

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

LEONARDO HENRIQUE SANTOS DA SILVA

**ESTABILIDADE TÉRMICA DE REVESTIMENTOS DE INCONEL 625
REFORÇADOS COM PRECIPITADOS DE ALUMINETO DE NÍQUEL**

GUARAPUAVA

2022

LEONARDO HENRIQUE SANTOS DA SILVA

**ESTABILIDADE TÉRMICA DE REVESTIMENTOS DE INCONEL 625
REFORÇADOS COM PRECIPITADOS DE ALUMINETO DE NÍQUEL**

***Thermal stability of Inconel 625 coatings reinforced with nickel aluminides
precipitates***

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Mecânica, da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Dra. Viviane Teleginski Mazur

GUARAPUAVA

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

LEONARDO HENRIQUE SANTOS DA SILVA

**ESTABILIDADE TÉRMICA DE REVESTIMENTOS DE INCONEL 625
REFORÇADOS COM PRECIPITADOS DE ALUMINETO DE NÍQUEL**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Mecânica da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 01/12/2022

Viviane Teleginski Mazur
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Carla Dantas da Silva
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Henrique Ajuz Holzmann
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

GUARAPUAVA

2022

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer a Deus por todo o sustento durante minha vida e no período de graduação onde me foi dada sabedoria e conhecimento, como está escrito no livro de Provérbios 2:6 “Porque o Senhor dá a sabedoria, e da sua boca vem o conhecimento e o entendimento”.

Agradeço aos meus pais, Joacir Gonçalves da Silva e Claudia Regina Santos da Silva por serem minha base, e não medirem esforços para me ajudar na realização de cada um dos meus sonhos inclusive o da graduação em engenharia. Agradeço a minha irmã Maria Júlia Santos da Silva por seu amor, carinho e paciência.

Aos meus familiares e irmãos em Cristo por todas as orações e apoio que me deram durante o curso.

A minha orientadora professora Dra Viviane Teleginski Mazur, por ter me guiado com imensa dedicação, paciência e zelo.

A professora Dra Ana Sofia Clímaco d'Oliveira, da Universidade Federal do Paraná, e ao professor Dr Sidnei Antônio Pianaro, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela parceria em pesquisa.

Ao C-LABMU, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pelas análises.

Aos professores, amigos e colegas de graduação pela companhia durante esta jornada.

A UTFPR-GP e a UFPR pela disponibilização de toda estrutura necessária para a realização deste trabalho.

Por fim, agradeço a todos os que de certa forma contribuíram para a conclusão de mais uma etapa em minha vida.

RESUMO

Revestimentos são utilizados para melhorar propriedades químicas, mecânicas e até estéticas de diversos tipos de materiais. Nos metais, superligas de Níquel têm destaque para utilização em revestimentos devido a capacidade de trabalhar em temperaturas elevadas mantendo propriedades mecânicas e possuindo excelente resistência a oxidação, porém existem algumas dificuldades em seu processamento. Tais dificuldades podem ser contornadas utilizando o processo de manufatura aditiva por Plasma de Arco Transferido. Este trabalho aborda como a adição de múltiplas camadas de precipitados de Ni-Al em um revestimento feito com Inconel 625 melhoram de maneira significativa a dureza e resistência a oxidação sem comprometer a soldabilidade da liga, elevando seu potencial para operar em temperaturas ainda mais elevadas. Para tal foram fabricados três corpos de prova com diferentes gradientes de propriedades, que possibilitam a comparação sobre qual obteve melhores funcionalidades. Os resultados apresentaram um aumento na dureza dos revestimentos, sendo que o gradiente suave ficou 243,1% mais duro em comparação com o revestimento realizado só com Inconel 625. Também houve uma melhora significativa na resistência a oxidação no revestimento com gradiente suave devido a presença das fases intermetálicas de aluminetos de níquel. Com o aperfeiçoamento das propriedades do revestimento demandas nas indústrias da aviação, geração de energia, petroquímicas e siderúrgicas podem ser melhor atendidas.

Palavras-chave: Manufatura aditiva; Plasma de arco transferido; Revestimentos; Superligas de Níquel.

ABSTRACT

Coatings are used to improve the chemical, mechanical, and even aesthetic properties of various types of materials. In metals, Nickel superalloys are highlighted for use in coatings due to their ability to work at high temperatures while maintaining mechanical properties and possessing excellent resistance to oxidation, but there are some difficulties in their processing. These difficulties can be overcome by using the process of additive manufacturing by Plasma Transferred Arc. This paper discusses how the addition of multiple layers of Ni-Al precipitates in a coating made with Inconel 625 significantly improves the hardness and oxidation resistance without compromising the weldability of the alloy, increasing its potential to operate at even higher temperatures. To this end, three test specimens were fabricated with different gradients of properties, allowing a comparison of which one achieved the best functionality. The results showed an increase in the hardness of the coatings, with the smooth gradient being 243.1% harder compared to the coating performed with Inconel 625 alone. There was also a significant improvement in oxidation resistance in the smooth gradient coating due to the presence of the intermetallic phases of nickel aluminides. With the improvement of the coating properties, demands in the aviation, power generation, petrochemical and steel industries can be better met.

Keywords: Additive manufacturing; Plasma transfer arc; Coatings; Nickel superalloys.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Classificação do Níquel e Ligas de Níquel.....	15
Figura 2 - Deposição de múltiplas camadas durante o processo de Manufatura Aditiva	18
Figura 3 - Bocal utilizado no PTA	19
Figura 4 - Fluxograma dos aspectos metodológicos.....	22
Figura 5 - Chapas de Monel 400.....	23
Figura 6 - Equipamento de Plasma de Arco Transferido, o PTA.....	24
Figura 7 - Amostra de gradiente suave embutida	26
Figura 8 - Reagente Marble para ataque químico em superligas de níquel	27
Figura 9 – Revestimento com gradiente suave sendo serrado.....	28
Figura 10 - (a) Sem gradiente; (b) Gradiente severo e (c) Gradiente suave	29
Figura 11 - Desenho esquemático (a) da diluição com o substrato, (b) refusão da camada anterior (c) e demais camadas aditivas	30
Figura 12 – (a) Desenho esquemático do crescimento dendrítico próximo ao substrato em cordões de solda. (b) micrografia de um cordão de solda e (c) análise de EBSD do cordão de solda.	31
Figura 13 – Região de interface entre o revestimento e o substrato: (a) Inconel 625, (b) gradiente severo e (b) gradiente suave	31
Figura 14 – Região central dos revestimentos: (a) Inconel 625, (b) gradiente severo e (b) gradiente suave	32
Figura 15 - Região do topo dos revestimentos: (a) Inconel 625, (b) gradiente severo e (b) gradiente suave	32
Figura 16 – Exemplos de indentações realizadas na amostra com gradiente severo.....	33
Figura 17 - Perfil de dureza dos revestimentos de Inconel 625, com gradiente severo e com gradiente suave	33
Figura 18 – Análise termo gravimétrica dos revestimentos de Inconel 625, com gradiente severo e com gradiente suave	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Limites de composição química da Inconel 625	16
Tabela 2 - Propriedades Mecânicas da Inconel 625	16
Tabela 3 - Processos de Manufatura Aditiva	19
Tabela 4 – Percentual de Ni+Al na composição dos pós aditivos	24
Tabela 5 - Parâmetros do PTA.....	25

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAD	Projeto Assistido por Computador (do inglês - <i>Computer-Aided Design</i>)
CAE	Engenharia Assistida por Computador (do inglês - <i>Computer-Aided Engineering</i>)
CNC	Comando Numérico Computadorizado
MA	Manufatura Aditiva
MB	Material Base
PTA	Plasma com de Arco Transferido (do inglês - <i>Plasma Transferred Arc</i>)
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ZTA	Zona Termicamente Afetada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	JUSTIFICATIVA.....	14
1.2	OBJETIVOS	14
1.2.1	Objetivo geral	14
1.2.2	Objetivos específicos.....	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1	SUPERLIGAS DE NÍQUEL.....	15
2.2	PRECIPITADOS DE NÍQUEL-ALUMÍNIO	17
2.3	MANUFATURA ADITIVA.....	17
2.4	GRADIENTES DE PROPRIEDADES	20
3	ASPECTOS METODOLÓGICOS.....	22
3.1	SUBSTRATO	22
3.2	PREPARAÇÃO DOS PÓS PARA GRADIENTES	23
3.3	PROCESSAMENTO COM PTA	24
3.4	PREPARAÇÃO METALOGRAFICA.....	25
3.5	DUREZA VICKERS.....	27
3.6	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG).....	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1	MICROESTRUTURA	29
4.2	DUREZA	33
4.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG).....	34
5	CONCLUSÕES	36
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	37
	REFERÊNCIAS.....	38

1 INTRODUÇÃO

A fabricação de produtos metálicos pode ocorrer através de diversos processos de fabricação diferentes, que tem como objetivo dar forma, dimensões, acabamento, definir propriedades mecânicas (dureza, resistência mecânica, módulo de elasticidade), não mecânicas (térmicas, óticas, eletromagnéticas) e também de superfície (resistência a corrosão, oxidação, abrasão, desgaste, fricção) (KIMINAMI; CASTRO; OLIVEIRA, 2013).

Dentre os processos de fabricação existentes, a manufatura aditiva se destaca cada vez mais com o avanço das tecnologias empregadas em sua realização, possibilitando a confecção de componentes com um controle elevado sobre os elementos em sua estrutura, atendendo requisitos dimensionais e complexidade geométrica, visto que não existe necessidade de moldes e por vezes dispensa processos posteriores como a usinagem (ALBERTI; SILVA; D'OLIVEIRA, 2014). Existem diferentes tipos de processos para a deposição de materiais. O empregado neste trabalho será a manufatura aditiva utilizando Plasma de Arco Transferido (PTA), que possui maior produtividade quando comparado a outros que utilizam laser, feixe de elétrons ou combustão para fundir o material, pois deposita camadas mais espessas e, também é capaz de fabricar componentes em maiores dimensões (ALBERTI; SILVA; D'OLIVEIRA, 2014; MARTINS FARIAS; OLIVEIRA VILARINHO, 2021).

O PTA permite que o material de adição utilizado esteja na forma de pó metálico, possibilitando que materiais de difícil processamento sejam utilizados, como por exemplo ligas Ni_3Al , $NbAl$, $NiAl$ e outros intermetálicos. Com a utilização do pó é possível controlar a composição química durante o processamento, aumentando as variedades de propriedades mecânicas que podem ser obtidas (MERCADO ROJAS et al., 2018).

Com esta técnica é possível criar materiais com gradientes, ou seja, modificar gradualmente a composição química do material depositado, afim de se obter diferentes propriedades ao longo do componente. Esse gradiente pode ser explorado para aplicações de revestimentos de componentes que serão submetidos a condições extremas de temperatura na região da superfície, mas que internamente terão condições severas de tensões. Neste trabalho será abordada a formação do gradiente funcional utilizando a superliga de níquel Inconel 625, contendo quantidades

diferentes de reforços de precipitados intermetálicos Ni-Al. Os gradientes de propriedades funcionais serão desenvolvidos com o PTA, buscando promover aumento da resistência à oxidação da liga Inconel 625, sem perder a soldabilidade devido a adição dos reforços.

1.1 JUSTIFICATIVA

Estudar a manufatura aditiva através do PTA contribui para o aperfeiçoamento da técnica e desenvolvimento de novos tipos de revestimentos formados com os gradientes de materiais que podem atender a diversas demandas na indústria e também contribuir com os estudos científicos que já vem sendo realizados nessa linha de pesquisa.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Investigar se gradientes de composição química desenvolvidos com o PTA promovem aumento da resistência à oxidação da liga Inconel 625 pela adição de precipitados de reforço de Ni-Al.

1.2.2 Objetivos específicos

- Depositar revestimentos com diferentes porcentagens de Ni-Al e Inconel 625 em pó para a formação dos gradientes funcionais de propriedades;
- Avaliar como os gradientes impostos influenciam na dureza dos revestimentos;
- Verificar se há alterações na resistência a oxidação dos revestimentos quando expostos à elevadas temperaturas utilizando a termogravimetria.

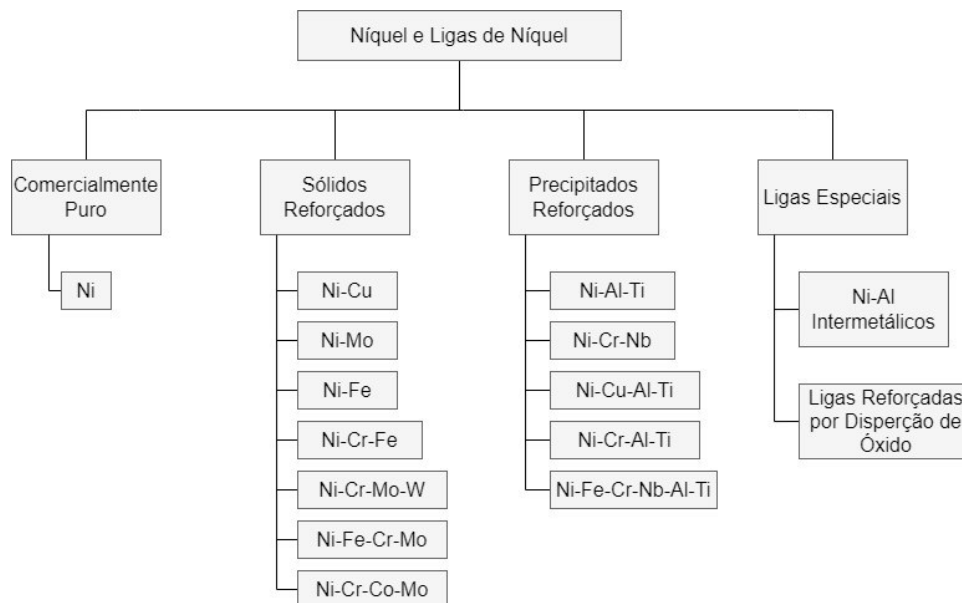
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 SUPERLIGAS DE NÍQUEL

As superligas de níquel são muito relevantes e versáteis dentro da engenharia devido às suas propriedades metalúrgicas, por suportarem altas temperaturas e possuírem elevada resistência à oxidação. Nos últimos 50 anos foram realizadas muitas pesquisas e desenvolvimento de novas técnicas para aprimorar a soldabilidade deste tipo de liga devido à crescente demanda por junções com resistência mecânica e contra oxidação. Essas ligas atendem a demandas da indústria naval, aeroespacial, petroquímica e de geração de energia. (DUPONT et al., 2009).

A classificação das ligas a base de níquel não possui um sistema como os existentes para ligas de aço e de alumínio, sendo então conhecidas por seu nome comercial e também como marcas registradas por fabricantes que detêm as patentes. De uma forma genérica é possível classificá-las a partir da sua composição como mostra a Figura 1.

Figura 1 - Classificação do Níquel e Ligas de Níquel



Fonte: Adaptado de DuPont et al. (2009)

Para o estudo realizado neste trabalho a liga selecionada foi a INCONEL® 625, desenvolvida na década de 60 pela Special Metals, uma companhia pertencente ao grupo PCC (Precision Castparts Corp). Esta liga possui resistência mecânica elevada, é de fácil fabricação, possuindo boa soldabilidade e principalmente

resistência a oxidação. A resistência mecânica da liga é proveniente do reforço que o molibdênio e o nióbio acrescentam em sua matriz níquel-cromo, dispensando a necessidade de tratamentos para o endurecimento. Essa combinação de elementos de liga também é responsável por sua resistência a oxidação superior em ambientes severos com altas temperaturas (“Special Metals - INCONEL®”, 2022). A Tabela 1 mostra cada elemento em que porcentagem os mesmos estão presentes na liga.

Tabela 1 - Limites de composição química da Inconel 625

Elemento	%
Níquel	58,0 mín.
Cromo	20,0 - 23,0
Ferro	5 máx.
Molibdênio	8,0 - 10,0
Nióbio	3,15 - 4,15
Carbono	0,1 máx.
Manganês	0,5 máx.
Silício	0,5 máx.
Fósforo	0,015 máx.
Enxofre	0,015 máx.
Alumínio	0,4 máx.
Titânio	0,4 máx.
Cobalto	1,0 máx.

Fonte: Adaptada de Special Metals INCONEL®

As propriedades mecânicas da liga IN 625 são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades Mecânicas da Inconel 625

Limite de Resistência a Tração	0,2% Deslocado, Limite de Elasticidade	Alongamento	Redução de Área	Dureza Brinell
MPa	MPa	%	%	HB
830	415	30	35	95

Fonte: Adaptado de DuPont et al. (2009)

Tais propriedades podem ser alteradas com a utilização de mecanismos para o endurecimento da liga, tais como:

- Solução sólida: adição de elementos de liga com o objetivo de formar soluções sólidas, intersticiais ou substitucionais, dificultando o deslizamento de planos.
- Refinamento dos grãos: os contornos dos grãos bloqueiam a propagação do deslizamento planar devido as diferentes orientações de cada grão.

- Encruamento: endurecimento pela deformação a frio causa um aumento nas discordâncias na estrutura cristalina, impedindo a propagação do plano de deslizamento.
- Transformação de fase: mudança na estrutura cristalina devido ao aumento da temperatura.

Em temperaturas superiores a 1.000°C a Inconel 625 apresenta uma queda brusca em seus valores de resistência a tração e limite de escoamento, o que a torna inviável em aplicações que trabalham acima dessa faixa de temperatura.

2.2 PRECIPITADOS DE NÍQUEL-ALUMÍNIO

A partir da adição de precipitados de Ni-Al a INCONEL 625 obtém uma melhora de propriedades metalúrgicas e de resistência a oxidação, devido a formação de aluminetos em sua microestrutura e formação dos óxidos de cromo (Cr_3O_2) e alumínio (Al_2O_3) na superfície do revestimento, elevando o potencial da liga para ser utilizada em aplicações que exigem temperaturas acima de 1000°C (CANGUE; D'OLIVEIRA, 2010; MENDES; NETO; FERREIRA, 1993).

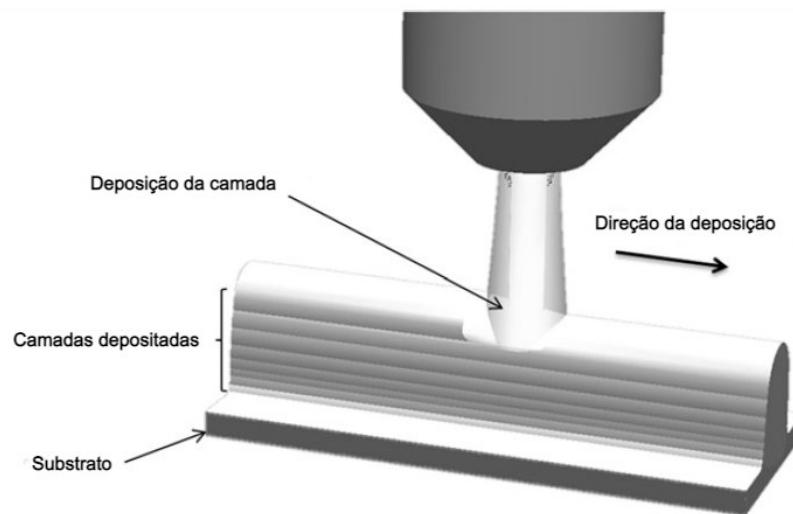
No entanto existe uma limitação para o processamento do intermetálico na liga, pois em temperatura ambiente o mesmo possui baixa resistência mecânica e apresenta-se frágil, o que dificulta a produção da liga por métodos convencionais. O PTA é uma das alternativas para realizar esse tipo de procedimento. Utilizando tanto a liga como pós elementares de Ni e Al, através de uma reação *in-situ* (termo utilizado para reações que acontecem localmente) ocorre a formação do intermetálico no momento da produção da peça (ALMEIDA et al., 2011).

2.3 MANUFATURA ADITIVA

A Manufatura Aditiva (MA) consiste na criação de peças em três dimensões a partir da adição sucessiva de camadas do material. Inicialmente surgiu com o processo de soldagem onde notou-se que além de servir para fazer a união de peças era possível adicionar camadas extras nessas junções. Desde então, com o avanço de estudos e pesquisas, novas tecnologias vêm sendo implementadas. Atualmente o processo de MA utiliza conceitos de CAD (*Computer Aided Design*) e CAM (*Computer Aided Manufacturing*), onde um modelo digital da peça é criado e então é feita a

conversão do mesmo para uma linguagem CNC (Comando Numérico Computadorizado), que irá determinar cada ponto de processamento onde será depositado de material camada a camada, controlando-se a velocidade de movimentação entre outros parâmetros que irão influenciar nos aspectos gerais da peça ao ser finalizada (ALBERTI, SILVA, D'OLIVEIRA, 2014; MARTINS FARIAS; OLIVEIRA VILARINHO, 2021). Um exemplo de como funciona a MA pode ser visto na Figura 2.

Figura 2 - Deposição de múltiplas camadas durante o processo de Manufatura Aditiva



Fonte: Adaptado de Alberti et al. (2016)

Muitos materiais podem ser processados na MA, como polímeros, metais, cerâmicas e atualmente até mesmo biomateriais. Com as tecnologias existentes esse tipo de manufatura traz muitas vantagens, como: fabricar peças que possuem geometrias complexas demais para os serem produzidas por processos convencionais, dispensa a utilização de moldes e gera economia de matéria prima.

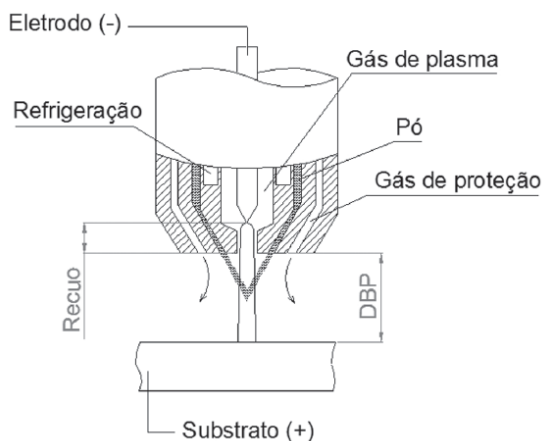
Os processos de MA são diferenciados de acordo com a maneira utilizada para realizar a adição das camadas no substrato e também pelo tipo de material que pode ser processado. Alguns dos tipos existentes são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Processos de Manufatura Aditiva

Processo	Descrição	Método MA	Material
Foto polimerização	Um polímero foto curável é curado seletivamente usando uma fonte de luz	Laser	Polímero foto curável
Modelagem por extrusão	Material é depositado de forma seletiva através de um cabeçote extrusor	Aquecimento por uma resistência elétrica	Polímeros, cerâmicas e metais
Fusão de pós pré-depositados	Um feixe eletrônico funde seletivamente regiões de um leito com pó pré-depositado	Laser e feixe de elétrons	Polímeros, cerâmicas e metais
Cladding 3D	O material de adição na forma de pós é injetado diretamente no feixe/poça	Laser e PTA	Metais e cerâmicas
Arco elétrico	Fonte de energia é um arco elétrico que funde o material de adição (pó/arame)	PTA, Plasma arame, TIG, MIG/MAG	Metais

Fonte: Gibson et al. (2010)

Como citado anteriormente, uma maneira de processar intermetálicos *in-situ* é através da MA utilizando pós. No presente trabalho será empregado o PTA que consiste na utilização de um bocal contendo em seu interior um eletrodo de tungstênio não consumível com objetivo de abrir e manter o arco elétrico e formar o plasma, um bico constritor refrigerado a água e os gases, um para a proteção da poça fundida, um para conduzir o plasma e um para arrastar o pó dentro do bocal (DÍAZ; DUTRA; D'OLIVEIRA, 2010). O esquema é ilustrado na Figura 3.

Figura 3 - Bocal utilizado no PTA

Fonte: Díaz et al. (2010)

Alguns dos parâmetros que estão envolvidos na utilização do PTA são:

- i. Intensidade da corrente de deposição;
- ii. Velocidade de varredura;
- iii. Distância entre a tocha e o substrato;
- iv. Fluxo de gás do plasma;
- v. Fluxo do gás de proteção;
- vi. Fluxo do gás de arraste;
- vii. Temperatura de pré-aquecimento;
- viii. Taxa de alimentação do pó.

O PTA oferece flexibilidade para alteração desses parâmetros. Como resultado é obtida uma microestrutura de grãos refinada devido a alta taxa de resfriamento e também pelo fato do material de adição estar na forma de pó (DALAEE et al., 2020; GATTO et al., 2004)

Portanto o PTA possibilita que sejam processados materiais com gradiente funcional de propriedades, pelo fato de que o controle e síntese das ligas *in-situ* acontecerem no momento da mistura de pós para a deposição.

2.4 GRADIENTES DE PROPRIEDADES

Os gradientes de propriedade também conhecidos como *Functionally Graded Materials* (FGM) permitem melhorar o desempenho e propriedades de um componente através modificações microestruturais ou pela utilização de diferentes materiais ou composições químicas em áreas específicas da peça. Tornando a transição de propriedades nos materiais mais suave evitando inconvenientes da manufatura tradicional, como por exemplo tensões mecânicas ou térmicas geradas no processamento. Sendo possível obter materiais que são resistentes em sua superfície e mais dúcteis em seu núcleo (ALBERTI; SILVA; D'OLIVEIRA, 2014; ALMEIDA et al., 2011).

São alguns exemplos de aplicações do FGM a condutividade térmica ou resistência a corrosão nos canais de refrigeração em um molde de injeção de alumínio sobre pressão, outra aplicação é a resistência a oxidação e alta temperatura em partes quentes de turbinas (ALBERTI; SILVA; D'OLIVEIRA, 2014). Assim é possível observar que existem diversas vantagens em possuir um gradiente suave e funcional no material, dispensando processos de tratamento térmicos, para endurecimento ou

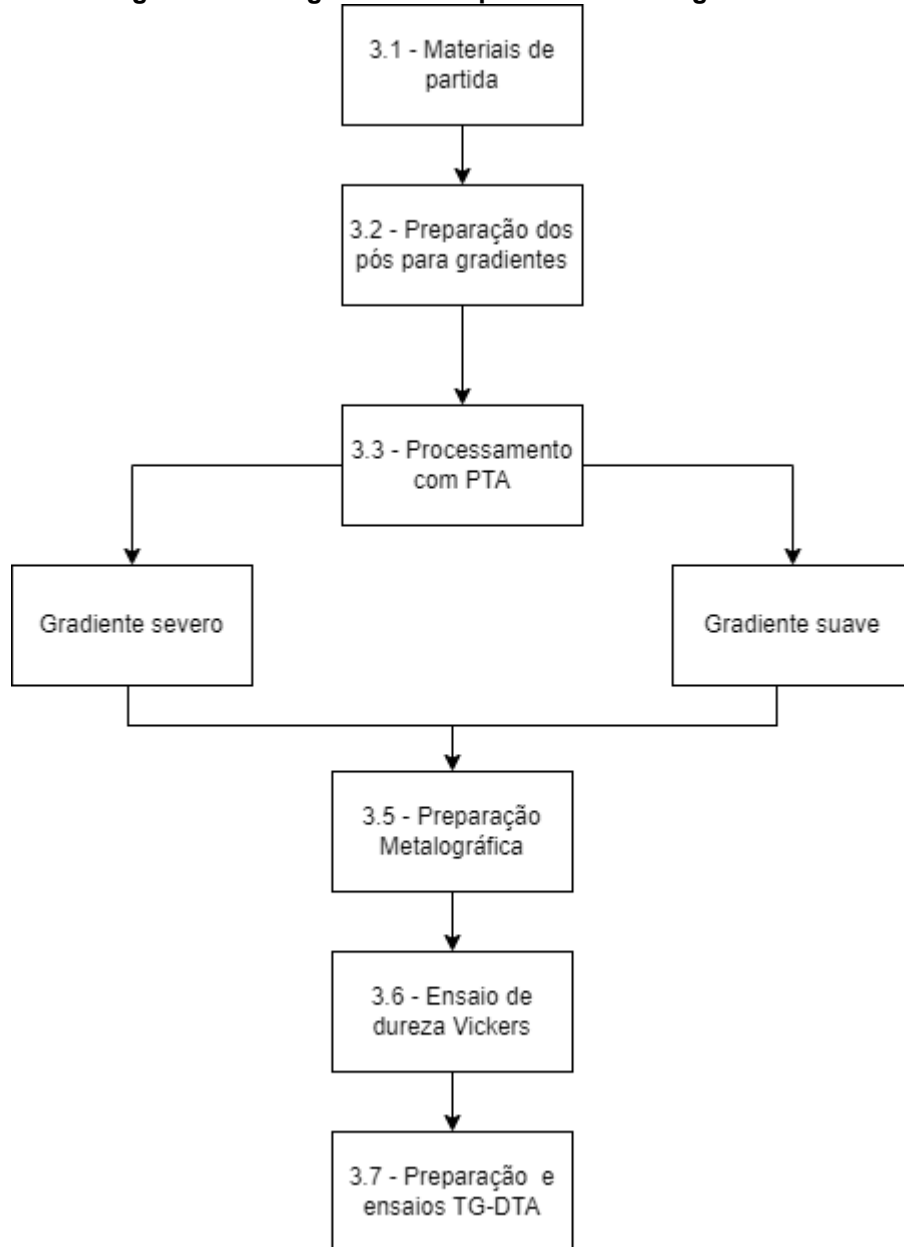
alívio de tensões e dispensando processos de revestimento convencionais para o aumento da resistência a corrosão (JOSE ANTOSZCZYSZYN et al., 2014).

No caso da manufatura aditiva, à medida que cada camada é adicionada as porcentagens dos elementos de liga adicionados variam, possibilitando a refusão parcial da camada anterior. De forma oposta, em um material de gradiente severo a mudança é acentuada, sem uma transição suave. Entretanto, é necessário verificar a efetividade na formação de gradientes suaves e severos para obtenção das propriedades desejadas para o material que está sendo depositado. Buscando sempre controlar e entender os parâmetros de processamento e como o material depositado interage com o substrato, para assim garantir e maximizar os resultados esperados no revestimento (JOSE ANTOSZCZYSZYN et al., 2014).

3 ASPECTOS METODOLÓGICOS

O fluxograma da Figura 4 mostra em geral como foi o desenvolvimento da metodologia deste trabalho.

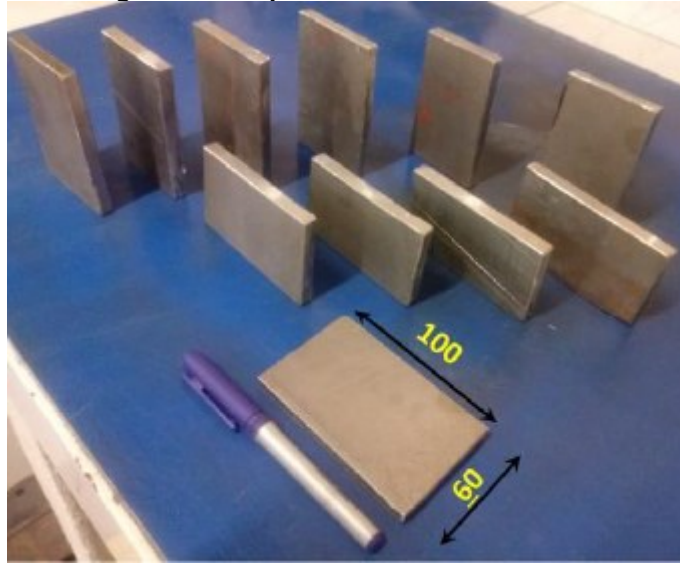
Figura 4 - Fluxograma dos aspectos metodológicos



Fonte: Autoria própria (2022)

3.1 SUBSTRATO

Foi utilizada uma chapa de MONEL 400, cortada em substratos nas dimensões 100 x 60 x 10 mm, Figura 5. A composição química da Monel 400 é: 70% em peso de níquel e 30% em peso de cobre.

Figura 5 - Chapas de Monel 400

Fonte: Aatoria própria (2022)

3.2 PREPARAÇÃO DOS PÓS PARA GRADIENTES

Para preparar os pós aditivos a serem depositados com PTA foram utilizados os pós elementares atomizados de Ni e Al, incluindo também o pó da superliga Inconel 625.

Segundo Almeida et al. (2011) misturas de pós com tamanho de grão dentro de um intervalo de 106 a 180 μm possuem maior fluidez no PTA. Por isso, foi utilizado um separador granulométrico com agitador de peneiras seguindo a norma NBR ISO 7217 (1987) para que fossem separados os pós na granulometria indicada. Após a separação granulométrica, os pós foram secos em estufa a 70°C durante 24 horas.

A mistura entre os pós de Ni e Al foi mantida constante, onde há 75% Ni e 25% Al, pois segundo Almeida et al. (2011), esta proporção permite a geração in-situ de aluminetos de níquel quando há deposição com PTA. Essa mistura foi acrescentada no pó da superliga Inconel 625, nas proporções indicadas na Tabela 4. Depois de misturados, a homogeneização dos pós foi realizada em um misturador Y durante 60 minutos a uma velocidade de 30 RPM.

Tabela 4 – Percentual de Ni+Al na composição dos pós aditivos

Revestimento	Camada aditiva				
	1	2	3	4	5
Inconel 625	Inconel 625	-	-	-	-
Gradiente severo	Inconel 625	80% Ni+Al	-	-	-
Gradiente suave	Inconel 625	10% Ni+Al	20% Ni+Al	40% Ni+Al	80% Ni+Al

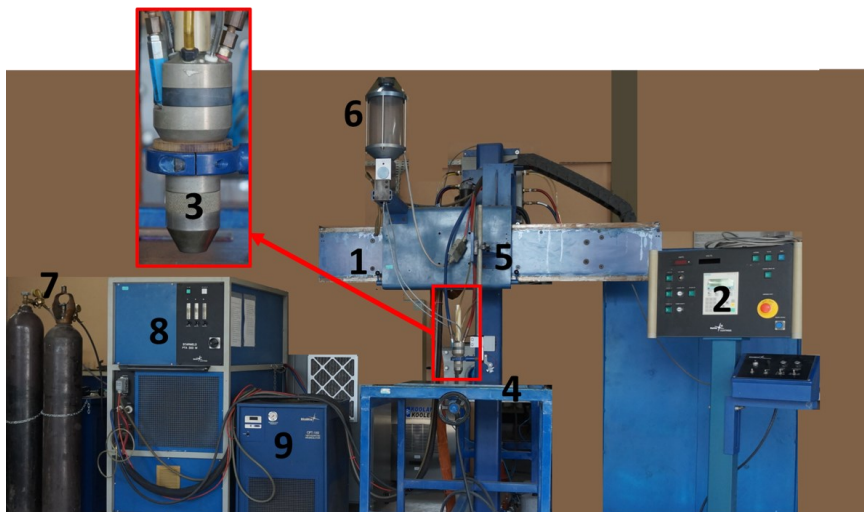
Fonte: Autoria própria (2022)

Os revestimentos foram nomeados de acordo com o tipo de mistura de pós e sequência de deposições utilizadas. O revestimento Inconel 625 consistiu na deposição de uma única camada realizada com o pó da superliga Inconel 625. O revestimento com gradiente severo consistiu na deposição de uma camada de Inconel 625 e depois uma segunda camada foi adicionada com a mistura de pós contendo 20% de Inconel 625 e 80% de Ni+Al (proporção 75/25 de Ni/Al). Já o revestimento com gradiente suave foi depositado em cinco camadas, sendo a primeira Inconel 625 e a cada camada aumentou-se gradativamente a quantidade de Ni+Al adicionado: 10, 20, 40 e 80% de Ni+Al.

3.3 PROCESSAMENTO COM PTA

Para a deposição das camadas no substrato foi utilizado o equipamento de plasma de arco transferido, do inglês *Plasma Transferred Arc* (PTA), mostrado na Figura 6.

Figura 6 - Equipamento de Plasma de Arco Transferido, o PTA



Fonte: Autoria própria (2022)

Onde:

1. Eixos X e Y
2. Painel de controle
3. Bocal
4. Mesa do eixo Y
5. Eixo Z
6. Reservatório de pós
7. Reservatório dos gases
8. Controle do fluxo de gás
9. Sistema de arrefecimento (chiller)

Os parâmetros utilizados na deposição dos pós aditivos com o PTA estão indicados na Tabela 5 e foram baseados nos estudos realizados por Almeida et al. (2011).

Tabela 5 - Parâmetros do PTA

Distância entre a tocha e a amostra	12 mm
Taxa de fluxo de gás de plasma (Ar 99%)	2 L/min
Taxa de fluxo de gás de proteção (Ar 99%)	15 L/min
Taxa de fluxo de gás carregador (Ar 99%)	0,8 L/min
Tamanho do eletrodo de tungstênio	3/16"
Velocidade de movimentação da tocha	100 mm/min
Corrente	150A
Taxa de alimentação de pó	7,3 g/min

Fonte: Adaptado de Almeida et al. (2011)

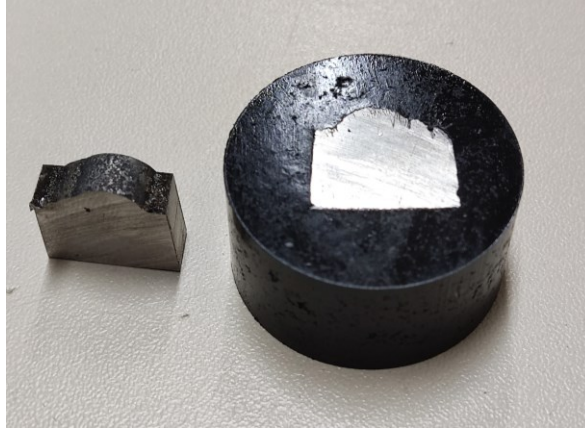
Devido ao fato das camadas serem consecutivas foi estabelecido um tempo de espera de 2 minutos entre uma deposição e outra, possibilitando o resfriamento da amostra até 40°C (a temperatura foi mensurada com o auxílio de um multímetro Mitutoyo) e também a realização de limpeza da fuligem que se depositou na região adjacente da camada, proveniente do processo. Manteve-se constante a distância entre o bocal do PTA e a superfície do substrato ou camada em 12 ± 1 mm, sendo essa distância ajustada a cada camada no caso dos revestimentos multicamadas.

3.4 PREPARAÇÃO METALGRÁFICA

Para a metalografia foram seccionadas amostras na região onde o revestimento foi depositado com o auxílio de uma cortadora metalográfica. O

embutimento à quente com baquelite foi feito em uma embutidora Teclago, modelo EM30D Manual, como mostra a Figura 7.

Figura 7 - Amostra de gradiente suave embutida



Fonte: Aatoria própria (2022)

Após o embutimento cada amostra foi lixada com lixas d'água de SiC (220, 320, 360, 400, 600, 1200#) e o polimento realizado com alumina 1 μm . Para o ataque químico da superfície utilizou-se o reagente Marble (Figura 8) aplicado durante um período de 6 segundos por esfregamento com haste de algodão. A preparação do reagente Marble foi realizada de acordo com as etapas:

- i. Com o auxílio de uma balança analítica, separou-se 2 g de sulfato de cobre, CuSO_4 ;
- ii. O sulfato de cobre foi diluído em um béquer com 10 ml de água destilada;
- iii. Foram adicionados 10 ml de ácido clorídrico, HCl , na solução.

Figura 8 - Reagente Marble para ataque químico em superligas de níquel



Fonte: Autoria própria (2022)

Após o ataque as amostras foram lavadas em água corrente e secas com o auxílio de um soprador térmico. Micrografias foram obtidas utilizando um microscópio ótico da marca Olympus BX 51 e câmera de captura UC30.

3.5 DUREZA VICKERS

A dureza Vickers foi obtida primeiramente com o uso de um durômetro de bancada da marca Digmess, a carga aplicada foi de 1 N por 15 segundos (ISO, 2019). O procedimento para as medições partiu em linha reta (vertical) da superfície do revestimento até a chegada no substrato com um espaçamento de 400 μm entre cada medida. O procedimento foi repetido duas vezes, formando duas colunas paralelas.

Após a obtenção dos valores de dureza obtidos diretamente no equipamento, as endentações resultantes do ensaio foram novamente medidas com o auxílio do microscópio ótico. Mediu-se as diagonais D_1 e D_2 de cada indentação e seus valores foram inseridos nas equações (1) e (2), possibilitando que fosse calculado o desvio padrão comparando a variação dos resultados.

$$d = \frac{D_1 + D_2}{2} \quad (1)$$

$$HV = \frac{1,8544 \cdot F}{d^2} \quad (2)$$

3.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

Para a realização da análise termogravimétrica (TG) foi retirada uma parte do revestimento para preparação do corpo de prova com as medidas de aproximadamente 3 x 3 x 1 mm e massa de 0,0942 g. Foi utilizado para o corte um arco de serra de ourives, visto o pequeno tamanho que a amostra precisava ter. Após o corte (Figura 9), foi necessário o lixamento da amostra até atingir a massa de 0,0942 g \pm 0,0001 g, utilizando uma lixa 600#.

Figura 9 – Revestimento com gradiente suave sendo serrado



Fonte: Autoria própria (2022)

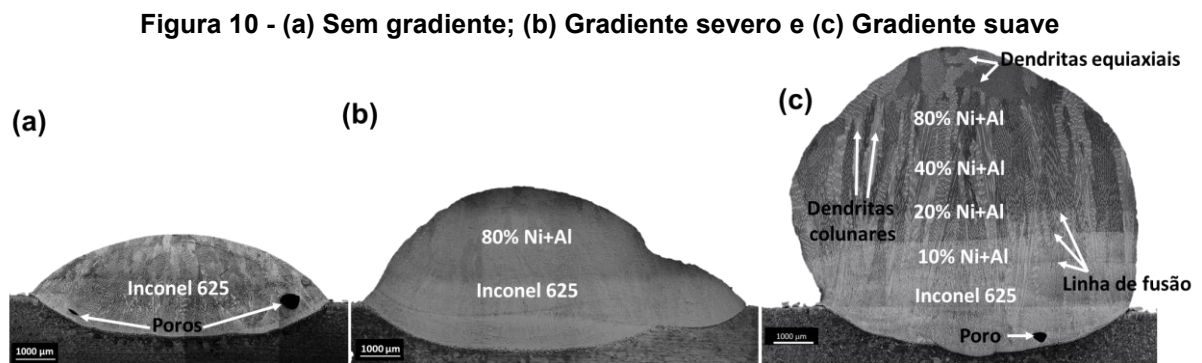
A amostra foi analisada em analisador térmico, Netzsch (UFPR e UEPG) após ser colocada em um cadinho de alumina. Utilizou-se taxa de aquecimento de 20 K/min, partindo da temperatura ambiente até atingir 1.230°C, com gás de proteção argônio (pureza 99,999%) com vazão 20 L/min e gás de trabalho ar sintético com vazão de 50 L/min. Com a análise termogravimétrica foi possível obter a variação da massa da amostra em função da temperatura.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo aborda os resultados obtidos e suas discussões, incluindo os aspectos sobre a microestrutura, dureza e resistência a oxidação dos revestimentos.

4.1 MICROESTRUTURA

A Figura 10 mostra micrografias da secção transversal dos revestimentos, onde as composições químicas das misturas de pós utilizadas para sua manufatura estão indicadas, camada a camada. Na Figura 10a é mostrado o revestimento de Inconel 625, que consiste de apenas uma camada aditiva e a Figura 10b o revestimento que contém duas camadas, formando um gradiente de composição química severo. Já a Figura 10c mostra o revestimento de cinco camadas aditivas, que formou um gradiente suave de composição química.



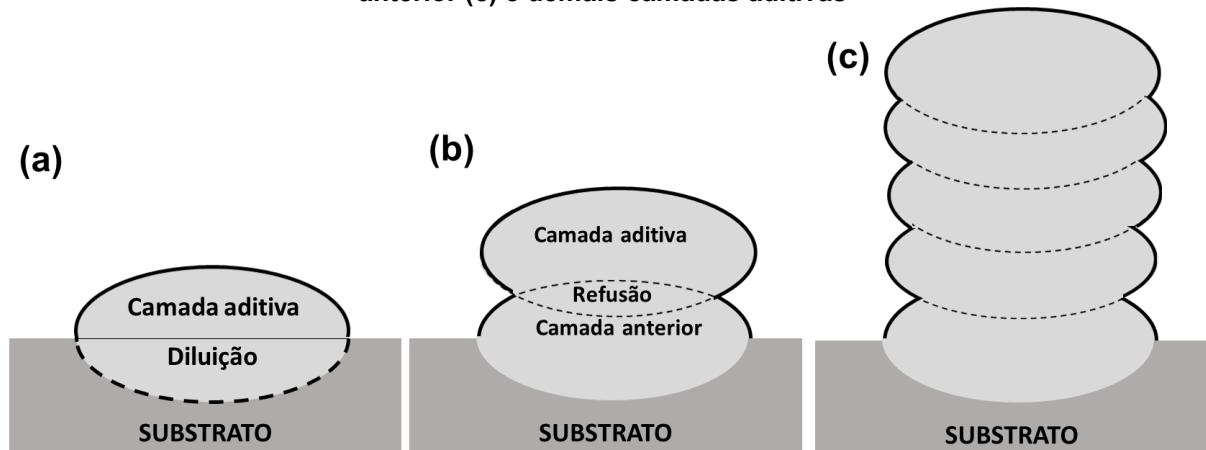
Fonte: Autoria própria (2022)

Observa-se que os revestimentos apresentam alguma porosidade próximo a interface com o substrato nas Figura 10a e c. Isso ocorreu devido a diferenças de composição química entre o substrato e o revestimento, ou ainda devido aos parâmetros de processo utilizados. Trabalhos realizados por Takano et al. (2010) mostraram uma relação entre a corrente utilizada na deposição com o PTA e a formação de poros.

Embora haja mudanças na composição química a cada camada adicionada, a microestrutura dos revestimentos multicamadas apresentou-se contínua, exibindo apenas linhas de fusão devido aos múltiplos ciclos de aquecimento. Durante a formação da primeira camada, parte do substrato é refundido, gerando uma região de diluição, Figura 11a. Na diluição são carregados elementos químicos presentes no substrato para a camada. Quando uma segunda camada é depositada, Figura 11b,

parte da camada anterior é refundida, diluindo novamente a composição anterior na camada adicionada. Esse processo continua enquanto novas camadas forem adicionadas, Figura 11c, contribuindo para a formação de gradientes composicionais.

Figura 11 - Desenho esquemático (a) da diluição com o substrato, (b) refusão da camada anterior (c) e demais camadas aditivas

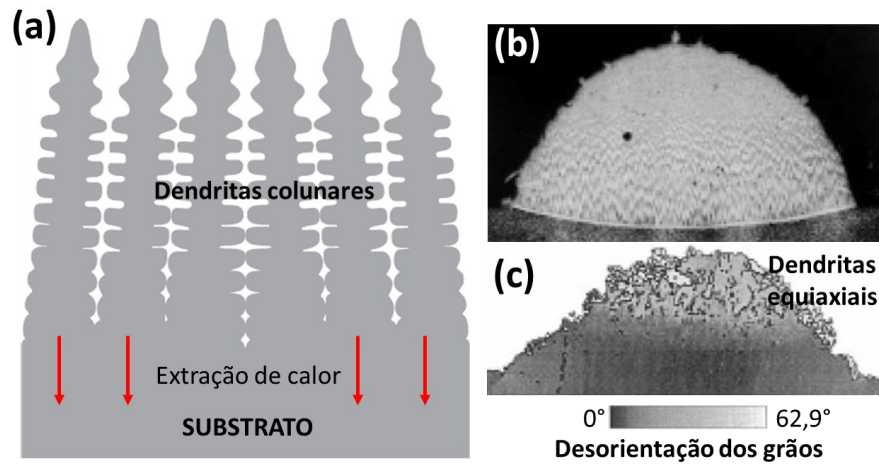


Fonte: Autoria própria (2022)

O processamento com PTA segue os mesmos princípios de um processo de soldagem, formando microestruturas dendríticas colunares a partir do substrato, que crescem de forma epitaxial, como foi destacado na Figura 10c. Isso ocorre devido a direção de extração de calor em direção ao substrato durante a solidificação do revestimento, como mostra o desenho esquemático da Figura 12a.

Já a região próxima ao topo apresenta uma microestrutura diferente, consistindo de dendritas equiaxiais (Figura 10c). As Figura 12b e c mostram uma micrografia de um cordão de solda e sua análise pela técnica de EBSD (difração de retroespalhamento de elétrons), que exemplifica o grau de diferenças na orientação cristalina dos grãos que compõem o material (DUPONT; LIPPOLD; KISER, 2009). Observa-se na Figura 12c que na região de topo há um desalinhamento em mais de 60° em relação às dendritas colunares. Mais uma vez, isso ocorre devido ao resfriamento, mas neste caso, o calor do topo é extraído em direção contrária ao deslocamento de soldagem, fazendo com que as dendritas inclinem-se para trás.

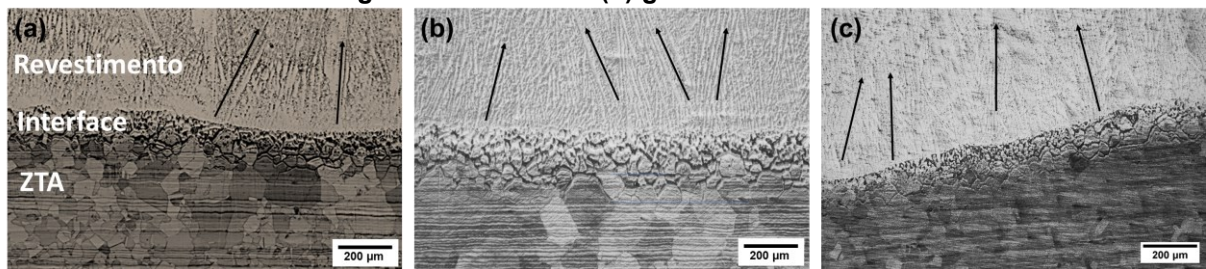
Figura 12 – (a) Desenho esquemático do crescimento dendrítico próximo ao substrato em cordões de solda. (b) micrografia de um cordão de solda e (c) análise de EBSD do cordão de solda.



Fonte: Adaptado de DUPONT; LIPPOLD; KISER. (2009)

Cada uma das regiões com microestruturas diferentes foi analisada por microscopia óptica para os diferentes revestimentos. Na Figura 13 é possível observar a linha de fusão que ocorre entre o substrato e o revestimento. Logo abaixo está uma região de crescimento de grãos, chamada de Zona Termicamente Afetada, ZTA. A ZTA ocorre devido ao aquecimento da região durante a manufatura aditiva da primeira camada dos revestimentos. As setas adicionadas à Figura 13 mostram a orientação de algumas dendritas colunares.

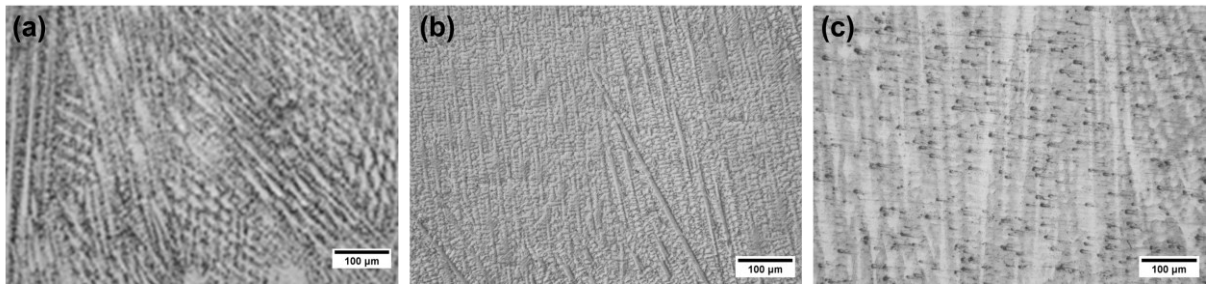
Figura 13 – Região de interface entre o revestimento e o substrato: (a) Inconel 625, (b) gradiente severo e (c) gradiente suave



Fonte: Autoria própria (2022)

O arranjo e crescimento dos grãos ocorreu de maneira uniforme, sem apresentar vazios, ordenados em dendritas colunares nas partes centrais das amostras como mostra a Figura 14. Os pontos escuros na Figura 14c são resultados do polimento.

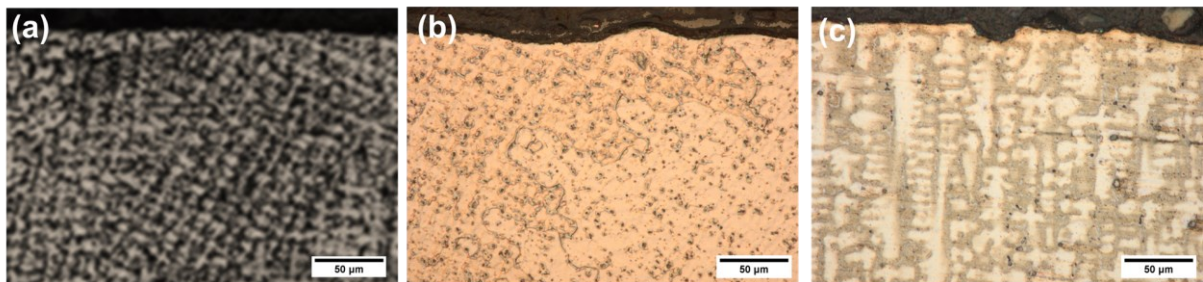
Figura 14 – Região central dos revestimentos: (a) Inconel 625, (b) gradiente severo e (c) gradiente suave



Fonte: Autoria própria. (2022)

Já próximo a superfície o arranjo predominante de dendritas equiaxiais é mostrado na Figura 15, que também se apresentou homogêneo e sem irregularidades.

Figura 15 - Região do topo dos revestimentos: (a) Inconel 625, (b) gradiente severo e (c) gradiente suave



Fonte: Autoria própria (2022)

A adição de Ni+Al ao pó aditivo de Inconel 625 para manufatura aditiva dos revestimentos foi bem sucedida, não comprometendo a soldabilidade da liga com vazios ou pontos onde os metais não fundiram totalmente.

4.2 DUREZA

A Figura 16 mostra uma micrografia obtida após as indentações do ensaio de dureza Vickers.

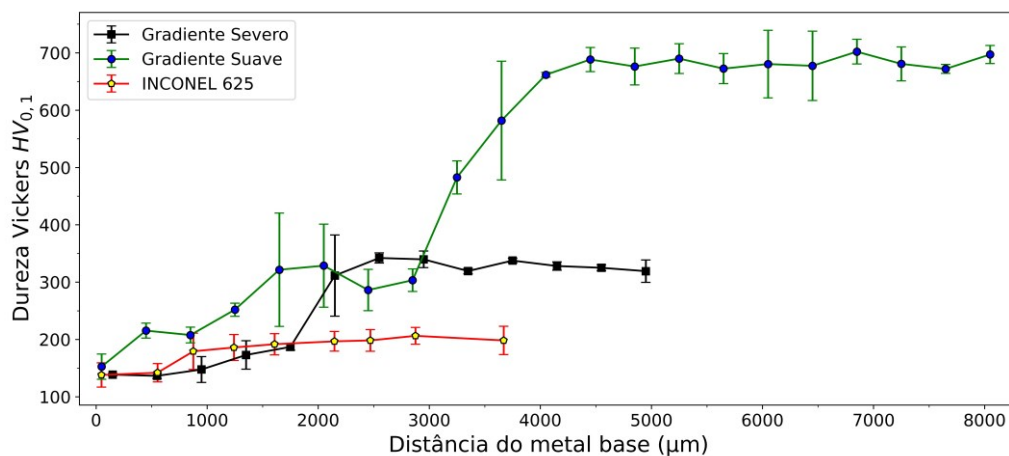
Figura 16 – Exemplos de indentações realizadas na amostra com gradiente severo



Fonte: Autoria própria. (2022)

A partir dos ensaios foi possível obter um perfil de dureza dos revestimentos apresentado na Figura 17, onde a dureza está em função da distância da linha de fusão.

Figura 17 - Perfil de dureza dos revestimentos de Inconel 625, com gradiente severo e com gradiente suave



Fonte: Autoria própria (2022)

A dureza da superliga Inconel 625 varia entre 175-240 HV (Special Metals - INCONEL, 2022). Tendo as medidas de dureza da Figura 17 partido da linha de fusão

até a superfície dos revestimentos é possível notar a confirmação da literatura sobre a dureza média na superliga Inconel 625. Também fica nítido que tanto o revestimento contendo gradiente severo como o suave, promoveram aumento na dureza em comparação com a liga Inconel 625. Esse aumento é de aproximadamente 65,1% para o gradiente severo e de 243,1% para o gradiente suave, evidenciando a efetividade do processo de deposição multicamadas com a formação in-situ e mistura dos intermetálicos nos revestimentos, atuando como reforços que elevaram a dureza dos revestimentos.

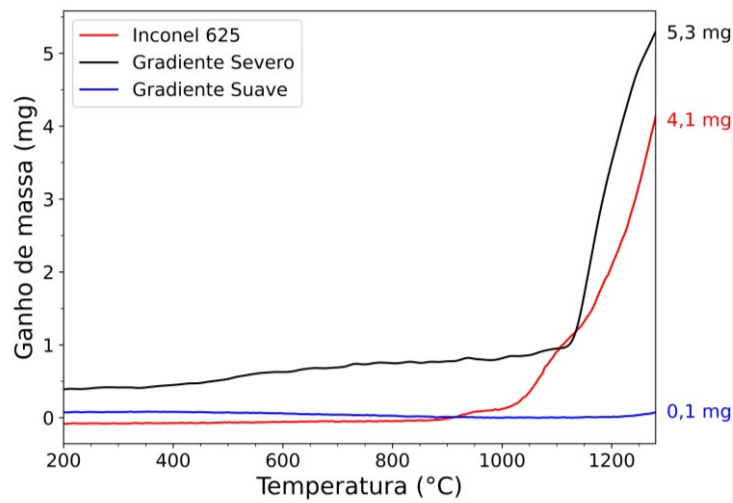
Também é possível verificar com o perfil de dureza as regiões de transição entre o substrato, ZTA e revestimento. No início da camada aditiva a dureza é semelhante à superliga, devido a proximidade da linha de fusão com o substrato. A variação ocorre na ZTA, onde os grãos passam por aumento de tamanho. E por fim há estabilidade nos valores medidos, visto a uniformidade dos grãos presentes no revestimento.

As diferenças entre os gradientes suave e severo ocorrem devido a quantidade de intermetálicos de Ni-Al e de elementos de liga presentes nos revestimentos.

4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

Para analisar a efetividade dos gradientes juntamente com o reforço dos intermetálicos Ni-Al na melhoria da resistência a oxidação em altas temperaturas, foi utilizada a técnica de termogravimetria. O gráfico apresentado na Figura 18 mostra o ganho de massa em função da temperatura. O ganho de massa ocorre devido a formação de óxidos em cada uma das amostras.

Figura 18 – Análise termo gravimétrica dos revestimentos de Inconel 625, com gradiente severo e com gradiente suave



Fonte: Autoria própria (2022)

Nota-se um ganho de massa de maneira exponencial em temperaturas a partir de 1.100°C para o revestimento de gradiente severo, chegando a ganhar 5,3 mg à 1.230°C. O revestimento de Inconel 625 também apresentou ganho de massa exponencial, mas somente a partir de 1060°C, chegando a 4,1 mg à 1.230°C. Baseando-se na massa inicial da amostra (0,0942 g) houve um ganho de massa de 4,4% no Inconel 625 e de 5,6% no gradiente severo.

Porém, quando o revestimento foi manufacturado com diversas camadas gerando um gradiente suave, o ganho de massa foi ínfimo, cerca de 0,1% da massa inicial. Logo, quanto mais camadas adicionadas e mais suave o gradiente, maior resistência a oxidação em temperaturas acima de 1.000°C (MAZUR; MAZUR; D'OLIVEIRA, 2022). Esse comportamento do gradiente suave é devido a presença de fases intermetálicas de aluminetos de níquel formados pela reação entre o níquel e o alumínio durante o processo de deposição com PTA. Intermetálicos de Ni-Al são estáveis em temperaturas acima de 1.200°C e por isso, promoveram o aumento da resistência a oxidação dos revestimentos que foram enriquecidos e esse efeito foi potencializado na amostra que foi manufacturada com um gradiente suave.

5 CONCLUSÕES

Os revestimentos com gradientes de composição química desenvolvidos com o uso da técnica Plasma de Arco Transferido – PTA, demonstraram resultados satisfatórios quanto a melhoria da dureza e resistência a oxidação da superliga Inconel 625.

Os precipitados de Ni-Al que foram gerados *in-situ* durante a deposição com PTA atuaram como reforço na superliga Inconel 625, aumentando a dureza em 65,1% e 243,1% no gradiente severo e suave, respectivamente. E isso ocorreu sem interferência na soldabilidade, visto que o processo não apresentou vazios, trincas ou pontos em que não houve fusão completa dos pós aditivos. O arranjo e crescimento dos grãos ocorreu de maneira ordenada. Um ponto chave para que isso fosse possível foram as sucessivas refusões que aconteceram a cada nova camada de revestimento depositado.

O processo de PTA para formação de revestimentos com gradiente de composição química mostrou-se eficiente para aumentar a temperatura de início da oxidação, principalmente no revestimento com gradiente suave. Tais revestimentos podem ser utilizados em componentes que serão submetidos a condições severas de temperatura, atendendo também requisitos dimensionais e complexidade geométrica.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Analisar a resistência ao desgaste dos revestimentos em elevadas temperaturas.

Analisar a dureza e microestrutura dos revestimentos após exposição em elevadas temperaturas.

REFERÊNCIAS

- ALBERTI, E. A.; SILVA, L. J. DA; D'OLIVEIRA, A. S. C. M. Manufatura Aditiva: o papel da soldagem nesta janela de oportunidade. **Soldagem & Inspeção**, v. 19, n. 2, p. 190–198, jun. 2014.
- ALMEIDA, V. B. et al. Evaluation of Ni–Al coatings processed by plasma transferred arc. **Surface Engineering**, v. 27, n. 4, p. 266–271, 12 maio 2011.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 6507-1: Materiais metálicos – Ensaio de dureza Vickers Parte 1: Método de ensaio**. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.
- CANGUE, F. J. R.; D'OLIVEIRA, A. S. C. M. Influence of Al on the microstructure and carburization performance of a N-based alloy coating. **Materials Chemistry and Physics**, v. 120, n. 2–3, p. 552–557, 15 abr. 2010.
- DÍAZ, V. V.; DUTRA, J. C.; D'OLIVEIRA, A. S. C. M. Deposição por plasma com arco transferido. **Soldagem & Inspeção**, v. 15, n. 1, p. 41–51, mar. 2010.
- DUPONT et al. **WELDING METALLURGY AND WELDABILITY OF NICKEL-BASE ALLOYS**. 1 ed. Hoboken, Nova Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009, ISBN: 978-0-470-08714-5.
- JOSE ANTOSZCZYSZYN, T. et al. Impact of dilution on the Microstructure and Properties of Ni-Based 625 Alloy Coatings (Impacto da diluição na Microestrutura e Propriedades de Revestimentos da Liga de Níquel 625). **Abr**, v. 19, p. 134–144, 2014.
- KIMINAMI, C. S.; CASTRO, W. B. DE; OLIVEIRA, M. F. DE. **Introdução aos processos de fabricação de produtos metálicos**. São Paulo: Blucher, 2013.
- MARTINS FARIAS, R.; OLIVEIRA VILARINHO, L. ARTIGOS TÉCNICOS Simulações Computacionais dos Processos de Manufatura Aditiva de Metais: Um Review Introdutório. **Soldagem & Inspeção**, 2021.
- MAZUR, V. T.; MAZUR, M. M.; D'OLIVEIRA, A. S. C. M. Graded Inconel 625 coatings with in-situ processing of Ni₃Al. **Surface and Coatings Technology**, v. 445, p. 128660, 15 set. 2022.
- MENDES, R.; NETO, L.; FERREIRA, P. E. SÍNTESE POR COMBUSTÃO DE LIGAS INTERMETÁLICAS Nb-Ni-Al. 1993.
- MERCADO ROJAS, J. G. et al. Plasma transferred arc additive manufacturing of Nickel metal matrix composites. **Manufacturing Letters**, v. 18, p. 31–34, 1 out. 2018. **Special Metals - INCONEL®**. Disponível em: <<https://www.specialmetals.com/documents/technical-bulletins/inconel/>>. Acesso em: 8 jun. 2022.

TAKANO, E. H.; QUEIROZ, D.; D'OLIVEIRA, A. S. C. M. Avaliação dos parâmetros de processamento por PTA nas superfícies processadas. **Revista Soldagem e Inspeção**, v. 13, n. 3, p 210-2018, 2010.