

Ligas metálicas quasicristalinas e processos de aspersão térmica para revestimentos como barreira térmica

W. Wolf^{1*}, C. R. M. Afonso

Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa)
Caixa Postal 676, CEP 13565-905, São Carlos - SP, Brazil

(Recebido em 19/03/2014; revisado em 24/05/2014; aceito em 24/05/2014)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Revestimentos utilizados como barreiras térmicas, TBC (thermal barrier coatings), vem sendo cada vez mais utilizados na proteção de componentes metálicos que trabalham em condições nas quais, corrosão, oxidação e desgaste estão presentes e intensificados devido as elevadas temperaturas de operação. No presente trabalho foram analisadas ligas quasicristalinas como potenciais materiais de recobrimento para tal aplicação de modo a diminuir os efeitos de tensões térmicas geradas na interface substrato/recobrimento (em geral, metal/cerâmica) decorrentes de elevadas diferenças de coeficientes de expansão térmica entre os diferentes materiais do substrato e recobrimento. A análise foi feita levando em conta as principais propriedades térmicas dos materiais em comparação para a aplicação. Além da análise dos materiais, os possíveis processos de aspersão térmica para a fabricação do revestimento foram também analisados.

Palavras-chave: Quasicristais; revestimentos para barreiras térmicas; aspersão térmica; HVOF; plasma-spray.

Abstract:

Thermal Barrier Coatings materials are applied to protect metallic devices which work under high oxidation and wear conditions, due to the elevated working temperatures. In the present work, quasicrystalline alloys have been analyzed as potential coating materials for this application. The use of quasicrystals as coating materials could decrease the effects of thermal tensions generated at the interface substrate/coating (in general, metal/ceramic) due to large differences between the thermal expansion coefficient of the substrate and coating materials. The analysis was made considering the essential thermal properties of the different possible coating materials for this application. An analysis of the possible thermal spray processes that could fabricate such coating was also made.

Keywords: Quasicrystals; coating materials for thermal barrier coatings; thermal spray; HVOF; plasma-spray.

1. Introdução

O desenvolvimento de recobrimentos para a aplicação como TBC's é motivado pela proteção que os mesmos fornecem aos substratos metálicos onde são aplicados, aumentando sua vida útil. Esses revestimentos são, em sua maioria, revestimentos cerâmicos. Além da proteção, os revestimentos trazem como consequência uma maior conservação da energia térmica, trazendo economia energética. Além disso, no caso da aplicação em motores a diesel, esse revestimento poderia promover ganho em eficiência do mesmo [1].

TBC's convencionais são constituídos de uma camada de ligação metálica sobre o substrato e uma camada cerâmica externa, conhecido como sistema duplex. Tal sistema, embora apresente elevada capacidade de isolamento térmico, apresenta vida útil reduzida devido, principalmente, a grande

diferença entre os coeficientes de expansão do substrato metálico e do revestimento cerâmico, gerando elevadas tensões térmicas [1] que levam ao trincamento e delaminações no revestimento.

Nesse contexto, ligas quasicristalinas poderiam oferecer vantagens aos TBC's convencionais devido a algumas propriedades que são específicas a esses materiais. Muitas ligas quasicristalinas possuem condutividade térmica que se aproximam em muito a condutividade térmica das cerâmicas usadas nos TBC's como zircônia. Além disso, o coeficiente de expansão térmica de várias dessas ligas é próxima a de metais como alumínio, aço, e ferros fundidos [2] e isso, pode fornecer grande vantagem quanto ao problema das diferenças de expansão térmica dos componentes usados nos TBC's convencionais.

*Email: witorw@gmail.com (W. Wolf)

2. Revestimentos Cerâmicos para Barreiras Térmicas

As principais aplicações dos TBC's são em motores de turbinas a gás na indústria aeronáutica, motores a diesel na indústria automotiva [1-5], propulsores marítimos [3], sistemas de exaustão na indústria automotiva, componentes de mísseis e também em sistemas de freio, protegendo os componentes hidráulicos do calor. A aplicação de TBC's em turbinas a gás obteve sucesso, de modo que permitiu o aumento de até 300 °C na temperatura de funcionamento das mesmas [3], melhorando a eficiência do motor. No caso da aplicação de TBC's em motores a diesel, o uso ainda é restrito devido a curta vida útil atingida pelo sistema em tal aplicação embora seu uso possa elevar as temperaturas utilizadas no cilindro de combustão de 650 ° para até 900 °C, podendo aumentar a potência do motor em até 8% e diminuir o consumo de combustível em até 20%. Além disso, o aumento da temperatura de operação pode reduzir a emissão de CO e possivelmente NOx [5].

Os TBC's são, em geral, sistemas constituídos por duas camadas de revestimento. Uma das camadas é chamada "camada de ligação" (ou "bond coat") e a outra é a chamada "camada isolante" (ou "top coat") [1,2,6,7]. A camada de ligação é uma camada metálica e protege o substrato de oxidação e corrosão, uma vez que a camada isolante é em geral um material cerâmico poroso [1,6,7]. O revestimento cerâmico mais utilizado para a aplicação é a Zircônia parcialmente estabilizada com Ítria (PSZ).

Devido à estrutura altamente complexa dos sistemas de TBC's, vários mecanismos de falha estão presentes nesses materiais [3]. A diferença de expansão térmica dos materiais que compõem o TBC induzem tensões de origem térmica e a interface entre as camadas do revestimento é fonte de trincas e delaminações, causando a falha precoce do material (PSZ possui coeficiente de expansão térmica entre 6 e 9x10⁻⁶ K⁻¹, enquanto que a camada de ligação possui o coeficiente de expansão na faixa de 15 a 17x10⁻⁶ K⁻¹) [1-3,5]. Além das diferenças de expansão térmica entre os materiais que compõem o sistema TBC, a oxidação da camada de ligação que ocorre devido à elevada porosidade da camada cerâmica também possui grande importância no processo de falha do material [3]. O aparecimento dessa camada de óxido, chamada de TGO (thermally grown oxide) causa o aparecimento de tensões devido a constrição que a mesma impõe ao sistema no seu crescimento.

Durante o resfriamento, essa constrição é aumentada, aumentando consequentemente a tensão de compressão na interface das camadas de ligação e cerâmica. Durante a ciclagem térmica, tais tensões podem gerar aparecimento de trincas, especialmente se na interface entre essas camadas houver a presença de imperfeições geométrica, que são inerentes do processo de Plasma Spray, que é o processo mais

usado na fabricação desses revestimentos [3]. A Figura 1 mostra a presença de trincas ao redor da camada TGO, mostrando a contribuição das imperfeições entre as camadas de ligação e cerâmica no surgimento de tais trincas.

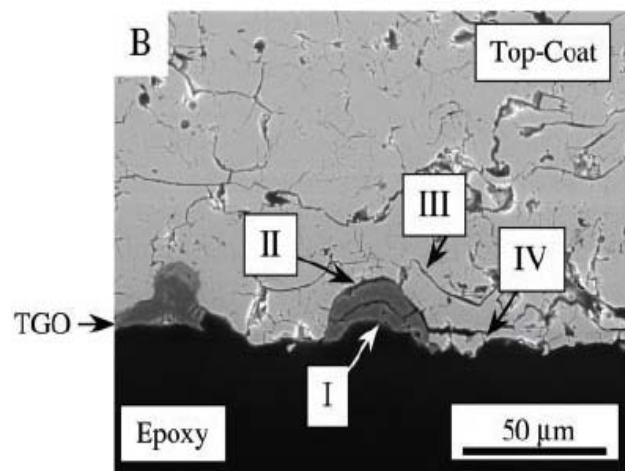


Figura 1. Falha na interface de um TBC mostrando a contribuição da TGO

3. Fabricação de TBC's por Aspersão Térmica

O processo de aspersão térmica compreende um subgrupo de processos nos quais materiais metálicos ou não-metálicos são depositados em um substrato previamente preparado. O material de revestimento, no momento da aplicação, pode estar no estado fundido ou semi-fundido, dependendo das características do material e do processo utilizado. Os materiais de revestimento podem ser utilizados na forma de pó, arame ou vareta. O equipamento utilizado gera o calor para fundir o material de revestimento utilizando gases combustíveis ou um arco elétrico e então os materiais são aquecidos, fundidos (ou semi-fundidos) e então acelerados por um gás comprimido, chocando-se e ancorando-se ao substrato [1,8].

A estrutura formada pelo revestimento é do tipo lamelar, pois no momento em que o material de revestimento é aspergido, ele forma depósitos sucessivos de camadas de gotas que no momento de impacto se achatam e se solidificam formando lamelas [8,9]. Limpeza do substrato é importante para evitar contaminações e o controle de rugosidade é importante para a existência de locais de fácil aderência das partículas de revestimento no momento da aspersão. Muitas vezes, camadas de ligação são utilizadas para promover melhor adesão do revestimento e do substrato. Uma estrutura típica de revestimentos é composta de lamelas do material, inclusões, óxidos, microtrincas, partículas sólidas e porosidade. A presença desses elementos define a qualidade do revestimento e depende de um número de variáveis como:

distribuição de tamanho médio de partículas, do material a ser aspergido, velocidade de incidência das partículas no substrato, temperatura das partículas e do substrato, pressão e tipo de gás utilizado. A densidade do revestimento depende da velocidade de impacto das partículas e da temperatura com que as mesmas são aspergidas [1]. Entre os principais processos de aspersão térmica estão: aspersão por chama, por plasma, por detonação, por arco elétrico, cold-spray e HVOF. Os processos de aspersão por HVOF, cold-spray e por detonação possuem maiores velocidades de saída das partículas aspergidas e produzem, conseqüentemente, revestimentos com menor porosidade e de maior adesão entre substrato/recobrimento. Por outro lado, esses processos possuem baixas temperaturas de aspersão para a aplicação em materiais cerâmicos e o processo de aspersão por detonação possui elevado custo quanto comparado com o HVOF. O processo de aspersão por plasma permite a aplicação de materiais cerâmicos como revestimentos devido a elevada temperatura de saída das partículas aspergidas, entretanto, produz revestimentos com maior porosidade do que os fabricados com HVOF ou detonação [1,8,9]. No caso dos TBC's cerâmicos, o processo de aspersão por plasma é o mais utilizado. No caso das ligas quasicristalinas, existem trabalhos que fizeram o uso da aspersão por plasma e os que utilizaram a aspersão por HVOF.

4. Ligas Quasicristalinas

Os materiais podem ser classificados segundo o modo como os átomos ou íons estão arranjados espacialmente. Um material sólido é classificado como cristalino, se seus átomos estão posicionados em um arranjo ordenado em longas distâncias atômicas [10], ou seja, existe uma ordem de longo alcance no qual os átomos estarão posicionados no material sólido. Com esse ordenamento se torna possível descrever toda estrutura do material, tomando-se o menor elemento do qual todo o resto da estrutura se repete, este elemento é a unidade básica da estrutura cristalina, conhecido por "célula unitária". Essa célula unitária apresenta a simetria da estrutura cristalina de um material, de tal forma que qualquer posição de átomos dentro do cristal pode ser obtida pela translação de comprimentos inteiros da célula unitária, conferindo ao material cristalino, simetria translacional. Os materiais cristalinos também podem apresentar simetria rotacional de ordem um, dois, três, quatro e seis [11].

Os materiais quasicristalinos possuem uma estrutura peculiar, que os diferencia dos cristalinos. Eles constituem uma classe de materiais que se encontra entre os materiais cristalinos e os materiais amorfos [12-14], devido justamente a maneira como seus átomos se arranjam espacialmente. Os materiais quasicristalinos não apresentam simetria translacional, mas apresentam simetria rotacional de ordem cinco, oito, dez e doze que são proibidas pela cristalografia clássica [14]. Essas simetrias levam a formação de estruturas

icosaedrais, octogonais, decagonais e dodecagonais, respectivamente.

Os quasicristais foram descobertos em 1982, por Dan Shechtman [15], que lhe rendeu o prêmio Nobel de química em 2011 por tal descoberta. Isso ocorreu na observação de um padrão de difração de elétrons, através da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), de uma fase metálica de uma liga Al-Mn que apresentava orientação de longo alcance, mas que não respeitava as leis da cristalografia clássica, nas quais, uma simetria de rotação de ordem cinco, não era permitida. A Figura 2 mostra um exemplo de uma difração de elétrons de uma partícula quasicristalina apresentando simetria rotacional de ordem 5.

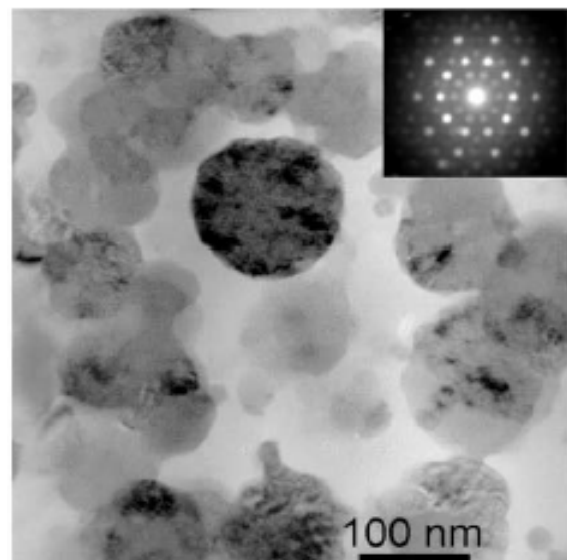


Figura 2. Fase quasicristalina com seu padrão de difração de elétrons com ordem de rotação de 5 [16]

Além das estruturas quasicristalinas, existem as chamadas estruturas aproximantes, as quais possuem arranjos atômicos e características muito similares aos dos materiais quasicristalinos, mas que são cristais, visto que estes apresentam também simetria translacional [2]. Ambos existem em composições químicas próximas e se formam em uma região de composição química estreita da composição nominal.

Desde a descoberta dos quasicristais, vários pesquisadores têm estudado o comportamento e fabricação desses materiais devido a suas características e propriedades peculiares e devido a isso, um grande número de trabalhos foi realizado nas diversas potenciais áreas de aplicação das mesmas e assim, mais de cem diferentes ligas quasicristalinas foram produzidas [12].

Os quasicristais apresentam propriedades que são de grande interesse para aplicações estruturais, térmicas, elétricas, contra corrosão, para revestimentos, entre outros. Esses materiais apresentam baixo coeficiente de atrito, elevada dureza, resistência ao desgaste e oxidação, baixa condutividade térmica e elétrica [12] e baixa energia de superfície [11]. Entretanto, os quasicristais são frágeis até

atingirem a temperatura de transição frágil-dúctil característica de cada liga [12,13] (aproximadamente 70% da temperatura de fusão da liga) dificultando a aplicação dessas em aplicações estruturais em baixas temperaturas (no caso a temperatura ambiente está na região frágil do comportamento mecânico dessas ligas).

A Figura 3 mostra o comportamento mecânico de uma liga quasicristalina Al-Cu-Fe quando sujeita a testes de compressão em diferentes temperaturas. Nota-se que a partir de 600 °C o material passa a apresentar uma grande deformação plástica, não observada no teste à temperatura ambiente, exemplificando a transição dúctil-frágil citada anteriormente.

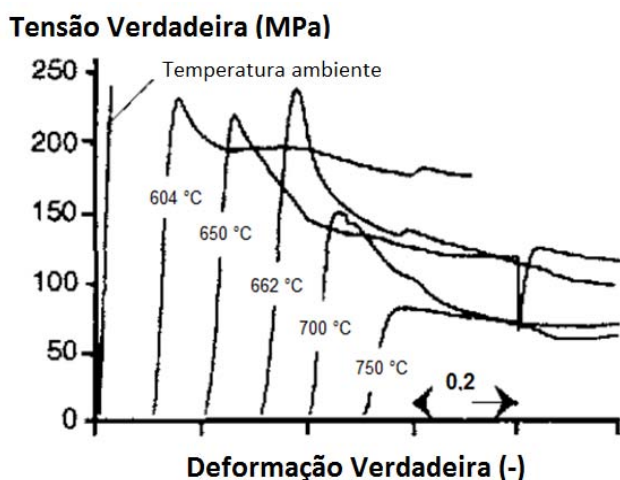


Figura 3. Ensaios de compressão realizados em uma liga Al-Cu-Fe em diferentes temperaturas [17]

Devido ao comportamento mostrado na Figura 3, a aplicação estrutural de ligas quasicristalinas em temperatura ambiente se torna complicada quando se tem uma liga 100% quasicristalina. Apesar disso, o uso dessas ligas como revestimentos se apresenta, talvez, como a maior possibilidade de aplicação dos mesmos. Por apresentarem baixo coeficiente de atrito e elevada dureza, possuem boa resistência ao desgaste e a abrasão podendo conferir proteção mecânica ao substrato, o que já é uma realidade na fabricação de utensílios de cozinha [17]. Além disso, o uso de ligas quasicristalinas como revestimentos de isolamento térmico [19], ou barreiras térmicas vem sendo estudado devido às baixas condutividades térmicas apresentadas por essas ligas, promovendo proteção ao substrato metálico contra oxidação em elevadas temperaturas e permitindo o aumento da temperatura de trabalho de componentes por conta dessa proteção. Isso tem sido estudado como possível aplicação desses materiais em motores e turbinas na indústria automotiva e aeroespacial [2].

Os materiais quasicristalinos podem ser termodinamicamente estáveis ou metaestáveis. Os metaestáveis não são previstos nos diagramas de equilíbrio, sendo fabricados por técnicas de solidificação rápida [19]. Quando aquecidos acima de uma determinada temperatura,

estes quasicristais sofrem uma transformação de fase irreversível se tornando cristalinos e perdendo as características desses materiais [13,16,18]. Os materiais quasicristalinos estáveis são previstos nos diagramas de fases, podendo assim ser obtidos através de técnicas convencionais, sendo dessa forma, mais economicamente viáveis do que os anteriores. Al-Cu-Fe, Al-Co-Ni, Al-Mn-Pd, Al-Co-Fe-Cr, Al-Mn são apenas cinco exemplos dos mais de cem sistemas quasicristalinos existentes.

A maior parte das ligas quasicristalinas são ligas a base de alumínio, embora existam ligas com outros elementos como elemento principal (Mg, Zn, Cu, Co, entre outros).

As ligas quasicristalinas estáveis podem ser usadas em temperaturas mais elevadas, mantendo suas características e propriedades relacionadas com a estrutura quasicristalina e são adequadas para o uso em barreiras térmicas, que são aplicadas em elevadas temperaturas. As ligas metaestáveis, não são apropriadas para tal aplicação, mas possuem um vasto campo de estudos relacionados principalmente a aplicações estruturais.

Os processos utilizados na fabricação de ligas quasicristalinas mais comuns são os métodos de solidificação lenta, solidificação rápida (este é necessário para as ligas metaestáveis), moagem de alta energia, metalurgia do pó, aspersão térmica (no caso dos revestimentos utilizam, em geral, pós, fabricados por atomização para serem então revestidos), entre outros processos [17].

No caso das ligas quasicristalinas estáveis, é possível a fabricação destes através de técnicas de solidificação lenta, em geral o processo de fundição é realizado em um molde de cobre sob vácuo ou atmosfera inerte para evitar oxidação. Isso permite, sob um olhar mais técnico, viabilizar economicamente o processo de fabricação, pois permite através do uso de técnicas de metalurgia convencionais a obtenção desses materiais. Uma grande limitação está nas composições dos elementos de liga que dão origem as fases quasicristalinas, na maior parte do caso são composições muito estreitas [17].

Dentre as técnicas de solidificação rápida, a mais utilizada para o estudo dessas ligas é o processo de melt-spinning [16,19-22], no qual o material é rapidamente solidificado do estado líquido através do emprego de uma roda de cobre que gira em alta velocidade, produzindo fitas finas do material. Outra técnica de solidificação rápida utilizada é o de solidificação em coquilha de cobre refrigerada, que permite a fabricação de peças com diferentes formatos, de acordo com o molde de cobre usado [23]. Atomização à gás é outra técnica muito utilizada na fabricação de pós quasicristalinos [24,25], que podem ser aplicados posteriormente como revestimentos pelos processos de aspersão térmica como aspersão por plasma, HVOF e outros processos de recobrimento como PVD, deposição por laser, entre outros. Além disso, os pós produzidos por atomização podem ser utilizados na fabricação de peças extrudadas e fabricadas por metalurgia do pó [11,24].

A técnica de moagem de alta energia permite a fabricação de ligas quasicristalinas por reações que ocorrem no estado sólido devido às colisões mecânicas que ocorrem no moinho

de alta energia [11]. Vários estudos empregam a técnica de moagem de alta energia para a fabricação dessas ligas [17,26-28], principalmente para a liga Al-Cu-Fe, na qual observa-se a necessidade de um tratamento térmico de recozimento posterior a moagem para a obtenção de um material 100% quasicristalino [17], assim como observado acima nas técnicas de solidificação lenta para essa liga.

Diversas técnicas de recobrimento superficial como aspersão por plasma, HVOF, PVD e deposição superficial por laser, são aplicadas no estudo da utilização das ligas quasicristalinas, com o objetivo de promover maior resistência ao desgaste e abrasão, resistência a corrosão e isolamento térmico [2,19,29,30].

5. Metodologia

A análise das potenciais ligas quasicristalinas para serem aplicadas como TBC's bem como dos potenciais processos de aspersão térmica para a aplicação dessas ligas como recobrimentos em substratos metálicos foi dividida em três estudos:

I) Análise qualitativa das vantagens e desvantagens que o uso dessas ligas traria em relação aos materiais cerâmicos bem como dos processos de recobrimento que poderiam ser utilizados nessa substituição.

II) Para uma análise mais quantitativa, foram pesquisadas as principais ligas quasicristalinas existentes e dados relativos as propriedades térmicas desses materiais de modo a compará-los com os materiais cerâmicos usados para essa aplicação. Dentre essas propriedades, condutividade térmica, coeficiente de expansão térmica e temperatura de fusão dos materiais foram considerados como determinantes no desempenho dos materiais e tiveram maior importância na busca de dados. Além das propriedades térmicas, as propriedades mecânicas foram utilizadas como método de comparação entre os materiais (especialmente com relação à propriedade de dureza, coeficiente de atrito e deformação apresentada em elevadas temperaturas, com maior importância dada a última). Esse estudo teve como objetivo definir uma ou mais ligas quasicristalinas que teriam maior viabilidade nessa substituição.

III) Com relação aos processos de recobrimento, foram pesquisados dados referentes às propriedades obtidas no recobrimento de ligas quasicristalinas e materiais cerâmicos, com ênfase na resistência adesiva do revestimento caracterizada pelo ensaio ASTM-C633-79 e na propriedade de dureza dos revestimentos fabricados. O custo relativo associado aos processos de recobrimento também foi considerado de forma a se definir o processo mais viável para a aplicação das ligas quasicristalinas.

6. Resultados e Discussões

I) Melhorias e Limitações do Emprego de Ligas Quasicristalinas como TBC's

Olhando do ponto de vista das propriedades e características do material, a aplicação de ligas

quasicristalinas como barreiras térmicas tem como fundamento as "propriedades-chave" adequadas desses materiais para tal aplicação, que são: baixa condutividade térmica, ductilidade em temperaturas elevadas (em geral, acima de 600 °C) e coeficiente de expansão térmico próximo das ligas metálicas usadas como substrato [2,17,19]. A condutividade térmica dessas ligas é próxima ao da zircônia (2 W/m.K), variando entre 1 e 6 W/m.K. O coeficiente de expansão térmica está entre 12 a 17x10⁻⁶ °K⁻¹ ao tempo em que os materiais mais usados no substrato como o aço possuem valores entre 10 a 12x10⁻⁶ K⁻¹. A elevada resistência a oxidação e corrosão dessas ligas também as tornam próprias para aplicação em elevadas temperaturas, protegendo também o substrato desses problemas.

Os principais problemas apresentados no uso desses materiais para tal aplicação são seu baixo ponto de fusão (entre 800 e 1000 °C) em relação às cerâmicas, limitando, portanto sua temperatura de aplicação e a difusão do alumínio para o material do substrato quando estes estão em contato em elevadas temperaturas. Este último parece ser o maior fator limitante da aplicação desses materiais, pois produz um aumento significativo na condutividade térmica do revestimento fazendo com que este perca sua capacidade de isolamento térmico. O uso de ligas quasicristalinas como TBC's acima de 700 °C requer o emprego da barreira de difusão, limitando assim seu uso acima desta temperatura [2,17].

Olhando, agora do lado do processamento desses revestimentos, uma das vantagens do uso de materiais quasicristalinos é a possibilidade do uso do processo de HVOF para a aspersão do material quasicristalino [2]. O uso desse processo leva a fabricação de um revestimento de maior resistência adesiva e maior densidade do que os fabricados por aspersão por plasma, o que pode contribuir positivamente para uma maior durabilidade do revestimento quando comparado aos revestimentos cerâmicos que, em geral, são aplicados por aspersão por plasma.

II) Potenciais Ligas Quasicristalinas para Aplicação como TBC's

Existem mais de cem ligas quasicristalinas já descobertas. Entre os principais sistemas quasicristalinos tem-se: Al-Cu-Fe, Al-Mn, Al-Mn-Si, Al-Co-Fe-Cr, Al-Pd-Mn, Al-Co-Fe, Al-B-Cu-Fe, Al-Cu-Fe-Cr, Al-Pd-Re, Al-Li-Cu, Al-Co-Ni, Al-Mg-Zn, Al-Fe-Cr, Al-Fe-Cr-Ti, Al-Cu-Co-Si, Mg-Zn-Y, Mg-Li-Al e Zn-Mg-Sm. Dos sistemas indicados acima, foram comparados dados referentes às propriedades térmicas e mecânicas importantes para aplicação em TBC's dos sistemas destacados em negrito. Esses dados foram compilados e estão apresentados na Tabela 1. Esses mesmos dados para a PSZ (Zircônia parcialmente estabilizada) e para a alumina também estão na Tabela, para efeito de comparação. As propriedades são: condutividade térmica "k", coeficiente de expansão térmica "α" na temperatura de trabalho dos TBC's, temperatura de fusão "Tfusão", dureza Vickers "HV" do material em forma de bulk, coeficiente de atrito "μ" e

deformação plástica “ ϵ (%)” observada em temperaturas próximas de 700 °C.

Tabela 1. Propriedades térmicas e mecânicas associadas aos materiais em comparação [1-3,6,11-14,17,31-40]

Material	K (W/m.K)	$\alpha_{25-1000} \text{ } ^\circ\text{C} (\times 10^{-6} \text{K}^{-1})$	$T_{\text{fusão}} \text{ } (^\circ\text{C})$	Dureza Vickers (HV)	μ -coef. De atrito	ϵ (%) a $T \sim 700^\circ\text{C}$
PSZ	1 a 2	6 a 9	2680	1500	0,35	~ 0
Al_2O_3	29	8	2050	2000	0,9	~ 0
Al-Co-Fe-Cr	2,1	13,7	1100	1000	XX	XX
Al-Cu-Fe	2	14 a 17	860	800 a 1000	0,15	60
Al-Pd-Mn	1,6	14,6	870	700 a 800	0,3	80
Al-Co-Fe	4	14 a 17	XX	XX	XX	XX
Al-B-Cu-Fe	2	17	XX	790	0,21	XX
Al-Cu-Fe-Cr	XX	14 a 17	XX	550 a 720	0,17	XX
Al-Pd-Re	0,8	10	1070	XX	XX	XX
Al-Li-Cu	XX	XX	890	500	XX	XX
Al-Co-Ni	2	12	990	1020	XX	XX

Como pode ser observado, a condutividade térmica dos materiais quasicristalinos e da PSZ é bem similar. Já o coeficiente de expansão térmica das ligas quasicristalinas é superior a da PSZ e da alumina, colocando-os mais próximos dos outros materiais metálicos nessa propriedade. Com relação à temperatura de fusão, as cerâmicas levam muita vantagem em comparação com as ligas quasicristalinas. Com relação à dureza, as cerâmicas levam uma relativa vantagem, entretanto o coeficiente de atrito das ligas quasicristalinas é menor, tornando-as propícias para aplicações que envolvam movimento relativo entre partes, podendo levar vantagem com relação às cerâmicas em aplicações que envolvam desgaste.

No que se diz respeito à deformação plástica apresentada pelo material em temperaturas próximas das de trabalho dos TBC's potenciais quasicristalinos (por volta de 700 °C, devido à baixa temperatura de fusão e a interdifusão acelerada acima desta temperatura [2,24]), as ligas quasicristalinas apresentam grande deformação plástica enquanto que as cerâmicas não possuem o mesmo comportamento nessa faixa de temperatura. Isso pode acomodar tensões de interface entre substrato e revestimento, colocando as ligas quasicristalinas como potenciais soluções as falhas decorrentes de tensões térmicas advindas dessa interface nos TBC's cerâmicos.

A principal vantagem das ligas quasicristalinas sobre a PSZ nessa aplicação está no fato da proximidade entre o coeficiente de expansão térmica do substrato metálico e do

recobrimento. A Figura 4 coloca graficamente essa situação, para o caso de um substrato metálico de aço. Aqui é importante colocar que a PSZ é aspergida não diretamente sobre o aço, mas sobre uma camada de ligação e esta também está na figura. Observa-se na Figura 4 que as ligas quasicristalinas que mais se aproximam do aço nessa propriedade são: Al-Pd-Re, Al-Co-Ni e Al-Co-Fe-Cr.

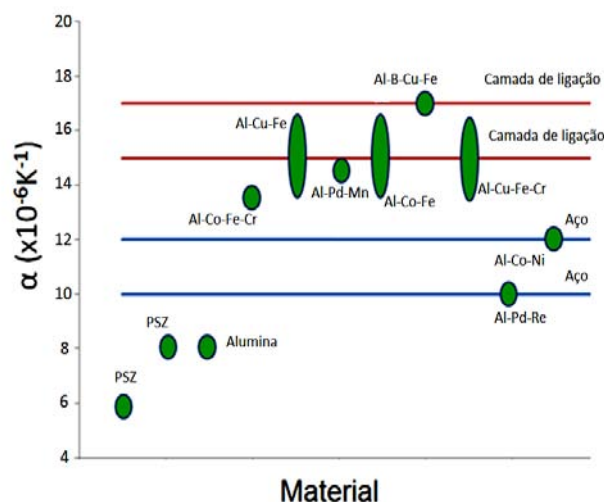


Figura 4. Comparação entre os coeficientes de expansão térmica de alguns materiais

Colocando-se as propriedades de coeficiente de expansão térmica e condutividade térmica dos materiais de revestimento e dos substratos, pode ser obtido um mapa de propriedades que permite uma melhor visualização do desempenho desses materiais. Fica bem claro na Figura 5 que as ligas quasicristalinas se encontram na melhor posição possível neste mapa para aplicação como TBC's, que é localizado do lado esquerdo do mesmo (baixa condutividade térmica) e com valores de expansão térmica próximos dos substratos metálicos. É importante notar que essas ligas ficam exatamente entre os aços, alumínio e o cobre, que são os metais mais comumente utilizados.

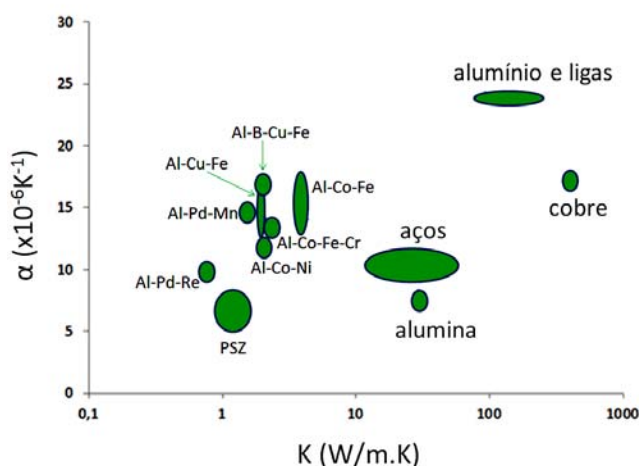


Figura 5. Mapa de propriedades de expansão térmica versus condutividade térmica para os materiais em análise

III) Potenciais Processos para Aplicação de Revestimento Quasicristalino

O processo de aspersão por plasma é o processo mais usado para a fabricação de revestimentos cerâmicos para TBC's. No caso das ligas quasicristalinas, além do processo de aspersão por plasma, é também utilizado o processo de aspersão por HVOF.

O processo de Cold-Spray seria interessante para aplicação em revestimentos quasicristalinos, entretanto, a temperatura desse processo, não é suficiente para que o material atinja a temperatura de transição dúctil-frágil, sendo impróprio para a deposição dessas ligas [41]. Os revestimentos fabricados por HVOF apresentam maiores valores de dureza (quando comparados com a mesma liga) do que os fabricados por aspersão por plasma. Além disso, os revestimentos quasicristalinos aspergidos por HVOF possuem porosidade inferior a 10% enquanto que os aspergidos por plasma apresentam na maioria dos casos, porosidades bem acima de 10% [42].

A Tabela 2 compara valores de dureza "HV", resistência adesiva " σ (MPa)" e custo relativo entre os processos de HVOF e aspersão por plasma para diferentes revestimentos fabricados pelos processos.

Tabela 2. Comparação entre os processos de revestimento [1,2,7,13,17,41,43-48]

Processo de aspersão	Material	σ adesiva (MPa)	Dureza do Revestimento (HV)	Custo relativo Processo (1 a 10)
Plasma	PSZ	30 a 50	500 a 1500	5
Plasma	Al-Cu-Fe	25 a 50	400 a 550	5
HVOF	Al-Co-Fe-Cr	XX	500 a 700	5
Plasma	Al-Pd-Mn	XX	500	5
HVOF	Al-Cu-Fe-Si	XX	660	5
Plasma	Al-Cu-Fe-Si	XX	640	5
HVOF	Al-Cu-Fe-Cr-B	XX	580	5
Plasma	Al-Cu-Fe-Cr-B	XX	550	5

Considerando as propriedades mecânicas superiores dos revestimentos quasicristalinos aplicados por HVOF e o custo

relativo igual ao processo de aspersão por plasma, a aplicação desses revestimentos por HVOF é mais indicada.

7. Conclusões

Dentre as ligas quasicristalinas estudadas, Al-Pd-Re, Al-Co-Ni e Al-Co-Fe-Cr apresentaram os melhores desempenhos com relação à suas propriedades térmicas para o uso em TBC's e maiores temperaturas de fusão (próximas ou acima de 1000 °C). A liga Al-Pd-Re apresentou-se como a melhor liga para a aplicação em aços, entretanto, a presença de Pd e Re em sua composição torna inviável seu uso, devido ao elevado custo destes elementos. Com isso, o presente trabalho obteve como ligas mais promissoras para tal aplicação, as ligas Al-Co-Ni e Al-Co-Fe-Cr. Dessas, encontrou-se apenas estudos relativos a essa aplicação para a liga Al-Co-Fe-Cr [2] deixando aberto um potencial campo de estudos para a outra liga para essa aplicação. Apesar disso, as ligas quasicristalinas se limitam a aplicações em temperaturas mais baixas, devido ao ponto de fusão e também devido à ocorrência de interdifusão entre o revestimento e o substrato, o que limita o uso desses materiais como TBC's em temperaturas abaixo de 700 °C. O uso desses materiais acima dessa temperatura necessita do uso de uma camada cerâmica de barreira de difusão, mas isso coloca novamente a questão das tensões térmicas elevadas na interface devido às diferenças entre os coeficientes de expansão térmica, limitando o uso desses materiais acima dessa temperatura.

Já com relação à fabricação do revestimento quasicristalino, o processo mais adequado para a aplicação dessas ligas foi definido como o processo de HVOF, devido as melhores características mecânicas do revestimento obtido bem como pelo custo relativo desse processo ser o mesmo do processo de aspersão por plasma.

Referências

- [1] Lima, C. C. Trevisan, R. Aspersão Térmica: Fundamentos e Aplicações. 2.ed.São Paulo: Artliber Editora, 152p. 2007.
- [2] Beardsley, M. B. Potential use of quasicrystalline materials as thermal barrier coatings for diesel engine components. Dissertação de Doutorado, Iowa State University, Ames, 129p. 2008.
- [3] Padture, N. P., Gell, M., Jordan, E. H. Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications. Science, 296, 280-284, 2002.
- [4] Xie, L., Dorfman, A., Paul S., Golosnoy, I. O., Clyne, T. W. Properties and performance of high-purity thermal barrier coatings. Journal of Thermal Spray Technology, 16 (5-6), 804-808, 2007.
- [5] Domakonda, V. K., Puli, R. K. Application of Thermal Barrier Coatings in Diesel Engines: a Review. Energy and Power, 2 (1), 9-17, 2012.
- [6] Oliveira, J. P., Duarte, J. F. Revestimentos cerâmicos utilizados como barreira térmica. Cerâmica, 59, 186-191, 2013.
- [7] Lima, C. R. C., Trevisan, R. da E. Temperature

- measurements and adhesion properties of plasma sprayed thermal barrier coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 8 (2), 323-327, 1999.
- [8] Paredes, R. S. C. *Aspersão Térmica*. Universidade Federal do Paraná, 101p. 2009.
- [9] Fauchais, P., Vardelle A. Thermal sprayed coatings used against corrosion and corrosive wear. *advanced plasma spray applications*. University of Limoges, França, 36p. 2012.
- [10] Callister Jr., W. D. *Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 705p. 2008.
- [11] Viana, S. G. *Produção da liga quasicristalina do sistema AlCuFe utilizando moagem de alta energia*. dissertação de doutorado, programa de pós-graduação em engenharia mecânica, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 82p. 2009.
- [12] Souza de, A. M. *Estudo para caracterização de quasicristal (AlCuFe) visando aplicação na indústria do petróleo*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju. 120p. 2009.
- [13] Gargarella, P. *revestimento de superfícies de ligas de alumínio com liga formadora de fase quasicristalina Al-Fe-Cr-Mn utilizando laser*. Dissertação de Mestrado, PPG-CEM, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 93p. 2009.
- [14] Pereira, H. H. *Processamento, Caracterização Microestrutural e Avaliação das Propriedades Mecânicas da Liga Al92Fe3Cr2Mn3*. Dissertação de Mestrado, PPG-CEM, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 68p. 2008.
- [15] Schechtman, D., Gratias, D., Cahn, J. W. *Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry*. *Physical Review Letters*, 53, 1951-1953, 1984.
- [16] Galano, M., Audebert, F., Stone, I. C., Cantor, B. *Nanoquasicrystalline Al-Fe-Cr-based alloys. Part I Phase transformations*. *Acta Materialia*, 57, 5107-5119, 2009.
- [17] Dubois, J-M. *Useful Quasicrystals*. Danvers: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 481p. 2005.
- [18] Galano, M., Audebert, F., Stone, I. C., Cantor, B. *Structural characterization and stability of new nanoquasicrystalline Al-based alloys*. *Material Science and Engineering A*, 375-377, 1206-1211, 2004.
- [19] Dubois, J-M. *New prospects from potential applications of quasicrystalline materials*. *Materials Science and Engineering A*, 294-296, 4-9, 2000.
- [20] Galano, M., Audebert, F., Escorial, A. G., Stone, I. C., Cantor, B. *Nanoquasicrystalline Al-Fe-Cr-based alloys. Part II. Mechanical properties*. *Acta Materialia*, 57, 5120-5130, 2009.
- [21] Galano, M., Audebert, F., Escorial, A. G., Stone, I. C., Cantor, B. *Nanoquasicrystalline Al-Fe-Cr-based alloys with high strength at elevated temperature*. *Journal of Alloys and Compounds*, 495, 372-376, 2010.
- [22] Rios, C. T., Bolfarini, C., Botta F, W. J., Kiminami, C. S. *Rapidly solidified Al92Fe3Cr2Mn3 alloy*. *Materials Science and Engineering A*, 449-451, 1057-1063, 2007.
- [23] Schurack, F., Eckert, J., Schultz, L. *Synthesis and mechanical properties of cast quasicrystal-reinforced Al-alloys*. *Acta Materialia*, 49, 1351-1361, 2001.
- [24] Rios, C. T., Fogagnolo, J. B., Bolfarini, C., Botta, W. J., Kiminami, C. S. *Characterization of atomized and extruded Al92Fe3Cr2Mn3 alloy*. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 18, 408-414, 2008.
- [25] Yearim, R., Schechtman, D. *The structure of rapidly solidified Al-Fe-Cr alloys*. *Metallurgical Transactions A*, 13A, 1891-1898, 1982.
- [26] Travessa, D. N., Cardoso, K. R., Wolf, W., Jorge Jr, A. M., Botta, W. J. *The formation of quasicrystal phase in Al-Cu-Fe system by mechanical alloying*. *Materials Research*, 15, 749-752, 2012.
- [27] Barua, P., Murty, B. S., Mathur, B. K., Srinivas, V. *Nanostructured icosahedral phase formation in Al70Cu20Fe10 by mechanical alloying: Comprehensive study*. *Journal of Applied Physics*, 91, 5353-5359, 2002.
- [28] Murty, B. S., Koteswara Rao, R. V., Mukhopadhyay, N. K. *Stability of quasicrystalline phase in Al-Cu-Fe, Al-Cu-Co and Al-Pd-Mn system by high energy ball milling*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 334-335, 48-51, 2004.
- [29] Sordelet, D. J., Besser, M. F., Logsdon, J. L. *Abrasive wear behavior of Al-Cu-Fe quasicrystalline composite coatings*. *Materials Science and Engineering A*, A255, 54-65, 1998.
- [30] Fleury, E., Kim, Y. C., Kim, J. S., Kim, D. H., Kim, W. T., Ahn, H. S., Lee, S. M. *Comparative study of the tribological behavior of thermal sprayed quasicrystalline coating layers*. *Journal of Alloys and Compounds*, 342, 321-325, 2002.
- [31] Faudot, F., Quivy, A., Calvayrac, Y., Gratias, D., Harmelin, M. *About the AlCuFe icosahedral phase formation*. *Materials Science & Engineering A*, 133, 383-387, 1991.
- [32] Huttunen-Saarivirta, E. *Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al-Cu-Fe alloy: a review*. *Journal of Alloys and Compounds*, 363, 150-174, 2008.
- [33] Jahanmir, S. (ed). *Friction and wear of ceramics*. New York: Marcel Dekker. 448p. 1994.
- [34] Pasaribu, H. R. *Friction and wear of zirconia and alumina ceramics doped with CuO*. Dissertação de Doutorado, University of Twente, Enschede, Holanda, 142p. 2005.
- [35] Fujiwara, T., Ishi, Y. *Quasicrystals*. 1 ed. Amsterdam: Elsevier. 359p. 2008.
- [36] Tsai, A. P., Suenaga, H., Ohmori, M., Yokoyama, Y., Inoue, A., Masumoto, T. *Temperature dependence of hardness and expansion in an icosahedral Al-Pd-Mn alloy*. *Japanese Journal of Applied Physics*, 31 (1), 2530-2531, 1992.
- [37] Inaba, A., Lortz, R., Meingast, C., Guo, J. Q., Tsai, A.

- P. Heat capacity and thermal expansion of a decagonal Al-Co-Ni quasicrystal. *Journal of Alloys and Compounds*, 342, 302-305, 2002.
- [38] Belin-Ferré, E. Aperiodic Intermetallics: The example of quasicrystals. *Crystallography Reviews*, 10, 111-179, 2004.
- [39] Shklover, V., Konter, M., Kaiser, A., Kelton, K. Quasicrystalline alloys and their use as coatings. US 2004/0191154 A1, 30 set. 2004.
- [40] Tsai, B. A. P. Stable Icosahedral Al-Pd-Mn and Al-Pd-Re Alloys. *Materials Transactions*, 31, 98-103, 1990.
- [41] Shaitura, D. S., Enaleeva, A. A. Fabrication of Quasicrystalline Coatings: A Review. *Crystallography Reports*, 52, 945-952, 2009.
- [42] Saarivirta-Huttunen, E., Turunen, E., Kallio, M. Influence of Cr alloying on the microstructure of thermally sprayed quasicrystalline Al-Cu-Fe coatings. *Intermetallics*, 11, 879-891, 2003.
- [43] Nobijari, M. B. The Effect of Bond Coat Roughness on Adhesion Strength of Thermal Barrier Coating. *Metal*, 15, 2013.
- [44] Okazaki, M., Yamagishi, S., Yamazaki, Y., Ogawa, K., Waki, H., Arai, M. Adhesion strength of ceramic top coat in thermal barrier coatings subjected to thermal cycles: Effects of thermal cycle testing method and environment. *International Journal of Fatigue*, 53, 33-39, 2013.
- [45] Kobayashi, A. Functionally graded thermal barrier composite coatings formed by gas tunnel type plasma spraying. *IEPC-2003*, 7p. 2003.
- [46] Hermanek, F. J. Wear-resistant quasicrystalline coating. US 6,254,699 B1. 03 jul. 2001.
- [47] Fleury, E., Lee, S. M., Kim, W. T., Kim, D. H. Effects of air plasma spraying parameters on the Al-Cu-Fe quasicrystalline coating layer. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 278, 194-204, 2000.
- [48] Matthews, R. P., Lang, C. I., Schechtman, D. Sliding wear of quasicrystalline coatings. *Tribology Letters*, 7, 179-181, 1999.