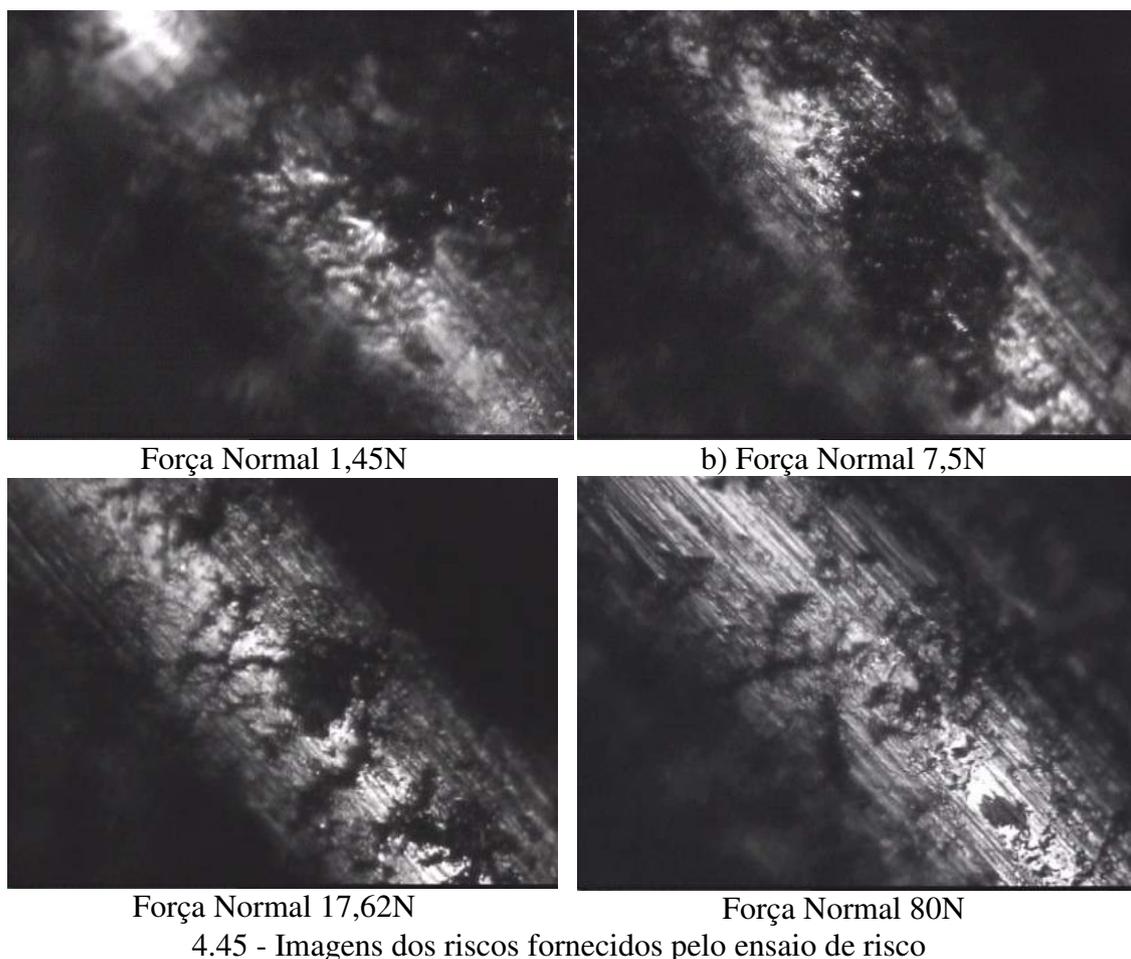


Figura 4.44 - Gráfico fornecido pelo ensaio de risco realizado com ponta de raio de 200 μ m na amostra Al-Cu

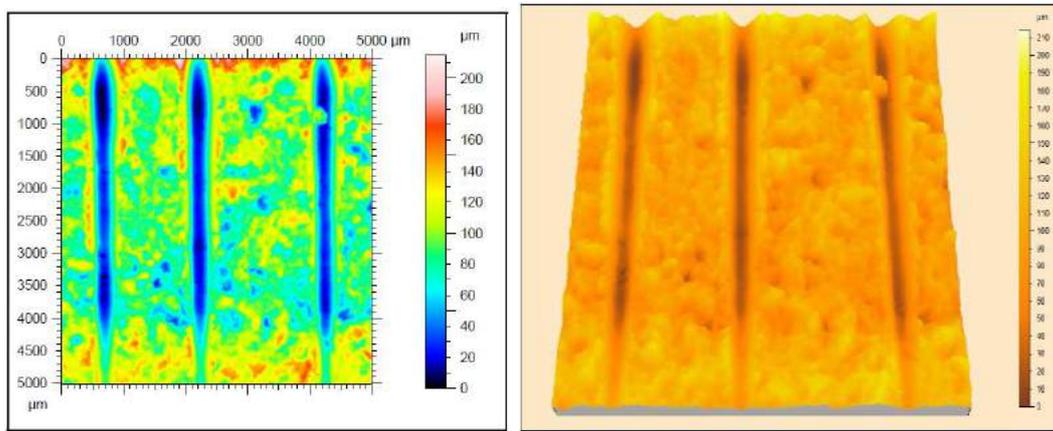
Podemos observar que a curva de emissão acústica saiu bastante ruidosa, o que dificulta enxergar o ponto onde ocorre uma mudança de comportamento o que nos indicaria a carga crítica do material. Este problema também ocorreu com as outras amostras que foram ensaiadas, mas, no caso da amostra de Al-Cu, observando as curvas de profundidade de penetração e profundidade residual fornecidas pelos gráficos, nota-se que as duas possuem praticamente o mesmo comportamento e este comportamento é observado para materiais dúcteis, ou seja, é provável que a ponta tenha atravessado o filme quasicristalino, que possui uma dureza elevada, e tenha tocado o Alumínio do substrato.

Na Figura 4.45 temos as imagens das ranhuras obtidas pelo ensaio.

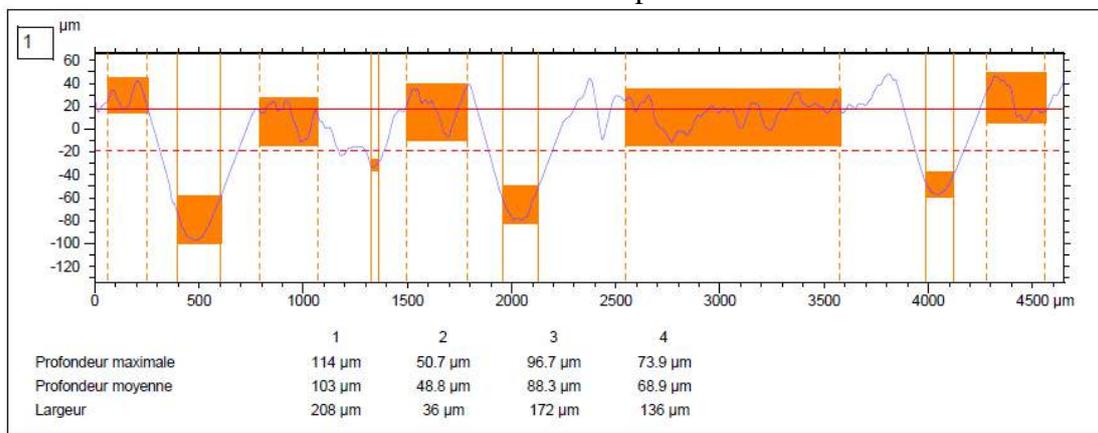


Vê-se, pelas imagens, que todas as ranhuras, não importando o valor da carga que sofreram, possuem um aspecto rugoso e apresentaram pedaços arrancados durante a passagem da ponta. Também não foi possível visualizar trincas ou fissuras, mesmo para a ranhura causada pela carga de 80N, que foi a carga máxima do teste. As características morfológicas apresentadas pelas ranhuras e o fato de não conseguirmos ver fissuras nos riscos indicam que o material no interior dos riscos é dúctil, que neste caso seria o Alumínio do substrato, o que corrobora os resultados discutidos através do gráfico fornecido pelo ensaio.

Para ter certeza que o material da ranhura é o Alumínio do substrato e que a ponta atravessou o revestimento, causando seu descolamento do substrato e que conseqüentemente a aderência filme-substrato falhou, serão analisadas profundidades de penetração observadas pela análise dos perfis em 2D e 3D das ranhuras no revestimento, que podemos ver na Figura 4.46.



Perfil das ranhuras realizadas pelo teste de risco



Profundidade de penetração das ranhuras

Figura 4.46 Perfil em 2d e 3d do revestimento quasicristalino aço-CuAl+Qc.

Como esperado, a superfície apresenta um comportamento irregular e rugoso. Como já foi mencionado, a espessura média do filme quasicristalino que reveste o substrato de Alumínio é $33\mu\text{m}$, e como se pode ver, a profundidade de penetração mínima da ponta no filme foi de $50,7\mu\text{m}$, chegando a uma profundidade máxima de $114\mu\text{m}$, ou seja, mesma a profundidade mínima de penetração da ponta é bem maior que a espessura do filma, confirmando o que foi visto pelo gráfico e pelas imagens dos risco, ou seja, que a ponta atravessou o revestimento e o mesmo teve sua aderência junto ao substrato prejudicada, assim como aconteceu para o ensaio realizado com uma ponta de 800nm de raio.

➤ **Considerações finais:** Todas as amostras, com exceção da amostra de Al-qc, que possui um revestimento menor, apresentaram os mesmos comportamentos em relação às ranhuras e resultados muito semelhantes, independente da natureza do substrato, assim como aconteceu nas amostras que foram ensaiadas com pontas de 800nm . Isto só reforça

o que já foi dito, ou seja, revestimentos com espessuras aproximadas de $100\mu\text{m}$, que foi o caso das amostras aqui estudadas, o substrato praticamente não exerce influência, podendo o filme ser considerado como o material maciço. Esta teoria será reforçada através de outros ensaios realizados nos revestimentos.

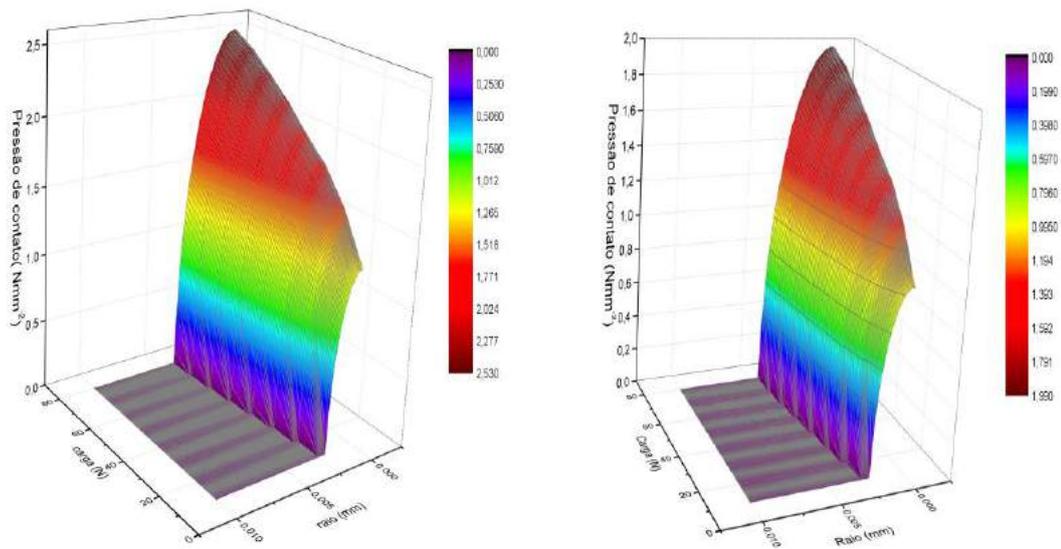
4.2.4 Simulação Numérica

- **Caso puramente elástico**

Considerando que o material do substrato não apresenta deformação plástica, as verificações das forças de contato obtidas para uma espessura $h = 5\mu\text{m}$ e $100\mu\text{m}$ foram reproduzidas nas Figuras abaixo para diferentes combinações testadas.

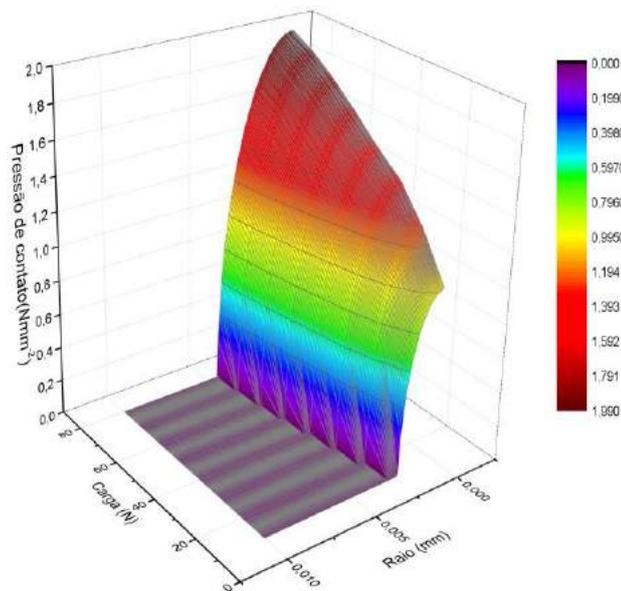
Nós primeiro consideramos amostras com um filme quasicristalino de $5\mu\text{m}$ de espessura.

Três tipos de substratos foram avaliados. Um substrato de aço ($E_{it} = 236\text{GPa}$); um substrato de Alumínio ($E = 76\text{GPa}$) e um substrato recoberto com um filme de CuAl (150GPa) com espessura de $200\mu\text{m}$ entre o substrato e o filme de quasicristal. A força foi aplicada por uma ponta de diamante (140.000GPa) variando de 0 a 80N, simulando o que acontece em um ensaio de risco. O perfil das pressões de contato, obtidas para os três casos, foi observado, como vemos na Figura 4.47.



Aço-Qc

Al-Qc



Aço-CuAl+Qc

Figura 4.47 - Gráficos 3d - tz x carga x raio de contato para uma espessura de 5µm

Nós constatamos para o substrato de aço que, a pressão máxima de contato ($2,5\text{Nmm}^{-2}$) é mais elevada do que para outras duas amostras, que apresentaram o mesmo valor de pressão de contato (2Nmm^{-2}). Já o raio de contato para a amostra com substrato de aço é menor do que para as outras duas amostras. Obviamente, no primeiro caso, para uma carga maior há uma influência maior do substrato, influência esta, que não existe para os outros dois substratos e isto é devido ao fato de que o Alumínio e o CuAl possuem

módulos de elasticidade próximos ao módulo do quasicristal, desta forma, tudo se passa como se nós tivéssemos um meio infinito.

Se agora a espessura do quasicristal tem uma espessura de $100\mu\text{m}$, tudo se passa como se tivéssemos um meio infinito, nos três casos, figura 4.48.

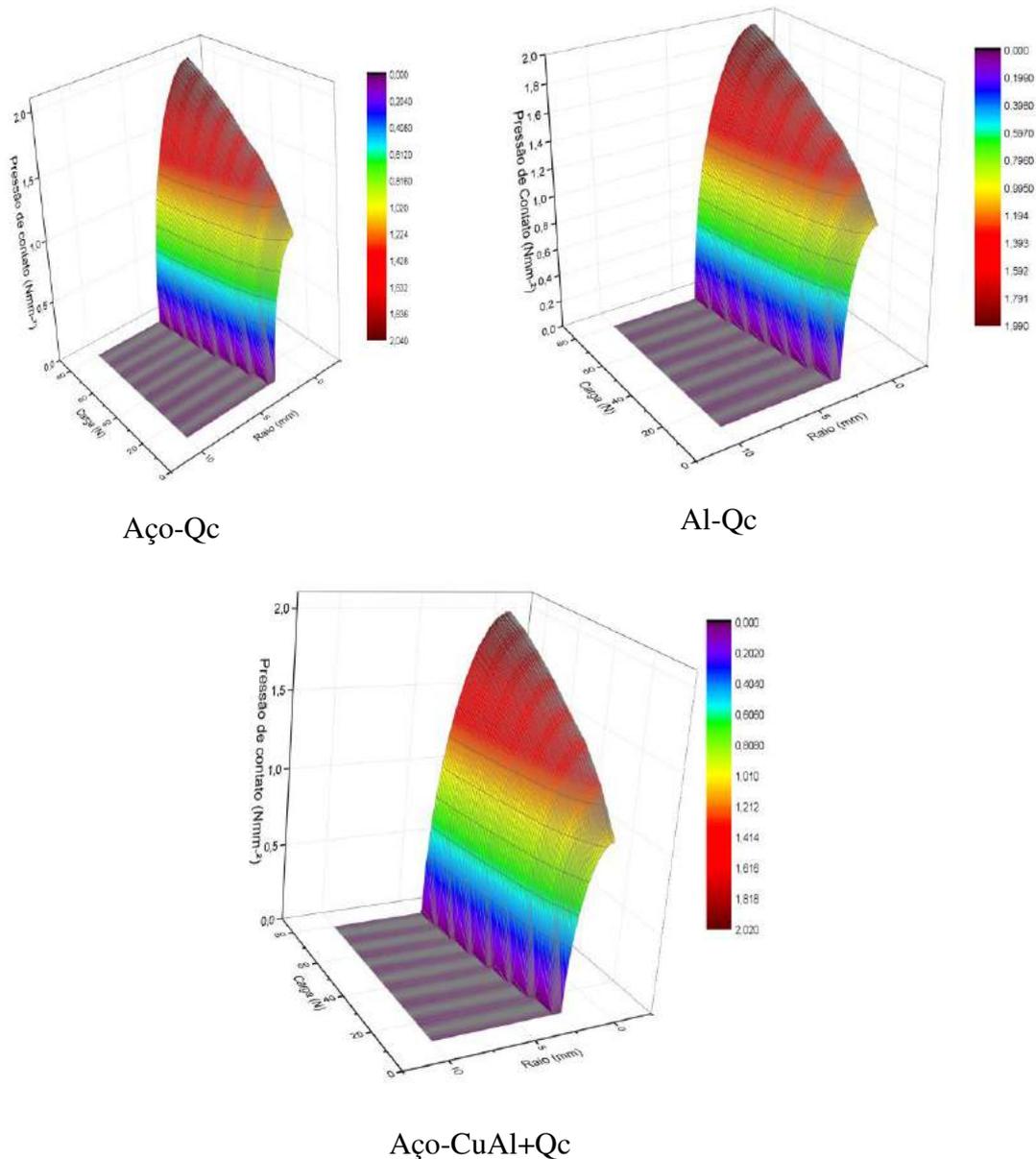


Figura 4.48 - Gráficos 3d - tz x carga x raio de ocntato para uma espessura de $100\mu\text{m}$.

De fato, as pressões máximas de contato, assim como os raios de contato são idênticas para as três amostras. Isto constitui uma primeira justificativa do comportamento observado para os riscos, ou seja, para todos os ensaios realizados, a natureza do substrato não influenciou as características obtidas pelo ensaio de ranhura (carga crítica de fissura e tipo de fissura).

Os resultados precedentes foram obtidos em ensaios realizados com esfera de diamante. Mas o que acontece se trocarmos a ponta de diamante por uma ponta de aço? Limitando-nos a uma carga de 80N e filme com espessura de 100 μ m, na Figura 4.49, comparamos os perfis de pressão obtidos neste caso com o do caso anterior (ponta de diamante), para um substrato de aço e de Alumínio.

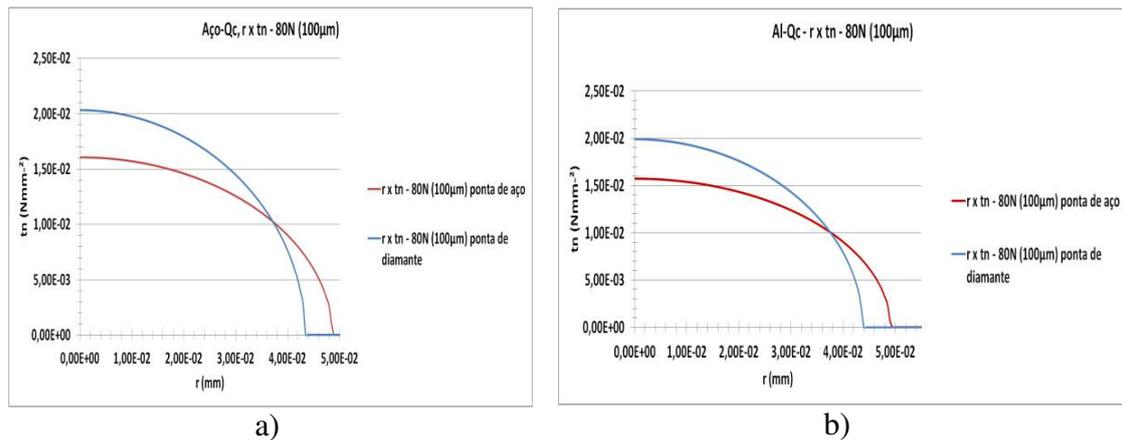


Figura 4.49 - Gráficos $r \times t_z$ - $F_n = 80N$, espessura de 100 μ m, ponta de aço e diamante. a) Aço-Qc; b) Al-Qc.

Como era de se esperar, a pressão máxima de contato é menor e o raio de contato é maior, do que no caso anterior. Este comportamento é o mesmo para os dois tipos de substratos, ou seja, assim como aconteceu para os ensaios realizados com pontas de Diamante, para os ensaios realizados com ponta de aço, o comportamento das curvas e os valores obtidos são os mesmos para os substratos de aço e Alumínio, ou seja, os substratos não exercem praticamente nenhuma influência sobre o filme quasicristalino e no comportamento da amostra como um todo.

No Gráfico da Figura 4.50, representamos os perfis de pressão na interface entre o revestimento quasicristalino de 100 μ m e o substrato de aço ou Alumínio. O ensaio foi simulado para uma força normal de 80N e com ponta de diamante ou aço.

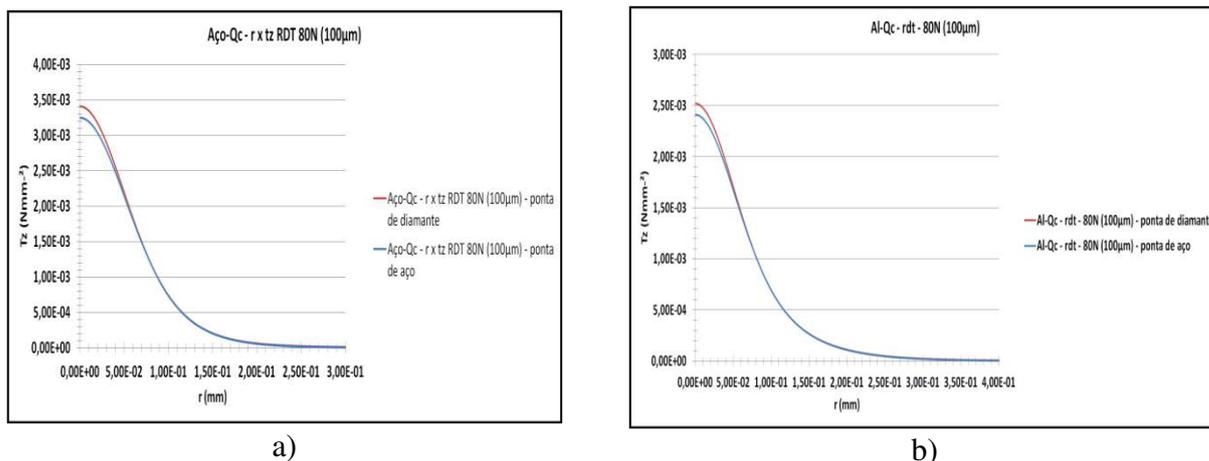
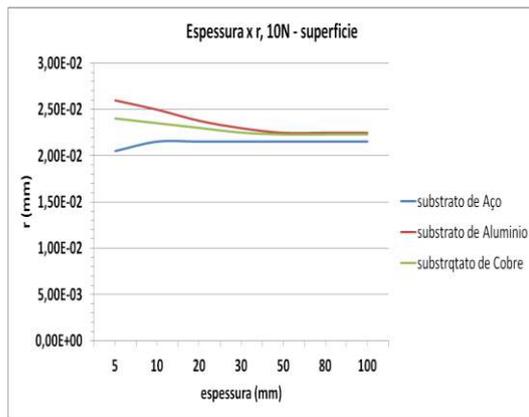


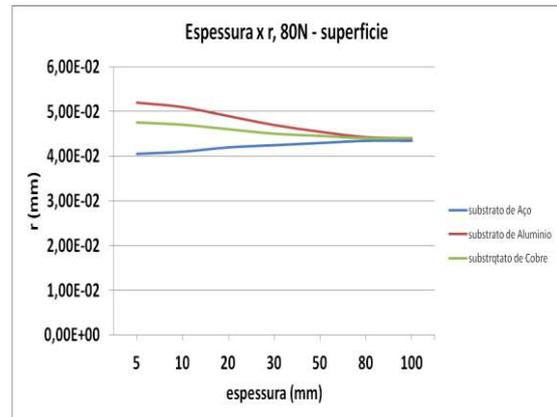
Figura 4.50 - Gráficos $r \times t_z$ - $F_n = 80N$, espessura de $100\mu m$, ponta de aço e diamante.
a) Aço-Qc; b) Al-Qc.

Em relação à diferença entre os ensaios realizados com pontas de diamante e aço, para o ensaio realizado na interface com ponta de aço, a pressão máxima de contato é menor e o raio de contato é maior, assim como ocorreu na superfície, mas no caso da interface, este comportamento só é observado no final da curva, já próximo à pressão máxima de contato, ou seja, em praticamente todo o ensaio, as curvas possuem valores praticamente idênticos. Desta forma, podemos concluir que, não importando o material do substrato, para um filme de espessura de $100\mu m$, o comportamento da interface durante o ensaio, é praticamente o mesmo, seja o ensaio realizado com ponta de diamante ou com ponta de aço. Assim como ocorreu na superfície, para um filme de espessura de $100\mu m$, o tipo de substrato não exerceu influência no comportamento da interface durante o ensaio, nem no filme como um todo.

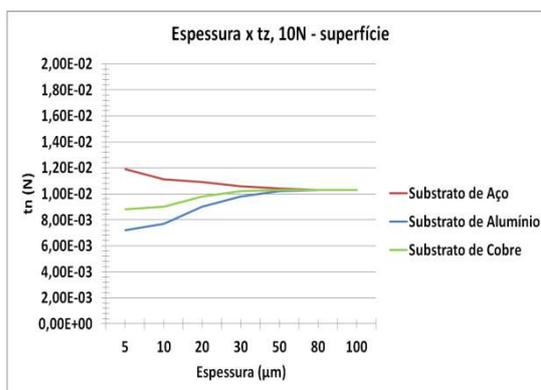
Nos gráficos da Figura 4.51, representamos a variação do raio de contato (4.51a e 4.51b) e da pressão de contato (4.51c e 4.51d) em relação a espessura dos revestimentos quasicristalinos, para ensaios realizados com uma força de 10 e 80N.



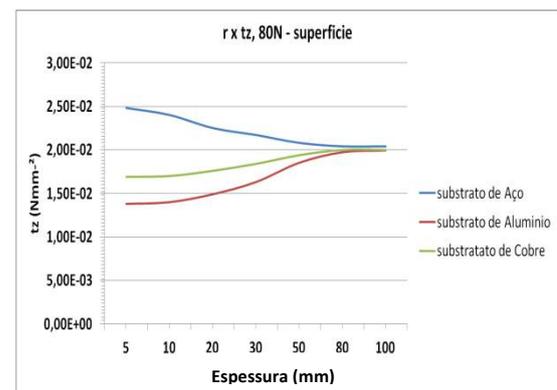
a)



b)



c)



d)

Figura 4.51 - Gráficos $r \times t_z$ e espessura $\times r$, $F_n = 10$ e 80N , ponta de aço e diamante, ensaio realizado na superfície. a) Espessura \times raio de contato, 10N ; b) Espessura \times raio de contato, 80N ; c) $r \times t_z$, 10N ; d) $r \times t_z$, 80N

Notamos para o substrato de aço que, tanto para a força de 10N e 80N , à medida que a espessura da camada aumenta, o raio de contato cresce e a pressão de contato diminui. Já para os substratos de Alumínio e Cobre ocorre um comportamento inverso, ou seja, a medida que a espessura do filme é maior, o raio de contato é diminui e a pressão de contato aumenta, ou seja, podemos observar que o comportamento das curvas que representa a amostra com substrato de aço é diferente do comportamento das curvas para os substratos de Alumínio e Cobre. Esta diferença de comportamento das curvas pode ser explicada através dos módulos de elasticidade dos materiais, pois, enquanto o módulo de elasticidade do aço é maior do que o módulo do quasicristal e a diferença entre eles é grande ($E_{it_{aço}} = 248\text{GPa}$; $E_{it_{Qc}} = 160\text{GPa}$), os módulos de elasticidade do Alumínio e do Cobre são menores do que o do quasicristal e com valores mais próximos entre eles ($E_{it_{Al}} = 90\text{GPa}$; $E_{it_{Cu}} = 112\text{GPa}$, $E_{it_{Qc}} = 160\text{GPa}$). Como o módulo de elasticidade do aço é maior do que o do quasicristal e a diferença entre eles é maior, o substrato de aço acaba exercendo uma maior influência sobre o revestimento, confirmando o que já foi discutido para os resultados ilustrados pelos gráficos da Figura 4.46. Já para os substratos de

Alumínio e cobre, como os módulos destes materiais são menores que o módulo do filme quasicristalino e eles possuem valores próximos, quando a espessura do filme é muito pequena – com, por exemplo, $5\mu\text{m}$ de espessura - o substrato e o revestimento funcionam como um material só, ou seja, a amostra se comporta se fosse um material maciço e só a partir de certa espessura é que o substrato pode começar a exercer influência sobre o substrato.

Podemos observar que, para uma espessura a partir de $80\mu\text{m}$, tanto para uma força de 10N quanto para de 80N , os valores dos raios e das pressões de contato são constantes e possuem os mesmos valores para todas as amostras. Desta forma, podemos supor que o filme quasicristalino, com uma espessura a partir de aproximadamente $80\mu\text{m}$, não sofre influência do substrato, não importando a natureza do substrato, corroborando com outros resultados já discutidos.

Nos gráficos da Figura 4.52, representamos os perfis de pressão em relação aos raios de contato para uma força normal de 80N e para revestimentos de 5 e $100\mu\text{m}$, comparando o comportamento da superfície do revestimento e da interface durante o ensaio.

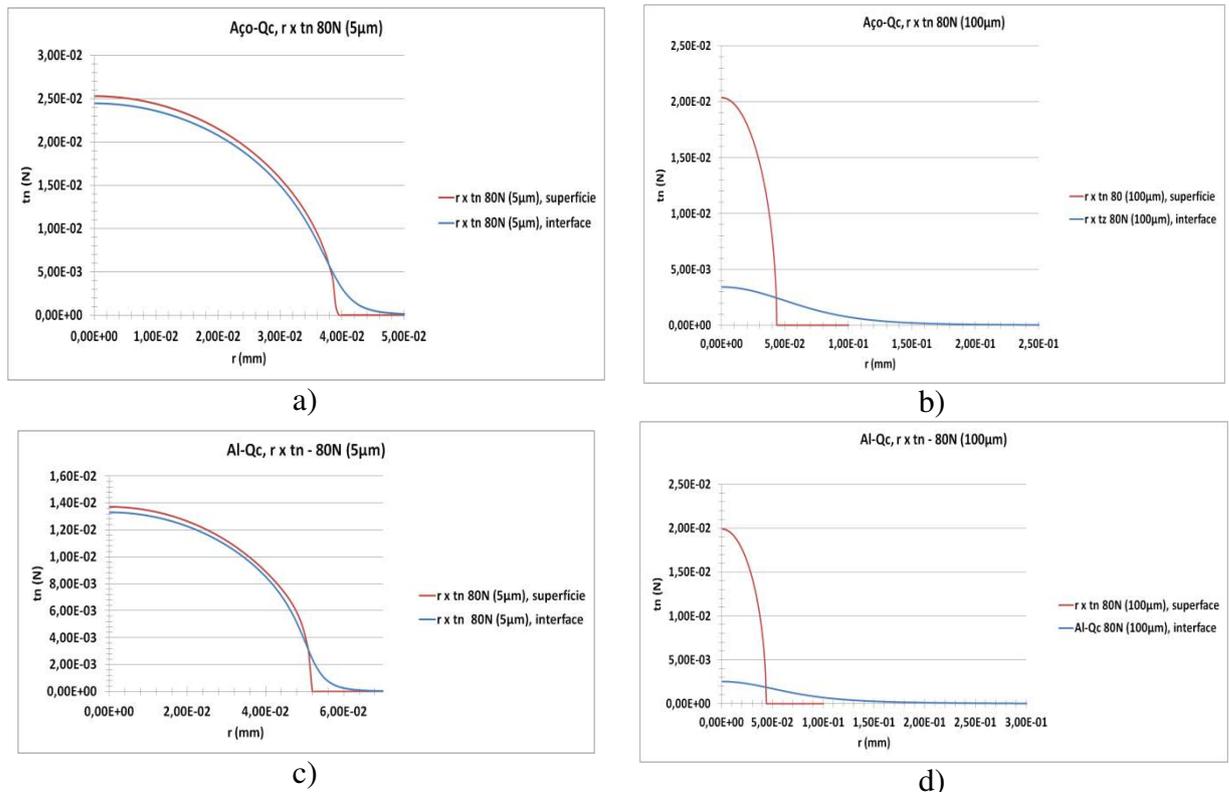


Figura 4.52 - Perfis de pressão de contato para a superfície e interface. Gráficos $r \times tn$, $F_n=80\text{N}$. a) Aço-Qc, $5\mu\text{m}$; b) Aço-Qc, $100\mu\text{m}$; c) Al-Qc, $5\mu\text{m}$; d) Al-Qc $100\mu\text{m}$

Podemos observar para o revestimento com espessura de $5\mu\text{m}$ que, os valores das pressões de contato e o dos raios de contato são os mesmos, tanto para a superfície do filme, quanto para a interface, ou seja, os mesmos efeitos causados pela passagem da ponta na superfície do revestimento serão sentidos na interface da amostra. Esse comportamento é notado tanto para o substrato de aço quanto para o de Alumínio.

Já para uma espessura de $100\mu\text{m}$, podemos notar que as curvas dos gráficos têm comportamentos diferentes. Na superfície, a pressão de contato é maior, mas ela age em um raio pequeno, enquanto que na interface, a pressão de contato é bem menor que na superfície e ela age em uma área muito maior, ou se propaga numa região maior na interface, ou seja, quase nenhum efeito causado pela passagem ponta sentido na superfície, vai ser sentido na interface, deixando a superfície praticamente intacta. Desta forma, por essa análise da interface, juntamente com tudo que já foi discutido até o momento podemos afirmar que, para uma espessura de $100\mu\text{m}$, o substrato não exerce nenhuma influência sobre o revestimento e o material se comporta como um material maciço, ou um meio infinito.

No gráfico da Figura 4.53 representamos o perfil de deslocamento da ponta na direção normal ao filme, ou seja, o quanto a ponta, durante a passagem sobre o revestimento, penetra no mesmo. Os gráficos representam os resultados para as amostras com substrato de aço e Alumínio revestidas com o filme de quasicristal ou revestidas com o filme quasicristalino e uma camada de CuAl entre o substrato e este filme quasicristalino. Foram avaliados os revestimentos com 5 e $100\mu\text{m}$.

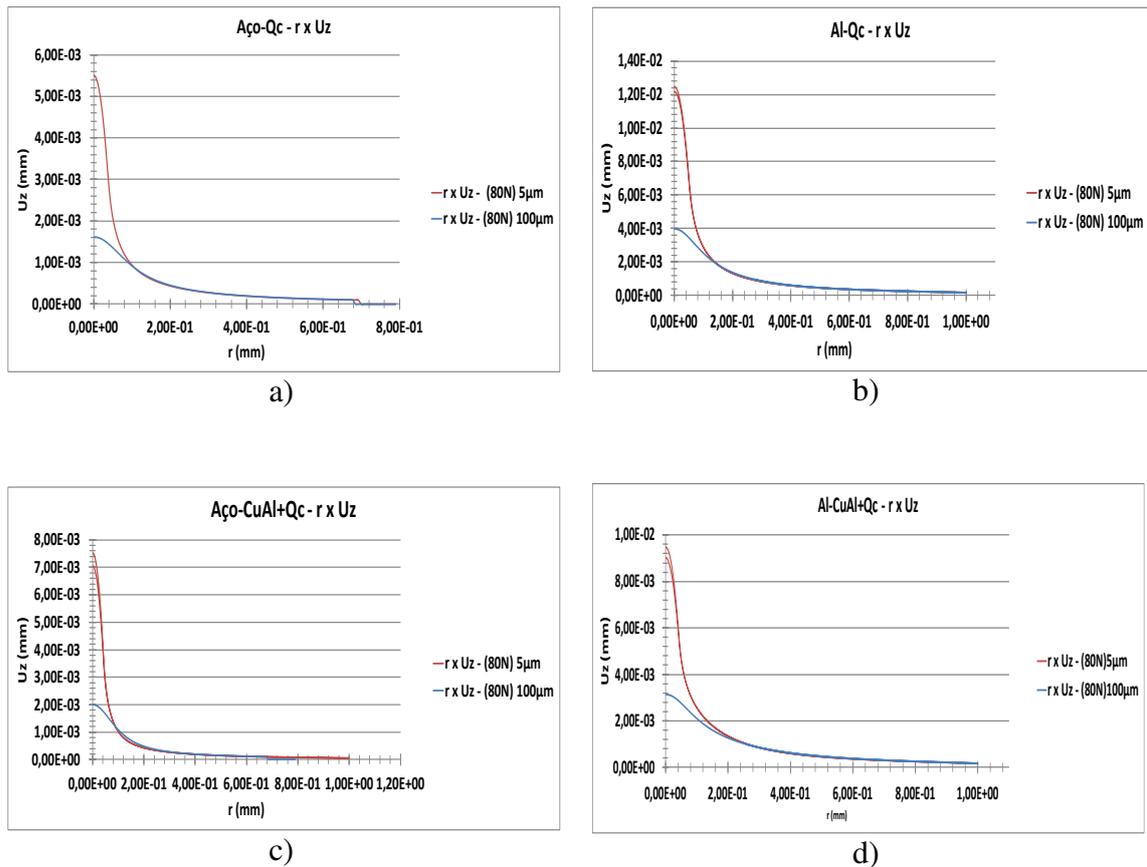


Figura 4.53 - Perfis de deslocamento da ponta para a superfície e interface. Gráficos $r \times U_z$, espessuras de 5 e $100\mu\text{m}$. a) Aço-Qc; b) Al-Qc; c) Aço-CuAl+Qc; d) Al-CuAl+Qc

Para as amostras com revestimentos de $5\mu\text{m}$, independente da natureza do substrato, ou se amostra possui ou não a camada de CuAl, o deslocamento da ponta foi maior que a espessura do filme, ou seja, a ponta atravessou todo o filme e atingiu o substrato, quebrando a camada aspergida, prejudicando a qualidade do filme e consequentemente, inutilizando a amostra. Como era de se esperar, o maior deslocamento foi para as amostras com substrato de Alumínio, já que o Alumínio é o material com menor resistência e dureza em comparação ao aço. Podemos supor com esta análise de simulação, que a amostra com um filme de $5\mu\text{m}$, independente da natureza do substrato, não suporta a passagem de uma ponta exercendo uma força de 80N.

Para os filmes com espessura de $100\mu\text{m}$, observamos que, independente da natureza do substrato, ou da presença ou não do filme de CuAl, o deslocamento da ponta foi bem menor do que a espessura das camadas quasicristalina. O maior deslocamento do penetrador, ocorreu na amostra com substrato de Alumínio, e foi cerca de $4\mu\text{m}$, que é quase insignificante quando comparada com os $100\mu\text{m}$ da espessura do filme, mantendo

a interface longe dos efeitos provocados pela ponta e sentidos na superfície dos revestimentos, corroborando com o que foi discutido através dos gráficos da Figura 4.50.

- **Caso puramente plástico:**

Nos gráficos abaixo, representamos as áreas no interior dos revestimentos quasicristalinos (região que não pode ser observada pelo ensaio de risco), aspergidos em substratos de aço, que sofrem os efeitos das tensões causadas durante a passagem da ponta na hora da carga e descarga. Durante a carga, como era de se esperar, a medida que a força aumenta, as tensões são sentidas em uma área maior do revestimento. Podemos ver na figura 4.54a, podemos ver os efeitos das tensões sentidas pelo revestimento durante a carga máxima no ensaio, que neste caso foi 40N. Na hora da descarga, as forças de tensões vão diminuindo à medida que a carga diminui, e no final uma tensão residual pequena permanece em uma certa área do revestimento, próxima a sua superfície. Na figura 4.54 representamos as áreas que sofreram as tensões causadas na carga máxima de 80N (4.54a) e a mesma região após a descarga total, onde podemos ver as tensões residuais (4.54b).

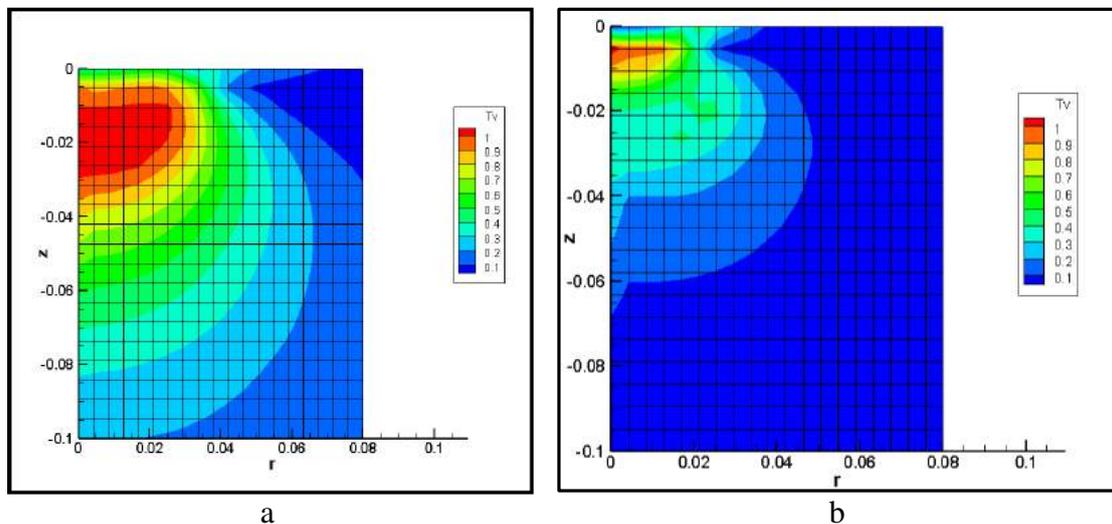


Figura 4.54 – Simulação plástica, Aço-Qc - Tensão plástica (T_v),
a) Curva de carga $F_n = 40\text{N}$; b) Curva de descarga $F_n = 0\text{N}$.

A deformação plástica na região no ensaio, começa para uma força de 20N, no momento da carga, como podemos ver na Figuras 4.55. Fica claro que deformação plástica, além de ser pequena para esta carga, ocorre em uma região muito pequena e próxima a região da superfície.

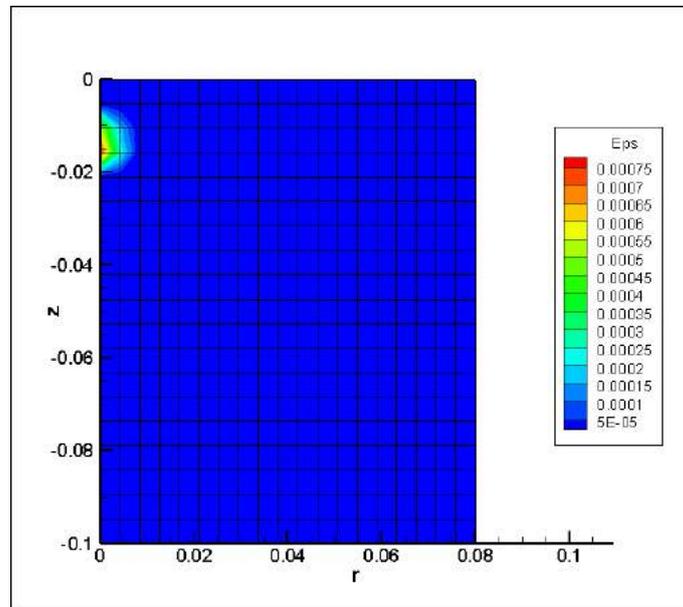


Figura 4.55 - Simulação plástica, Aço-Qc, Deformação plástica (Eit), Curva de carga $F_n = 20N$.

Na figura 4.56, vemos a deformação plástica no momento da carga máxima (4,56a), que no caso foi 40N, e no momento da descarga total (4,46b).

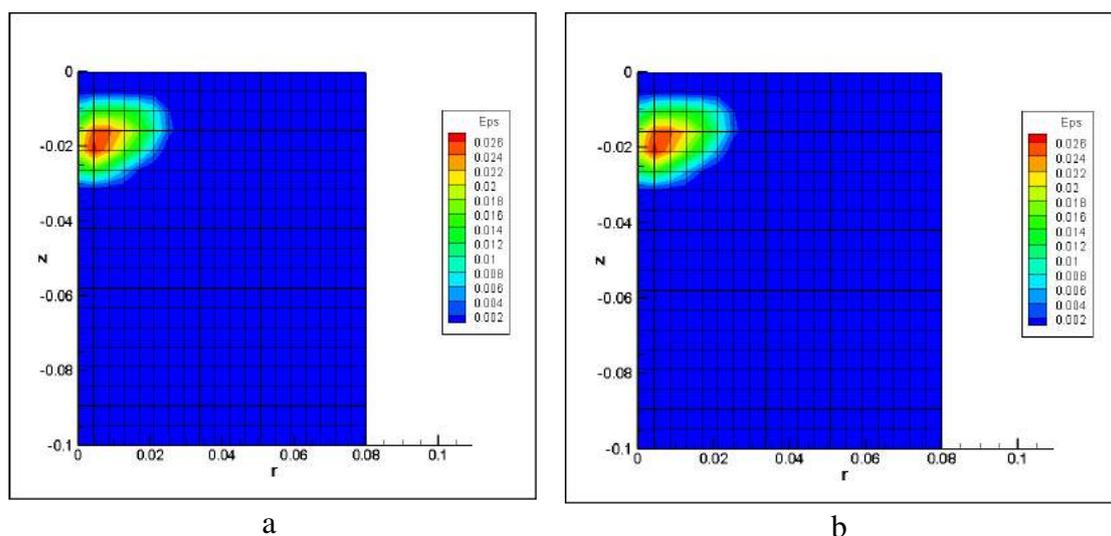


Figura 4.56 - Simulação plástica, Aço-Qc, Deformação plástica (Eit) - a) Curva de carga, 40N; b) Curva de descarga, 0N.

No momento da carga máxima, a deformação plástica máxima se concentra próximo a superfície, a uma distância em torno 20 μ m dela. No momento da descarga total, a deformação plástica residual é a mesma da deformação máxima, e continua próxima a superfície, ou seja, não se propaga até a interface, fazendo com que a mesma se mantenha intacta.

O gráfico 4.58 representa a área no interior do revestimento quasicristalino, aspergido em substratos de Alumínio, que sofrem os efeitos das tensões causadas durante a passagem da ponta na hora da carga e descarga.

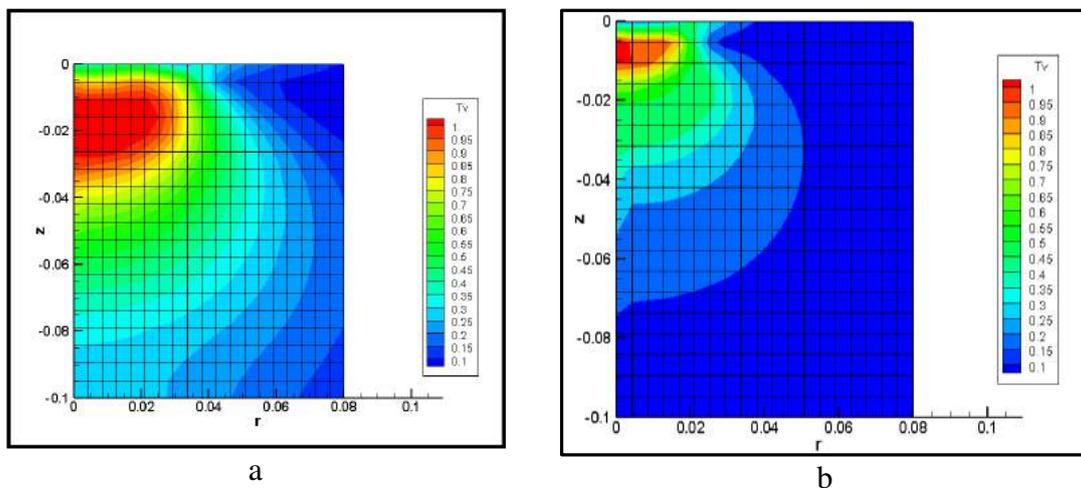


Figura 4.57- Simulação plástica, Al-Qc - Tensão plástica (T_v),
a) Curva de carga $F_n = 40N$; b) Curva de descarga $F_n = 0N$.

O mesmo comportamento visto para as amostras com substrato de aço, foi visto para as amostras com substratos de Alumínio, ou seja, de acordo com o aumento da carga provocada pela ponta, os níveis de tensão aumentam, ao passo que na hora da descarga, as tensões nas áreas afetadas vão diminuindo até que no final, uma tensão residual permanece agindo em uma área pequena e próxima a superfície, ou seja, longe da interface.

Foi observado também que, independente da natureza do substrato, os níveis de tensões provocadas pela ponta e sentidas pelos revestimentos quasicristalinos foram os mesmos.

As Figuras 4.58 representa a deformação plástica no revestimento, no momento da carga da ponta. Uma deformação plástica pequena começa a ocorrer no material a partir de uma carga de 25N, em uma região muito pequena e próxima a superfície do revestimento.

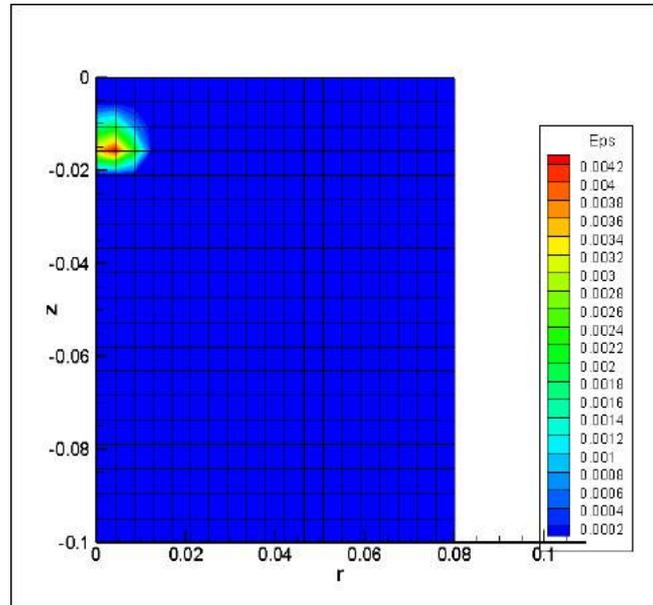


Figura 4.58 - Simulação plástica, Al-Qc, Deformação plástica (Eit), Curva de carga $F_n = 20N$.

Podemos observar que na figura 4.59, a deformação plástica que ocorre no revestimento durante a carga (4.59a) e descarga (4.59b) da ponta durante o ensaio.

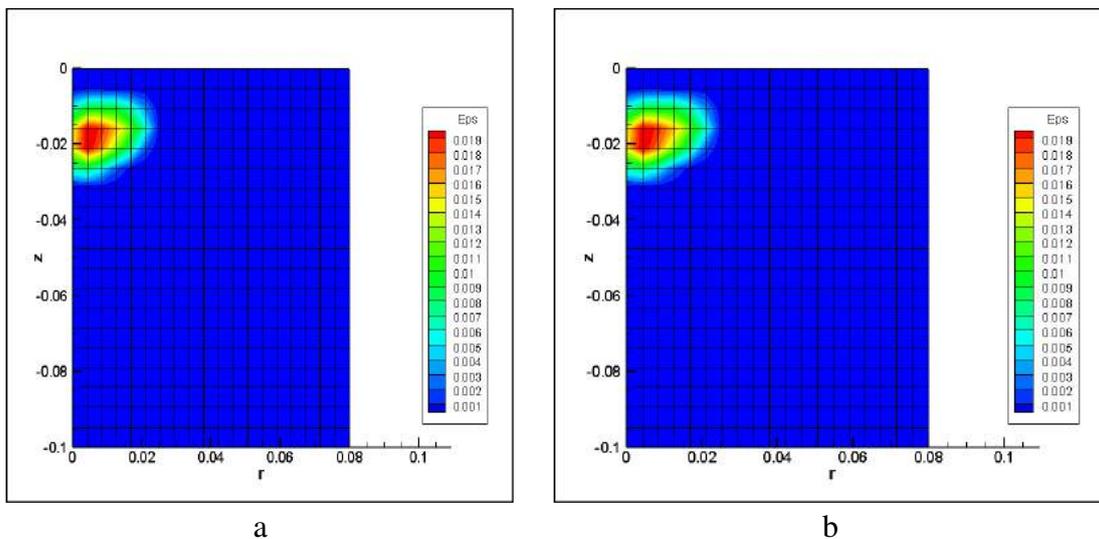


Figura 4.59 - Simulação plástica, Al-Qc – Deformação plástica (Eit),
a) Curva de carga $F_n = 40N$; b) Curva de descarga $F_n = 0N$.

Assim como foi observado na amostra com substrato de aço, para carga máxima, no ensaio realizado na amostra com substrato de Alumínio, a deformação plástica máxima surge próxima a superfície, a uma distância em torno 20 μ m desta superfície. Quando ocorre a descarga, a deformação plástica residual é a mesma da deformação máxima, e continua próxima a superfície, ou seja, não se propaga até a interface, fazendo com que a mesma não sofra deformações significativas que prejudiquem a aderência entre o revestimento e o substrato. Esse comportamento foi observado em todas as amostras, independente do substrato revestido.

Fica claro que, independente da natureza do substrato, a tensão máxima que age no interior do revestimento e a deformação plástica sofrida por ele, ocorre em uma região aproximadamente 20 μ m abaixo da superfície, ficando bem distante da interface, já que o revestimento possui uma espessura de 100 μ m. Podemos concluir que, os níveis de tensões que chegam a interface são muito baixos, não conseguindo provocar deformações plásticas nesta região, o que justifica o fato de não haver descolamento da interface em relação aos substratos durante os ensaios de risco. Desta forma, com a ajuda da simulação numérica, pudemos ter uma visão completa do que se passa com o revestimento quasicristalino durante o ensaio de risco, reforçando a teoria de que, para uma espessura de 100 μ m, o revestimento se comporta como um meio infinito.

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

1. O método de aspersão HVOF deu origem a revestimentos com menor nível de oxidação e contaminação e camadas mais uniformes e menos porosas, quando comparadas aos revestimentos obtidos pelo método de aspersão LVOF.

A fase icosaedra- Ψ foi desestabilizada durante o processo de aspersão térmica devido a forte reação peritética que ocorre durante o processo, sendo necessário um tratamento térmico de 730° por 5 minutos para a recuperação da fase quasicristalina. Esse comportamento foi observado tanto nos quasicristais obtidos por atomização quanto nos obtidos por fusão (com e sem tratamento térmico antes da aspersão).

Nenhum dos quasicristais usados, seja o atomizado ou o fundido, com ou sem tratamento antes da aspersão, mostrou alguma superioridade significativa em relação ao outro.

2. As microdurezas das camadas ficaram na média dos valores de microdureza encontrados na literatura. Os revestimentos obtidos por HVOF, com a fase β ou $i-\gamma$ como a fase predominante, possuem valores de durezas próximos.

3. O valor real de microdureza foi obtido para cargas a partir de 100mN. Os valores de ficaram na média dos encontrados na literatura e variaram entre 600 e 800Hv para os revestimentos estudados.

4. Pelos testes de nanodureza nos revestimentos quasicristalino, confirmamos que suas superfícies são porosas e irregulares. As amostras com substratos revestido por dois filmes (CuAl-Qc), possuem um revestimento quasicristalino com superfícies mais uniformes, com menor quantidade de porosidades e defeitos superficiais.

Foi observado que as regiões próximas a interface, nas amostras sem o revestimento da CuAl, tiveram valores de dureza e módulo de elasticidade abaixo do esperado para um revestimento quasicristalino e que esses valores vão aumentando a medida que se afasta da região próxima a interface. De toda forma, mesmo para estas amostras, na maior parte do revestimento, a dureza e o módulo do revestimento tiveram valores próximos aos encontrados na literatura e bem maiores que os valores da dureza e do módulo dos substratos que foram revestidos, ou seja, o objetivo de aumentar a dureza da superfície do substrato foi atingido.

A camada de CuAl aspergida entre o substrato e o revestimento quasicristalino protegeu revestimento de uma possível contaminação com o material do substrato e os valores de nanodureza e módulo de elasticidade variaram pouco entre as regiões próximas a interface e as regiões mais afastadas desta interface.

A média da nanodureza e do módulo de elasticidade para o revestimento quasicristalino das amostras com substratos revestidos com dois filmes, foi maior do que a média destas propriedades para os revestimentos que foram aspergidos diretamente no substrato.

A amostra de Al-Qc, possui o revestimento com a menor espessura entre todas estudadas e apresentou os menores valores de dureza e módulo de elasticidade.

5. Através dos ensaios de risco, realizados com pontas de raio de 800 e 200 μ m, constatamos que os revestimentos de todas as amostras, com exceção da amostra Al-Qc, tiveram boa aderência e não houve descolamento do revestimento em relação ao substrato. Tivemos a primeira indicação de que as camadas com espessuras de 100 μ m, podem ser considerados como um meio infinito, ou seja, como um material maciço.

Durante o ensaio de risco, a ponta não atravessou os revestimentos quasicristalinos das amostras, com exceção da camada quasicristalina da amostra de Al-Qc.

Para o ensaio realizado com uma ponta de 800 μ m de raio, a carga crítica LC3 foi 20N. Este valor de carga crítica foi observado para todos os revestimentos estudados, com exceção do revestimento da amostra Al-Qc, onde não foi possível observar o valor da carga crítica.

Para o ensaio realizado com a ponta de raio de 200 μ m, não conseguimos observar em qual carga começam a surgir as primeiras fissuras nas ranhuras.

Assim como aconteceu no ensaio realizado com ponta de 800 μ m, o revestimento da camada da amostra Al-Qc, não suportou a passagem da ponta com raio de 200 μ m e descolou do substrato, não havendo uma boa aderência entre o substrato e o filme de quasicristal.

Em todas as amostras estudadas, com exceção da Al-Qc, as ranhuras produzidas durante os testes apresentaram o mesmo comportamento, indicando que o revestimento quasicristalino com uma espessura de 100 μ m, não sofre influência do substrato, não importando a natureza do mesmo, podendo ser considerado um meio infinito, ou seja, um material maciço.

Para as amostras Aço-CuQI+Qc e Al-CuQI+Qc, os coeficientes de fricção tiveram um valor de 0,05, para as amostras sem o revestimento de CuAl, aço-Qc e CuQc, foi

encontrado um valor de 0,06 e para a amostra de Al-Qc o valor encontrado para o coeficiente de fricção do revestimento quasicristalino foi de 0,1.

6. Através de testes de simulação numérica, podemos observar que, o comportamento das curvas que ilustram os resultados é o mesmo para os ensaios realizados com ponta de diamante ou com ponta de aço.

A partir da comparação dos perfis das curvas, foi observado que, para uma espessura abaixo de 80 μm , o substrato de aço exerceu influência maior sobre o revestimento de quasicristal do que as amostras com substratos de Alumínio, Cobre e amostras com substratos revestidos por dois filmes (substrato-CuAl+Qc).

Para o revestimento com uma espessura de 100 μm , os perfis das curvas foram os mesmos, ou seja, os valores medidos como a pressão de contato e do raio de contato foram os mesmos para todas as amostras, indicando que, para um revestimento com espessura de 100 μm , o substrato não exerce influência sobre o revestimento, independente da natureza do substrato e o revestimento quasicristalino age como um material maciço, o que corrobora com o que foi observado durante os ensaios de riscos.

Foi observado para uma espessura de 5 μm da camada quasicristalina, que o perfil das curvas para os ensaios realizados na superfície e na interface são próximos e que os mesmos efeitos sentidos pela superfície por conta da passagem da ponta serão sentidos na interface. Para o revestimento com 100 μm de espessura, os efeitos causados pela ponta sobre a superfície, não são sentidos pela interface, fazendo com que a mesma permaneça intacta depois do ensaio.

O deslocamento da ponta durante o ensaio, para revestimento quasicristalino com 5 μm de espessura, foi maior que a espessura do revestimento, independente da natureza do substrato.

Para as amostras com revestimentos de 100 μm de espessura, o deslocamento da ponta foi bem menor que a espessura dos revestimentos, independente da natureza do substrato, corroborando com a tese de que, para a espessura de 100 μm , o revestimento se comporta como um material maciço.

O maior deslocamento da ponta ocorreu nas amostras com substratos de Alumínio.

Através de simulações plásticas, foi observado que, os campos de tensões provocadas pelas passagens da ponta e a deformação plástica sofrida pelos revestimentos, ocorrem em uma região pequena e próxima a superfície, bem distante da interface.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ANDERSSON, B.S. Company perspectives in vehicle tribology – Volvo. In: 17th Leeds, Lyon Symposium on Tribology – Vehicle Tribology. Tribology series, Oxford, UK: Elsevier Ltd, v.18, p. 503-506, 1991.

AWS - American Welding Society Thermal Spraying, Practice, Theory and Applications, Miami, FL, USA, 1985

BENDERSKY, L., 1985 “Quasicrystal with one-dimensional translational symmetry and a tenfold rotation axis”, Physical Review Letters, V. 55, pp., 1461–1463.

BEUHLER E.H., WATANABE, E., Kazama, N.S., Int. J. Non-Equilib. Process 10 (1997) 35.

BUSHAN, B., 1999, “Principles and applications of tribology”, New York, USA, John Wiley & Sons, inc.

BHUSHAN, B., 2000, “Tribology: Friction, Wear, and Lubrification” , The Engineering Handbook.

BLOOM, P.D., BAIKERIKAR, K.G., OTAIGBE, J.U., SHEARES, V.V., Materials. Science. Eng. A 294–296 (2000) 156.

BONASSO, N., PIGEAT, P., ROUXEL, D., WEBER, B., 2002, "Effect of oxygen on the making of AlCuFe quasicrystalline coatings", Thin Solid Films, V. 409, pp. 165–171.

BOOKER, J. F., 1965, “Dynamically-Loaded Journal Bearings: Mobility Method of Solution,” Journal of Basic Engineering.,V. 87(3), pp. 537–546.

BRUNET, P., ZHANG, L., SORDELET, D.J., BESSER, M., DUBOIS, J.M., 2000, Mater. Sci. Eng. V. 94, pp. 294–296.

CANALE, Lauralice de C. F., "Lubrificação e lubrificantes automotivos", 2011, Escola de Engenharia de São Carlos.

CHAN, K.C., QU, N.S., Trans. Inst. Metal Finishing 79 (6) (2001) 224.

CHEN, HS, CHEN , CH, INOUE, A., KRAUSE, JT, 1988, Phys. Rev. B 32, 1940.

COSTA, R., 2010, "*Estudo de lubrificação híbrida usando filmes de DLC com lubrificantes nas áreas espacial, automotiva e médica*" Tese de doutorado. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São Paulo.

DAVIDSON, A., 1972, Handbook of Precision Engineering, v. 5, Ohio/U.S.A, McGraw Hill.

DEGIORGI, L., CHERNIKOV, M., BEELI, C., OTT, H.R., 1993, "The electrodynamic response of the icosahedral quasicrystal Al₇₀Mn₉Pd₂₁", Solid State Commun, V. 87, pp. 721.

DONALDSON, R. R.; PATTERSON, S. R.; THOMPSON, D. C., 1981, Diamond Machining and Mechanical Inspection of Optical Components, Lawrence Livermore National Laboratory

DONNET, C., ERDEMIR, A., 2004, "Solid lubricant coatings: recent developments and future trends", Tribology Letters, V.17, pp. 387-397.

DUBOIS, J.M, Kang, S.S, VON STEBUT, J., J Mater. Sei. Lett. 10 (1991) 537.

DUBOIS, J. M., KANG, S. S., VON STEBUT, J., 1991, "Quasi-crystalline low-friction coatings", Journal of materials science letters V. 10, pp. 537-541, Nancy, France.

DUBOIS , J.M., KANG, S.S., MASSIANI, Y., J Non-crist. Solids 153-154 (1992) 443.

DUBOIS, J.M, 1993; "The applied physics of quasicrystals ", Physica Scripta, V. 1993, pp. 17.

DUBOIS. J. M., 2005, "*Useful Quasicrystals I*", World Scientific.

DUBOIS J., M., FERRÉ, E., B., FEUERBACHER M., 2008, "*Introduction to the Science of Complex Metallic Alloys. Basic of Thermodynamics and Phase Transition in Complex Intermetallics*", cap. 1, v.1, France, World Scientific.

DUBOST, B., LANG, J.M., TANAKA, M., SAINFORT, P., AUDIER, M., 1986, "Large AlCuLi single quasicrystals with triacontahedral solidification morphology", Nature, V. 324, pp. 48-50.

EISENHAMMER, T., 1995, " Quasicrystal films: numerical optimization as a solar selective absorber", Thin Solid Films, V. 270, pp. 1-5.

EISENHAMMER, T., MAHR, A., HAUGENEDER, A., et al., Sol. Energy Mater. Sol. Cells 46, 53 (1997).

FAUDOT, F., "The AlCuFe phase diagram: Aluminium-rich corner and icosahedral region", 1993, Annales de Chimie, Science de Matériaux, V.18, N.7, pp 445-456.

FESSLER, R., 1999, U.S. department of energy workshop on industrial research needs for reducing friction and wear, Argonne National Laboratory.

FONTAINE, J., DONNET, C., ERDEMIR, A., 2008, "Fundamental of the Tribology of DLC Coatings",

GRATIAS, D., et al., 2002, "Introduction to Icosahedral Quasicrystals", World Scientific, pp. 1-68.

HAUERT, R., 2004, "An overview on the tribological behavior of Diamond-like carbon in technical and medical applications", Tribology International, V. 37, pp. 991-1003.

HOEHENER, K., " CMA Complexes Metallic alloy – The potential of CMA for industrial applications" , V. 9, pp. 1-12.

HOMES, C. C., WU, X., TIMUSK, T., ALTOUNIA, Z. N, SAHNOUNE, A., STROM-OLSEN, J. O., 1991, The optical conductivity of the stable icosahedral quasicrystal Al_{63.5}Cu_{24.5}Fe₁₂, Phys. Rev. Lett., V. 67, pp. 2694-2696

HUTTUNEN-SAARIVIRTA, E., 2004, "Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al–Cu–Fe alloys: a review", Journal of Alloys and Compounds, V. 363, pp. 154-178.

INOUE, A., KIMURA, H.M., KITA, K., in: GOLDMAN, SORDELET, THIEL, DUBOIS (Eds.), New Horizons in Quasicrystals, World Scientific, Singapore, 1997, p. 256.

JANOT, C., DUBOIS, J., M., Les Quasicristaux Matière a Paradoxes, 1998, 1 Ed, France, EDP Sciences.

JEEVAN, H.S., RANGANATHAN, S., 2004, "A new basis for the classification of quasicrystals", Journal of Non-Crystalline Solids, V. 334–335, pp. 184–189

KANG, S.S., DUBOIS, J. M., 1992, "Compression testing of quasicrystalline materials", Philosophical Magazine A, v. 66, p; 151 – 163.

KANG S.S., DUBOIS, J.M, *Phil. Mag. A* 66 (1992) 151

KANG, S.S., DUBOIS, J.M., VON STEBUT, J., J. Mater. Res. 8–10 (1993) 2471.

Kato, K. ADACHI, K., 2001, "Wear Mechanisms", MODERN TRIBOLOGY HANDBOOK, Cap. 22, Ed. CRC Press LLC, V. 2,

KENZARI, S., 2006, Élaboration et Caractérisation de Nano-composites Métal-intermétalliques Complexes, Tese de Doutorado, INPL, Lorraine, França.

KIM, K.B., KIM, S.H., KIM, W.T., KIM, D.H., HONG, K.T., 2001, Mater. Sci.Eng, A304–306. 822–829.

KOSTER, U., LIU, W., LIEBERTZ, H., MICHEL, M., 1992, J. Non-crist. Solids, V. 446, pp. 153-154 446.

LANG, C.I., SORDELET, D.J., BESSER, M.F., SHECHTMAN, D., BIANCANIELLO, F.S., GONSALEZ, E.J., Journoul Materials Research v. 1984, pp. 15-9.

Lang, C.I., Sordelet, D.J., Besser, M.F., Shechtman, D., Biancaniello, F.S., Gonzalez, E.J., J. Mater. Res. 15-9 (2000) 1894.

LEAL, L. C. Apostila de Tribologia. Departamento de Engenharia Mecânica -UF Santa Catarina,1981.

LEE, S.M., FLEURY, E., KIM, J.S., KIM, Y.C., KIM, D.H., KIM, W.T., AHN, H.S., to appear in Proc. of the Material Research Society Symposium on Quasicrystals, held in Boston, MA, 2000.

LEE, S.M., FLEURY, E., KIM, J.S., KIM, Y.C., KIM, D.H., KIM, W.T., AHN, H.S., Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 643 (2001) K15.2.1.

LIMA,C. C., TREVISAN, R.; Aspersão Térmica: Fundamentos e Aplicações; Ed. Artliber, 2ªED., MAIO, 2007; SÃO PAULO, SP.

MACKO, D., KASPARKOVA, M., 1993, "Infrared properties of quasi-crystalline icosahedral al-mn and al-cu-fe phases", Philosophical magazine letters, V. 67, N.5, PP. 307-312.

MCCOOL, J., 1986, "Comparison of models for the contact of rough surfaces", Wear, V. 107, pp. 37–60.

MINEVSKI, Z., TENNAKOON, C., NELSON, C., ANDERSON, K., BURNS, F. "Compositions and coatings including quasicrystals", Wo Patent No. 2004092450, 2004.

MANCINELLI, C., JENKS, C. J., THIEL P, A., GELLMAN. A., J 2003, J. Mater. Res.

MIYOSHI, K., 2001, “Durability evaluation of selected solid lubricating films”, Wear, V. 252 pp. 1061-1067

PASSOS, T. A., 2006, Estudo da viabilidade Tecnológica de Fabricação de Compósitos Alumínio-Quasicristal por Extrusão a Quente, Tese de doutorado, UFPB, João Pessoa, PB, Brasil.

PARK, J.Y., THIEL, P. A., 2008, "Atomic scale friction and adhesion properties of quasicrystal surfaces" Journal of physics: condensed matter, V. 20, pp. 314012-3014027.

PAWLOWSKY, L., 2008, "The science and engineering of thermal spray coatings", 2 ed., New York, NY, John Wiley & Sons.

PENROSE, R., 1974, "Role of aesthetics in pure and applied research", Bulletin of the Institute of Mathematics and its Applications, V. 7/8(10), pp. 266–271.

RIBEIRO, F., R., V., 2012, "*Estudo do Comportamento Tribológico de filmes DLC dopados com Ag*", Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências e tecnologias da Univesidade de Coimbra.

ROSADO, M., 2011, “*A influência do contra-corpo no comportamento tribológico em ambientes biológicos de filmes DLC*” Dissertação de mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra.

ROUXEL, D., PIGEAT, P., 2006, “Surface oxidation and thin film preparation of AlCuFe quasicrystals”, Progress in Surface Science, v. 81, pp. 488-514.

SCHURACK, F., ECKERT, J., SCHULTZ, L., Mater. Sci. Eng. A 294–296 (2000) 164.

SHAOETURA, D. S., ENALEEVA, A. A., 2007, "Fabrication of Quasicrystalline Coatings: A Review", Russian Research Centre Kurchatov Institute, pl. Akademika Kurchatova 1, V. 52, n. 6, pp. 981–988.

SHECHTMAN, D., BLECH, I., GRATIAS, D., CAHN, J. W., 1984, "Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry", *Physical Review Letters*, V.53, pp. 1951-1953.

SHECHTMAN, D., BLECH, I., 1985, "The Microstructure of Rapidly Solidified Al₆Mn", *Met. Trans.*, V.16A, pp. 1005-1012.

SHIELD, J.E., CAMPBELL, J.A., SORDELET, D. J., "Mechanical properties of Al±Cu±Fe-based quasicrystalline coatings", 1997, *Journal of Materials Science Letters*, V. 16, pp. 2019-2021.

SHIELD, J.E., KRAMER, M.J, MCCALLUM, R.W, 1993, *J Mater. Res.* 8, 1199.

SINGER, I.L., DUBOIS, J.M., SORO, J.M., ROUXEL, D., VON STEBUT, J., in: TAKEUCHI, S., FUJIWARA, T. (Eds.), *Proc. of the 6th Int. Conf. on Quasicrystals*, World Scientific, Singapore, 1997, p. 769.

SOBOLEV, V.V., GUILMANY, J.M., NUTTING, J. *High velocity oxy-fuel spraying: theory, structure-property relationships and applications*. Maney Publishing, London, UK, 2004, 397 p.

SORDELET, D. J., DUBOIS, J. M., 1997 "Quasicrystal - Perspective and potential applications", *Materials Research Soc. Bulletin*, v. 22, pp. 34-37.

SORDELET, D.J., BESSER, M.F., KOGSDON, J.L., 1998, " Abrasive wear behavior of Al–Cu–Fe quasicrystalline composite coatings", *Materials Science Eng.*, V. 255, pp. 54-65.

SORDELET, D.J., KIM, J.S., BESSER, M.F., 1999, " Dry sliding of polygrained quasicrystalline and crystalline Al-Cu-Fe alloys", *Mater. Res. Soc. Symp.*, V.553, pp. 459-470.

STEBUT, J. V., BESSER, J., 1996, "New Horizons in Quasicrystals Ames", *Singapore: New World*.

STEMPFLE, P., PANTALE, O., DJILALI T., KOUITAT-NJIWA, R., BOURRAT, X., TAKADOUM, J., 2010, "Evaluation of the real contact area in three-body dry friction by micro-thermal analysis, Tribology International, V. 43, pp. 1794–1805.

STIHLE, A., 2007, "Élaboration de Revêtements à Propriétés Tribologiques Améliorées pour La Réduction des Frottements dans Le Bloc Moteur", Tese de doutorado, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard en Science pour L'ingénieur, Belfort-France.

STOETERAU, R.L. Tribologia, 2004. 179f. Apostila para curso de Tribologia (Departamento de Engenharia Mecânica), Universidade de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

Teixeira, K. D., 2011, "Influência da velocidade de deslizamento no desgaste do par tribológico ferro fundido cinzento centrifugado - ferro fundido cinzento", Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratingueta, SP.

TICHY, J., MEYER, D., 2000, "Review of solid mechanics in tribology" International Journal of Solids and Structures, V. 37, pp. 391-400

TSAI, A.P., INOUE, A., MASUMOTO, T., 1987 " A Stable Quasicrystal in Al-Cu-Fe System, V. 26, pp.1505-1507.

TSAI, A.P., INOUE, A., MASUMOTO, T. (1990a) Mater. Trans. Jpn. Inst. Metals, 30,463.

TSAI, A.P., INOUE, A., YOKOHAMA, Y., MASUMOTO, T. (1990b) Mater. Trans. Jpn. Inst. Met., 31, 98.

TSAI, A.P., AKOI, K., INOUE, A., MASUMOTO, T., J. Mater. Res. 8 (1) (1993) 5.

TSAI, A.P., GUO, J.Q., ABE, E., TAKAKJURA, H., SATO, T.J., 2000, "A Stable Binary Quasicrystal" *Nature*, V. 408, pp. 537.

URBAN, K., FEUERBACHER, M., 2004, "Structurally complex alloy phases" *Journal of Non-Crystalline Solids*, V. 334–335, pp. 143-150.

VAN BUUREN, R. , SIETSMA, J., van den BEUKEL, A., 1991, *Mater. Sci. Eng.*, V. 134, pp. 951–954.

VON STEBUT, J., SORO, J.M., PLAINDOUX , P., DUBOIS, J.M., in: A.I. Goldman, Sordelet, D.J., THIEL, P.A., DUBOIS, J.M. (Eds.), *New Horizons in Quasicrystals: Research and Applications*, World Sci- [12] F.P. Bowden, D. Tabor, *The Friction and Lubrification of Solids*, entific, Singapore, 1996, p. 248.

XI-YING, Z., PEI-YAO, L., SHI-QIANG Q., 2003, "Evaluation of Fracture Toughness of Al-Cu-Fe-B Quasicrystal". *Journal of Wuhan University of Technolog*, v. 8, No. 4,.

WITTMAN, R., URBAN, K., SCHANDL, M., HORNBOGEN, E., *J Mater. Res.* 6 (1991) 1165.

YAMAMOTO, A., 2008, "Software package for structure analysis of quasicrystals", *Science and technology of advanced materials*, V. 9, pp. 305-3019.