

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

ESTUDO DE UM PROCESSO NÃO CONVENCIONAL  
PARA O FABRICO DE COQUILHAS

MESTRADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

TERESA MARGARIDA GUERRA PEREIRA DUARTE

SETEMBRO DE 1992



FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA E GESTÃO INDUSTRIAL

TESE DE MESTRADO

*TERESA MARGARIDA GUERRA PEREIRA DUARTE*

**ESTUDO DE UM PROCESSO  
NÃO CONVENCIONAL PARA  
O FABRICO DE COQUILHAS**

669(043)  
DUARTE/EST  
Tese  
Coquilhas

Supervisor:

*António Pinto Barbedo de Magalhães*

Prof. Catedrático do DEMEGI

|                         |
|-------------------------|
| UNIVERSIDADE DO PORTO   |
| Faculdade de Engenharia |
| <b>BIBLIOTECA M</b>     |
| N.º <u>19382</u>        |
| CDU <u>669(043)</u>     |
| Data <u>24/05/1998</u>  |

Setembro de 1992

Esta tese é apresentada como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais.

## AGRADECIMENTOS:

Ao Prof. Barbedo de Magalhães pela supervisão sempre atenta e interessada deste trabalho, e ainda por todas as sugestões dadas.

À Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica e à OLIVA - Indústrias Metalúrgicas S. A. pelo financiamento do projecto BARTECO (Barreiras Térmicas para Coquilhas) e à Reitoria da Universidade do Porto pelo financiamento do projecto CERRO (Cerâmicas e Revestimentos), sem os quais seria impossível a realização deste trabalho.

Aos meus colegas:

Rui Neto e Francisco Perdigão pela preciosa ajuda dada na realização do trabalho experimental, Miguel Figueiredo e João Paulo Pereira na realização de algumas figuras, Paulo Davim e Lúcia Gonçalves na execução dos ensaios de rugosidade e de adesão, respectivamente, e a todos os que de alguma forma me apoiaram e incentivaram na realização deste trabalho.

Ao Eng.º Carlos Sá do CEMUP pela disponibilidade e ajuda nas técnicas de microscopia electrónica de varrimento, microanálise e análise de imagem.

Aos alunos de Seminário de Materiais do 5º Ano de 1990/1991, Luís Casanova e Paula Cristina Coelho, pela colaboração em alguns ensaios.

À Aida pelo excelente trabalho de processamento de texto executado e à Paula pela ajuda em parte desse trabalho.

Ao Mário Pinto e Sr. Franco (Francisco Magalhães) pela colaboração em trabalhos de fotografia.

Ao pessoal das oficinas do Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial pela execução de alguns componentes indispensáveis para o trabalho prático.

À minha mãe e ao meu irmão pelas palavras de apoio e incentivo.

Ao Fernando por toda a paciência demonstrada e pela ajuda na correcção do texto.

## **RESUMO:**

O objectivo fundamental deste trabalho é o estudo de uma nova técnica de fabrico de coquilhas para vazamento de metais, nomeadamente ferro fundido. Para a realização deste processo, completamente diferente dos tradicionais, utilizar-se-á uma técnica de produção de revestimentos, por projecção à chama, que pertence ao grupo dos processos de revestimento por projecção térmica.

A obtenção das coquilhas consistirá em projectar camadas sucessivas de materiais diferentes, sobre uma forma pré-determinada (o molde), começando por um material 100% cerâmico, que irá constituir uma barreira térmica, pois será esta camada que vai ficar em contacto com o ferro fundido. Em seguida, será feita uma gradação de materiais projectados, tentando ter em conta algumas características térmicas desses materiais, até chegar a uma camada 100% metálica. De modo a dar consistência ao conjunto será feito o vazamento de um reforço metálico sobre a última camada projectada. Após arrefecimento proceder-se-á ao destacamento da meia coquilha obtida da forma inicial (ou molde).

Este trabalho está dividido em duas partes:

### **1ª - Síntese bibliográfica**

É inicialmente realizado um estudo dos processos de projecção térmica (Capítulo 1). Fala-se em seguida de materiais utilizados como barreiras térmicas (Capítulo 2) e, por último, é feita uma síntese dos processos de fabricação conhecidos para a obtenção de moldações em cuja constituição aparecem os materiais cerâmicos (Capítulo 3).

### **2ª - Trabalho experimental**

Tentar-se-á obter coquilhas por este processo tendo em conta diversos parâmetros tais como preparação da superfície do molde, sequência de materiais a projectar, etc. A análise das coquilhas obtidas é executada através das técnicas de metalografia recorrendo à microscopia óptica, microscopia electrónica de varrimento, microanálise e análise de imagem. São também realizados ensaios de adesão, de fadiga térmica e de rugosidade (Capítulo 4).

Por último apresentam-se as principais conclusões (Capítulo 5) e sugestões para trabalhos futuros (Capítulo 6).

Em anexo, é caracterizado todo o equipamento utilizado (Anexo I), são apresentadas as características dos materiais projectados e parâmetros de projecção indicados pelo fornecedor (Anexo II). O aspecto e os valores da rugosidade média aritmética de algumas superfícies obtidas são apresentados no Anexo III.

## SIMBOLOGIA:

|                  |   |
|------------------|---|
| $\alpha$         | - Coeficiente de dilatação térmica linear médio entre as duas temperaturas limite a que o provete é submetido |
| A                | - Área  |
| As               | - Área solicitada   |
| C                | - Constante   |
| Cp               | - Calor específico  |
| D                | - Diâmetro médio da partícula   |
| Df               | - Diâmetro final da partícula   |
| di               | - Diâmetro inicial da partícula   |
| E                | - Módulo de elasticidade  |
| $\epsilon$       | - Deformação  |
| E <sub>0</sub>   | - Módulo de elasticidade sem porosidade   |
| E <sub>p</sub>   | - Módulo de elasticidade na presença de porosidade  |
| E <sub>r</sub>   | - Módulo de elasticidade médio do conjunto  |
| esp              | - Espessura onde se está a considerar que a temperatura varia   |
| F <sub>máx</sub> | - Força máxima suportada pelo conjunto  |
| FV               | - Fracção volúmica  |
| $\gamma$         | - Distância axial à boquilha  |
| h                | - Difusividade térmica  |
| K                | - Condutividade térmica   |
| K <sub>r</sub>   | - Condutividade térmica da camada de revestimento   |
| L                | - Espessura da placa  |
| L <sub>p</sub>   | - Capacidade calorífica da partícula por unidade de volume à temperatura de fusão                             |
| M                | - Massa   |
| P                | - Fracção volúmica de porosidade no cerâmico considerado  |
| Q                | - Calor   |
| q                | - Fluxo de calor imposto por unidade de área  |
| $\rho$           | - Massa específica  |
| $\rho_l$         | - Massa específica do líquido   |
| $\rho_p$         | - Massa específica da partícula   |
| R'               | - Resistência ao choque térmico   |
| R <sub>a</sub>   | - Rugosidade média aritmética   |
| S                | - Distância de projecção  |
| S <sub>f</sub>   | - Factor de forma   |
| S <sub>298</sub> | - Entropia  |
| $\sigma$         | - Tensão  |
| $\sigma_a$       | - Tensão de adesão  |
| $\sigma_f$       | - Tensão de ruptura do material sujeito a fadiga térmica  |
| $\sigma_t$       | - Tensão térmica gerada no provete  |
| T <sub>e</sub>   | - Temperatura imposta na face oposta à aquecida   |
| v                | - Velocidade das partículas no jacto de plasma  |
| V                | - Volume  |
| V <sub>cl</sub>  | - Fracção volúmica da camada de ligação   |
| V <sub>g</sub>   | - Velocidade do jacto de gás  |
| v <sub>p</sub>   | - Velocidade de impacto da partícula  |
| V <sub>s</sub>   | - Fracção volúmica da camada superior   |
| $\mu$            | - Coeficiente de Poisson  |
| $\mu_g$          | - Viscosidade do jacto de gás   |
| $\mu_l$          | - Viscosidade do líquido  |

- $\Delta\alpha$  - Diferença entre os coeficientes de dilatação térmica do revestimento e camada de ligação
- $\Delta H$  - Entalpia
- $\Delta H_m$  - Calor de fusão
- $\Delta H_t$  - Calor de transformação
- $\Delta T$  - Variação de temperatura entre a temperatura máxima atingida pela placa do lado aquecido e a temperatura média da placa submetida a fadiga térmica
- $\Delta T_f$  - Variação de temperatura crítica para a qual ocorre fractura por choque térmico
- $\Delta T_p$  - Variação de temperatura da camada de revestimento durante a projecção
- $\Delta T_r$  - Variação de temperatura sofrida pelo revestimento

## ABREVIATURAS:

|              |   |  |
|--------------|---|--|
| <b>AFNOR</b> | - | Association Française de Normalisation         |
| <b>ASTM</b>  | - | American Society for Testing and Materials     |
| <b>CEMUP</b> | - | Centro de Metalurgia da Universidade do Porto  |
| <b>DIN</b>   | - | Deutsches Institut für Normung                 |
| <b>EDS</b>   | - | Micronálise por dispersão de energias          |
| <b>ER</b>    | - | Observação em electrões retrodifundidos        |
| <b>ES</b>    | - | Observação em electrões secundários            |
| <b>HVOF</b>  | - | Hyper Velocity Oxyfuel                         |
| <b>ISO</b>   | - | International Organization for Standardization |
| <b>MEV</b>   | - | Microscópio electrónico de varrimento          |
| <b>ZPE</b>   | - | Zircónia parcialmente estabilizada             |
| <b>ZTE</b>   | - | Zircónia totalmente estabilizada               |

## ÍNDICE

|                |      |
|----------------|------|
| AGRADECIMENTOS | Pág. |
| RESUMO         | I    |
| SIMBOLOGIA     | II   |
| ABREVIATURAS   | III  |
| ÍNDICE         | V    |
| INTRODUÇÃO     | VI   |
|                | X    |

### 1ª PARTE - SÍNTESE BIBLIOGRÁFICA

#### CAPÍTULO 1 - O PROCESSO DE REVESTIMENTO POR PROJECCÃO TÉRMICA

|   |    |
|---|----|
| 1.1. GENERALIDADES  | 1  |
| 1.1.1 - História  | 1  |
| 1.1.2 - Desenvolvimento do processo                                   | 3  |
| 1.1.3 - Definição do Processo   | 5  |
| 1.1.4 - Normalização  | 7  |
| 1.2. PROCESSOS DE PROJECCÃO TÉRMICA                                   | 8  |
| 1.2.1 - Projecção à chama   | 8  |
| 1.2.1.1 - Projecção à chama de arame ou vareta                        | 8  |
| 1.2.1.2 - Projecção à chama de partículas micropulverizadas           | 11 |
| 1.2.2 - Projecção por detonação                                       | 14 |
| 1.2.3 - Projecção por plasma  | 16 |
| 1.2.4 - Projecção por arco eléctrico                                  | 20 |
| 1.3. TRATAMENTO DAS SUPERFÍCIES                                       | 24 |
| 1.3.1 - Limpeza   | 24 |
| 1.3.2 - Criação de rugosidade   | 24 |
| 1.3.3 - Pré-aquecimento   | 26 |
| 1.3.4 - Projecção da camada de ligação                                | 27 |
| 1.3.5 - Tratamento posterior  | 29 |
| 1.4. MATERIAIS UTILIZADOS E CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS PROJECTADOS | 30 |
| 1.4.1 - Materiais utilizados  | 30 |
| 1.4.2 - Características dos materiais projectados                     | 32 |
| 1.4.2.1 - Formação e estrutura de um revestimento                     | 33 |
| 1.4.2.2 - Estrutura metalúrgica dos depósitos                         | 35 |
| 1.4.2.3 - Adesão  | 35 |
| 1.4.2.4 - Densidade   | 35 |
| 1.4.2.5 - Dureza  | 36 |
| 1.4.2.6 - Outras características                                      | 36 |
| 1.4.2.7 - Revestimentos refundidos                                    | 36 |

|             |   |           |
|-------------|---|-----------|
| <b>1.5.</b> | <b>CONTROLE DOS DEPÓSITOS OBTIDOS POR PROJECÇÃO TÉRMICA</b>               | <b>39</b> |
| 1.5.1 -     | Medição de espessura  | 39        |
| 1.5.2 -     | Medição da adesão   | 40        |
| 1.5.3 -     | Medição da porosidade   | 45        |
| 1.5.4 -     | Medição da dureza   | 46        |
| 1.5.5 -     | Observação metalográfica  | 46        |
| 1.5.6 -     | Outros ensaios  | 48        |
| <b>1.6.</b> | <b>DOMÍNIOS DE UTILIZAÇÃO DOS DEPÓSITOS OBTIDOS POR PROJECÇÃO TÉRMICA</b> | <b>50</b> |
| 1.6.1 -     | Protecção contra a corrosão   | 50        |
| 1.6.2 -     | Protecção contra o desgaste   | 50        |
| 1.6.2.1 -   | Desgaste por adesão   | 50        |
| 1.6.2.2 -   | Desgaste por abrasão  | 51        |
| 1.6.2.3 -   | Desgaste por erosão   | 51        |
| 1.6.2.4 -   | Desgaste por "Fretting"   | 51        |
| 1.6.3 -     | Outras aplicações   | 51        |
| 1.6.4 -     | Exemplos de aplicações  | 51        |
| <b>1.7.</b> | <b>HIGIENE E SEGURANÇA</b>  | <b>55</b> |
| 1.7.1 -     | Protecção da vista  | 55        |
| 1.7.2 -     | Protecção auditiva  | 56        |
| 1.7.3 -     | Protecção do sistema respiratório   | 56        |
| <b>1.8.</b> | <b>VANTAGENS E LIMITAÇÕES DO PROCESSO DE PROJECÇÃO TÉRMICA</b>            | <b>58</b> |
| 1.8.1. -    | Vantagens   | 58        |
| 1.8.2. -    | Limitações  | 59        |

## **CAPÍTULO 2 - FADIGA TÉRMICA E BARREIRAS TÉRMICAS**

|             |   |           |
|-------------|---|-----------|
| <b>2.1.</b> | <b>INTRODUÇÃO</b>                                 | <b>61</b> |
| <b>2.2.</b> | <b>FADIGA TÉRMICA</b>                             | <b>62</b> |
| 2.2.1 -     | Definição   | 62        |
| 2.2.2 -     | Materiais para resistir à fadiga térmica          | 62        |
| 2.2.3 -     | Fadiga térmica em materiais homogéneos            | 67        |
| 2.2.4 -     | Fadiga térmica em revestimentos                   | 68        |
| 2.2.5 -     | Ensaio de fadiga térmica                          | 71        |
| <b>2.3.</b> | <b>BARREIRAS TÉRMICAS</b>                         | <b>72</b> |
| <b>2.4.</b> | <b>MECANISMOS DE FALHA DAS BARREIRAS TÉRMICAS</b> | <b>74</b> |
| 2.4.1 -     | Falha induzida por esforços mecânicos             | 74        |
| 2.4.2 -     | Falha induzida por choque térmico                 | 74        |
| 2.4.3 -     | Fractura por ruptura adesiva ou coesiva           | 77        |
| 2.4.4 -     | Oxidação e corrosão                               | 77        |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>2.5. MATERIAIS UTILIZADOS COMO BARREIRAS TÉRMICAS - ZIRCÓNIA</b>          | <b>78</b> |
| 2.5.1 - Origens dos Minérios   | 78        |
| 2.5.2 - Estrutura da zircónia  | 78        |
| 2.5.3 - Estabilização das diferentes fases                                   | 79        |
| 2.5.4 - Sistema $ZrO_2 - MgO$  | 80        |
| 2.5.5 - Sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$   | 82        |
| 2.5.6 - Sistema $ZrO_2 - CaO$  | 83        |
| 2.5.7 - Revestimentos de $ZrO_2$   | 85        |
| 2.5.8 - Composição do revestimento, microestrutura e estabilização das fases | 86        |

## **CAPÍTULO 3 - PROCESSOS NÃO CONVENCIONAIS DE FABRICO DE COQUILHAS**

|   |            |
|---|------------|
| <b>3.1. INTRODUÇÃO</b>                                      | <b>89</b>  |
| 3.1.1 - Vantagens do vazamento em coquilha                  | 89         |
| 3.1.2 - Problemas que podem surgir no vazamento em coquilha | 90         |
| 3.1.3 - Métodos de eliminação destes problemas              | 91         |
| 3.1.3.1 - Colabilidade                                      | 91         |
| 3.1.3.2 - Efeito de têmpera ledeburítica                    | 91         |
| 3.1.3.3 - Fissuras a quente                                 | 92         |
| <b>3.2. OUTROS PROCESSOS DE FABRICO DE COQUILHAS</b>        | <b>93</b>  |
| 3.2.1 - Introdução  | 93         |
| 3.2.2 - Moldações cerâmicas                                 | 94         |
| 3.2.2.1 - Processo SHAW                                     | 95         |
| 3.2.2.2 - Processo UNICAST                                  | 99         |
| 3.2.2.3 - Comparação entre os processos                     | 101        |
| <b>3.3. UTILIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS EM FUNDIÇÃO</b>         | <b>102</b> |
| <b>3.4. APLICAÇÃO DO VAZAMENTO EM COQUILHA</b>              | <b>103</b> |

## **2ª PARTE - TRABALHO EXPERIMENTAL**

### **CAPÍTULO 4 - ENSAIOS REALIZADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS**

|  |            |
|--|------------|
| <b>4.1. INTRODUÇÃO</b>   | <b>106</b> |
| <b>4.2. ESTUDO DO MATERIAL PARA O SUBSTRATO</b>                        | <b>109</b> |
| 4.2.1 - 1º Ensaio (Utilização de madeira, baquelite, latão e alumínio) | 109        |
| 4.2.1.1 - Procedimento experimental                                    | 109        |
| 4.2.1.2 - Resultados obtidos e sua discussão                           | 112        |

|           |  |     |
|-----------|--|-----|
| 4.2.2 -   | 2º Ensaio (Estudo do comportamento de alumínio e latão como materiais para substrato)            | 116 |
| 4.2.2.1 - | Procedimento experimental  | 116 |
| 4.2.2.2 - | Resultados obtidos e sua discussão   | 118 |
| 4.3.      | ESTUDO DO PROCESSO USANDO UM SUBSTRATO COM FORMA COMPLEXA  | 120 |
| 4.3.1 -   | Procedimento experimental  | 120 |
| 4.3.2 -   | Resultados obtidos e sua discussão   | 123 |
| 4.4.      | UTILIZAÇÃO DE UM CAIXILHO PARA SUPOSTAR VAZAMENTO DE UM REFORÇO SOBRE VÁRIAS CAMADAS PROJECTADAS | 127 |
| 4.4.1 -   | Procedimento experimental  | 127 |
| 4.4.2 -   | Resultados obtidos e sua discussão   | 133 |
| 4.5.      | SIMULAÇÃO DO FABRICO DE MEIA COQUILHA  | 142 |
| 4.5.1 -   | 1º Ensaio (Pré-aquecimento com pistola de projecção)   | 142 |
| 4.5.1.1 - | Procedimento experimental  | 142 |
| 4.5.1.2 - | Resultados obtidos e sua discussão   | 153 |
| 4.5.1.3 - | Ensaio de adesão   | 171 |
| 4.5.2 -   | 2º Ensaio (Pré-aquecimento na mufla a 500°C)   | 178 |
| 4.5.2.1 - | Procedimento experimental  | 178 |
| 4.5.2.2 - | Resultados obtidos e sua discussão   | 183 |
| 4.6.      | ENSAIOS DE FADIGA TÉRMICA  | 188 |

## CAPÍTULO 5 - SÍNTESE E CONCLUSÕES

|      |                                 |     |
|------|---------------------------------|-----|
| 5.1. | SÍNTESE DO TRABALHO APRESENTADO | 191 |
| 5.1. | CONCLUSÕES FINAIS               | 194 |

## CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

|      |                                      |     |
|------|--------------------------------------|-----|
| 6.1. | SUGESTÕES DE TRABALHOS A DESENVOLVER | 196 |
|------|--------------------------------------|-----|

## ANEXOS

- Anexo I - Equipamento utilizado para a execução do trabalho prático
- Anexo II - Caracterização dos pós e arames projectados ao longo do trabalho experimental
- Anexo III - Caracterização das diferentes superfícies obtidas

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

## INTRODUÇÃO

O vazamento em coquilha consiste na obtenção de peças metálicas a partir de um metal fundido que é vazado por gravidade para dentro de uma moldação permanente, designada por coquilha, onde é deixado até solidificar.

Este processo de obtenção de peças por fundição tem inúmeras vantagens em relação à fundição em areia das quais se destacam:

- maior precisão dimensional e melhor acabamento superficial das peças vazadas;
- muito maior limpeza das instalações e menor poluição ambiente (por eliminação das areias de moldação);
- maior rendimento metalúrgico;
- menores investimentos em instalações e equipamentos por tonelada de peças produzidas;
- maior facilidade de adaptação à automatização que a fundição em areia;
- produtividade mais elevada por operário, podendo ser 3 a 4 vezes superior nalguns tipos de peças, e
- menor área ocupada para igual volume de produção [1].

Por tudo isto, tem-se assistido nos últimos anos a alguns esforços - muito especialmente na FEUP - no sentido de aplicar esta tecnologia à produção de peças vazadas em ferros fundidos.

Neste caso, porém, as elevadas temperaturas de fusão necessárias (quando comparadas com as utilizadas na fundição de ligas de alumínio ou cobre, por exemplo) levantam problemas graves quanto à vida útil das coquilhas e à selecção dos materiais para estas.

Resumidamente, pode dizer-se que os problemas que surgem com este processo de vazamento são os seguintes:

- a sua utilização está limitada à produção de peças normalmente sem machos (se se quiser eliminar por completo a utilização de areia de moldação), de pequenas a médias dimensões e para séries relativamente elevadas já que as coquilhas são ferramentas bastante caras;
- no caso particular do vazamento de ferros fundidos em coquilha, surgem além disso, outros dois problemas:
  - o tempo de vida das coquilhas é relativamente reduzido (por vezes inferior a 1000 peças) em consequência das elevadas temperaturas a que o ferro fundido tem de ser vazado (particularmente no caso do ferro fundido dúctil), e

- formação de carbonetos de solidificação nas zonas mais finas devido às elevadas velocidades de arrefecimento que o vazamento em coquilha implica [1].

Um processo de aumentar a vida útil das coquilhas será revesti-las com "*barreiras térmicas*". A prática tradicional consiste em pintá-las com pinturas refractárias com alguns décimos de milímetro de espessura, à base de zircónia. Estas pinturas são normalmente pouco homogéneas, pouco aderentes e de curta duração.

Últimamente tem sido feitas tentativas para produzir barreiras térmicas para moldações permanentes por projecção térmica [2], mas não há praticamente nenhuma literatura sobre este tema que está longe de ser resolvido.

A complexidade de formas que podem ter as coquilhas, a existência de arestas vivas e reentrâncias mais ou menos profundas, levantam problemas difíceis que obrigam a um estudo aprofundado das técnicas de projecção com vista à sua adaptação a cada caso. Assegurar a formação de barreiras térmicas de espessura relativamente homogénea e bem aderentes ao substrato, teria o maior interesse mas é muitas vezes difícil.

Assim, para ultrapassar os referidos problemas e evitar ou reduzir a maquinagem de formas interiores, tentar-se-á obter coquilhas compósitas por projecção de partículas cerâmicas contra uma forma seguida da projecção de partículas metálicas e posterior vazamento de um metal de reforço. Após arrefecimento será feita a desmoldação.

Deste modo, será possível obter coquilhas com uma superfície que é ela própria uma barreira térmica, com uma zona de transição de composição progressivamente variável e um corpo metálico que confira rigidez ao conjunto, de modo a que este consiga suportar as grandes flutuações térmicas verificadas no decurso de cada vazamento.

Tratando-se de uma técnica totalmente nova, há tudo a estudar sobre ela, desde o material à forma de preparação das superfícies do substrato, até à composição, espessura e técnicas de projecção das sucessivas camadas.

Esta técnica, caso resulte, servirá para a fabricação de sucessivas coquilhas por reutilização de um mesmo substrato (recuperável) por um processo expedito e relativamente barato, apesar do custo inicial dos equipamentos de projecção à chama e dos preços elevados dos pós (cerâmicos e metálicos) e arames a projectar.

1ª PARTE

**SÍNTESE BIBLIOGRÁFICA**

# **CAPÍTULO 1**

**O PROCESSO DE REVESTIMENTO  
POR  
PROJECCÃO TÉRMICA**

## 1.1. GENERALIDADES

A técnica de revestimento por projecção térmica consiste em projectar pequenas partículas sobre uma superfície previamente preparada. Essas partículas são fundidas ou pelo menos aquecidas através de uma chama oxigásosa, de um arco eléctrico ou por um jacto de plasma conforme se esquematiza na figura seguinte (Fig. 1.1).

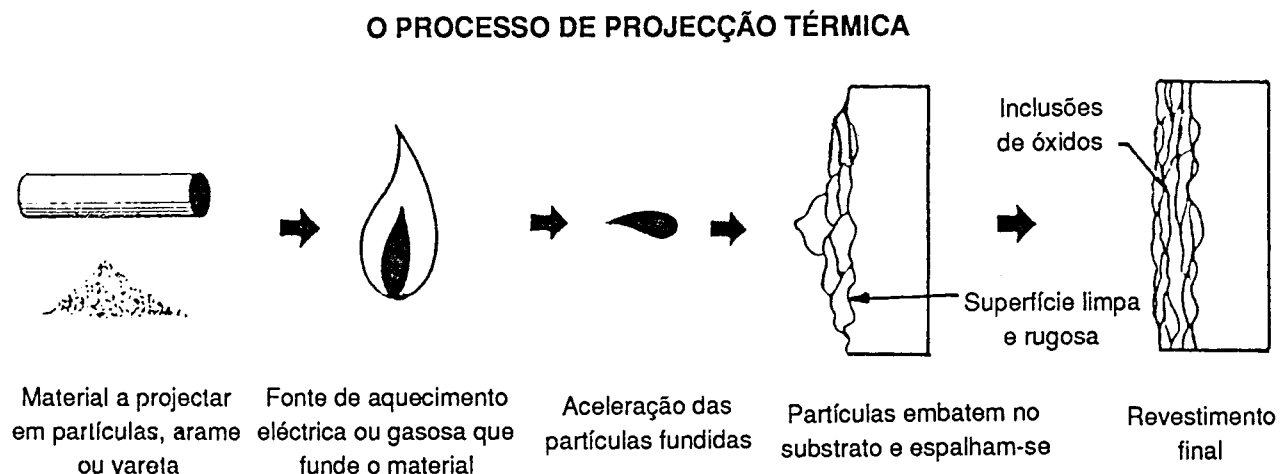


Fig. 1.1 - Processo de projecção térmica [3].

### 1.1.1 - História

O processo de revestimento por projecção térmica emergiu de patentes registadas em 1882 e 1899 [4].

Foi em 1909, que um engenheiro de Zurique, o Dr. M. U. Schoop, teve a ideia de obter revestimentos metálicos por projecção por verificar os efeitos deixados numa parede por balas de chumbo projectadas pela espingarda do seu filho. O chumbo devido ao seu baixo ponto de fusão ( $327^{\circ}\text{C}$ ) podia fundir localmente pela transformação da energia cinética em calor. Mas, o mesmo não acontecia com metais de ponto de fusão mais elevado. Surgiu então a ideia de os projectar no estado fundido [5].

O primeiro equipamento para metalizar foi baseado neste princípio (Fig. 1.2 e 1.3). O metal a projectar é fundido e em seguida pulverizado através de um fluído aquecido. Neste processo, Dr. Schoop encontrou as seguintes dificuldades:

- o aparelho não era transportável, e
- por vezes o metal arrefecia ao longo da pulverização não se encontrando por isso no estado físico ideal para formar um revestimento na altura do impacto com a peça a revestir.

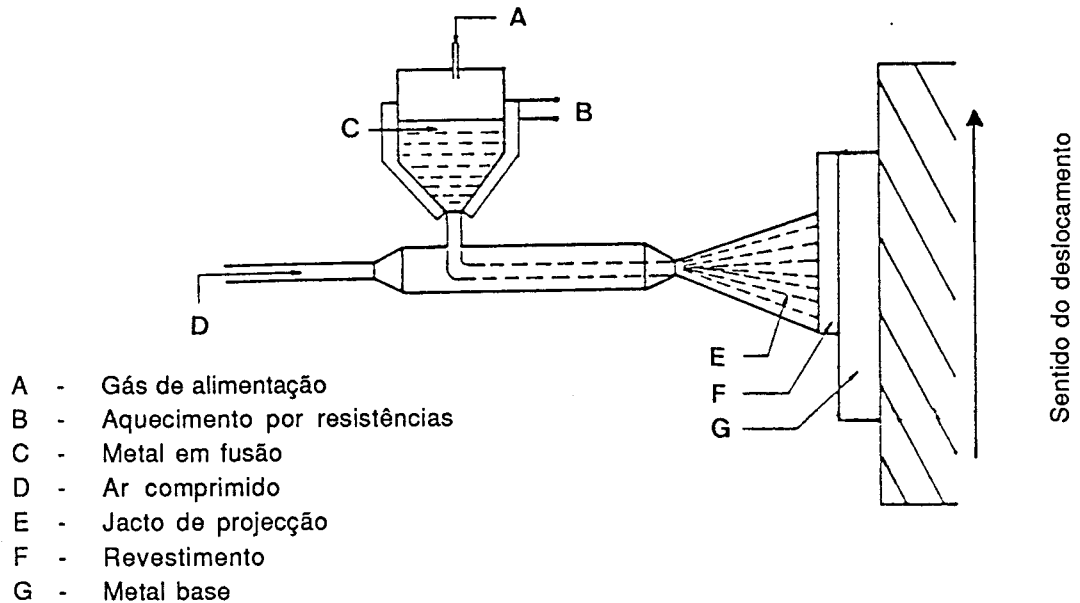


Fig. 1.2 - Projecção por banho em fusão [6].

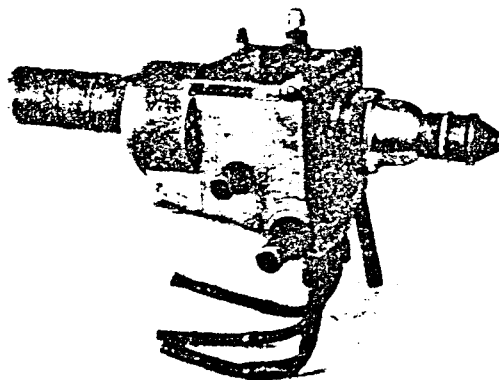


Fig. 1.3 - Pistola de projecção usada pelo Dr. Schoop [7].

A invenção do Dr. Schoop foi registada em patente em alguns países. Conhecem-se os seguintes registos: Suécia nº 49270; Polónia nº 2585005; França nº 406387 e Grã-Bretanha nº 5712 [8].

Em 1911, Schoop teve a ideia de projectar o metal em pó, através de uma chama oxihídrica. O aparelho de projecção ligado a um reservatório fixo por um tubo flexível podia tornar-se portátil. Contudo não era fácil obter sempre um funcionamento e um débito de pó regulares sobretudo, se este apanhasse um pouco de humidade.

Foi por isso, que em 1913, este investigador, substituiu o pó por um fio metálico comandado por um pequeno motor a ar comprimido fixo no aparelho. O ar servia também para a pulverização do metal no momento da sua fusão através da chama [5].

O princípio do aparelho de projecção moderno tinha sido encontrado. A partir daí foram introduzidos inúmeros aperfeiçoamentos para obter em funcionamento, uma fusão e pulverização perfeitas. Ao mesmo tempo, desde esta altura Schoop sonhava utilizar o arco eléctrico para a fusão do metal. Serviu-se de dois fios como eléctrodos nos quais passava corrente eléctrica à frente de um jacto de ar. Mas a não estabilidade da corrente eléctrica nesta época não permitiu o desenvolvimento deste sistema que apenas 30 anos mais tarde foi posto a funcionar correctamente.

Foi somente nos anos 60 que apareceram as pistolas de projecção por plasma. A alta temperatura obtida (até cerca de 20.000 K) permite a fusão e a projecção de todos os metais e materiais refractários de ponto de fusão elevado (desde que não se decomponham durante a projecção).

Uma das primeiras publicações sobre a projecção térmica surge em 1926, com o título "Metal Spraying" pela mão de T. H. Turner e N. F. Budgen. Em 1963 saiu uma edição actualizada com o título "Metal spraying and flame deposition of ceramics and plastics" por W. E. Ballard [4].

### **1.1.2 - Desenvolvimento do processo**

Em França, só após a 1ª Guerra Mundial é que o processo começou a ser utilizado. A primeira utilização foi a projecção de zinco com o objectivo de competir com a galvanização. A grande vantagem do processo era permitir obter os revestimentos por projecção com os objectos no local, como por exemplo em portas de eclusas e pontes.

O sucesso obtido em 1922, pela metalização com zinco de uma porta da eclusa do canal de St. Denis perto da Porte de La Villette comprovou a utilização do processo na luta contra a corrosão [9]. Se é verdade que os revestimentos de alumínio foram também usados com sucesso, os de outros metais nem sempre deram bons resultados pois conhecia-se mal nesta época o mecanismo da corrosão.

Em 1939 rebenta a 2ª Guerra Mundial. A falta de metais e de peças de substituição, em França, obriga os metalizadores a estudar a possibilidade de efectuar revestimentos de aço sobre peças mecânicas usadas (veios e cambotas) a recolocar na cota de origem. O sucesso conseguido com este método, faz com que ele ainda hoje seja usado para a recuperação de peças mecânicas. Como a natureza do metal projectado não era a mesma que a do metal obtido pelos outros processos metalúrgicos (vazamento, laminagem, etc.) e as propriedades particulares deste processo de revestimento se mostraram interessantes sobretudo nos casos de atrito, a utilização deste teve um desenvolvimento cada vez maior e tornou-se mesmo indispensável.

Foi também no fim da 2ª Guerra que revestimentos em matérias plásticas foram realizados por projecção à chama, mas logo a seguir a concorrência dos revestimentos poliméricos obtidos por processos de fluidização ou por processos electrostáticos, foi tal que esta aplicação não foi muito aperfeiçoada.

O grande desenvolvimento da projecção térmica ficou a dever-se essencialmente a uma indústria de ponta - aeronáutica. Com efeito, empresas como a SNECMA e TURBOMECA em França e sobretudo GENERAL ELECTRIC, PRATT & WHITNEY, nos Estados Unidos e a ROLLS-ROYCE na Grã-Bretanha, desenvolveram inúmeras aplicações para resistirem a solicitações tais como corrosão a quente, desgaste e erosão [9].

Actualmente os construtores de motores térmicos e de turbinas a gás, confrontados com problemas de isolamento térmico em peças tais como pistões, camisas, culaças, etc., desenvolveram revestimentos cerâmicos usando zircónia parcialmente estabilizada, produzidos na maior parte dos casos por projecção por plasma.

Actualmente, o consumo de produtos usados na projecção térmica, não é de negligenciar.

Em França, por exemplo, gastam-se com este método (dados de 1989) [9]:

|           |   |          |
|-----------|---|----------|
| 750 T/ano | - | Zinco    |
| 120 T/ano | - | Alumínio |
| 100 T/ano | - | Aços     |

A projecção térmica tornou-se uma técnica mundialmente aplicada. Realizam-se periodicamente conferências internacionais, a primeira das quais decorreu em 1956 na Alemanha.

Na figura seguinte (Fig. 1.4) pode observar-se qual a evolução desta técnica ao longo dos anos.

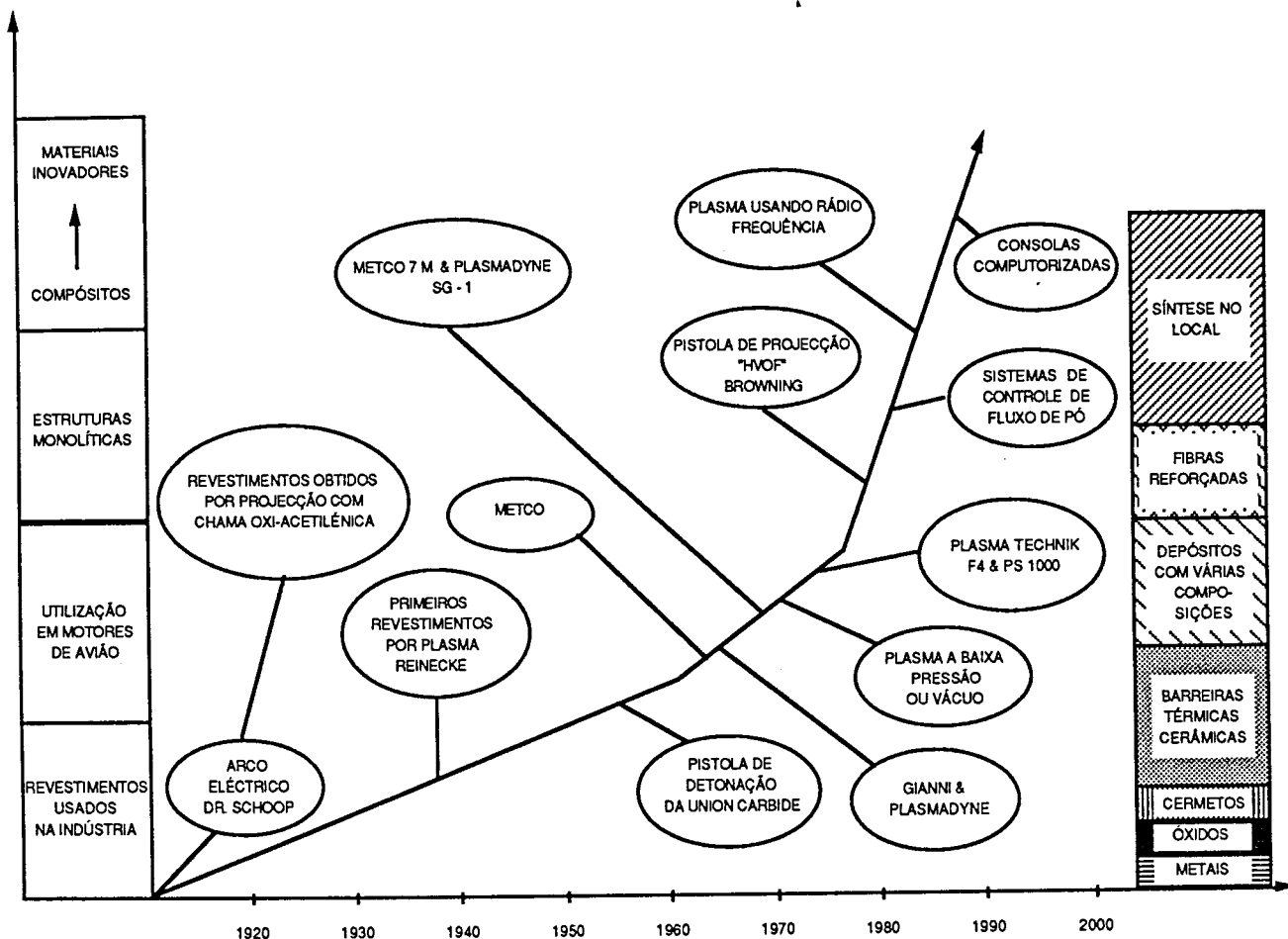


Fig. 1.4 - Pontos fundamentais na evolução da projecção térmica ao longo dos anos [8].

### 1.1.3 - Definição do Processo

Genericamente, a projecção térmica de materiais é um processo pelo qual um material metálico ou não metálico é aquecido e propulsionado, sob a forma atomizada, contra um substrato de modo a induzir a formação de uma ligação mecânica. O material a projectar pode inicialmente encontrar-se sob a forma de arame, de uma vareta, de uma barra ou ainda micropulverizado. É posteriormente aquecido até fundir, total ou parcialmente, sendo ao mesmo tempo acelerado por um jacto de gás produzido por combustão ou por detonação, ou ainda por plasma até atingir a peça a revestir.

De uma forma geral, os processos principais podem dividir-se em:

### **1 - Projecção à chama**

É o que utiliza equipamento menos sofisticado e mais versátil. É universalmente aplicado na manutenção industrial, no revestimento preventivo ou curativo de peças de equipamentos industriais. Utiliza geralmente uma mistura de oxigénio e acetileno para formar a chama. Nalguns casos o combustível é o hidrogénio, o propano ou outro hidrocarboneto.

### **2 - Projecção por plasma**

Exige instalações bastante mais complexas e dispendiosas. Particularmente indicado para o revestimento de componentes mecânicos (revestimentos antidesgaste) é actualmente aplicado também como processo de manutenção em indústrias especializadas tais como a aeronáutica, a têxtil e a química. Utiliza um plasma para fundir as partículas.

### **3 - Projecção por detonação de partículas micropulverizadas**

É o mais indicado para o revestimento de determinadas peças da indústria petrolífera onde se exige densidade elevada do revestimento, elevada resistência mecânica e máxima força de ligação com o substrato. Utiliza principalmente óxidos e outros materiais cerâmicos como produtos a projectar. As partículas são projectadas através da explosão de um gás.

Todos estes processos serão desenvolvidos no ponto 1.2.

#### 1.1.4 - Normalização

Actualmente a normalização existente em relação a este processo de revestimento não é muito vasta. Enumeram-se na tabela 1.1 as normas conhecidas [9]:

**Tabela 1.1 - Resumo das normas conhecidas sobre revestimentos por projecção térmica [9].**

| <b>AFNOR - Association Française de Normalisation</b>       |       |   |
|---|-------|---|
| NF A 91-101   | 5.85  | Revestimentos metálicos (e outros revestimentos não orgânicos). Depósitos electrolíticos de níquel e cromo.   |
| NF A 91-201   | 12.79 | Revestimentos metálicos. Metalização por projecção. Zinco. Alumínio e suas ligas. Propriedades, características e métodos de ensaio de revestimentos.     |
| NF A 91-202   | 10.79 | Enchimento por projecção térmica (metalização). Propriedades, características e métodos de ensaio.  |
| NF A 81-381   | 9.86  | Soldadura e projecção térmica. Materiais destinados a enchimento e/ou revestimento. Classificação. Codificação da composição química.                     |
| <b>DIN - Deutsches Institut für Normung</b>                 |       |   |
| 50981   | 5.79  | Medição da espessura de revestimentos; métodos magnéticos para medição de espessura de revestimentos não ferromagnéticos sobre materiais ferromagnéticos. |
| 50982   | 8.87  | Medição da espessura de revestimentos. Princípios gerais de trabalho.   |
| <b>ISO - International Organization for Standardization</b> |       |   |
| ISO 2178  | 1982  | Revestimentos metálicos não magnéticos sobre metal base magnético. Medição da espessura do revestimento. Método magnético.                                |
| <b>ASTM - American Society for Testing and Materials</b>    |       |   |
| D 3359-83   |       | Método de medição da adesão pelo teste de tira.   |
| C 633-79  |       | Método de teste para determinar a resistência de adesão ou coesão de revestimentos por projecção à chama.   |

## 1.2. PROCESSOS DE PROJECCÃO TÉRMICA

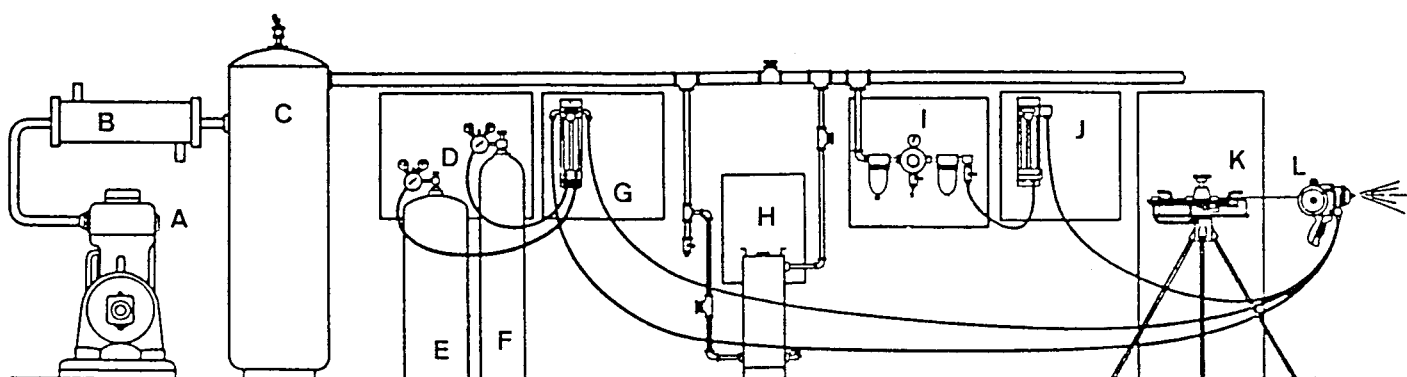
### 1.2.1 - Projecção à chama

O processo de projecção térmica que utiliza a energia térmica proveniente da combustão de um gás é conhecido pelo nome de projecção à chama.

Os materiais que não sublimem e que fundam a temperaturas inferiores a 2800°C podem ser projectados com chama oxiacetilénica. A chama pode atingir os 3140°C [10]. São utilizados metais e ligas metálicas que se apresentam sob a forma de arame, de vareta ou de pó e cerâmicos sob a forma de pós.

#### 1.2.1.1 - Projecção à chama de arame ou vareta

Uma instalação de projecção à chama utilizando arame ou vareta está representada na figura seguinte (Fig. 1.5).



- A - Compressor
- B - Unidade de secagem do ar comprimido
- C - Colector de ar
- D - Unidade de controle de gases
- E - Acetileno, propano ou hidrogénio
- F - Oxigénio
- G - Caudalímetro de gases
- H - Unidade de limpeza do ar comprimido
- I - Unidade de controle do ar comprimido
- J - Caudalímetro de ar comprimido
- K - Desenrolador de arame
- L - Pistola de projecção de arame.

Fig. 1.5 - Instalação de projecção à chama de arame [7].

Este tipo de instalação pode ser utilizado tanto para revestir peças expostas a diversas agressões (anti-corrosão, por exemplo) como para realização de enchimentos (reparação ou peças novas). Este equipamento pode ser utilizado manualmente, automatizado de forma simples (montado sobre um torno, por exemplo, num carro porta-ferramentas) ou mesmo posicionado num robot.

Os débitos dos gases geralmente necessários a uma instalação deste género são [9]:

- gases combustíveis: (acetileno, propano, hidrogénio ou gás natural) débitos compreendidos entre  $1.7 \times 10^{-3}$  e  $4.3 \times 10^{-3} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$  para pressões de 0.05 a 0.12 MPa (0.5 a 1.2 bar) para o acetileno e 0.05 a 0.3 MPa (0.5 a 3 bar) para o propano;
- gás comburente (oxigénio): débitos entre  $4.2 \times 10^{-3}$  e  $10.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$  para pressões de 0.12 a 0.36 MPa (1.2 a 3.6 bar);
- ar comprimido: deve ser filtrado para evitar a presença de água, de óleo e de sujidades. De acordo com o tipo de equipamento utilizado (motor a ar ou motor eléctrico) ele é fornecido entre 0.38 a 0.5 MPa (3.8 e 5 bar) de pressão para débitos de  $0.42 \times 10^{-3}$  a  $0.97 \times 10^{-3} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ . Em certos casos, o ar comprimido é substituído por um gás neutro (argon ou azoto).

A distância de projecção é um factor muito importante a ter em conta:

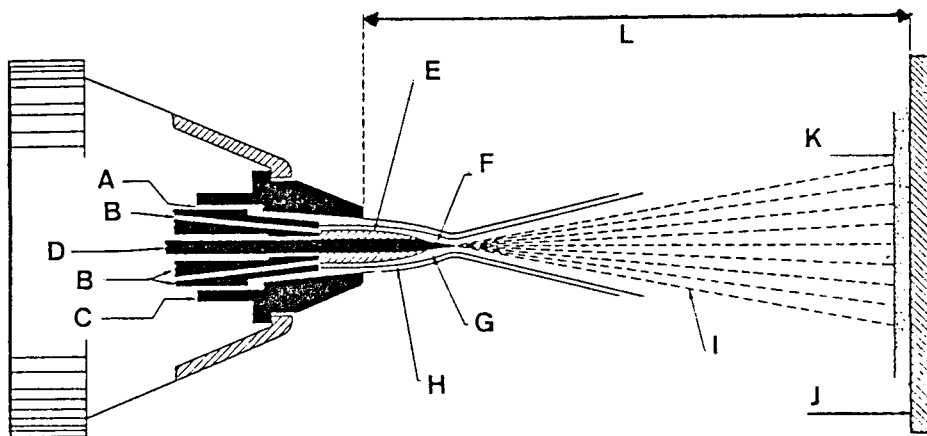
- se for demasiado elevada pode haver oxidação do material de revestimento, e
- se for demasiado curta há sobreaquecimento da peça a revestir.

O ângulo de projecção é também um factor fundamental, devendo ser de  $90^\circ$ . Com outros ângulos de projecção há o perigo das superfícies projectadas ficarem onduladas, haver fraca adesão e aumento das perdas de pós projectados [11].

Estas pistolas de projecção de arame são constituídas por duas partes: uma zona de combustão dos gases e outra de alimentação do arame. A parte de mistura de gás é composta por um misturador, um canal para os gases e um canal para o ar. O material a projectar passa através destas três peças e após ser fundido pela chama é projectado com a ajuda do ar comprimido que o propuliona e dispersa em finas partículas.

Os materiais são conduzidos para dentro da chama por dois moentes. Estes moentes são colocados em funcionamento por sistemas mecânicos, comandados por turbinas, motores a ar ou motores eléctricos.

Na figura seguinte (Fig. 1.6) apresenta-se um corte, mais pormenorizado, da parte da zona de combustão da pistola de projecção à chama de arame.



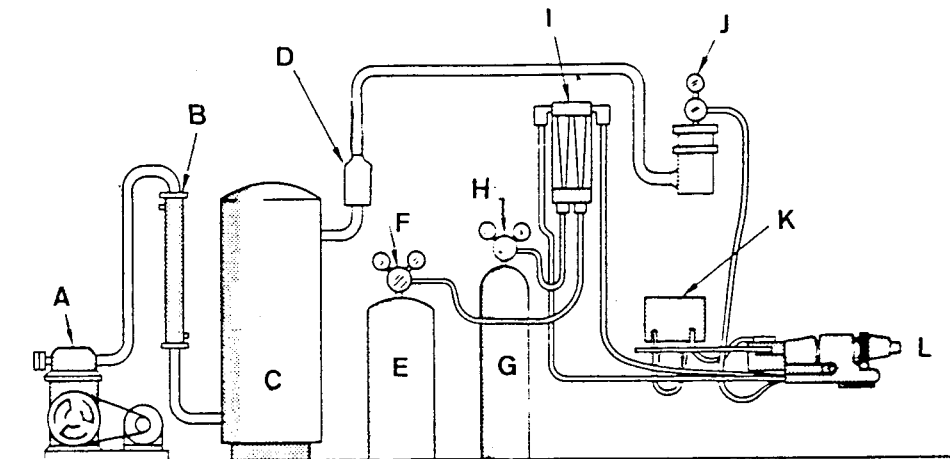
- A - Ar comprimido
- B - Mistura de acetileno/oxigénio ou propano/oxigénio
- C - Boquilha envolvente do arame e gás
- D - Arame
- E - Chama luminosa cônica de oxigénio e acetileno
- F - Arame fundido
- G - Gases de combustão
- H - Ar envolvente
- I - Material a projectar atomizado
- J - Material de base preparado
- K - Revestimento
- L - Distância: 100 a 250 mm

Fig. 1.6 - Corte de uma pistola de projecção à chama de arame [7].

Em termos de rendimento do processo sabe-se que com arames de 2 a 5 mm de diâmetro podem projectar-se por hora:

- 35 kg de chumbo;
- 30 kg de estanho;
- 30 kg de zinco;
- 6.5 kg de aço;
- 2 kg de molibdénio;
- 5 kg de alumínio e
- 8 kg de cobre [11].

Se se tratar de projecção de vareta a instalação é idêntica à da figura 1.5 sendo a alimentação do material a projectar descontínua (Fig. 1.7).



- A - Compressor
- B - Arrefecimento do ar comprimido
- C - Colector de ar comprimido
- D - Filtro de humidade
- E - Acetileno
- F - Regulador de pressão do acetileno
- G - Oxigénio
- H - Regulador de pressão do oxigénio
- I - Caudalímetro de gases
- J - Filtro e controle de pressão do ar comprimido
- K - Unidade de controle da velocidade de alimentação da vareta
- L - Pistola de projecção à chama de vareta cerâmica

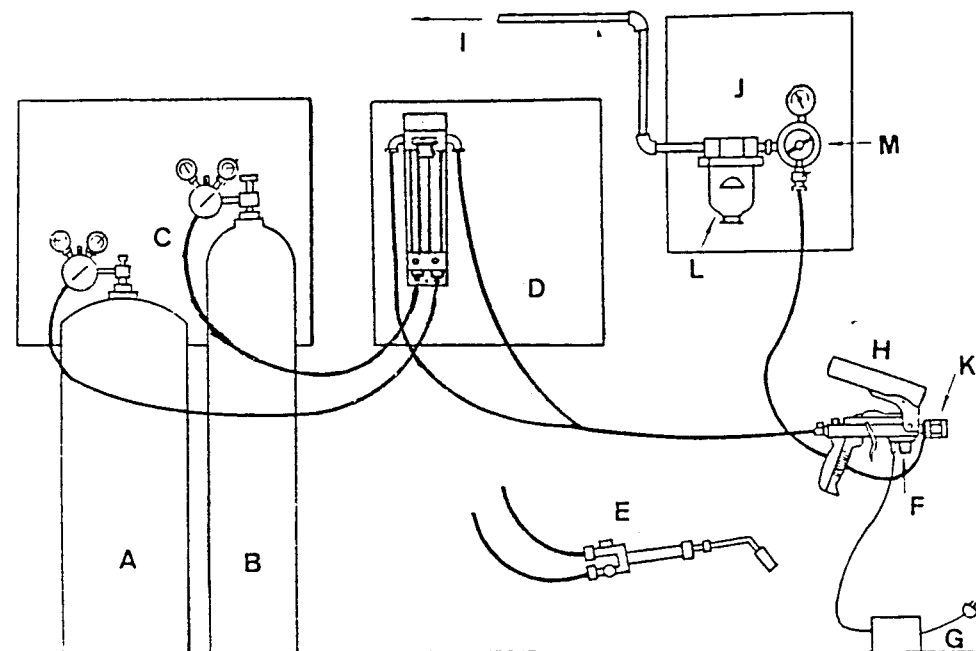
Fig. 1.7 - Instalação de projecção à chama de vareta [12].

#### 1.2.1.2 - Projecção à chama de partículas micropulverizadas

As instalações necessárias são semelhantes às descritas anteriormente. São, em geral, mais simples. Geralmente existem distribuidores de pó de precisão elevada.

Os gases utilizados são os descritos no ponto anterior, à excepção do ar comprimido, que dependendo do tipo de aparelho utilizado e material projectado pode ser ou não necessário. Os débitos de gases comburentes são geralmente mais baixos que na pistola de projecção à chama de arame [9].

Na figura seguinte apresenta-se em esquema o equipamento necessário para a projecção à chama de pó (Fig. 1.8):

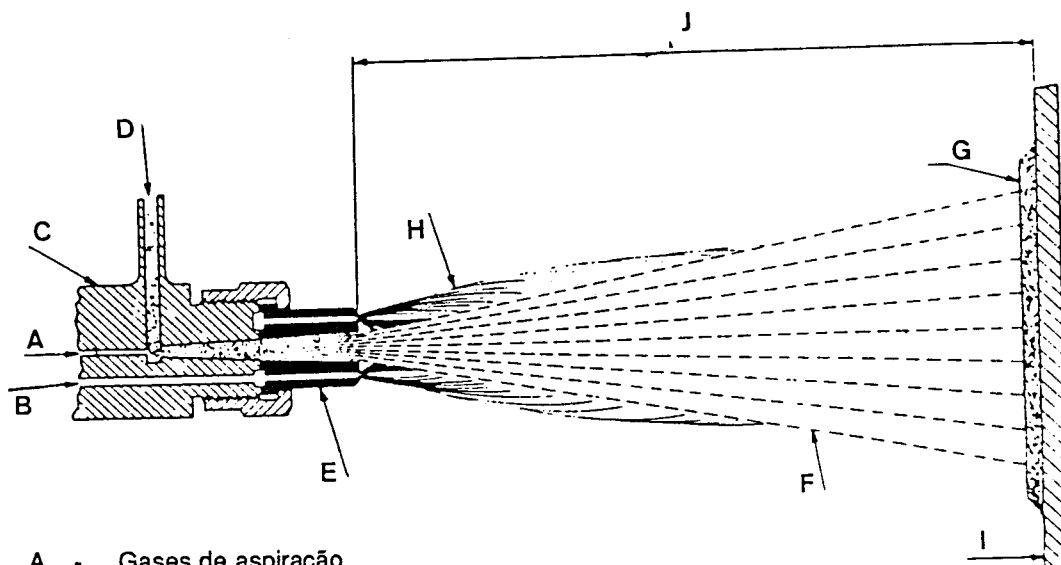


- |                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| A - Gás combustível               | H - Pistola de projecção                 |
| B - Oxigénio                      | I - Ar comprimido                        |
| C - Controle de pressão dos gases | J - Unidade de controle de ar comprimido |
| D - Caudalímetro de gases         | K - Arrefecedor                          |
| E - Maçarico de fusão             | L - Filtro                               |
| F - Vibrador                      | M - Regulador de ar comprimido           |
| G - Transformador                 |  |

Fig. 1.8 - Esquema da instalação necessária para a projecção à chama de pó [13].

Geralmente o depósito de pó encontra-se na própria pistola. Pode também aparecer como unidade à parte. O pó cai por gravidade na mistura de gases (geralmente oxigénio e acetileno), chega à chama e atravessa-a a baixa velocidade. Depois num estado de fusão total ou parcial é empurrado pela chama contra a peça a revestir. O revestimento de peças em rotação pode ser feito a uma velocidade de  $0.15$  a  $2 \text{ ms}^{-1}$  [11].

Na figura seguinte apresenta-se um corte da pistola de projecção à chama de pós (Fig. 1.9).



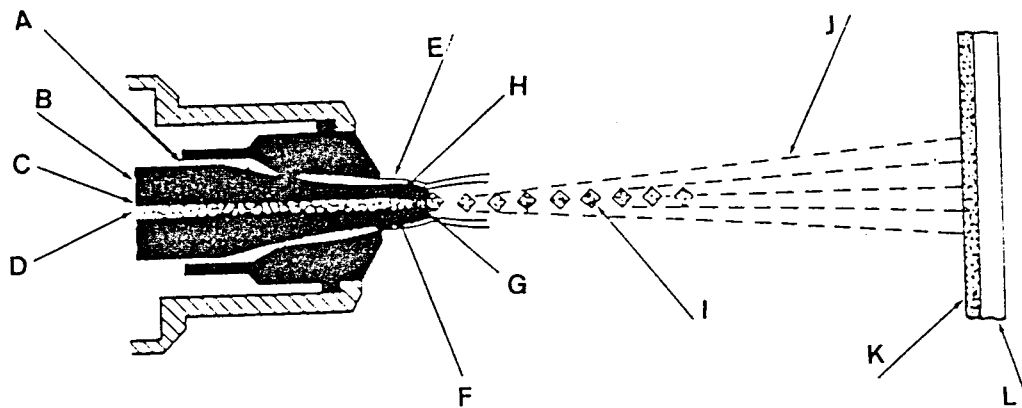
- A - Gases de aspiração
- B - Gases combustíveis
- C - Pistola de projecção
- D - Pó
- E - Boquilha
- F - Material atomizado
- G - Revestimento
- H - Chama
- I - Material a revestir
- J - Distância: 100 a 250 mm

Fig. 1.9 - Corte de uma pistola de projecção à chama de pó [13].

Actualmente existe outra pistola de projecção à chama, que projecta as partículas a velocidades mais elevadas, devido à utilização de ar comprimido e ainda pelo facto do pó ser transportado por uma corrente de azoto, cuja designação em inglês é - HYPER VELOCITY OXYFUEL (HVOF). Conseguem-se maiores forças de adesão e densidades também mais elevadas [4].

A desvantagem desta pistola de projecção reside no facto de actualmente só permitir projectar metais e carbonetos (sem oxidação e perda de carbono) pelo facto do tempo de permanência na chama ser curto. Nesta variante a velocidade da chama varia entre 1220 a 1370 ms<sup>-1</sup> e a velocidade das partículas situa-se entre 760 e 915 ms<sup>-1</sup>. Desta forma consegue-se transmitir tanto energia cinética como térmica às partículas de pó com alto teor de eficiência. A máxima temperatura da chama é de 2760° C[14].

Na figura seguinte (Fig. 1.10) apresenta-se em esquema esta nova pistola de projecção à chama.



- A - Ar comprimido
- B - Mistura oxigénio - propileno ou oxigénio hidrogénio
- C - Ar comprimido
- D - Pó transportado por uma corrente de azoto
- E - Invólucro de ar
- F - Chama luminosa característica devido às velocidades ultrasónicas atingidas
- G - Partículas de pó fundidas
- H - Saída de gases a  $1370 \text{ ms}^{-1}$
- I - Partículas a elevada velocidade
- J - Material atomizado
- K - Material projectado
- L - Material de base preparado

Fig. 1.10 - Corte esquemático de uma pistola de projecção à chama usando o sistema HVOF [14].

### 1.2.2 - Projecção por detonação

O princípio de funcionamento foi descoberto por Feller e Baiker e explorado até 1980 apenas por uma só empresa de origem americana - UNION CARBIDE - que utiliza o canhão de detonação para operações de acabamento [9].

O pó a projectar é introduzido numa câmara com os gases de combustão (acetileno e oxigénio). Faz-se explodir esta mistura através de uma faísca (Fig. 1.11).

O pó é ejectado a grande velocidade num tubo de 25 mm de diâmetro e 1m de comprimento. A onda de choque produzida acelera e aquece as partículas que são ejectadas para o exterior do tubo.

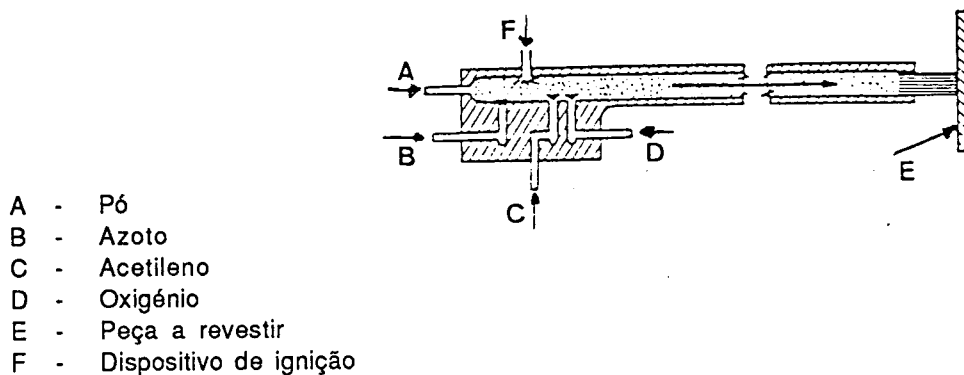


Fig. 1.11 - Esquema de pistola de detonação [9].

A velocidade das partículas pode atingir  $900 \text{ ms}^{-1}$  [15]. Este equipamento é utilizado numa sala protegida, devido aos riscos de explosão e isolada do ponto de vista sonoro, devido ao elevado barulho produzido pelo canhão ( $> 130 \text{ dB}$ ). Os tiros são feitos automaticamente (até 8 detonações por segundo) para evitar a presença de operadores.

Após cada explosão a câmara e o tubo são purgados por uma corrente de azoto. O aquecimento do substrato, devido à elevada temperatura do gás e à energia das partículas exige, por vezes, um arrefecimento eficaz deste por  $\text{CO}_2$ . As espessuras dos depósitos obtidos situam-se entre 0.05 e 0.4 mm [16] e têm uma Ra (rugosidade média aritmética) média de cerca de  $3 \mu\text{m}$ . A adesão dos depósitos é de cerca de  $85 \text{ Nmm}^{-2}$  podendo atingir  $175 \text{ Nmm}^{-2}$  [9]. A temperatura da chama situa-se na maior parte dos casos à volta dos  $3300^\circ \text{ C}$  [17].

Os revestimentos assim obtidos são muito densos, duros (cerca de 1300 HV enquanto que para revestimentos por plasma se obtém entre 600 e 800 HV e para projecção à chama valores ainda mais baixos) e muito aderentes. Os materiais mais vulgarmente projectados pelos canhões de detonação são carbonetos de tungsténio incorporando um ligante metálico (80 Ni - 20 Cr ou Co) [9].

Desde 1980 existe um canhão de detonação que pode ser utilizado numa instalação convencional de projecção térmica equivalente à necessária para os equipamentos de plasma.

Tal como o descrito anteriormente este equipamento utiliza, a energia das ondas de choque. As diferenças fundamentais entre estes dois canhões situam-se a nível da alimentação de pó ao aparelho e da natureza dos gases utilizados.

É alimentado a partir de uma fita plástica em cápsulas nas quais o pó é doseado para uma explosão. A fita é então perfurada por um jacto de azoto a pressão elevada de modo a

introduzir o pó na câmara de explosão. Os gases utilizados são, em geral, o propileno e o ar.

A frequência dos tiros é regulável: de 3 a 5 por segundo, sendo o funcionamento inteiramente automático. O tipo de revestimento obtido é idêntico ao citado anteriormente isto é, duro, muito aderente e denso. As aplicações destes revestimentos não estão ainda muito desenvolvidas devido à sua recente descoberta.

### 1.2.3 - Projecção por plasma

A utilização de revestimentos obtidos por projecção por plasma cresceu de modo muito significativo nestes últimos anos.

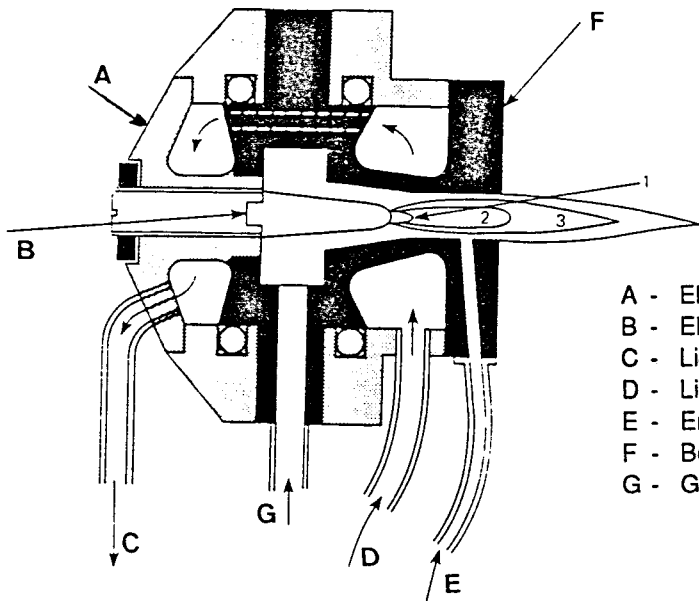
A pistola de projecção por plasma utiliza a descarga eléctrica de um arco eléctrico de elevada potência (até 80 kW) [18] capaz de produzir correntes muito intensas entre dois eléctrodos sob uma baixa tensão. O plasma (gás ionizado a alta temperatura) que o constitui está muito próximo do equilíbrio termodinâmico (os electrões, iões e átomos tem a mesma temperatura).

A pistola de projecção por plasma é um aparelho no qual se injecta um gás através de um arco eléctrico restringido por paredes frias. O eléctrodo negativo (cátodo) é de tungsténio toriado e o positivo (ânodo) é de cobre, sendo ambos arrefecidos por circulação de água.

Um corte de uma pistola de projecção por plasma é apresentado na figura seguinte (Fig. 1.12).

No ânodo existe um furo central que serve de turbina de ejeção do jacto de plasma. O gás é injectado em volta do cátodo, atravessa o arco eléctrico e sai pela turbina anódica. A injeção do gás faz-se tangencialmente à periferia do cátodo de modo a produzir um escoamento axial.

Pode ser necessária uma intensidade de corrente de cerca de 2000 A, uma tensão entre 30 e 80 V e uma potência da ordem dos 40 kW, com um máximo de 80 kW. A velocidade das partículas pode atingir 2 vezes a velocidade do som [19].



- A - Eléctrodo de cobre
- B - Eléctrodo de tungsténio
- C - Ligação ao pólo negativo e saída de água
- D - Ligação ao pólo positivo e entrada de água
- E - Entrada de pó com gás de suporte
- F - Boquilha de projecção
- G - Gás para formar o plasma

Temperaturas das diferentes zonas:

- 1 - 7.800°C
- 2 - 10.000 a 13.400°C
- 3 - 7.800 a 10.000°C

Fig. 1.12 - Corte de uma pistola de projecção por plasma [19].

Distinguem-se dois modos de funcionamento:

- um arco de plasma não transferido, no qual o jacto de plasma não conduz a corrente até ao exterior da turbina, e
- um arco de plasma transferido no qual o jacto de plasma é completamente percorrido pela corrente sendo o circuito eléctrico fechado pela própria peça a revestir, que funciona como ânodo exterior.

Estes dois tipos de funcionamento estão exemplificados na figura seguinte (Fig. 1.13).

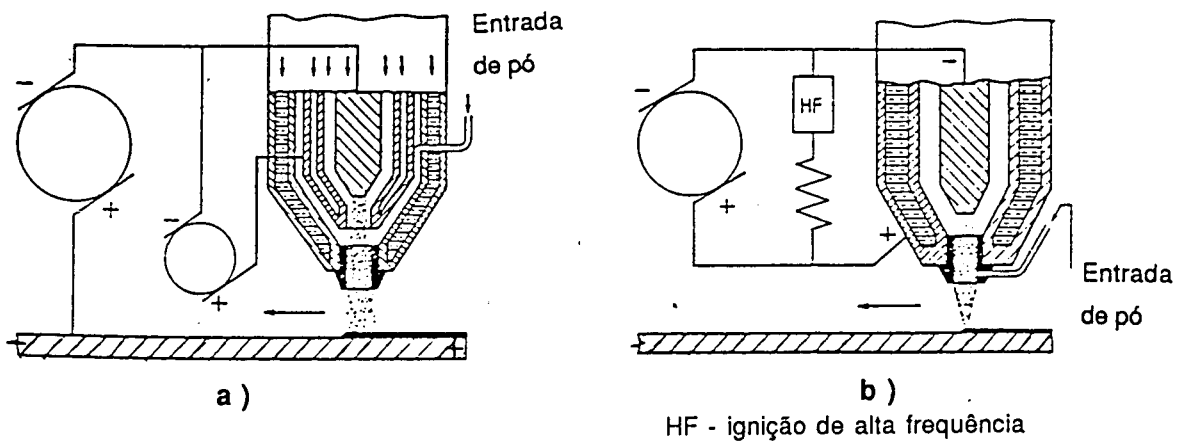
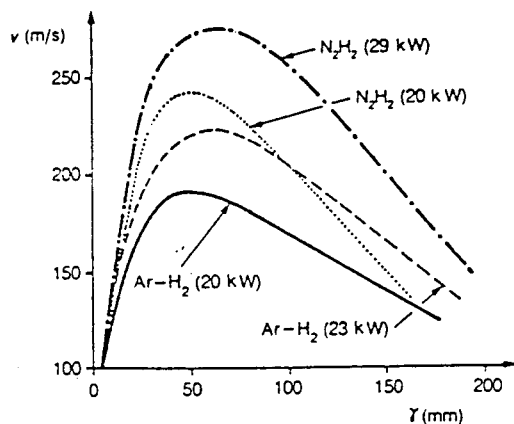


Fig. 1.13 - Tipos de arco plasma - a) arco transferido  
b) arco não transferido [9].

Estas pistolas de projecção por plasma utilizam como gases plasmogénicos o argon e azoto com adições de hidrogénio e hélio. Para efectuar a projecção, o material sob a forma de pó é injectado na coluna de plasma onde atinge uma velocidade elevada (devido à velocidade do gás) a fim de ser fundido. As partículas podem atingir velocidades superiores a  $200 \text{ ms}^{-1}$  [4], conforme se mostra na figura seguinte (Fig. 1.14).



v - velocidade das partículas no jacto de plasma  
 $\gamma$  - distância axial à boquilha

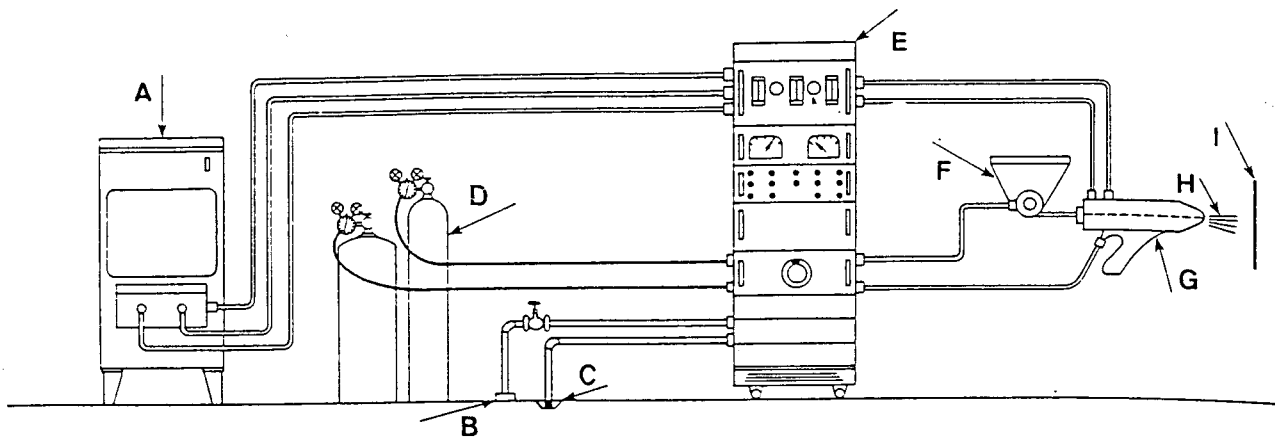
Fig. 1.14 - Curvas de velocidade das partículas num plasma para diversas potências eléctricas e diversas combinações de gases [9].

Os painéis de comando são mais ou menos sofisticados, dependendo do equipamento, mas devem sempre permitir controlar a qualquer momento os parâmetros de projecção mais preponderantes tais como:

- características eléctricas do arco (intensidade - tensão),
- débitos de gás, e
- débitos de pó.

As inúmeras combinações possíveis destes parâmetros justificam a diversidade de aplicações dos revestimentos por projecção por plasma [18].

Uma instalação tipo para projecção por arco plasma é apresentada na figura seguinte (Fig. 1.15).



- A - Alimentação eléctrica da instalação
- B - Entrada de água de arrefecimento
- C - Saída de água de arrefecimento
- D - Gases
- E - Painel de comando
- F - Distribuidor de pó
- G - Pistola de projecção por arco plasma
- H - Spray
- I - Substrato

Fig. 1.15 - Esquema de uma instalação para projecção por arco plasma [19].

A projecção por plasma realiza-se de uma forma geral à pressão atmosférica, mas pode também ser feita a baixa pressão ( $5$  a  $13 \times 10^{-2}$  atm) em atmosfera e temperaturas controladas.

As instalações de plasma a baixa pressão que surgiram em 1980 [4] oferecem as seguintes vantagens em relação às instalações que trabalham à pressão atmosférica e sem atmosfera controlada:

- aumento de velocidade das partículas (cerca de 15%);
- ausência de oxidação das partículas;
- utilização de um plasma de arco transferido, tal como na projecção por plasma à pressão atmosférica, para:
  - fazer o pré-aquecimento das peças,
  - limpar a superfície a revestir,
  - aumentar a energia para melhorar a fusão das partículas,
  - assegurar o aquecimento do substrato durante a deposição para melhorar a adesão,
- tratamento posterior dos depósitos em vazio.

Estas vantagens permitem obter revestimentos de elevada qualidade sobretudo no caso de materiais que oxidam muito facilmente ao ar (Mg e Ti, por exemplo).

A projecção conseguida nas instalações que trabalham em atmosfera e temperaturas controladas, têm as vantagens da projecção a baixa pressão e arco transferido, protegendo as partículas de oxidação superficial e tem ainda as seguintes vantagens:

- arrefecimento e controle da temperatura do substrato e do depósito,
- aumento da temperatura do jacto de plasma e do comprimento das linhas isotérmicas (Fig. 1.12).

A atmosfera utilizada é frequentemente de argon, podendo também ser azoto puro ou associado a outros gases.

O arrefecimento é conseguido através da projecção de gás liquefeito de ambos os lados da tocha sob a forma de pequenas gotas que chegam à superfície do revestimento sem terem aumentado de temperatura e serem capazes de extrair a energia térmica trazida pelas partículas. O facto de se poder controlar a temperatura do substrato e do depósito, evita a criação de tensões provocadas por diferenças de temperatura.

Esta técnica permite realizar depósitos muito espessos (alguns milímetros) sobre suportes que reagem ao ar ou são muito sensíveis à temperatura como, por exemplo, papel, madeira ou compósitos.

Estas pistolas de projecção de plasma permitem projectar praticamente todos os materiais mesmo os que são muito refractários ou facilmente oxidáveis. Com efeito, graças às baixas pressões e à atmosfera controlada podem evitar-se modificações estruturais de certos materiais. Apenas os materiais com temperaturas de ebulição baixas e os que se decompõem a temperatura elevada são difíceis de projectar (por exemplo, carboneto de silício).

A adesão dos depósitos varia de 21 a 85 Nmm<sup>-2</sup> [16].

#### **1.2.4 - Projecção por arco eléctrico**

O princípio de funcionamento deste equipamento consiste em fazer saltar um arco eléctrico entre dois fios consumíveis. O metal fundido é em seguida projectado por um jacto de ar comprimido contra o suporte a revestir. Estas pistolas são alimentadas por geradores de corrente contínua. Uma pistola deste tipo, em corte, é apresentada na figura 1.16.

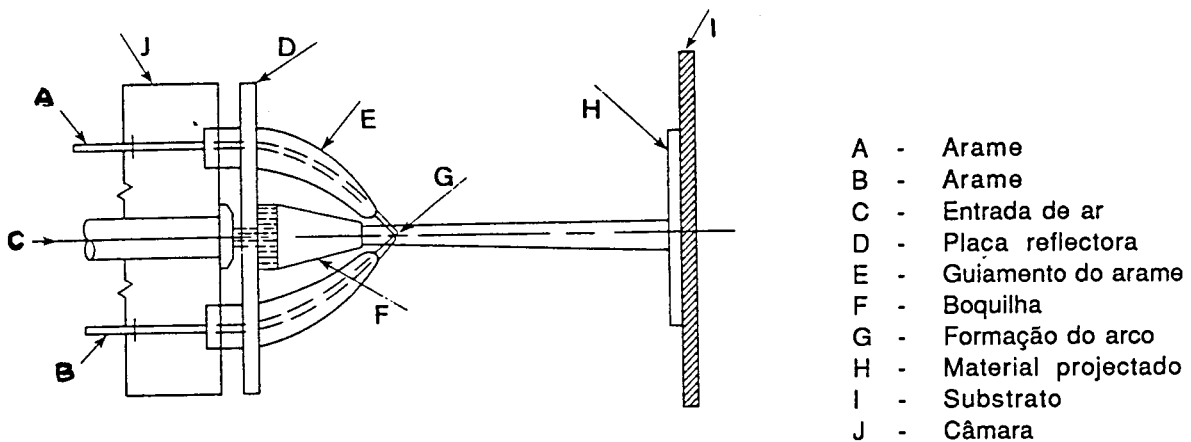


Fig. 1.16 - Corte de uma pistola de projecção por arco eléctrico [19].

As tensões observadas no arco estão compreendidas entre 25 e 40 V e as intensidades entre 100 e 400 A, para arames de 1.5 a 2 mm de diâmetro.

O ar comprimido necessário para a projecção deve ser limpo e seco e ter um caudal de cerca de  $0.069 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$  para uma pressão de utilização de 0.5 MPa (5 bar). Com arames de 2 mm de diâmetro, pressão de ar comprimido de 0.5 MPa (5 bar) e 400 A de intensidade de corrente conseguem-se projectar por hora:

- 32 kg de zinco,
- 14 kg de aço,
- 8 kg de alumínio, e
- 18 kg de cobre [11].

A alimentação do fio é assegurada por dois moentes colocados em rotação por um motor a ar comprimido ou eléctrico. Os arames são ligados aos pólos de um gerador por tubos de contacto. O arco eléctrico deve ser mantido constante para evitar variações na dimensão das partículas. Um painel de controle permite controlar os parâmetros de projecção.

Com uma instalação deste género projectam-se quantidades de metal superiores às pistolas de projecção à chama de arame. Os principais metais projectados são o zinco, alumínio, cobre e certos aços ( $\approx 0.2\%C$ ). Podem realizar-se revestimentos compósitos se alimentarmos a pistola com dois arames de natureza diferente.

No caso dos aços pode notar-se uma grande variação de composição entre o material a projectar e o obtido no depósito (perda de C, Si e Mn), devido à oxidação provocada pela elevada temperatura do arco. Os postos de projecção de arco eléctrico são comercializados em versão manual ou automática [9].

Na figura seguinte apresenta-se um resumo de todas as variáveis intervenientes nos processos de revestimento por projecção térmica (Fig. 1.17), e na tabela seguinte (Tab. 1.2) resumem-se as principais características dos processos descritos [19, 17, 21].

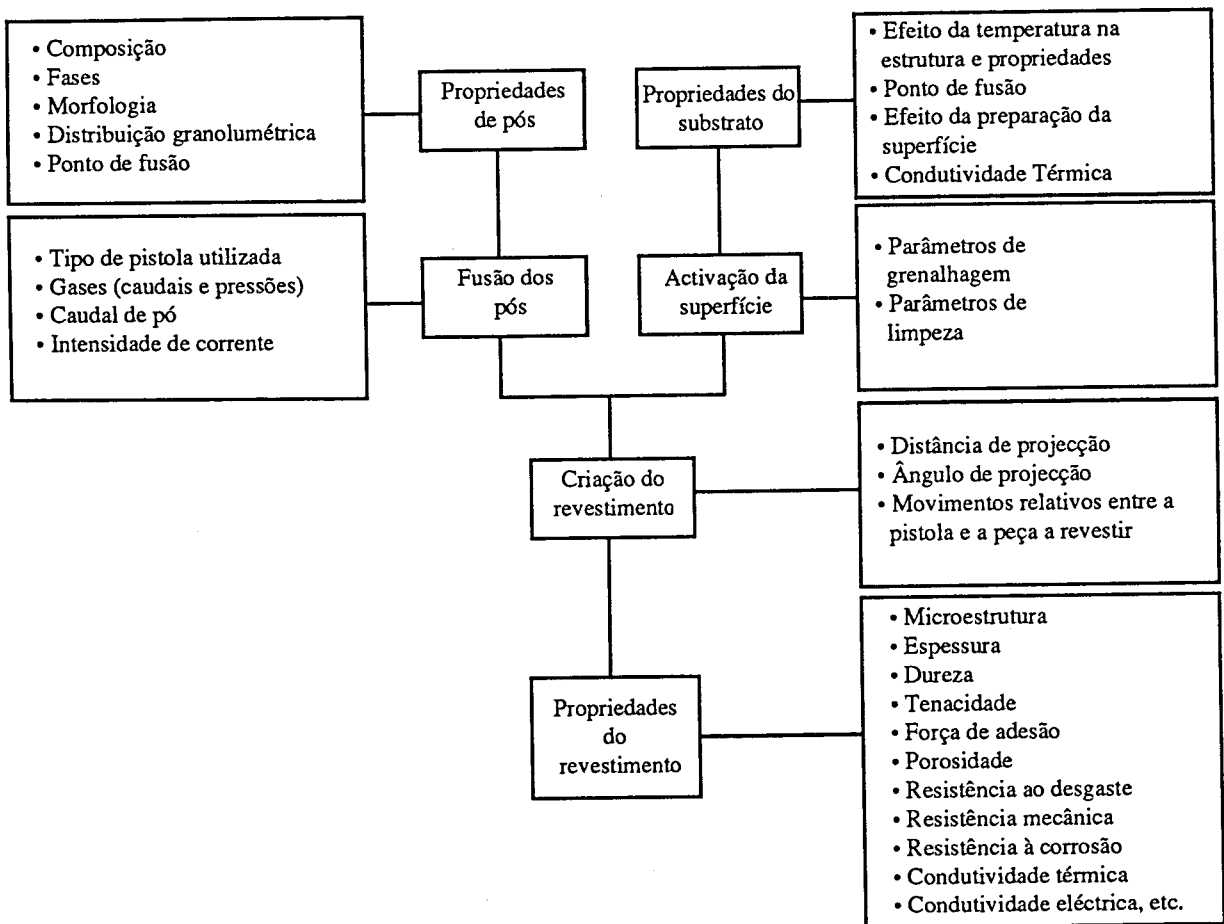


Fig. 1.17 - Diagrama esquemático apresentando os diferentes factores intervenientes nos processos de projecção térmica [20].

**Tabela 1.2 - Principais características dos processos de projecção térmica**  
[19, 17, 21].

| PROCESSO   | CHAMA  |                            |                       | PLASMA   | ARCO ELÉCTRICO             | DETONAÇÃO           |
|--|--|----------------------------|-----------------------|--|----------------------------|---------------------|
| MAT. CONSUMÍVEL  | PÓ   | ARAME                      | VARETA                | PÓ   | ARAME                      | PÓ                  |
| Preparação da superfície   | Grenalhagem ou Torneamento                       | Grenalhagem ou Torneamento | Grenalhagem           | Grenalhagem ou Torneamento                     | Grenalhagem ou Torneamento | Grenalhagem         |
| Fonte de Calor   | Reacção Química                                  | Reacção Química            | Reacção Química       | Plasma de gás inerte                           | Arco eléctrico             | Explosão controlada |
| Temperatura atingida pela chama (°C)                             | 2 - 4000   | 2 - 4000                   |                       | 4500 a 20 000                                  | 4000 a 5000                | 3300 a 4200         |
| Velocidade das partículas (ms-1)                                 | 90 a 180   | 90 a 240                   | 240                   | 140 a 600                                      | 150 a 300                  | 650 a 900           |
| Temperatura atingida pelo substrato (°C)                         | 105 a 160  | 95 a 135                   | 95 a 135              | 95 a 120                                       | 50 a 120                   |                     |
| Eficiência de deposição:<br>Cerâmicos (kg/h)<br>Metálicos (kg/h) | 1.4 a 2.3<br>3.2 a 9.1                           | 2.3 a 29.5                 | 0.45 a 0.9            | 5.4 a 6.8<br>3.2 a 9.1                         | 4.5 a 54.4                 |                     |
| Aplicações (Materiais de Revestimento)                           | Metais<br>Cerâmicos<br>Revestimentos<br>fusíveis | Metais                     | Cerâmicos<br>Cermetos | Metais<br>Cerâmicos<br>Plásticos<br>Compósitos | Metais                     | Metais<br>Cerâmicos |

### **1.3. TRATAMENTO DAS SUPERFÍCIES**

A preparação das superfícies é um factor primordial e indispensável para se conseguir uma boa adesão dos depósitos. Devem ser tomados certos cuidados nesta preparação de acordo com o método de revestimento a utilizar, material a revestir e material a projectar.

#### **1.3.1 - Limpeza**

As peças que vão ser revestidas devem estar limpas, sem contaminação de massas, óleos e pinturas. Se as peças são porosas, é necessário diluir as substâncias contaminantes alojadas na porosidade, com diluentes próprios, para evitar que durante o aquecimento do substrato (devido à projecção) essas contaminações apareçam à superfície e prejudiquem a adesão.

Os desgorduramentos são frequentemente realizados utilizando solventes do tipo tricloroetileno em limpeza ultrasónica, nos quais as peças devem permanecer entre 15 a 30 minutos.

Se as peças a revestir não são porosas, é apenas necessária uma imersão nos solventes líquidos. Pode também ser utilizada uma decapagem húmida. Este procedimento utiliza abrasivos do tipo alumina (de granulometria de 200 a 500  $\mu\text{m}$ ), misturados com água. Esta decapagem destina-se a retirar produtos de corrosão de materiais depositados anteriormente, ou a criar uma certa rugosidade nas superfícies que vão ser revestidas por plasma ou por arco eléctrico.

Podem ainda ser utilizados outros métodos tais como decapagem ácida, limpeza por ultrassons, decapagem por jacto abrasivo a seco, etc..

#### **1.3.2 - Criação de rugosidade**

Após limpeza das peças é necessário criar uma rugosidade na superfície da peça a revestir, a fim de permitir que as partículas, em fusão ou num estado pastoso, se alojem nessas irregularidades de modo a garantir uma boa união mecânica (Fig. 1.18). Esta última preparação deve ser feita com bastante cuidado pois constitui um factor relevante para conseguir depósitos de qualidade. Por outro lado permite eliminar ou pelo menos reduzir tensões de tracção no revestimento (Fig. 1.19).

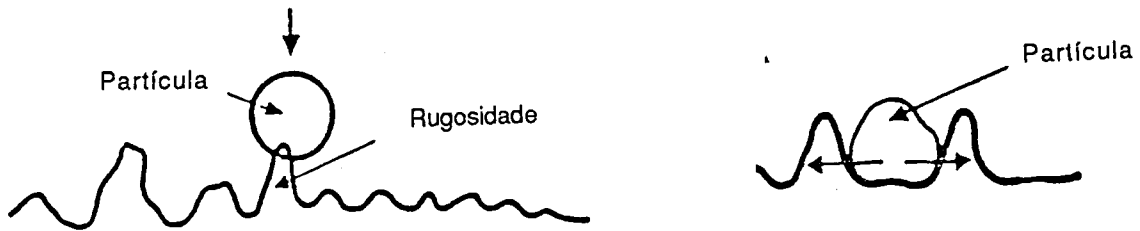


Fig. 1.18 - Efeito da rugosidade no ancoramento das partículas [22].

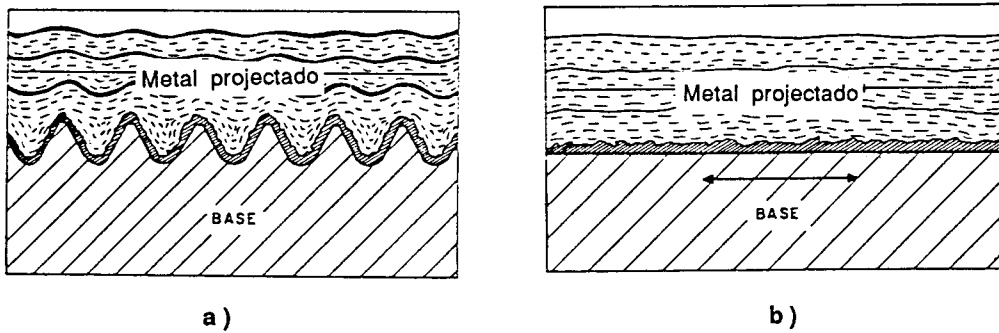


Fig. 1.19 - a) A contracção é reduzida pela rugosidade.  
 b) Tensões de corte na ligação devido à contracção durante o arrefecimento [7].

Para a preparação das superfícies a revestir por projecção térmica utiliza-se normalmente equipamento de decapagem por jacto abrasivo propulsionado por ar comprimido.

A rugosidade do substrato necessária para obter uma boa adesão depende do processo de projecção utilizado e do material a depositar. Em princípio, toda a superfície a revestir deve ser tratada e ter uma Ra entre 6 e 15  $\mu\text{m}$ .

Para conseguir essa rugosidade podem ser utilizados três tipos de grenalha:

- Grenalha em aço angular regulamentada pela norma americana SAE J 444. Devem ser usadas grenalhas de referência G 80 (0.18 mm) a G 10 (2 mm) A conversão das referências das grenalhas em mm é dada a seguir. A dureza deste tipo de abrasivo varia entre 45 e 65 HRC.

|   |       |   |      |    |
|---|-------|---|------|----|
| - | G 10  | - | 2.0  | mm |
| - | G 12  | - | 1.7  | mm |
| - | G 14  | - | 1.4  | mm |
| - | G 16  | - | 1.2  | mm |
| - | G 18  | - | 1.0  | mm |
| - | G 25  | - | 0.7  | mm |
| - | G 40  | - | 0.4  | mm |
| - | G 50  | - | 0.3  | mm |
| - | G 80  | - | 0.18 | mm |
| - | G 120 | - | 0.13 | mm |
| - | G 200 | - | 0.07 | mm |

- Grenalha de corindon ( $Al_2O_3$ ). Esta grenalha é muito dura, de arestas muito vivas e muito agressiva. É insensível à humidade. Pelo facto de ser um material cerâmico a alumina parte facilmente o que tem a vantagem de criar novas arestas vivas e superfícies limpas e a desvantagem da grenalha ficar mais fina [16].
- Esferas de vidro. Possui elevada inércia química, boa resistência ao desgaste, dureza entre 44 e 48 HRC e granulometria de 0.02 a 1 mm [23].

A pressão do ar na grenalhagem varia de 210 a 620 kPa (2.1 a 6.2 bar), a distância de projecção de 50 a 150 mm, a abertura do bico de 6 a 10 mm de diâmetro e o ângulo de grenalhagem deve ser de 90° [19]. Dependendo do tipo de material a projectar as condições de grenalhagem podem também variar, por exemplo, para os revestimentos cerâmicos deve ser utilizada grenalha de aço G 25 (0.7 mm) [23] e a pressão de ar comprimido deve ser de 275 kPa [12]. No entanto, para que os resultados sejam reprodutíveis estas variáveis devem ser mantidas constantes.

Os resíduos de grenalha que podem ficar agarrados ao substrato após esta operação, vão influenciar de modo negativo a adesão dos revestimentos sobretudo nos casos em que estes vão trabalhar a temperaturas elevadas e sujeitos a carregamentos mecânicos.

Os resíduos de grenalha que ficam à superfície afectam:

- a eventual difusão que possa ocorrer entre o substrato e o revestimento,
- a molhagem das partículas relativamente ao substrato, e
- a criação de tensões térmicas devido às diferenças de coeficientes de expansão entre grenalha - substrato - revestimento [22].

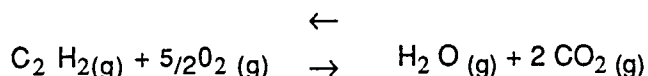
Para evitar estes inconvenientes deve ser feita no fim da grenalhagem uma limpeza com ar comprimido.

Se se tratar de enchimentos espessos é muitas vezes aconselhável efectuar, antes da decapagem com jacto abrasivo uma operação de maquinagem, por torneamento, ou outro processo com as tolerâncias dimensionais indicadas para cada material [9].

### 1.3.3 - Pré-aquecimento

O aquecimento prévio, variável conforme os processos, materiais a projectar e substratos e que pode oscilar entre 50/60°C e 250/300°C, serve essencialmente para reduzir as tensões criadas no revestimento durante a projecção, pois se ele não existir as partículas embatem contra uma superfície fria.

Outro objectivo da realização de pré-aquecimento é eliminar a água de condensação que possa existir ou formar-se à superfície. Um dos produtos finais, no caso de uma chama oxiacetilénica é vapor de água de acordo com a reacção:



Quando a chama encontra uma superfície fria o vapor de água rapidamente condensa e a superfície fica temporariamente molhada. Quando o metal fundido ou as partículas cerâmicas são projectadas contra a superfície húmida o filme de água é instantaneamente vaporizado. Isto conduz a uma explosão momentânea violenta e prejudica a adesão entre a partícula e o substrato, já que a ligação da 1ª camada de partículas é a mais importante.

O pré-aquecimento é feito geralmente com um maçarico oxiacetilénico.

Esta operação poderá trazer as seguintes desvantagens:

- aumento do custo do processo, e
- formação de óxidos que podem prejudicar a molhagem e a adesão (esta desvantagem pode ser parcialmente evitada, protegendo a zona que não se pretende que oxide com máscaras) [24].

#### 1.3.4 - Projecção de camada de ligação

Para melhorar a adesão e o comportamento de certas camadas de óxidos, carbonetos, ou enchimentos espessos, utilizam-se certos materiais que são projectados entre o substrato e o revestimento "principal", chamados "camadas de ligação" (bond coat). Projectam-se em espessuras finas da ordem dos 0.05 a 0.2 mm dependendo da utilização.

As camadas de ligação mais utilizadas em função da temperatura limite de utilização posterior do revestimento são as seguintes (Tab. 1.3):

**Tabela 1.3 - Temperatura limite de utilização de algumas camadas de ligação [9].**

|                 |                               | Temp. Limite<br>(°C) |
|-----------------|-------------------------------|----------------------|
| Molibdénio      |                               | 315                  |
| Níquel-Alumínio | 80 - 20                       | 620                  |
| Níquel-Alumínio | 95 - 5                        | 1010                 |
| Níquel-Crómio   | 80 - 20                       | 1260                 |
| Níquel-Crómio   | 80 - 20 (94%) e Alumínio (6%) | 980                  |

Pode exemplificar-se a função destas ligas considerando, por exemplo as ligas níquel-alumínio. Geralmente são constituídas por esferas de alumínio rodeadas por uma bainha de níquel de elevada pureza (Fig. 1.20).

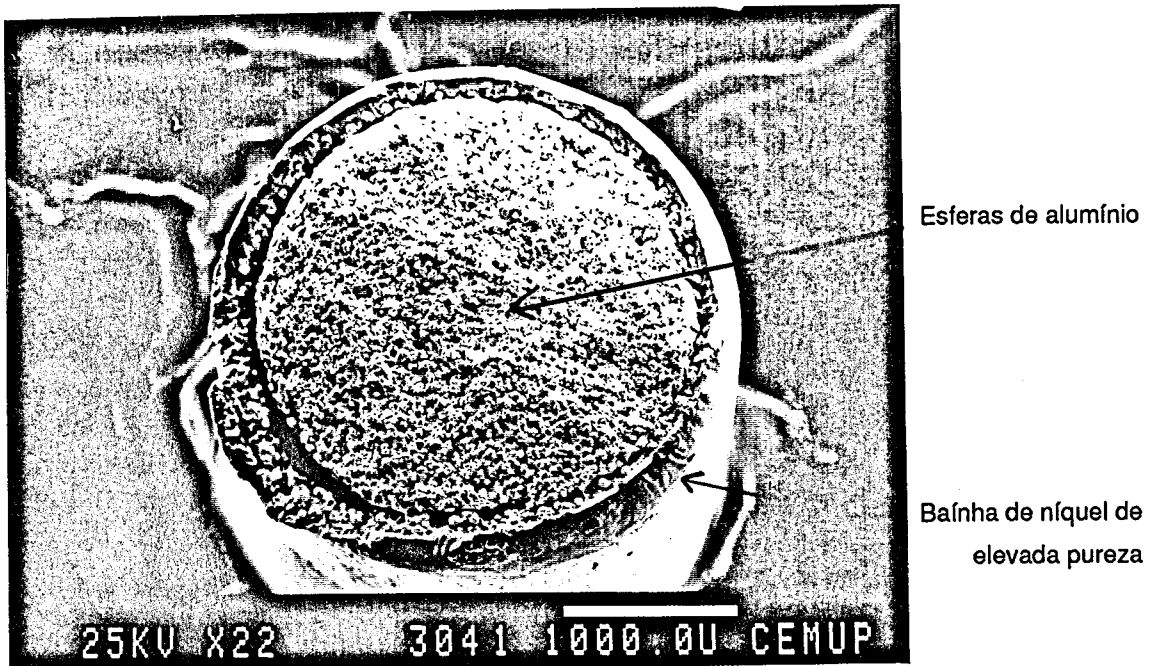


Fig. 1.20 - Arame de níquel - alumínio: esferas de alumínio envolvidas por uma bainha de níquel de elevada pureza. Composição média 80% Níquel e 20% Alumínio. Fotografia obtida em microscópio electrónico de varrimento (MEV). Electrões secundários (ES).

A sua capacidade de auto ligação é o resultado de uma reacção exotérmica entre o níquel e o alumínio quando se atinge a temperatura de fusão. Estes dois elementos reagem quimicamente para formar alumineto de níquel durante a projecção.

A reacção exotérmica traz calor adicional às partículas fundidas, havendo ligação metalúrgica ao metal base. A energia libertada na reacção vai depender da proporção dos componentes. O calor libertado pode atingir  $1.4 \text{ kJg}^{-1}$  e já se registaram temperaturas de  $1800^\circ\text{C}$  provocados pela reacção [25]. Foram obtidos valores de adesão de  $13.8 \text{ Nmm}^{-2}$  para o molibdénio e  $24.2 \text{ Nmm}^{-2}$  para uma liga com 80% de níquel e 20% de alumínio [3].

As reacções que ocorrem durante a projecção destes pós, não estão ainda completamente percebidas e verifica-se que dependem bastante da atmosfera do processo de projecção térmica utilizado [26].

A projecção do revestimento deverá ser efectuada logo após a conclusão da preparação da superfície para garantir a inexistência de óxidos e outras contaminações superficiais, bem

como para que o necessário estado de activação criado à superfície se encontre na máxima amplitude da sua energia. No fundo, as superfícies a revestir por projecção térmica devem estar limpas, secas e ter uma certa rugosidade.

#### **1.3.5 - Tratamento posterior**

Podem ser efectuados diversos tratamentos posteriores para melhorar o comportamento do revestimento em serviço sobretudo quando é necessário eliminar ou reduzir a porosidade e melhorar a adesão ao substrato, o que não se aplica neste trabalho. São utilizados seis tipos diferentes de tratamento [9]:

- Colmatação,
- Impregnação,
- Pintura,
- Tratamentos mecânicos,
- Tratamentos térmicos, e
- Tratamento laser e por feixe de electrões.

## 1.4. MATERIAIS UTILIZADOS E CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS PROJECTADOS

### 1.4.1 - Materiais utilizados

Considerando todas as técnicas de projecção térmica verifica-se que os materiais utilizados são inúmeros e que o seu número aumenta em função de novas aplicações.

Podem classificar-se da seguinte forma:

- aços (ligados e não ligados)
- ligas à base de cobalto
- superligas à base de níquel
- ligas de zinco
- metais puros
- ligas auto-aderentes (ligas à base de Ni-Al)
- carbonetos
- óxidos
- nitretos
- silicetos
- materiais desgastáveis (tipo Níquel-grafite)
- materiais antifricção
- ligas MCRALY (M = Ni,Co,Fe ou uma combinação de dois ou três de entre eles, CR = crómio, AL = alumínio, Y = ítrio)
- matérias plásticas (poliamida, polietileno, etc.).

Estes materiais não se apresentam todos da mesma forma pois é preciso ter em conta certas propriedades intrínsecas e também o processo de projecção. As principais formas comercializadas são:

- arames nus maciços ou revestidos,
- pós,
- barras, e
- varetas.

Os arames nus maciços são utilizados nos processos de projecção à chama e arco. São muito utilizados os metais puros e aços. Os arames revestidos são ainda pouco divulgados e reservados apenas às camadas de ligação (por exemplo arame Metco 405 - alumineto de níquel, ver fig. 1.20). Este tipo de produto é geralmente definido pelo seu diâmetro (2, 3, 4 e 5 mm, 1/8", 3/16") e pela sua composição química. A tolerância dimensional é de  $\pm 1/100$  sem mossas ou soldaduras [11].

Em relação aos pós, é necessário considerar um número bastante mais elevado de características:

- composição química,
- forma, e dimensão das partículas e sua repartição granulométrica,
- processo de fabrico (electrofusão, sinterização, aglomeração, mistura, revestimento, atomização),
- vazabilidade, e
- densidade.

Na figura seguinte podem observar-se as granulometrias mais aconselhadas para alguns processos de projecção térmica (Fig. 1.21).

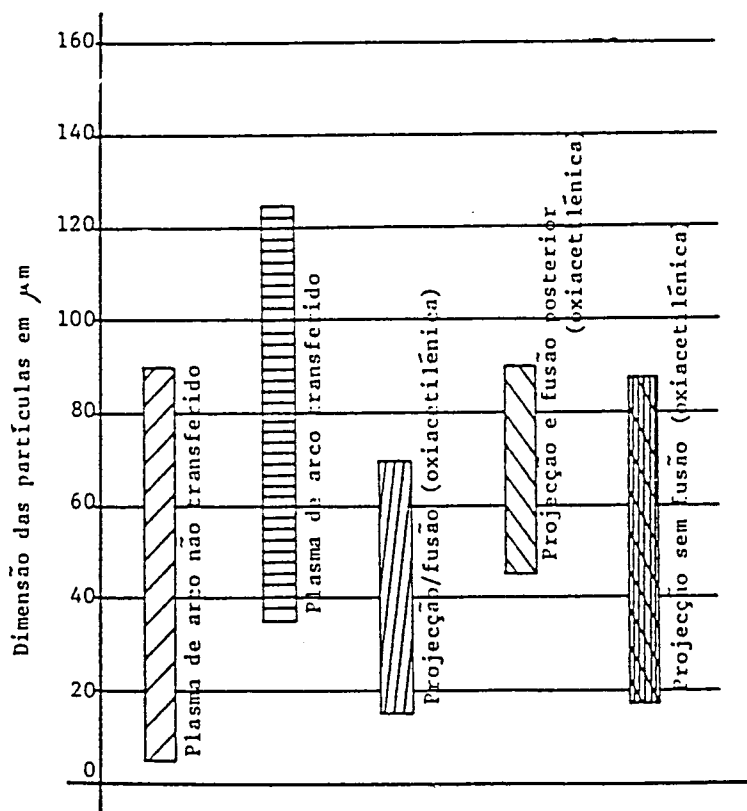


Fig. 1.21 - Granulometria de pós indicada para diferentes processos de projecção térmica [6].

De uma forma geral a granulometria dos pós é indicada em "mesh". Existem várias normas que regulamentam a determinação da granulometria tais como por exemplo a norma ASTM B 214-86 "Standard test method for sieve analysis of granular metal powders". Nas tabelas seguintes (Tabelas 1.4 e 1.5) pode observar-se a relação que existe entre a designação em mesh e a granulometria correspondente [27].

**Tabela 1.4 - Relação entre designação mesh e abertura da malha do crivo [27].**

| Designação mesh (N <sup>o</sup> ) | Abertura da malha do crivo (μm) |
|-----------------------------------|---------------------------------|
| 20                                | 850                             |
| 35                                |                                 |
| 40                                | 425                             |
| 60                                | 256                             |
| 80                                | 180                             |
| 100                               | 150                             |
| 140                               | 106                             |
| 150                               |                                 |
| 200                               | 75                              |
| 230                               | 63                              |
| 250                               |                                 |
| 325                               | 45                              |

**Tabela 1.5 - Relação entre o tamanho das partículas e designação mesh [27].**

| Tamanho das partículas (μm) | Designação mesh (n <sup>o</sup> ) |
|-----------------------------|-----------------------------------|
| >180                        | + 80                              |
| ≤180 >150                   | - 80 + 100                        |
| ≤150 >106                   | - 100 + 140                       |
| ≤106 >75                    | - 140 + 200                       |
| ≤75 >45                     | - 200 + 325                       |
| ≤45                         | - 325                             |

As barras permitem conformar produtos não trefiláveis e obter um produto contínuo que pode alimentar pistolas de arame. São fabricadas por extrusão de uma pasta composta pelo material a projectar e ligante orgânico do tipo celulósico. São, como no caso dos fios metálicos, definidas pela sua composição e diâmetro. As varetas, permitem obter materiais não trefiláveis para alimentar de forma descontínua a pistola de arame. São obtidas por sinterização. O seu comprimento máximo é de 600 mm.

#### 1.4.2 - Características dos materiais projectados

Os factores mais importantes que permitem caracterizar um revestimento são:

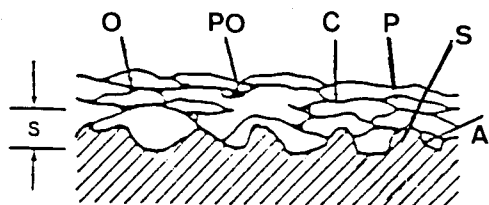
- estrutura,
- adesão,
- densidade (porosidade),

- dureza,
- resistência ao desgaste,
- coeficiente de atrito,
- características eléctricas, e
- características térmicas.

Para avaliar todas estas características é necessário conhecer a estrutura tipo de um revestimento obtido por projecção térmica.

#### 1.4.2.1 - Formação e estrutura de um revestimento

As partículas que são projectadas contra um substrato esmagam-se contra ele produzindo uma sobreposição de camadas que dão o aspecto geral de um depósito obtido por projecção térmica conforme se vê na figura 1.22. Estes revestimentos são geralmente porosos.



- A - Adesão ao substrato
- C - Coesão entre partículas
- O - Inclusões de óxidos
- P - Partículas do material de revestimento
- PO - Porosidade
- S - Substrato rugoso

Fig.1.22 - Corte de um revestimento obtido por projecção térmica [9].

O diâmetro  $D_f$ , das partículas quando são achatadas pode ser previsto, em relação ao diâmetro inicial  $d_i$ , utilizando o tratamento teórico simplificado de Madesjski (negligenciando a influência das tensões superficiais e supondo que a gota líquida se torna plana antes de solidificar) [9].

$$\frac{D_f}{d_i} = 1.29 \times \left( \frac{\rho_l v_p d_i}{\mu_l} \right) \times 0.2 \quad (1.1)$$

- $D_f$  - Diâmetro final da partícula
- $d_i$  - Diâmetro inicial da partícula
- $\rho_l$  - Massa específica do líquido
- $\mu_l$  - Viscosidade do líquido
- $v_p$  - Velocidade de impacto da partícula

Para se conseguir realizar a fusão das partículas no jacto de gases quentes, é necessário entrar em linha de conta com inúmeras variáveis do material de revestimento, tais como coeficiente de transferência de calor, condutividade térmica e temperatura de fusão.

Estes valores foram combinados por Plunket [9] numa equação de condução térmica e dinâmica do gás com o seguinte resultado:

$$\frac{S(K_r \Delta T_p)^2}{V_g \mu_g} \geq \frac{L_p^2 D^2}{16 \rho_p} \quad (1.2)$$

(Jacto)    (Partícula)

- S - Distância de projecção
- $K_r$  - Condutividade térmica da camada de revestimento
- $V_g$  - Velocidade do jacto de gás
- $\Delta T_p$  - Variação de temperatura da camada de revestimento durante a projecção
- $\mu_g$  - Viscosidade do jacto de gás
- $L_p$  - Capacidade calorífica da partícula por unidade de volume à temperatura de fusão
- D - Diâmetro médio da partícula
- $\rho_p$  - Massa específica da partícula

Segundo a equação (1.2), o tempo de permanência da partícula no jacto de gás e o tamanho desta são factores importantes para que a fusão seja correcta. O tempo de permanência da partícula no jacto de gás é função da velocidade do gás, da energia (condutividade térmica) e da distância de projecção. Vê-se pela parte do lado direito da equação (1.2) que o comportamento da partícula depende essencialmente do material a projectar. No entanto, nesta expressão não é considerada a temperatura da chama e ainda se na capacidade calorífica da partícula é incluído o calor latente de fusão.

Pela análise destes ensaios de modelização verifica-se que segundo os parâmetros de projecção e a natureza do material, as características dos depósitos variam. Um teste simples permite verificar a correcta fusão de uma partícula. Trata-se de fazer passar rapidamente em frente do jacto uma lâmina de vidro e examinar a forma como as partículas se esmagam.

Todos os aspectos da estrutura do revestimento estão sintetizados na figura seguinte (Fig. 1.23).

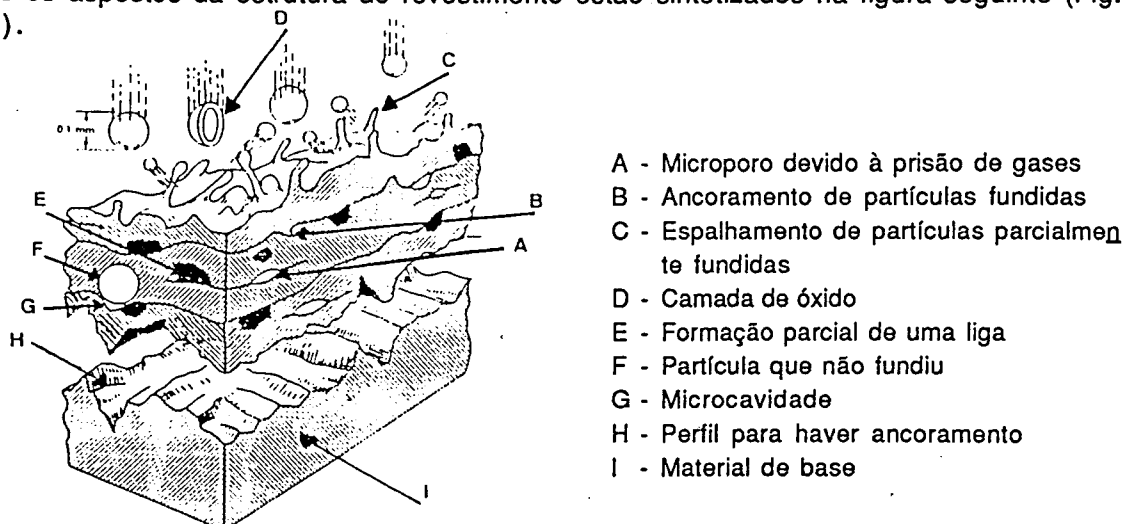


Fig. 1.23 - Estrutura de um revestimento obtido por projecção térmica mostrando os parâmetros que influenciam a sua estrutura [28].

#### 1.4.2.2 - Estrutura metalúrgica dos depósitos

Se não forem posteriormente tratados os depósitos apresentam um aspecto estratificado. Segundo a técnica utilizada, eles variam de estrutura e composição. Por exemplo, a alumina que é projectada por plasma sob a forma de fase  $\alpha$ , encontra-se depois da projecção, na fase  $\gamma$ , devido à elevada velocidade de arrefecimento [9].

No caso de certos aços, é frequente haver uma diminuição do teor em carbono e por vezes em metais tais como o tungsténio aumenta o teor em oxigénio no revestimento face ao material antes de ser projectado.

Para as projecções realizadas ao ar, geralmente admite-se que a oxidação é significativa o que provoca valores de extensão após rotura praticamente nulos nos revestimentos. É por este motivo que estes revestimentos resistem pouco à tracção.

#### 1.4.2.3 - Adesão

Os depósitos projectados aderem aos substratos por um fenómeno mecânico que exige uma preparação cuidada da superfície a revestir, conforme já foi visto. As partículas em fusão "abraçam" mais ou menos as rugosidades. Certos autores indicam que para determinados materiais tais como alumineto de níquel e de molibdénio sobre ferro como substrato, é possível observar uma zona de difusão intermetálica na ligação e a criação de ligações de Van der Waals [9].

Apesar disso, em geral, o ancoramento do revestimento é apenas mecânico e dependente dos materiais projectados e dos parâmetros de projecção. Utilizando o ensaio regulamentado pela norma ASTM C 633 - 79 obtiveram-se para revestimentos por projecção à chama valores máximos de 21 MPa [29].

#### 1.4.2.4 - Densidade

Os revestimentos obtidos por projecção térmica ao ar e não tratados posteriormente são porosos. Esta porosidade varia, segundo o tipo de processo usado. A dimensão das partículas e a sua velocidade tem uma influência muito importante na densidade. Para os depósitos metálicos, a densidade é ainda função da quantidade de óxidos formada durante a projecção.

Por exemplo, os revestimentos de alumínio podem ter, de acordo com a velocidade e temperatura atingidas cerca de 25% de porosidade no caso de projecção à chama e cerca de 5% no caso de projecção por plasma. De uma forma geral são estes os valores encontrados para a densidade, abaixo da densidade teórica do material projectado [16].

#### 1.4.2.5 - Dureza

Os valores de dureza dos revestimentos produzidos por projecção térmica são geralmente determinados por macrodureza Rockwell, nas várias escalas. Apresentam-se alguns exemplos (Tab. 1.6):

**Tabela 1.6 - Valores de dureza Rockwell para alguns revestimentos obtidos por projecção térmica [9].**

|   |        |    |
|---|--------|----|
| Aço com 2% de Carbono                                     | R B    | 95 |
| Cobre   | R B    | 65 |
| Níquel  | R 15 T | 84 |
| Tungsténio  | RA     | 50 |
| 83% de CW e 17% Cobalto                                   | R 15 N | 85 |
| 60% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 40% TiO <sub>2</sub> | R 15 N | 90 |

#### 1.4.2.6 - Outras características

Os revestimentos obtidos por projecção térmica resistem bem à compressão se se estiver em presença de revestimentos finos. São dados alguns valores como exemplo. Acima destes valores os depósitos poderão fissurar [9]:

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 225 MPa
- Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 724 MPa
- ZrO<sub>2</sub> - 145 MPa

#### 1.4.2.7 - Revestimentos refundidos

Certos materiais são tratados termicamente após a projecção e são conhecidos pelo nome de auto-fundentes. São geralmente do tipo de ligas para brasagem com composição Ni-Cr-B-Si ou Co-Cr-B-Si. A sua dureza varia segundo a proporção dos diferentes elementos e têm como valores típicos 15 a 62 HRC.

Para aplicações de abrasão severa, podem conter até 60% em massa de CW. A sua temperatura de fusão varia entre 980 e 1200°C.

Após a projecção, as peças revestidas são levadas a temperaturas próximas da temperatura de fusão, assegurando assim uma ligação do tipo difusão e uma estrutura compacta. Os meios de aquecimento são geralmente maçaricos oxiacetilénicos, fornos ou mesmo plasmas de arco transferido. Nestes casos pode conseguir-se uma densificação completa por eliminação total

da porosidade e pode mesmo ocorrer ligação metalúrgica do revestimento ao substrato. Um aquecimento excessivo pode levar à fusão da superfície revestida e originar contracção, fissuração ou expansão [30].

Como resumo apresentam-se na tabela seguinte (Tab. 1.7) características de alguns materiais projectados [21]. Os valores apresentados na tabela são valores médios dos encontrados na bibliografia consultada. Nesta não eram referidas as condições de ensaio em que estes resultados foram obtidos.

**Tabela 1.7 - Algumas características de materiais projectados por projecção térmica [21].**

**Tabela 1.7a) - Metais**

| <b>METAIS</b>                         |                |           |           |           |           |          |           |
|---------------------------------------|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|
| <b>MATERIAL DE REVESTIMENTO</b>       | <b>Al</b>      | <b>Cu</b> | <b>Mo</b> | <b>Ni</b> | <b>Sn</b> | <b>W</b> | <b>Zn</b> |
| Dureza Rockwell                       | H72            | B32       | C38       | B49       |           | 30       | H46       |
| Massa Específica (kg/m <sup>3</sup> ) | 2400           | 7540      | 8860      | 7550      | 6430      | 1930     | 6360      |
| Resistência à tracção (MPa)           | 134            |           | 53        | 120       |           |          | 90        |
| Velocidade de deposição (kg/h)        | 8              | 13        | 4         | 8         | 40        | 5        | 28        |
| Eficiência de deposição (%)           | 90             | 80        | 85        | 80        | 70        | 85       | 65        |
| Aplicação - Resistência a:            | Calor-Corrosão | Condução  | Fricção   | Corrosão  | Corrosão  | Calor    | Corrosão  |

**Tabela 1.7b) - Carbonetos**

| <b>CARBONETOS</b>   |                                 |               |               |                             |                     |                                    |
|---|---------------------------------|---------------|---------------|-----------------------------|---------------------|------------------------------------|
| <b>MATERIAL DE REVESTIMENTO</b>                           | <b>CARBONETOS DE TUNGSTÉNIO</b> |               |               | <b>WC/<br/>Cr C<br/>3 2</b> | <b>Cr C<br/>3 2</b> | <b>Carboneto de<br/>Ti /<br/>W</b> |
|   | <b>7% Co</b>                    | <b>11% Co</b> | <b>14% Co</b> |                             |                     |                                    |
| Dureza Vickers  | 1300                            | 1150          | 1075          | 1000                        | 775                 | 1200                               |
| Porosidade (%)  | 0.5                             | 1.0           | 1.0           | 1.5                         | 1.0                 | 1.0                                |
| Massa específica (kg/m <sup>3</sup> )                     | 14200                           | 13500         | 13300         | 10400                       | 6800                | 12100                              |
| Coefficiente de expansão térmica (x10 <sup>-6</sup> /°C ) | 7.2                             | 7.4           | 8.5           | 7.2                         | 11.5                | 7.9                                |
| Temperatura Máxima de Utilização (°C)                     | 550                             | 550           | 550           | 650                         | 760                 | 550                                |
| Módulo de Ruptura (MPa)                                   | 496                             | 758           | 830           | 275                         | 690                 | 380                                |
| Módulo de Elasticidade (GPa)                              | 158                             | 180           | 172           | 124                         | 145                 | 140                                |

Tabela 1.7c) - Óxidos

| <b>ÓXIDOS</b>                            |  |                                     |                                    |   |
|--|--|-------------------------------------|------------------------------------|---|
| <b>MATERIAL DE REVESTIMENTO</b>          | <b>Alumina<br/>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | <b>Zircónia<br/>ZrO<sub>2</sub></b> | <b>Titânia<br/>TiO<sub>2</sub></b> | <b>Óxido Crómio<br/>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> |
| Dureza Vickers                           | 800-1400                                       | 400                                 | 1500                               | 1900  |
| Massa Específica (kg/m <sup>3</sup> )    | 3300   | 5200                                |                                    | 5200  |
| Porosidade (%)                           | 2 - 12   | 5 - 12                              | 5 - 12                             | 3 - 4   |
| Temperatura de Fusão (°C)                | 2010   | 2510                                | 1760                               | 1650  |
| Temp.Máx. de Utilização (°C)             | 975  |                                     |                                    | 700   |
| Coef.Exp.Térmica (x10 <sup>-6</sup> /°C) | 7.2 - 7.7                                      | 9.7 - 11.5                          | 7.2                                | 9   |
| Resistência ao Choque Térmico            | Boa  | Muito Boa                           |                                    | Fraca   |
| Aplicação - Resistência a:               | Desgaste<br>Corrosão<br>Temp.Elevada           | Desgaste<br>Temp.Elevada            | Desgaste                           | Desgaste<br>Corrosão                                |

## 1.5. CONTROLE DOS DEPÓSITOS OBTIDOS POR PROJEÇÃO TÉRMICA

Como para todas as outras técnicas de tratamento de superfícies, a projecção térmica aplica-se cada vez mais a peças mecânicas de precisão onde é necessário assegurar uma qualidade e fiabilidade equivalentes às das peças homogêneas.

Os diferentes tipos de controle dos revestimentos - espessura, adesão, porosidade, dureza, densidade, homogeneidade - se são difíceis de realizar em controle destrutivo, são-no igualmente difíceis, no caso de controle não destrutivo. Para contornar estes inconvenientes, tenta-se manter um controle apertado sobre os materiais a projectar e a fiabilidade das sequências de projecção.

Mencionam-se em seguida alguns métodos usados como controle destrutivo e não destrutivo.

### 1.5.1 - Medição de espessura

As medições de espessura de revestimentos obtidos por projecção térmica são feitas por vários métodos. O mais simples, desde que seja possível, é o que utiliza meios convencionais de metrologia, isto é, paquímetros, blocos padrão diversos, etc..

Em muitos casos não é possível utilizar este método e é necessário utilizar equipamento de indução magnética segundo as normas ISO 2178, DIN 50981 e DIN 50982. Estes aparelhos permitem medir a espessura de revestimentos não magnéticos sobre bases magnéticas (ferro e aço) como, por exemplo, zinco sobre aço. A gama de espessura que é possível medir varia de 1 a 3000  $\mu\text{m}$ .

Outros métodos podem ser utilizados desde que se trate de revestimentos não metálicos sobre substratos não magnéticos. É o principio das correntes de Foucault utilizado, por exemplo, para medir a espessura de um depósito de alumina sobre cobre (escala 1 a 500  $\mu\text{m}$ ). Noutros casos, pode usar-se a medida por resistência (ohm), ultrassons, a retrodifusão de raios  $\beta$ , etc. No caso de espessuras maiores, a estrutura do revestimento não permite ter uma fiabilidade de medidas. Apenas a medição por indução magnética é bastante utilizada nas gamas de 25 a 200  $\mu\text{m}$  para os revestimentos anticorrosão.

Outro método bastante utilizado é a observação metalográfica de um corte da amostra, perpendicular ao revestimento. Para isso é necessário proceder a uma preparação adequada conforme se explicará no ponto 1.5.5.

### 1.5.2 - Medição da adesão

A adesão é uma das propriedades mais importantes na projecção térmica pois ela determina a sua qualidade e a sua aplicação. Não existem ensaios não destrutivos para medir a adesão e geralmente este ensaio é executado sobre provetes representativos do revestimento a testar. Os testes de adesão descritos na literatura são imensos. Em 1972 compilaram-se 10 testes de adesão de revestimentos metálicos produzidos por plasma e à chama regulamentados pela norma ASTM B 571-72. Em 1981 Pulker e Perry compilaram mais de 20 testes para filmes finos (0.05 a 50  $\mu\text{m}$ ) [31].

No caso dos revestimentos anticorrosão e revestimentos poliméricos, é descrito na norma ASTM D 3359 - Método B - um ensaio de arrancamento.

Outros métodos são também usados. Os mais frequentes são os que testam os revestimentos à tracção e que consistem em colar 2 provetes cilíndricos. Um dos provetes é revestido sobre a face perpendicular à direcção de tracção. O contra provete não leva revestimento. O provete e o contra provete são colados com uma cola de forte aderência (geralmente à base de cianoacrilato).

O conjunto é submetido a um ensaio de tracção que permite determinar a força de arrancamento do depósito (norma ASTM C 633-79 - Standard test method for adhesion or cohesive strength of flame - sprayed coatings).

Com este ensaio (Fig. 1.24) consegue-se determinar o grau de adesão de um revestimento a um substrato, ou a resistência coesiva de um revestimento sujeito a uma tensão perpendicular à superfície. O teste é realizado à temperatura ambiente e deve ser executado apenas para revestimentos com espessuras superiores a 0.38 mm. Esta limitação de espessura é devida à utilização de um adesivo que tende a penetrar no revestimento. Se o revestimento for suficientemente espesso, ele não penetrará de modo a afectar os resultados.

Neste ensaio outro factor importante é garantir o alinhamento correcto de provetes de modo a aplicar uma força de tracção uniaxial.

Os resultados apresentam-se em termos de tensão de adesão ( $\sigma_a$ ) [32].

$$\sigma_a = \frac{F_{\text{máx}}}{A_s} \quad (1.3)$$

$F_{\text{máx}}$  - Força máxima suportada pelo conjunto

$A_s$  - Área solicitada

$\sigma_a$  - Tensão de adesão

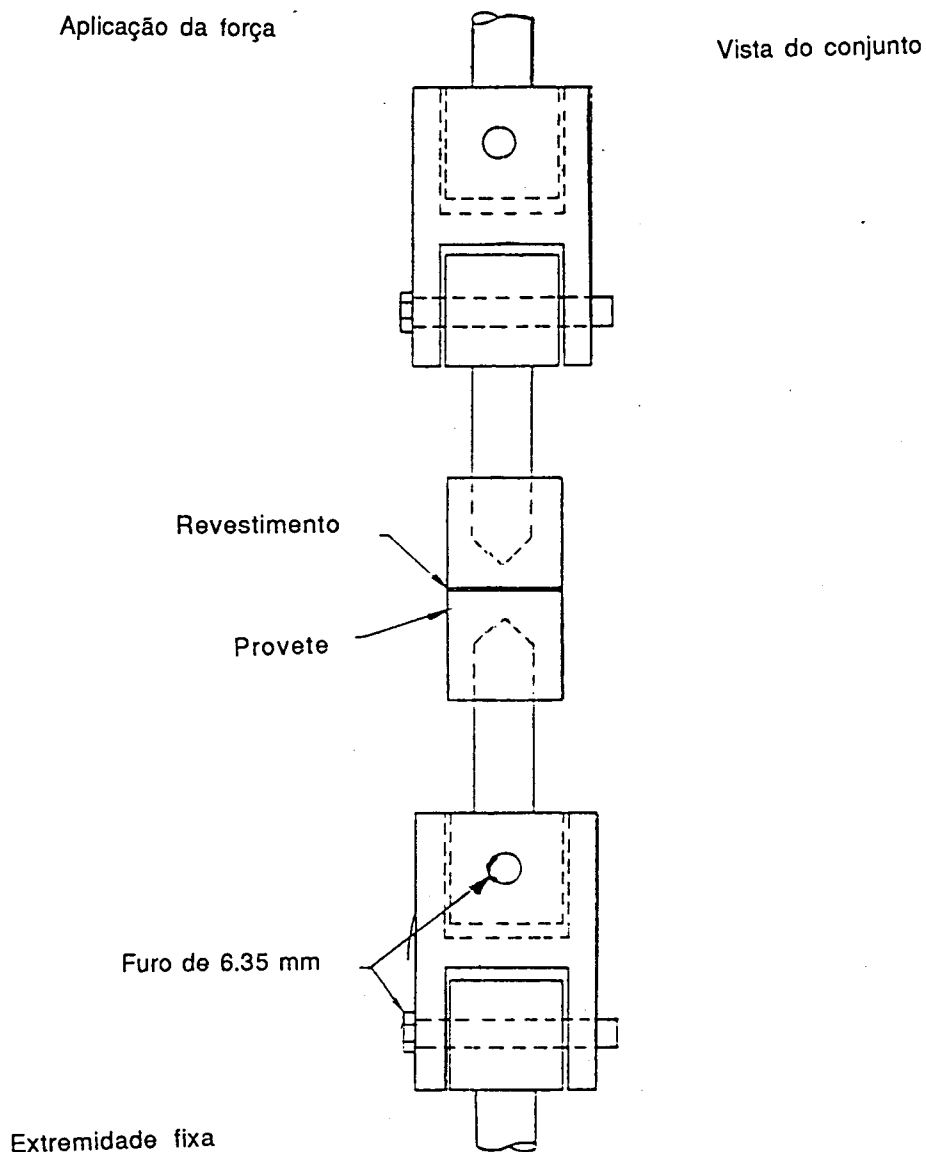


Fig. 1.24 - Ensaio de adesão para revestimentos obtidos por projecção à chama segundo a norma ASTM C 633-79 [32].

Quando ocorre a ruptura, após ensaio de adesão em tracção, interessa clarificar o tipo de ruptura que se verifica. Considera-se que a ruptura é do tipo coesivo quando se dá totalmente no interior do revestimento ou do substrato (Fig. 1.25 a) e b)) e ruptura adesiva quando se dá na interface substrato/revestimento (Fig. 1.25 c)). Pode ainda ocorrer ruptura ao nível da cola (Fig. 1.25 d)) [31].

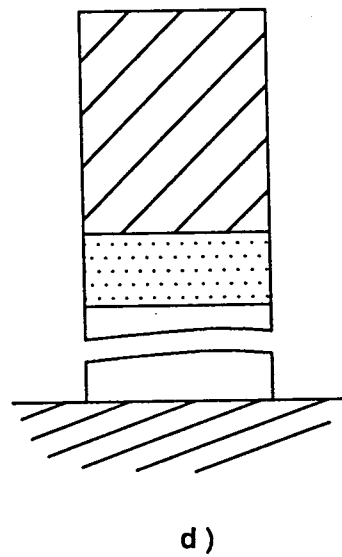
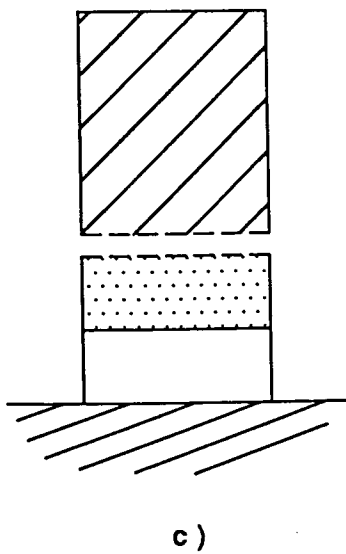
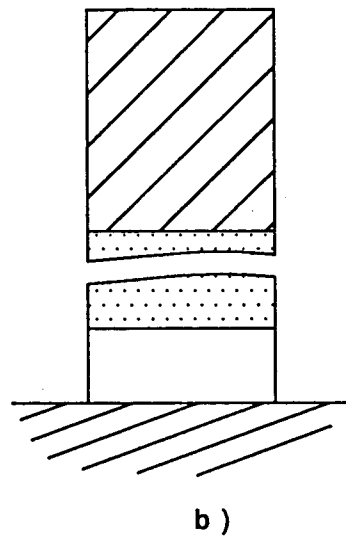
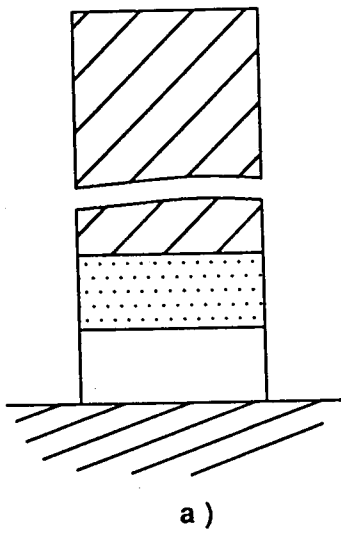
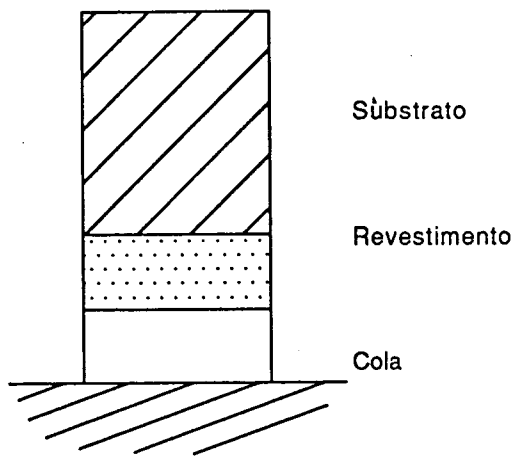


Fig. 1.25 - Diferentes tipos de ruptura

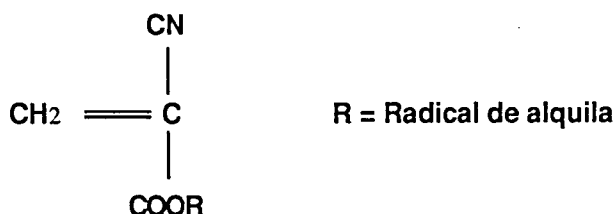
- a) e b) Ruptura coesiva
- c) Ruptura adesiva
- d) Ruptura ao nível da cola [31].

As colas utilizadas para este tipo de ensaios geralmente são à base de cianoacrilatos.

As propriedades que tornam os cianoacrilatos aconselhados nestes casos são:

- a capacidade de polimerizar rapidamente à temperatura ambiente sem adição de catalizadores, e
- a capacidade de formar uma ligação forte entre um número muito grande de materiais [33].

Os monómeros de cianoacrilato têm a seguinte estrutura:



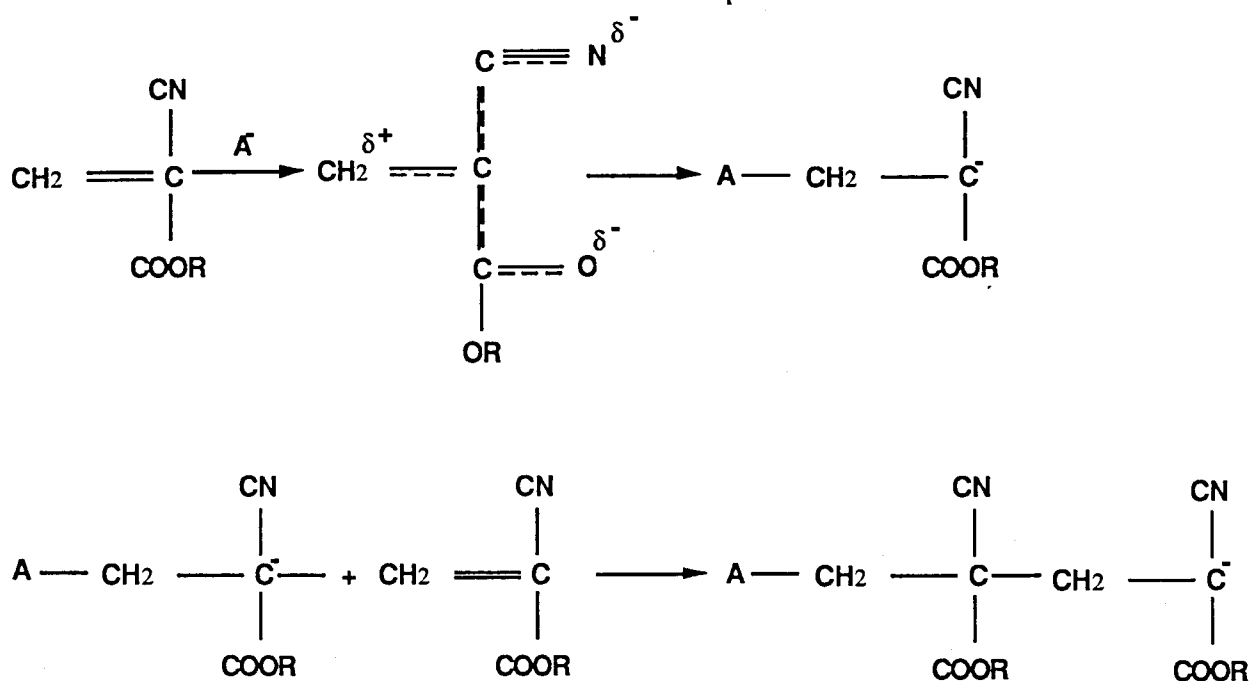
Este tipo de adesivos é quase exclusivamente constituído por monómeros de cianoacrilato com algumas adições de agentes espessantes para controlar a viscosidade (geralmente polímeros de elevado peso molecular tais como o polimetilmetacrilato), pequenas quantidades de radicais livres e de estabilizadores iónicos.

Estas formulações tem a capacidade de molhar uma elevada quantidade de materiais e a polimerização ou formação da ligação pode ser iniciada sem a utilização de calor, activadores ou mistura de outro componente. Um certo nível de humidade no substrato é suficiente para iniciar a reacção [34].

Os adesivos à base de cianoacrilato são límpidos, incolores e caracterizados por cura rápida. Esta cura consiste numa polimerização devida à compressão sob a forma de filme fino do monómero cianoacrilato [35].

Os grupos fortemente electronegativos de nitrilo e carboxilo ligados ao carbono, tornam o monómero de cianoacrilato muito susceptível à polimerização aniónica, que pode ser iniciada por bases relativamente fracas [35].

Os processos de iniciação e propagação da polimerização provém das reacções [34]:



Os tempos de cura que se verificam são:

Metais - 2 minutos

Borrachas - 30 segundos

Vidro (básico) - 10 a 30 segundos

Substâncias ácidas (madeira, por ex.) - 3 ou mais minutos [33].

Por vezes a utilização dos adesivos à base de cianoacrilato para ligar substratos porosos tais como madeira, papel e materiais cerâmicos levanta alguns problemas, pelo facto de esses materiais poderem ser ácidos o que inibe a polimerização. Outro factor importante é que a polimerização deve ser iniciada à superfície e estender-se até uma certa profundidade pelo simples facto de estes materiais serem porosos. Estes dois problemas são ultrapassados aplicando soluções activadoras, que contém espécies básicas do tipo amina, capazes de iniciar a reacção [34].

As características principais deste tipo de adesivos (após cura) são:

- Ponto de fusão: 165°C
- Índice de refração: 1.4
- Temperatura de serviço: -80° a +80°C
- Resistência à tracção aço sobre aço:  $\approx 29$  MPa (Tensão de adesão máxima encontrada para revestimentos por projecção à chama é de 21 MPa)
- Resistência à tracção/corte:  $\approx 18$  MPa
- Resistência aos solventes: a imersão durante 24 horas em álcool, benzeno ou acetona não têm praticamente qualquer efeito.

- A imersão mais ou menos prolongada nos ácidos ou bases diluídas diminui a resistência da junta. (A elevada reactividade do adesivo líquido é muito susceptível à contaminação por ácidos - mesmo em quantidades de ppm - que impedem a polimerização, ou por bases que destabilizam o adesivo e causam polimerização prematura durante o armazenamento [34]).
- Boa resistência a óleos e a massas.

Em resumo apresentam-se as vantagens e desvantagens destes adesivos:

- Vantagens:
  - a resistência mecânica é superior à da maior parte dos adesivos conhecidos,
  - não apresenta contracção durante a cura, e
  - não são tóxicos após polimerização.
- Desvantagens:
  - elevado preço,
  - alguma dificuldade na colagem de superfícies com elevada porosidade,
  - relativamente baixa resistência ao choque,
  - não suportam temperaturas acima de 80°C, e
  - fraca resistência à humidade sobre certos substratos [35].

### 1.5.3 - Medição da porosidade

A porosidade encontra-se presente nos revestimentos obtidos por projecção térmica, excepto nos casos em que o revestimento sofre um pós-tratamento tal como refusão, prensagem isostática a quente ou impregnação.

Esta porosidade é geralmente aberta, mas também se encontra porosidade fechada sobretudo nos revestimentos realizados por plasma a baixa pressão ou em atmosfera e temperaturas controladas.

Define-se porosidade aberta como aquela em que há canais de comunicação entre os poros e entre estes e a superfície, o que afecta a capilaridade. De igual modo considera-se porosidade fechada quando não há ligação entre os poros nem entre estes e a superfície [36].

Muitos métodos podem ser usados para avaliar a porosidade de um revestimento. Pode ser feita uma observação ao microscópio sobre um corte transversal, com ampliação de 100x, por contagem das porosidades em relação a uma unidade de medida, como por exemplo:

$$\% \text{ Porosidade} = \frac{\text{Área de poros}}{\text{Área total}} \times 100 \quad (1.4)$$

Noutro método é feita a medição usando um porosímetro de mercúrio. Consiste em fazer penetrar mercúrio sob pressão nos poros do revestimento, medindo-se a quantidade de mercúrio que penetra na amostra em função da pressão exercida. Pode então determinar-se a porosidade aberta e o diâmetro dos poros. A porosidade pode ainda ser medida usando a técnica de análise de imagem associada à microscopia electrónica de varrimento.

Os valores das porosidades dos depósitos são bastante variáveis segundo o processo de projecção utilizado e o material projectado.

Através da realização de vários ensaios [37] chegou-se à conclusão que no caso de revestimentos de  $ZrO_2$  com 7% de  $Y_2O_3$  realizados por projecção por plasma os processos de medição de porosidade por contagem de pontos e análise de imagem davam resultados idênticos.

#### **1.5.4 - Medição da dureza**

A medição da dureza de um revestimento é em geral um valor relativo, pois é difícil ter um valor exacto de um material heterogéneo. Com efeito, se se realizar a medição de microdureza com carga baixa (=50g) obtemos apenas a dureza de uma partícula, informação em geral já conhecida. Por outro lado, se se efectuar uma microdureza com uma carga maior (=1000g), ou uma macrodureza, obtemos uma indicação precisa da coesão das partículas entre si, o que dá uma ideia da qualidade do depósito. As durezas HRC e HRB de revestimentos obtidos por projecção térmica podem ser determinadas através da norma ASTM E 18-74 [19].

#### **1.5.5 - Observação metalográfica**

Os processos básicos de preparação de amostras revestidas por projecção térmica são idênticos aos vulgares de preparação metalográfica. No entanto é preciso certo cuidado para preservar a integridade dos microconstituintes, pois existem óxidos, fases metálicas e porosidade que não aparecem nos materiais maciços.

Os problemas mais comuns associados à diferença de propriedades físicas e de estrutura do material de base e do revestimento são:

- desagregação entre o substrato e o revestimento,
- arrancamento e fractura de revestimentos frágeis, e
- criação de riscos e destruição de revestimentos macios.

A utilização de técnicas de preparação automática pode eliminar ou pelo menos reduzir muitos destes problemas [38].

A sequência de preparação aconselhável para este tipo de amostras é a seguinte:

### **1 . Corte**

Cortar com disco abrasivo com lubrificante de arrefecimento, no sentido do revestimento para o substrato para manter o revestimento em compressão.

### **2 . Montagem**

- a) Moldação por compressão a quente - utilizar uma resina termoendurecível que confira elevada dureza junto à superfície a polir para preservar as arestas.
- b) Montagem a frio - para evitar a aplicação de pressão e calor que podem afectar a porosidade e a estrutura - deve utilizar-se uma resina de cura a frio, com baixa tensão de vapor e baixa contracção no endurecimento, com um endurecedor. Pode ainda fazer-se esta operação sob vácuo para haver uma melhor impregnação [39].

### **3 . Polimento**

- a) Polimento grosseiro: usar lixas de SiC de granulometria sucessivamente mais fina (320/500/800/1000/1200 mesh) com 100 a 200 N de pressão, utilizando água como lubrificante e fluído de limpeza durante o tempo necessário para o desaparecimento dos riscos do abrasivo anterior.
- b) Polimento fino: usar panos de polimento do tipo PAN W e DP PLAN com suspensões de diamante de 3 e 1  $\mu\text{m}$  respectivamente. A pressão deve situar-se entre 100 e 150 N e os tempos entre 30 a 60 segundos. A limpeza deve ser feita com álcool e a secagem com ar quente. Este tipo de amostras não deve ser limpo com ultrasons pois estes podem destruir a estrutura frágil destes revestimentos, ou ainda retirar óxidos e partículas suspensas o que vai alterar os valores da porosidade e causar fissuração. Tempos excessivos de polimento podem falsear os resultados pois pode haver arrancamento de partículas.

Na tabela seguinte (Tab. 1.8) apresenta-se a sequência de polimento indicada pela empresa STRUERS para estas amostras [38].

**Tabela 1.8 - Sequência de polimento para preparação de amostras com revestimentos por projecção térmica [38].**

|                  | DESBASTE |      |      |      | POLIMENTO        |                 |
|------------------|----------|------|------|------|------------------|-----------------|
|                  | 1        | 2    | 3    | 4    | 1                | 2               |
| Base             | SiC      | SiC  | SiC  | SiC  | PAN W            | DP PLAN         |
| Grão (mesh)      | 220      | 500  | 1200 | 4000 | DP SPRAY<br>3 µm | DP SPRAY<br>1µm |
| Lubrificante     | Água     | Água | Água | Água | Azul             | Azul            |
| Velocidade (rpm) | 300      | 300  | 300  | 300  | 150              | 150             |
| Pressão (N)      | 150      | 150  | 150  | 150  | 150              | 100             |
| Tempo mínimo (s) | 30       | 30   | 30   | 30   | 30 - 60          | 30 - 60         |

Actualmente existe um processo que utiliza um sistema de análise de imagem especialmente desenvolvido por General Electric Co, North Carolina State University e Struers Inc., para avaliar revestimentos produzidos por projecção térmica. Trata-se de um processo de determinação de poros, óxidos, partículas não fundidas, contaminações, delaminações ao longo da interface revestimento/metál, etc., utilizando o equipamento, Struers Structure Analyser 501 [40].

**Nota:** Neste trabalho, por várias vezes referem-se produtos para preparação metalográfica da marca STRUERS. Não se trata de publicidade, mas simplesmente de utilizar nomes e produtos correntes para preparação de amostras.

### 1.5.6 - Outros ensaios

Muito vezes os revestimentos obtidos por projecção térmica são controlados em função das suas utilizações. Encontram-se testes destinados a determinar os seguintes parâmetros:

- medição do coeficiente de atrito,
- medição do desgaste,
- medição da corrosão e oxidação,
- testes de fadiga e fadiga térmica,
- resistividade eléctrica,
- testes de erosão,
- condutividade térmica, etc.

Podem também ser realizados alguns ensaios não destrutivos, nomeadamente:

- Ensaios por ultrassons - para determinação de fissuras na ligação revestimento/metal base,
- Análise por emissão acústica - utilizada para detectar transformações de fase, início de fissuras e sua propagação, deformação plástica, etc.,
- Interferometria holográfica - usada para a determinação de fissuras nas diferentes camadas do material mesmo em peças de formas complicadas, e
- Termografia - permite determinar a distribuição de temperaturas numa superfície através de uma imagem de infravermelhos o que dá uma ideia da distribuição de temperaturas ou ainda da existência de fissuras entre camadas de um revestimento [41].

Estas técnicas exigem a utilização de equipamento dispendioso e complexo, sendo por isso pouco aplicadas em ensaios de rotina.

## **1.6. DOMÍNIOS DE UTILIZAÇÃO DOS REVÊSTIMENTOS OBTIDOS POR PROJECCÃO TÉRMICA**

Actualmente os processos de revestimento por projecção térmica e as suas aplicações encontram-se em franco desenvolvimento. Tomando como exemplo um motor de um avião, este pode ter entre 1000 a 3000 peças revestidas por este processo, sendo cerca de 65% revestidas por projecção por plasma [10].

### **1.6.1 - Protecção contra a corrosão**

O termo corrosão designa o conjunto de fenómenos físico-químicos que alteram a superfície das peças metálicas colocadas em ambientes agressivos. Quando se trata de proteger os metais e mais particularmente os aços, a projecção térmica assume um papel primordial, pois pela projecção de diversos materiais (alumínio, zinco, etc.) consegue-se uma melhoria da resistência à corrosão.

### **1.6.2 - Protecção contra o desgaste**

O problema do desgaste está presente em praticamente todas as montagens mecânicas. O processo de projecção térmica permite encontrar soluções para esse problema. Os revestimentos são escolhidos tendo em conta a sua natureza, dureza, qualidade do depósito (bruto ou maquinado). A escolha é feita depois de se ter estudado o tipo de desgaste a que o componente vai ser submetido.

#### **1.6.2.1 - Desgaste por adesão**

Ele manifesta-se entre duas peças em contacto e em movimento uma em relação à outra. Pode dar-se em ambientes com lubrificação não permanente, quando se estabelecem momentaneamente ligações entre as partes do tipo "microsoldaduras".

Para a combater podem escolher-se:

- metais com baixos coeficientes de atrito (por exemplo, molibdénio),
- materiais duros (carbonetos de tungsténio ou de ligas autofundentes), e
- materiais que possuam estas duas características anteriores (óxido de crómio).

#### 1.6.2.2 - Desgaste por abrasão

Esta forma de desgaste verifica-se quando um dos antagonistas ou partículas deste riscam outro antagonista. Os materiais cerâmicos ou as ligas autofundentes misturadas com carbonetos metálicos são os materiais que melhor resistem a este tipo de desgaste.

#### 1.6.2.3 - Desgaste por erosão

Manifesta-se sobretudo pelo efeito de um jacto de partículas a grande velocidade dentro de um fluido líquido ou gasoso.

Neste caso é possível que materiais muito duros (resistem à agressão) ou muito macios (retêm as partículas erosivas) possam resolver o problema. Os materiais muito duros são os citados para os dois casos anteriores de desgaste. Quanto aos materiais macios pode indicar-se o chumbo.

#### 1.6.2.4 - Desgaste por "Fretting" (Desgaste por movimento oscilatório muito localizado)

É o desgaste provocado na interface entre duas peças em contacto por vibrações de baixa amplitude. Os revestimentos correctos para combater este tipo de desgaste devem apresentar uma boa coesão intergranular. As ligas autofundentes Ni-Cr-B-Si ou Co-Cr-B-Si dão bons resultados em montagens pouco solicitadas. No caso de solicitações mais severas, são obtidos bons resultados utilizando carbonetos de tungsténio em matriz de cobalto ou carbonetos de cromo em matriz de Ni-Cr.

### 1.6.3 - Outras aplicações

A projecção térmica permite fazer revestimentos de uma gama muito grande de materiais, o que permite intervir em inúmeras situações. Além das já referidas, podemos citar, por exemplo, os óxidos que podem solucionar problemas de isolamento térmico e eléctrico.

No capítulo seguinte será desenvolvida a utilização deste tipo de revestimentos como barreiras térmicas.

### 1.6.4 - Exemplos de aplicações

As possibilidades de utilização destas técnicas são imensas. Daí, ser praticamente impossível inumerar todas as aplicações possíveis.

Nas tabelas seguintes (Tabelas 1.9, 1.10, 1.11, 1.12, 1.13 e 1.14) apresentam-se algumas aplicações deste processo de revestimento e recuperação de componentes.

**Tabela 1.9 - Aplicação: Combate ao desgaste por atrito [9].**

| Material                   | Sistema de projecção                  | Aplicações   |
|----------------------------|---------------------------------------|--|
| Óxido de crómio            | Chama-vareta<br>Chama-pó              | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Casquilhos de bombas, acessórios mecânicos</li> <li>• O óxido de crómio é um material muito duro e têm um coeficiente de atrito muito baixo</li> </ul>        |
| Alumina + Óxido de titânio | Chama-pó<br>Chama-vareta<br>Plasma-pó | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Peças da indústria têxtil sujeitas a desgaste devido à passagem de fios (fieiras)</li> <li>• Parafusos sem fim de transporte de matérias abrasivas</li> </ul> |

**Tabela 1.10 - Aplicação: Melhoria do coeficiente de atrito [9].**

| Material           | Sistema de projecção    | Aplicações  |
|--------------------|-------------------------|---|
| Molibdénio         | Chama-aramé             | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Peças de caixas de velocidades</li> <li>• Casquilhos de sincronização</li> <li>• Segmentos de pistões de motores térmicos</li> </ul> |
| Bronze             | Chama-pó<br>Chama-aramé | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Peças de caixas de velocidades (casquilhos)</li> <li>• Veios</li> </ul>  |
| Fluoreto de Cálcio | Plasma-pó               | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Peças que trabalham a temperatura elevada</li> </ul>   |

**Tabela 1.11 - Aplicação: Protecção contra a corrosão atmosférica e marinha a frio [9].**

| Material       | Sistema de projecção          | Aplicações  |
|----------------|-------------------------------|---|
| Zinco          | Chama-aramé<br>Arco-eléctrico | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Estruturas metálicas expostas à corrosão; pontes, eclusas, perfis, barcos, tubagens</li> </ul>             |
| Alumínio       | Chama-aramé<br>Plasma-pó      | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Idem</li> <li>• Os depósitos são usados tal e qual ou sofrem operações de colmatação ou pintura</li> </ul> |
| Zinco-Alumínio | Chama-aramé                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Idem</li> </ul>  |

**Tabela 1.12 - Aplicação: Protecção contra a corrosão a quente [9].**

| Material                                | Sistema de projecção                  | Aplicações   |
|---|---------------------------------------|--|
| Ligas autofundentes (à base de níquel)  | Chama-pó<br>Chama-vareta<br>Plasma-pó | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Moldes e punções da indústria do vidro</li> <li>• Peças da indústria agro-alimentar</li> </ul>                                  |
| Ligas autofundentes (à base de cobalto) | Chama-pó<br>Chama-vareta<br>Plasma-pó | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Grande durabilidade a quente</li> <li>• Portas de comportas</li> </ul>  |
| Ligas MCALY                             | Plasma-pó                             | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Pás fixas de turbinas a gás e subcamada de materiais utilizados como barreiras térmicas de peças de motores térmicos</li> </ul> |

**Tabela 1.13 - Aplicação: Isolamento Térmico [9].**

| Material                                 | Sistema de projecção                  | Aplicações   |
|--|---------------------------------------|--|
| Óxido de alumínio                        | Chama-pó<br>Chama-vareta<br>Plasma-pó | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Peças de fornos</li> <li>• Baínhas de termopares</li> </ul>   |
| Zirconato de cálcio e magnésio           | Chama-pó<br>Chama-vareta<br>Plasma-pó | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Peças de fornos</li> <li>• Cadinhos de fundição</li> </ul>  |
| Zircónia estabilizada                    | Chama-pó<br>Chama-vareta<br>Plasma-pó | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Câmaras de combustão de turbinas a gás</li> </ul>   |
| Zircónia estabilizada com óxido de ytrio | Plasma-pó                             | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Barreiras térmicas para pistões, câmaras de combustão, culaças de motores</li> <li>• Válvulas, pás de turbinas a gás</li> </ul> |

Tabela 1.14 - Aplicação: Revestimento e reparação de peças mecânicas [9].

| Material         | Sistema de projecção  | Aplicações  |
|------------------|-----------------------|---|
| Antifricção      | Chama-aramé           | • Veios diversos tais como de motores diesel marítimos e terrestres   |
| Abrasivos        | Chama-pó<br>Plasma-pó | • Produtos que permitem controlar o desgaste de peças fixas em relação a peças em movimento<br>Ex.: Stator de turbinas a gás de aeronáutica   |
| Autoaderentes    | Chama-pó<br>Plasma-pó | • Muitos materiais utilizados sobretudo através da pistola de projecção à chama-pó, para reparação de porta rolamentos, árvores diversas, etc., juntam as características de uma camada de ligação com as de um aditivo, p.ex.: Cr-Mo |
| Aços não ligados | Chama-aramé           | • Revestimentos de apoios de cambotas   |
| Aços ligados     | Chama-aramé           | • Revestimento de peças mecânicas   |

## 1.7. HIGIENE E SEGURANÇA

Os malefícios ocasionados pela técnica de projecção térmica dependem do equipamento utilizado e da natureza dos materiais projectados. A tabela seguinte (Tab. 1.15) resume as protecções indispensáveis em função do tipo de técnica utilizada.

Para todas as técnicas de projecção é necessário utilizar ventilação forçada para arejar o posto de trabalho e canalizar os vapores e poeiras para sistemas de filtragem.

Há certos materiais projectados que se vaporizam parcialmente e produzem por vezes alguns vapores tóxicos (Cr, Ni). Materiais como o óxido de berílio são muito perigosos pois a sua ingestão sob a forma de partículas ou vapores pode ser mortal.

Tabela 1.15 - Protecção a utilizar em função da técnica de revestimento (X) [9].

| Tipo de Projecção              | TIPO DE PROTECÇÃO |               |                |              |
|--------------------------------|-------------------|---------------|----------------|--------------|
|                                | Auditiva          | Ocular        |                | Respiratória |
|                                |                   | Vidros claros | Vidros escuros |              |
| Projecção à chama-pó           |                   | X             |                | X            |
| Projecção à chama arame/vareta | X                 | X             |                | X            |
| Projecção arco-eléctrico       | X                 |               | X              | X            |
| Projecção por plasma           | X                 |               | X              | X            |
| Projecção hipersónica          | X                 | X             |                | X            |

É necessário fazer uma manutenção preventiva do equipamento: garrafas de gás, caudalímetros, manómetros, mangueiras, compressores, etc.

Para protecção específica do operador é preciso distinguir os diferentes tipos de protecção.

### 1.7.1 - Protecção da vista

Conforme indicado na tabela anterior é preciso considerar dois tipos de protecção dos olhos:

- Protecção por vidros claros: esta protecção justifica-se cada vez que é feita a projecção sem produção de raios ultravioleta, isto é, projecção à chama. A única excepção existente é para a técnica projecção-refusão que necessita da utilização de óculos de soldadura.

- b) Protecção por vidros escuros: é indispensável para a projecção térmica por arco eléctrico. Se se tratar de projecção por plasma ela é ainda mais necessária pois produz uma radiação ultra violeta intensa e é necessário proteger completamente o rosto.

### **1.7.2 - Protecção auditiva**

Em todos os casos, e qualquer que seja a técnica de projecção térmica utilizada, é obrigatório proteger o sistema auditivo do operador e de todas as pessoas suficientemente perto das operações de projecção (excepto para a projecção à chama de pó).

Os níveis de ruído provocados pelos diferentes tipos de equipamento situam-se entre 90 a 130 dB.

As protecções individuais consistem em proteger os canais auditivos com tampões ou mesmo protecções à base de borracha ou outro plástico.

### **1.7.3 - Protecção do sistema respiratório**

Como as outras protecções, também esta depende da natureza dos materiais projectados, do equipamento utilizado, da nocividade das partículas e dos vapores libertados. As partículas de granulometria mais fina apresentam riscos mais ou menos sérios de acordo com o produto projectado.

Consideram-se aqui apenas os produtos correntemente utilizados. Para outros produtos e aplicações específicas será melhor consultar um especialista em ambiente. É preciso não esquecer que a decapagem com jacto abrasivo também produz poeiras.

- Materiais como o berílio e telúrio sob a forma metálica ou de óxidos são muito perigosos e não devem ser projectados sem a fiscalização de um técnico especializado.
- Chumbo, ligas de chumbo, cádmio, crómio, ligas de crómio e óxido de crómio: Os seus vapores são perigosos (saturnismo provocado pelo chumbo) e afectam a produção de glóbulos vermelhos. Para projectar estes produtos, é indispensável utilizar protecção individual respiratória e isolar o posto de trabalho de modo a proteger as pessoas que trabalham na proximidade.

- Zinco, ligas de zinco, estanho, bronze, latão:  
Os seus vapores são tóxicos. É preciso utilizar máscara ventilada.
- Molibdénio, aços, alumínio (metal e óxidos), zircónia, alumineto de níquel, tungsténio, titânio, tântalo, nióbio:  
Estes materiais não trazem problemas. Para trabalhos de longa duração é aconselhável utilizar máscara para evitar absorção de poeiras.

Em conclusão, em matéria de protecção, os cuidados a ter na projecção térmica são os idênticos a outros processos. Quando for necessário trabalhar com um material não conhecido, deve pedir-se a opinião a técnicos de segurança e ambiente, para saber os seus efeitos no corpo humano.

É preciso não esquecer que todas as instalações de projecção térmica devem possuir sistema de ventilação, despoejamento e filtragem adequados.

A tendência actual, em relação à projecção térmica é tentar isolar o operador do equipamento utilizando sistemas robotizados.

## 1.8. VANTAGENS E LIMITAÇÕES DO PROCESSO DE PROJECCÃO TÉRMICA

### 1.8.1 - Vantagens

Este processo em relação a outros processos de revestimentos apresenta tanto vantagens técnicas como económicas.

- A temperatura atingida pelo substrato é, em muitos casos, inferior a 150°C durante todo o tempo de aplicação do revestimento. Assim, as deformações da peça são inexistentes e as mudanças estruturais do material a revestir são evitadas.
- Permite produzir depósitos com espessura reduzida a elevada (de alguns centésimos de milímetro a 3 ou 4 mm) com rapidez e precisão. A ausência de diluição permite garantir todas as características do material projectado.
- É possível obter revestimentos que resistem às mais complexas causas de falha na indústria - desgaste, corrosão, oxidação a alta temperatura. Com a utilização dos diversos processos, podemos projectar os mais variados produtos, tais como metais puros, ligas metálicas, produtos cerâmicos e refractários, carbonetos, nitretos e cermetos.
- Permite substituir peças de aços especiais por outras fabricadas em aços de menor preço e mais fáceis de maquinar revestidas posteriormente com uma liga micropulverizada apropriada às condições de serviço sem prejuízo do comportamento da peça.
- Permite produzir revestimentos estrategicamente colocados apenas nas regiões solicitadas.
- Em inúmeros casos é possível suprimir o acabamento final dos revestimentos em virtude destes se apresentarem com um aspecto regular.
- Permite o revestimento efectivo e total de superfícies com formas relativamente simples o que não só aumenta consideravelmente a longevidade das peças revestidas, diminuindo a frequência das intervenções, como também a rentabilidade do equipamento.
- Possibilita o revestimento peças cilíndricas em rotação, o que produz revestimentos uniformes.

- É fácil conseguir reprodutibilidade desde que se mantenham as condições de projecção e preparação.

### **1.8.2 - Limitações**

- A energia cinética das partículas pode não ser suficiente para promover uma adesão mecânica eficaz.
- É exigido ar comprimido isento de humidade e de impurezas para evitar contaminações.
- A tendência à oxidação das partículas no decurso da projecção pode impedir a completa molhagem do substrato pelas partículas e, conseqüentemente a adesão físico-química.
- Não confere resistência mecânica ou estrutural a uma peça que seja frágil. Só aumenta a espessura para recuperar uma cota e proteger a superfície original.
- Não pode ser usado para formas complexas com ângulos vivos, e furos estreitos devido à dificuldade de projecção (a utilização de extensões aplicáveis às pistolas de projecção pode tentar minimizar este problema).

## **CAPÍTULO 2**

***FADIGA TÉRMICA  
E  
BARREIRAS TÉRMICAS***

## 2.1. INTRODUÇÃO

Na escolha de materiais para a realização de coquilhas pesa, evidentemente, a capacidade de estes suportarem elevadas temperaturas (pelo contacto com o ferro fundido no estado líquido). Os materiais cerâmicos devido ao seu tipo de estrutura e ligação surgem ao investigador como uma possibilidade a ter em conta. No entanto, estes materiais por serem inerentemente frágeis vêm limitada a sua aplicação em condições de choque mecânico ou térmico.

Para tentar ultrapassar de certo modo este problema fazem-se por diversos métodos revestimentos cerâmicos sobre substratos metálicos de modo a que estes suportem as solicitações mecânicas que os cerâmicos não conseguem suportar.

Encontram-se na bibliografia vários exemplos de revestimentos cerâmicos aplicados a diversos materiais metálicos tanto em condições de oxidação e corrosão à temperatura ambiente, como a temperaturas elevadas, aplicados em componentes de fornos, equipamentos para tratamentos térmicos ou para processamento de substâncias químicas, peças de motores de combustão, etc.

O processo de escolha do revestimento cerâmico a utilizar (método e material) depende de inúmeros factores como, por exemplo:

- mecanismos pelos quais o revestimento confere protecção a temperaturas elevadas,
- condições de serviço (em que está inserido o metal revestido),
- compatibilidade entre o revestimento e o metal de base,
- método de aplicação do revestimento, e
- facilidade de reparação do revestimento [12,42].

Neste trabalho serão abordados apenas os revestimentos indicados para funcionar como barreiras térmicas em coquilhas (especialmente os que podem ser aplicados pelo processo de revestimento por projecção à chama).

## **2.2. FADIGA TÉRMICA**

### **2.2.1 - Definição**

Define-se fadiga térmica como a deterioração gradual e eventual fissuração de um material por aquecimentos e arrefecimentos alternados durante os quais a livre expansão térmica é parcial ou totalmente estrangida. Aparecem então tensões térmicas que originam deformações plásticas, e podem causar, eventualmente, o início e propagação de fissuras de fadiga [43, 44].

As restrições impostas à dilatação e contracção podem ter duas origens:

- Interna (da peça que sofre os ciclos térmicos) - existência de gradientes internos como o caso de materiais sujeitos a aquecimentos e arrefecimentos superficiais muito rápidos ou materiais apresentando uma estrutura heterogénea conduzindo a coeficientes de dilatação diferentes (é o caso de coquilhas revestidas com materiais cerâmicos ou coquilhas compósitas com várias camadas de materiais diferentes) - Fadiga térmica - e,
- Externa - forças aplicadas na superfície que se opõem à dilatação térmica (por exemplo, encastramento das extremidades da coquilha) - Fadiga termomecânica.

### **2.2.2 - Materiais para resistir à fadiga térmica**

Quando a superfície de um corpo é aquecida ou arrefecida rapidamente há troca de calor (proporcionalmente a um coeficiente de transferência térmica) e criam-se nos materiais tensões de origem térmica, pelo facto do metal ainda frio se opor à dilatação. Cria-se um estado de tensões de compressão na periferia e de tracção no interior.

Se o estado de compressão da camada periférica ultrapassar o limite de elasticidade do material em questão, produz-se uma deformação plástica permanente. Se o arrefecimento for rápido dá-se o fenómeno inverso, isto é deformação plástica em tracção. A repetição sucessiva do ciclo térmico provoca uma deformação cíclica do material, se este for dúctil, podendo mesmo atingir-se a ruptura se as tensões térmicas geradas forem superiores à tensão de ruptura do material sujeito a fadiga térmica.

Nos materiais cerâmicos, se não forem dúcteis à temperatura de serviço, as tensões de origem térmica não são aliviadas por deformação plástica. Em consequência, ocorrem com maior frequência fissuras e "esboroamento" (spalling).

As tensões térmicas dependem tanto de características do próprio material como da variação das temperaturas a que o provete é submetido. Podem ser determinadas do seguinte modo:

- 1º CASO - Peça com a dilatação constringida numa só direcção (problema linear) - Material homogéneo

Sabendo que:

$$\sigma = E \varepsilon \quad (2.1)$$

$$\varepsilon = \alpha \Delta T \quad (2.2)$$

E - Módulo de elasticidade

$\sigma$  - Tensão

$\varepsilon$  - Deformação

$\alpha$  - Coeficiente de dilatação térmica linear médio entre as duas temperaturas limite a que o provete é submetido

$\Delta T$  - Variação de temperatura entre a temperatura máxima atingida pela placa do lado aquecido e a temperatura média da placa submetida a fadiga térmica

Então as tensões térmicas geradas no provete nesta situação serão dadas por:

$$\sigma_t = \alpha \Delta T E \quad (2.3)$$

$\sigma_t$  - Tensão térmica gerada no provete

O coeficiente de dilatação térmica linear ( $\alpha$ ) é dado pela variação de comprimento face a um comprimento inicial de referência provocado pela variação de temperatura [45].

$$\alpha = \left( \frac{dl}{l} \right) \left( \frac{1}{dT} \right) \quad (2.4)$$

É função da temperatura conforme se vê na expressão seguinte (2.5) mas, de um modo geral, para facilitar o problema eliminam-se o 2º e 3º termos:

$$\alpha = a + bT + cT^2 \quad (2.5)$$

- 2º CASO - Peça com dilatação livre numa direcção mas constrangida nas outras duas (caso de uma placa aquecida numa face, e cujas camadas subjacentes, permanecendo frias impedem a dilatação nas direcções da superfície mas não impedem o aumento de espessura da placa) - Material homogéneo

Se se considerar que a variação de temperaturas sofrida pelo provete é dada por  $\Delta T$  definido para a expressão 2.2, a tensão térmica gerada é dada por:

$$\sigma_t = \frac{\alpha \Delta T E}{1-\mu} \quad (2.6)$$

$\sigma_t$  - Tensão térmica gerada no provete

$\alpha$  - Coeficiente de dilatação térmica linear médio entre as duas temperaturas limite a que o provete é submetido

$\Delta T$  - Variação de temperatura entre a temperatura máxima atingida pela placa do lado aquecido e a temperatura média da placa submetida a fadiga térmica

$E$  - Módulo de elasticidade

$\mu$  - Coeficiente de Poisson

O factor  $(1-\mu)$  intervêm pois, neste caso, a variação de dimensões é diferente consoante a direcção a considerar.

Considera-se que a variação de temperatura provocada pelo aquecimento de uma superfície é função da condutividade térmica,  $K$ , que pode ser expressa matematicamente como o coeficiente que relaciona a velocidade de transferência de calor por unidade de área  $(dQ/dt)(1/A)$  com o potencial térmico ou gradiente de temperatura  $(-dT/dx)$ :

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)\left(\frac{1}{A}\right) = -K \left(\frac{dT}{dx}\right) \quad (2.7)$$

Pode também relacionar-se a variação de temperatura de um material com o seu calor específico ( $C_p$ ) que é a derivada do calor contido (entalpia) de um material em relação a uma temperatura  $T$ .

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad (2.8)$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (2.9)$$

$$C_p = a + 2 bT - cT^{-2} \quad (2.10)$$

O calor específico só é válido para determinados intervalos de temperatura que devem ser sempre especificados. A existência de descontinuidades nos valores de entalpia pode acontecer devido a variações de estrutura que ocorrem nestes materiais. É necessário, nesses casos, fornecer calor adicional (calor de transformação) para que se dê a alteração de estrutura ( $\Delta H_f$ ). No entanto, na prática, costumam considerar-se constantes o 2º e 3º termos.

Para relacionar a variação de temperatura com a condutividade térmica é preciso estabelecer algumas relações. Considera-se que:

- Q - Calor
- M - Massa
- V - Volume
- $\rho$  - Massa específica
- $C_p$  - Calor específico
- esp - Espessura onde se está a considerar que a temperatura varia
- K - Condutividade térmica
- C - Constante
- A - Área

$$dQ = \int_{M=0}^M C_p dT \cdot dM \quad (2.11)$$

mas

$$dM = \rho dV = \rho A dx \quad (2.12)$$

logo

$$dQ = \int_0^{esp} C_p \rho A dx dT = C_p \rho A \int_0^{esp} dx dT \quad (2.13)$$

Se se considerar

$$\int_0^{esp} dx dT = \text{const.} = C$$

e sabendo que:

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right) \left(\frac{1}{A}\right) = -K \left(\frac{dT}{dx}\right) \quad (2.14)$$

Vem:

$$-\frac{dT}{dx} = \frac{C_p \rho A}{K} \cdot C \cdot \frac{1}{A} dt \propto \frac{C_p \rho}{K}$$

Então

$$-\frac{dT}{dx} \propto \frac{C_p \rho}{K} \quad (2.15)$$

Verifica-se que a variação de temperatura é inversamente proporcional à condutividade térmica. Pode então dizer-se que, neste caso, a tensão térmica gerada por variação de temperatura é:

$$\sigma_t \propto \frac{E \alpha C_p \rho}{K} \quad (2.16)$$

K - Condutividade térmica

C<sub>p</sub> - Calor específico

ρ - Massa específica

σ<sub>t</sub> - Tensão térmica gerada no provete

α - Coeficiente de dilatação térmica linear médio entre as duas temperaturas limite a que o provete é submetido

E - Módulo de elasticidade

A um aumento da condutividade térmica do material corresponde uma diminuição dos gradientes térmicos e das tensões associadas.

Para uma mesma variação de temperatura à superfície do corpo as contrações e deformações originadas são função directa do coeficiente de dilatação térmica (α) . Certos autores [44] indicam como solução para os problemas de fadiga térmica a escolha de materiais com a relação Eα/K baixa.

Esta proposição é justificada pelas seguintes razões:

- o produto E.α representa o cálculo elástico da tensão térmica produzida se o metal é encastrado numa direcção e aquecido de 1°C o que constitui um parâmetro de classificação.
- a amplitude da deformação térmica é inversamente proporcional à condutividade térmica K, já que ela depende da severidade dos gradientes térmicos, (ΔT).

Conforme se pode verificar pela expressão 2.16 e ainda de acordo com Murphy [44] as tensões térmicas podem considerar-se proporcionais a:

$$E \alpha \frac{\rho C_p}{K} \quad (2.17)$$

### 2.2.3 - Fadiga térmica em materiais homogéneos

A fractura por fadiga térmica ocorre quando as tensões de origem térmica,  $\sigma_t$ , atingirem ou ultrapassarem  $\sigma_f$  (tensão de ruptura do material sujeito a fadiga térmica):

$$\sigma_t \propto \frac{E \alpha C_p \rho}{K} > \sigma_f \quad (2.17)$$

Geralmente a tensão máxima atinge-se à superfície onde a variação de temperatura  $\Delta T$  (diferença de temperatura entre a película mais solicitada termicamente e o interior que frequentemente permanece a temperaturas sensivelmente constantes, no caso de coquilhas utilizadas para o vazamento de ferros fundidos) atinge o seu valor máximo.

Quando  $\Delta T$  ultrapassa certos valores (dependentes dos materiais sujeitos a fadiga térmica tais como,  $E$ ,  $\alpha$  e  $K$ ), ocorrerá fractura por fadiga térmica pois as tensões térmicas geradas são superiores à tensão de ruptura dos materiais considerados.

As temperaturas a que a coquilha é submetida são também importantes para determinar a ruptura por fadiga térmica.

Para um problema simples de condução de calor unidimensional, em regime estacionário, pode estimar-se qual será a temperatura atingida pela face aquecida (em contacto com o ferro fundido no estado líquido).

Considera-se que:

- $T_e$  - Temperatura imposta na face oposta à aquecida
- $L$  - Espessura da placa
- $q$  - Fluxo de calor imposto por unidade de área
- $K$  - Condutividade térmica

A equação de condução de calor unidimensional, em regime permanente (estacionário), considerando a condutividade térmica constante é:

$$\frac{d}{dx} \left( K \frac{dT}{dx} \right) = 0 \equiv \frac{d^2 T}{dx^2} \quad (2.18)$$

cuja solução é linear e igual a:

$$T(x) = C_1 + C_2 x \quad (2.19)$$

Impondo as condições de fronteira que são:

$$x = 0 \Rightarrow q = -K \frac{dT}{dx} \quad (2.20)$$

e

$$x = L \Rightarrow T(L) = T_e \quad (2.21)$$

Determinam-se as constantes de integração  $C_1$  e  $C_2$ :

$$C_1 = T_e + \frac{q}{K} L \quad (2.22)$$

$$C_2 = -\frac{q}{K} \quad (2.23)$$

Resultando a distribuição de temperaturas ao longo da espessura:

$$T(x) = T_e + \frac{q}{K} L - \frac{q}{K} x \quad (2.24)$$

Podendo assim saber-se de que depende a temperatura na face aquecida ( $x = 0$ )

$$T(0) = T_e + \frac{q}{K} L \quad (2.25)$$

O conhecimento desta temperatura é importante para determinar a variação de temperatura sofrida pela coquilha.

#### 2.2.4 - Fadiga térmica em revestimentos

Nos revestimentos produzidos por projecção térmica o aparecimento de tensões de origem térmica pode dever-se a dois efeitos:

- arrefecimento que ocorre após a projecção, e
- aquecimentos e arrefecimentos que ocorrem durante fenómenos de fadiga térmica.

O grau de tensão de origem térmica atingido é determinado por vários factores:

- elasticidade dos materiais em jogo e sua variação com a porosidade,
- espessura de revestimento,
- condutividade térmica dos diferentes materiais,
- gradientes de temperatura e,
- variação dos coeficientes de expansão térmica entre o revestimento e substrato.

Num material revestido (deixa de ser considerado material homogéneo) se se estiver em presença de duas ou mais películas de materiais diferentes com diferentes valores de propriedades termomecânicas, como por exemplo, o caso de um revestimento, produzido por projecção à chama e constituído por camada de ligação e outra camada, de acordo com Hougong Wang e Herbert Herman [46] a tensão térmica ( $\sigma_t$ ) gerada no revestimento resultante das diferenças de coeficientes de expansão térmica durante os ciclos térmicos a que o revestimento é submetido pode ser estimada pela seguinte equação:

$$\sigma_t = E \Delta\alpha \Delta T_r \left( \frac{V_{cl} + V_s}{1 - \mu} \right) \quad (2.26)$$

- $\sigma_t$  - Tensão térmica gerada no provete
- $V_{cl}$  e  $V_s$  - Fração volúmica da camada de ligação (cl) e da camada superior (s)
- $\Delta\alpha$  - Diferença entre os coeficientes de dilatação térmica do revestimento e camada de ligação
- $\Delta T_r$  - Variação de temperatura sofrida pelo revestimento.
- $\mu$  - Coeficiente de Poisson

O módulo de elasticidade médio do conjunto pode ser dado por:

$$E_r = E_1 FV_1 + E_2 FV_2 + E_3 FV_3 \quad (2.27)$$

- $E_r$  - Módulo de elasticidade médio do conjunto
- $FV$  - Fração Volúmica
- 1 - Revestimento superior
- 2 - Camada de ligação ou outra camada de revestimento
- 3 - Substrato

A porosidade é uma característica sempre presente nos revestimentos por projecção à chama, sendo por isso importante considerar o seu efeito na variação das propriedades. Certos autores (Machenzie e Kingery) [47] afirmam que a porosidade altera de forma positiva as propriedades dos revestimentos cerâmicos alterando o módulo de elasticidade.

Em cerâmicos contendo porosidade esférica fechada a variação do módulo de elasticidade é, segundo Machenzie, dada por:

$$E_p = E_0 (1 - 1.9P + 0.9P^2) \quad (2.28)$$

- $E_p$  - Módulo de elasticidade na presença de porosidade
- $E_0$  - Módulo de elasticidade sem porosidade
- $P$  - Fração volúmica de porosidade no cerâmico considerado

Como exemplo, num cerâmico com cerca de 50% de porosidade o módulo de elasticidade desce para um valor cerca de 4 vezes mais baixo;

$$E = 0.275 E_0 \quad (2.29)$$

Consequentemente, e já que:

$$\sigma = E \varepsilon$$

Para uma mesma deformação causada por variações de temperatura, corresponde um nível de tensões cerca de 4 vezes menor.

Para revestimentos produzidos por projecção térmica Kingery, deduziu uma expressão que tenta dar a variação de temperatura crítica que um revestimento pode sofrer, de modo a que não ocorra ruptura por fadiga térmica.

De acordo com Kingery  $\Delta T_f$  é descrito por:

$$\Delta T_f = \frac{K \sigma_f (1 - \mu) S_f}{E \alpha h} = R' \frac{S_f}{h} \quad (2.30)$$

- $\Delta T_f$  - Variação de temperatura crítica para a qual ocorre fractura por choque térmico
- K - Condutividade térmica
- $\sigma_f$  - Tensão de ruptura do material sujeito a fadiga térmica
- $\mu$  - Coeficiente de Poisson
- E - Módulo de elasticidade
- $\alpha$  - Coeficiente de dilatação térmica linear médio entre as duas temperaturas limite a que o provete é submetido
- Sf - Factor de forma
- h - Difusividade térmica
- R' - Resistência ao choque térmico

A fractura por choque térmico é muito influenciada pelo factor de forma. Em geometrias agressivas, isto é, arestas vivas e cantos, atinge-se facilmente  $\Delta T_f$  devido ao baixo valor do factor de forma. Um elevado valor de K, conjuntamente com um baixo valor de h, podem contrabalançar a contribuição negativa do factor de forma.

Mas, se por um lado a porosidade é benéfica para melhorar as propriedades elásticas dos revestimentos cerâmicos, essa mesma porosidade introduz consequências negativas no que diz respeito à resistência à corrosão. O maior problema reside sobretudo na porosidade aberta que permite a penetração de gases ou outros agentes corrosivos [47].

## 2.2.5 - Ensaio de fadiga térmica

Não há actualmente nenhum ensaio normalizado para testar a fadiga térmica em amostras revestidas. De uma forma geral, cada utilizador tenta com os meios disponíveis simular as condições de serviço a que cada revestimento vai estar submetido.

Podem dar-se alguns exemplos:

- Para testar o comportamento dos revestimentos de cabeças de pistões produzidos por projecção por plasma e constituídos por uma camada de Ni (95%) e Al (5%) e outra, exterior de  $ZrO_2$  (76%) e MgO (24%) podem fazer-se ensaios que consistem em aquecer as amostras numa chama a  $400^\circ C$  e depois após certo tempo de estágio fazer o arrefecimento através de ar comprimido até cerca de  $200^\circ C$  [48].
- Para se avaliar o comportamento de materiais não revestidos podem utilizar-se provetes do tipo indicado na figura 2.2. O ensaio consistirá em emergir o provete sucessivamente em banhos a diferentes temperaturas, sendo feita a análise do aspecto do provete. Este ensaio foi utilizado para fazer a análise qualitativa do comportamento da superliga FS X 414 entre 21 e  $1040^\circ C$  [49].

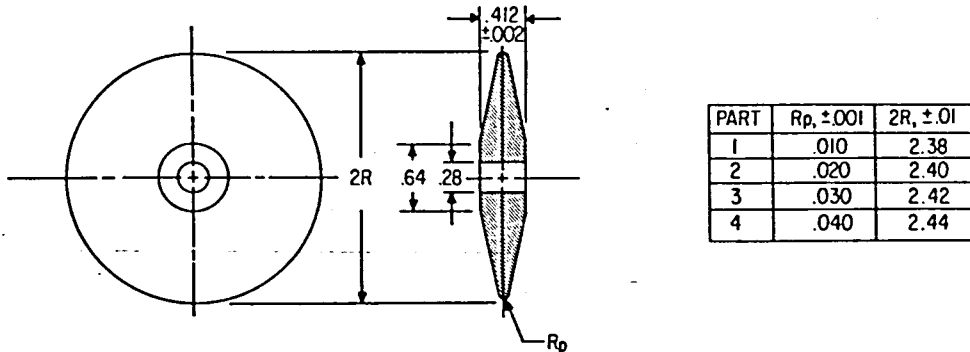


Fig. 2.1 - Provette utilizado para ensaios de fadiga térmica [49].

- Em relação ao estudo da fadiga térmica de materiais usados em coquilhas o único exemplo encontrado na bibliografia consultada é o que refere um aquecimento obtido por elevada frequência à superfície de coquilhas em aço para vazamento de latão e alumínio [50].

### 2.3. BARREIRAS TÉRMICAS

Através da pesquisa bibliográfica realizada verifica-se que os óxidos são os materiais cerâmicos mais utilizados como barreira térmica devido à sua elevada estabilidade química e boas propriedades refractárias [47].

Apresentam-se alguns exemplos:

- a) Podem revestir-se cabeças de pistões de automóveis fabricados numa liga de alumínio (AS12UNG) por projecção por plasma, sendo o revestimento constituído do exterior para o interior por:

1 mm de  $ZrO_2$  - 24% MgO,  
0.4 mm de 50% ( $ZrO_2$  - 24% MgO) e 50% (Ni - 5% Al), e  
0.1 mm de Ni - 5% Al.

- b) Revestimentos de câmaras de combustão podem ser obtidos por projecção por plasma, sendo constituídos por (do exterior para o interior):

0.76 mm de  $ZrO_2$  - 7%  $Y_2O_3$  e  
0.13 mm de Ni Cr Al Y [51].

Em relação ao revestimento de coquilhas (ou moldações permanentes) pela técnica de projecção térmica foi apenas encontrado um exemplo indicado em [2].

Neste exemplo realizaram-se por projecção à chama revestimentos de  $ZrO_2$  - 25% MgO em moldes metálicos para testar se haveria ou não melhoria de propriedades face aos vulgares métodos de protecção por pinturas refractárias frequentemente utilizados em coquilhas.

Os resultados foram satisfatórios tendo sido observadas propriedades idênticas de adesão, rugosidade superficial e condutividade térmica, com melhoria nas de dureza, desgaste por erosão, durabilidade e qualidade superficial das peças.

Pela análise destes exemplos evidencia-se um aspecto: - Um dos materiais mais utilizados com a função de "barreira térmica" é a zircónia.

De uma forma muito geral, pode dizer-se que as propriedades exigidas a um revestimento cerâmico com a função de barreira térmica são [16]:

- baixa condutividade térmica,
- compatibilidade (proximidade) de valores dos coeficientes de expansão térmica dos materiais de revestimento e substrato,

- estabilização adequada da estrutura cristalina às temperaturas de serviço,
- valores elevados de reflectividade quando a radiação é a principal forma de transferência de calor,
- possibilidade de se efectuarem reparações posteriores no revestimento (ou mesmo durante a sua fabricação), e
- máxima resistência à corrosão e à oxidação a quente.

## **2.4. MECANISMOS DE FALHA DAS BARREIRAS TÉRMICAS**

O critério de falha de qualquer revestimento cerâmico utilizado como barreira térmica é geralmente determinado pela fissuração e escamação do revestimento, expondo o metal a temperaturas elevadas. Observações feitas em revestimentos funcionando como barreiras térmicas identificaram os seguintes mecanismos de falha [16]:

### **2.4.1 - Falha induzida por esforços mecânicos**

Pode ocorrer pelo facto dos materiais cerâmicos serem inerentemente frágeis e terem baixos valores de propriedades mecânicas, como por exemplo tensão de ruptura. As fontes de tensão podem ser:

- tensões residuais resultantes do processo de deposição, e
- tensões térmicas geradas durante a exposição repetida a temperaturas elevadas, conforme já foi visto no ponto 2.2.4.

### **2.4.2 - Falha induzida por choque térmico**

Variações rápidas de temperatura provocam fissuras que danificam os revestimentos cerâmicos. Hasselman [47] identificou os seguintes parâmetros como fundamentais para impedir o início de fractura por choque térmico, conforme se viu na expressão (2.30):

- elevados valores de condutividade térmica e difusividade térmica,
- baixos valores do coeficiente de dilatação térmica linear,
- baixos valores de módulo de elasticidade e do coeficiente de Poisson,

Muitos destes parâmetros são incompatíveis com as propriedades de alguns materiais cerâmicos. Por exemplo, a maioria destes materiais possui baixos valores de condutividade térmica em comparação com os materiais metálicos, conforme se pode analisar na tabela seguinte (Tab. 2.1).

Tabela 2.1 - Propriedades de alguns materiais cerâmicos e metálicos [53].

| Material   | Ponto de Fusão (°C) | Massa Específica (kg/m <sup>3</sup> ) | Calor Específico (J/kg K)                 | Coef. Expansão Térmica Linear (x10 <sup>-6</sup> /K) | Condut. Térmica (W/m K)                                     | Módulo de Elasticidade (GPa) | Tensão de Ruptura (MPa)    |
|--|---------------------|---------------------------------------|---|--|---|------------------------------|----------------------------|
| Alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )                      | 2050                | 3960                                  | 1050<br>(25 a 1000°C)                     | 8.0<br>(25 a 800°C)                                  | 38.9 a 20°C<br>27.6 a 100°C<br>6.3 a 800°C<br>4 a 1315°C    | 400                          | 310 a 20°C<br>221 a 1000°C |
| Berília (BeO)  | 2550                | 3000                                  | 2180<br>(25 a 1000°C)                     | 7.5<br>(25 a 800°C)                                  | 196 a 20°C<br>142 a 100°C<br>29.3 a 800°C<br>29 a 1000°C    | 386                          | 97 a 20°C                  |
| Magnésia (MgO)   | 2850                | 3600                                  | 1170<br>(25 a 1000°C)                     | 13.5<br>(25 a 800°C)                                 | 59<br>a 1100°C  |                              |                            |
| Zircónia (ZrO <sub>2</sub> )                                   | 2700                | 5500 a 5800                           | 590<br>(25 a 1000°C)                      | 7.5<br>(25 a 800°C)                                  | 1.88 a 400°C<br>2.05 a 800°C<br>2.38 a 1200°C<br>3 a 1315°C | 156 c/ CaO<br>103 c/ MgO     | 145 a 20°C                 |
| Zircão (ZrO <sub>2</sub> . SiO <sub>2</sub> )                  | 2500                | 4500 a 4700                           | 630<br>(25 a 1000°C)                      | 4.5<br>(25 a 800°C)                                  | 4<br>a 1200°C   |                              | 620 a 20°C                 |
| Mulite (3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 2SiO <sub>2</sub> ) | 1850                | 2800                                  | 840<br>(25 a 1000°C)                      | 5.0<br>(25 a 800°C)                                  | 2.1 a 20°C<br>59.8 a 100°C<br>42.7 a 500°C<br>37.7 a 1200°C | 159                          | 110 a 20°C                 |
| Cobre puro (>99.9%)  | 1083                | 8960                                  | 385 a 20°C<br>402 a 200°C<br>473 a 1000°C | 17.1 a 100°C<br>18.3 a 500°C<br>20.3 a 1000°C        | 394 a 20°C<br>389 a 200°C<br>244 a 1037°C                   | 129.8                        | 221 a 20°C                 |
| Latão (Cu 67%/Zn 33%)  | 940                 | 8500                                  | 376 a 20°C                                | 20.2<br>(25 a 300°C)                                 | 121 a 20°C  | 101                          | 331 a 20°C                 |

**Nota:** Os valores apresentados nesta Tabela são valores médios dos encontrados na bibliografia pois a dispersão é grande, sobretudo, no caso dos materiais cerâmicos.

De todos os materiais cerâmicos, a zircónia é dos mais utilizados como barreira térmica (isto é, resistir a solicitações de choque térmico) pois é dos que possui módulo de elasticidade mais baixo, assim como o calor específico, factores que fazem aumentar o  $\Delta T_f$  (ver fórmula 2.30). Se se comparar o comportamento de dois materiais cerâmicos por exemplo, alumina e zircónia, verifica-se que com o aumento da temperatura a tensão gerada na zircónia é mais baixa do que a gerada na alumina o que vem de novo comprovar a utilização deste cerâmico como barreira térmica.

Uma questão importante a estudar neste ponto é o tipo de fissuração que pode ocorrer, função do tipo de choque térmico a que o revestimento é submetido:

- arrefecimentos e aquecimentos rápidos, e
- arrefecimentos e aquecimentos lentos.

Na figura seguinte (Fig. 2.1) apresenta-se a representação esquemática dos efeitos do choque térmico no modo de fissuração de revestimentos (arrefecimentos rápidos e lentos).

O revestimento superior é cerâmico a camada de ligação é metálica e o substrato é metálico também.

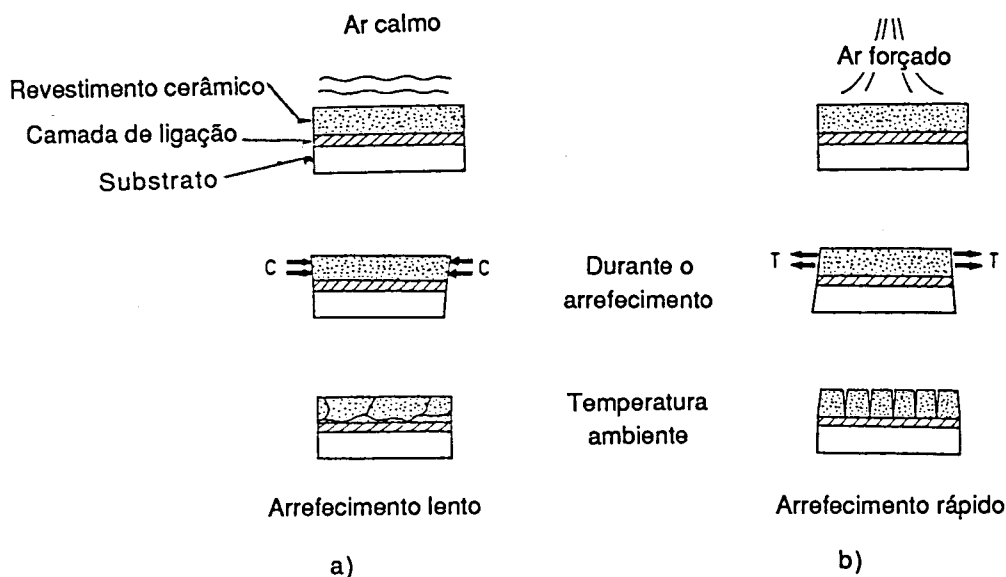


Fig. 2.2 - a) Arrefecimento ao ar calmo

b) Arrefecimento por ar forçado

Efeitos do choque térmico no modo de fissuração durante o arrefecimento de revestimentos [54].

Quando a amostra é arrefecida lentamente (a) o revestimento superior desenvolve tensões de compressão (C) devido às diferenças de coeficientes de expansão térmica, pois ele apresenta coeficientes de expansão térmica inferior ao material de base metálico. Iniciam-se assim fissuras longitudinais que aceleram o destacamento do revestimento do topo.

Por outro lado, quando o revestimento é rapidamente arrefecido, o revestimento superior tende a contrair mais do que o revestimento intermédio (camada de ligação) devido ao maior gradiente térmico e origina-se um estado de tensões planares do revestimento. Este estado de tensões de tracção (T) provoca fissuras radiais no revestimento que tendem a aliviar as tensões produzidas pelas diferenças dos coeficientes de expansão térmica, originando fissuras perpendiculares ao revestimento.

### **2.4.3 - Fractura por ruptura adesiva ou coesiva**

A fractura coesiva resulta da propagação de fissuras através do revestimento cerâmico. A fractura adesiva ocorre quando há separação das camadas de revestimento tais como cerâmico/camada de ligação ou camada de ligação/substrato (ver Fig. 1.27).

Os factores previamente mencionados para maximizar a resistência ao choque térmico são igualmente importantes para impedir a fractura coesiva.

Revestimentos de zircónia totalmente estabilizados com MgO contém uma mistura de fases cúbica e tetragonal para além da monoclinica e ainda excesso de estabilizador. A resistência à temperatura ambiente e a tenacidade mais elevada do que a  $ZrO_2$  totalmente cúbica, são atribuídas à existência de uma rede de microfissuras.

A forma dos poros também tem um efeito muito importante na tenacidade. Poros pequenos e angulares actuam como concentradores de tensões significativos o que baixa a tenacidade. Poros maiores e arredondados podem impedir a propagação de fissuras ou mesmo deflecti-las.

### **2.4.4 - Oxidação e corrosão**

Os materiais sujeitos a temperaturas elevadas devem ser resistentes à oxidação. Este tipo de revestimento pelo facto de ser poroso pode causar a oxidação das outras camadas de revestimentos e a criação de fissuras.

Os revestimentos utilizados como barreiras térmicas devem ser capazes de resistir à corrosão pelos agentes do meio onde estiveram inseridos.

## 2.5. MATERIAIS UTILIZADOS COMO BARREIRAS TÉRMICAS - ZIRCÓNIA

### 2.5.1 - Origens dos Minérios

A zircónia pode ser encontrada entre 0.02 e 0.03% da crosta terrestre, sendo mais abundante que muitos minérios metálicos. As principais fontes minerais de zircónia são a badeleíte, descoberta no Brasil em 1892, constituída por cerca de 80 a 90% de  $ZrO_2$ , com impurezas de  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  e  $Fe_2O_3$ , e areia de zircão,  $ZrSiO_4$ , que ocorre na Índia, Austrália, África do Sul e Estados Unidos da América [47].

Na tabela seguinte (Tab. 2.2) apresentam-se alguns exemplos de composição química de minérios utilizados para o fabrico de zircónia.

Tabela 2.2 - Composições químicas de minérios utilizados para o fabrico de zircónia [55].

| Análise Química (%) | Zircão Austrália | Zircão África do Sul | Badeleíte Brasil |
|---------------------|------------------|----------------------|------------------|
| Zircónia            | 66.90            | 96.00                | > 99.00          |
| Sílica              | 32.60            | 1.5                  | < 0.5            |
| Óxido de titânio    | 0.12             | 1.0                  | < 0.3            |
| Óxido de ferro      | 0.04             | 1.0                  | < 0.05           |
| Alumina             | 0.43             |                      |                  |
| Magnésia            | 0.03             |                      |                  |
| Dióxido de enxofre  | 0.007            | 0.20                 | < 0.03           |

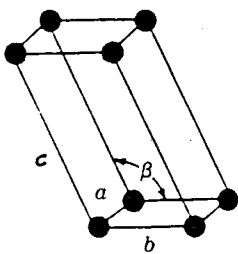
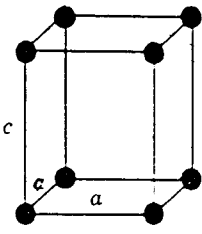
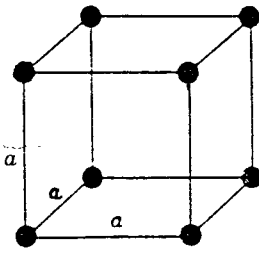
A produção mundial de zircónia foi cerca de 700.000 toneladas em 1989 das quais 451.000 produzidas na Austrália, 93.000 nos Estados Unidos e 144.000 na África do Sul.

### 2.5.2 - Estrutura da zircónia

A zircónia pura é um material polifórmico. A fase cúbica é estável desde o ponto de fusão a  $2680^{\circ}C$  até  $2370^{\circ}C$  e tem uma estrutura do tipo fluorite. Entre  $2370^{\circ}C$  e  $1170^{\circ}C$  a fase estável exibe uma simetria tetragonal. Numa gama de temperaturas relativamente grande abaixo de  $1170^{\circ}C$  ocorre uma transformação martensítica de que resulta a formação de zircónia monoclinica.

Na tabela 2.3 apresentam-se as estruturas cristalinas da zircónia com os respectivos parâmetros de malha e massas específicas.

Tabela 2.3 - Estruturas cristalinas da zircónia [55].

| Estrutura Cristalina                  | Monoclínica<br>( < 1170° C)   | Tetragonal<br>(1170 a 2370° C)  | Cúbica<br>(2370 a 2680° C)   |
|---------------------------------------|---|---|--|
| Célula Unitária                       |                      |  |  |
| Parâmetros de malha                   | $a = 0.5156 \text{ nm}$<br>$b = 0.5191 \text{ nm}$<br>$c = 0.5304 \text{ nm}$<br>$\beta = 98.8^\circ$ | $a = 0.5094 \text{ nm}$<br>$c = 0.5177 \text{ nm}$                                | $a = 0.5124 \text{ nm}$  |
| Massa Específica<br>kg/m <sup>3</sup> | 5830  | 6100<br>(Calculada)   | 6090<br>(Calculada)  |

### 2.5.3 - Estabilização das diferentes fases

A transformação de estrutura tetragonal para monoclínica pode ser acompanhada de um aumento de volume de cerca de 3 a 5% o que pode levar à fissuração do cerâmico puro durante o arrefecimento, por se exceder a tensão limite elástico e a tensão de ruptura.

As fases polimórficas de elevada temperatura podem ser estabilizadas à temperatura ambiente pela adição de óxidos tais como óxido de cálcio (CaO), óxido do magnésio (MgO), óxido de ítrio (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e outros óxidos de terras raras, originando zircónia totalmente estabilizada (ZTE). A presença de estabilizador impede a reacção tetragonal-monoclínica formando-se fases metaestáveis diferentes das que aparecem no diagrama de equilíbrio.

Se se adicionar uma quantidade insuficiente de óxido estabilizador então obtém-se zircónia parcialmente estabilizada (ZPE). A ZPE é constituída pela mistura íntima de duas ou mais

fases. Tanto está presente a fase cúbica como a tetragonal è durante o arrefecimento é possível que esta última se transforme em monoclinica. As fases presentes, sua quantidade, tamanho e distribuição tem uma influência bastante importante nas propriedades do material.

Tratamentos térmicos subsequentes da ZPE podem resultar na retenção de precipitados tetragonais metaestáveis dentro da matriz de fase cúbica. Esta reacção de precipitação é particularmente importante pois fornece a materiais monolíticos considerável tenacidade e resistência. Uma transformação dos precipitados de tetragonal para monoclinica induzida por uma tensão pode ser provocada pela influência de concentrações locais de tensões tais como as associadas às pontas de fissuras.

Este processo de transformação requer uma energia de activação significativa que é fornecida pela energia elástica armazenada. Deste modo de transformação resulta uma redução local do campo de deformação elástica. Por outro, lado a expansão volúmica associada à transformação pode actuar de modo a reduzir as concentrações locais de tensão, ou transformar tensões tractivas na ponta das fissuras em tensões compressivas.

Para se conseguir uma estabilização total da fase cúbica têm de se adicionar quantidades elevadas de óxidos estabilizadores como, por exemplo, 24% de MgO.

#### 2.5.4 - Sistema $ZrO_2 - MgO$

Na figura 2.3 apresenta-se parte do diagrama de equilíbrio do sistema  $ZrO_2-MgO$ .

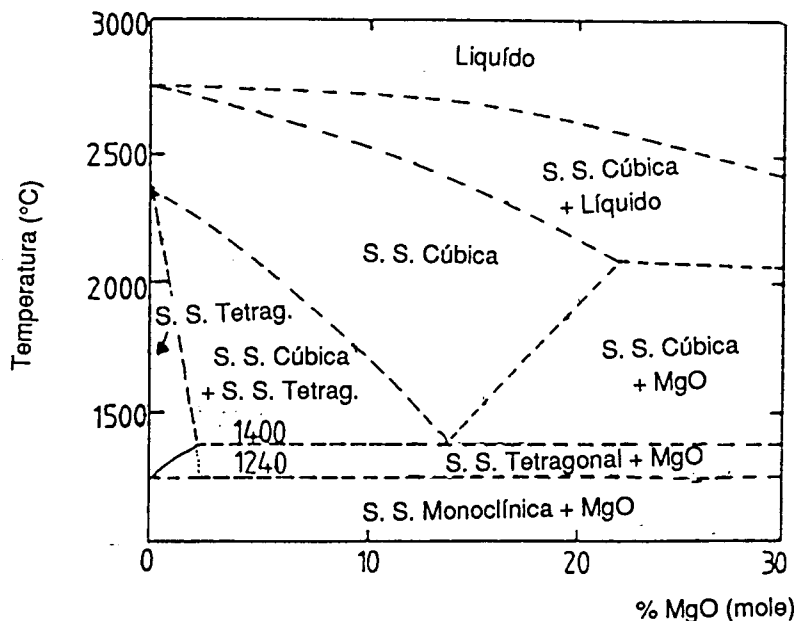


Fig. 2.3 - Parte do diagrama de equilíbrio do sistema  $ZrO_2-MgO$  [55].

De acordo com o diagrama, a solubilidade do MgO na zircónia monoclínica é pouca ou nenhuma até a temperatura de transformação tetragonal. A solubilidade do MgO na zircónia tetragonal aumenta lentamente com a temperatura, sendo inferior a 1% a 1300°C. A 1400°C torna-se estável uma solução cúbica com uma composição eutectóide a 13% mol de MgO.

Assim, existe acima de 1400°C uma estrutura cúbica (solução sólida homogénea). Um tratamento térmico importante do ponto de vista tecnológico segundo R. Stevens [55] é o que consiste num aquecimento dentro do campo de solução sólida cúbica para composições entre 6 e 8.5% MgO (mol). No arrefecimento resulta uma solução sólida homogénea. Se o cerâmico for então rapidamente arrefecido até à zona constituída por solução sólida cúbica e solução sólida tetragonal são nucleados pequenos grãos de solução sólida tetragonal que vão crescer.

No arrefecimento rápido até à temperatura ambiente, dependendo do tamanho, os precipitados de solução sólida tetragonal podem ser capazes de se transformar em zircónia monoclínica por um processo que produz um aumento de volume e afecta consideravelmente as propriedades mecânicas.

Outro aspecto significativo do sistema  $ZrO_2$ -MgO é a decomposição da solução sólida cúbica nos óxidos constituintes abaixo de 1400°C e de novo abaixo de 1240°C. À medida que isto ocorre o MgO tem tendência a precipitar ao longo das fronteiras de grão. Pensa-se que este efeito afecta as propriedades mecânicas do cerâmico fazendo com que não possa ser utilizado na gama de temperaturas de 1000 a 1400°C.

Trabalhos mais recentes contradizem este pressuposto [55]: um envelhecimento a 1100°C para a gama de composições de 6.8 a 7.9% mol de MgO não origina tal decomposição e permite que se forme um cerâmico mais resistente tanto do ponto de vista mecânico como de resistência ao choque térmico.

Este tratamento térmico provoca o aparecimento de uma fase metaestável intermédia  $Mg_2Zr_5O_{12}$  - fase  $\delta$ . Foi também detectada uma estrutura  $\beta$  rombroedal que se considera que é uma fase de não equilíbrio.

A formação destas fases complexas pela utilização de um envelhecimento subeutectóide é actualmente a prática adoptada para melhorar as propriedades mecânicas e de choque térmico da zircónia parcialmente estabilizada com MgO.

### 2.5.5 - Sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$

Parte do diagrama de equilíbrio deste sistema binário é apresentada na figura seguinte (Fig. 2.4).

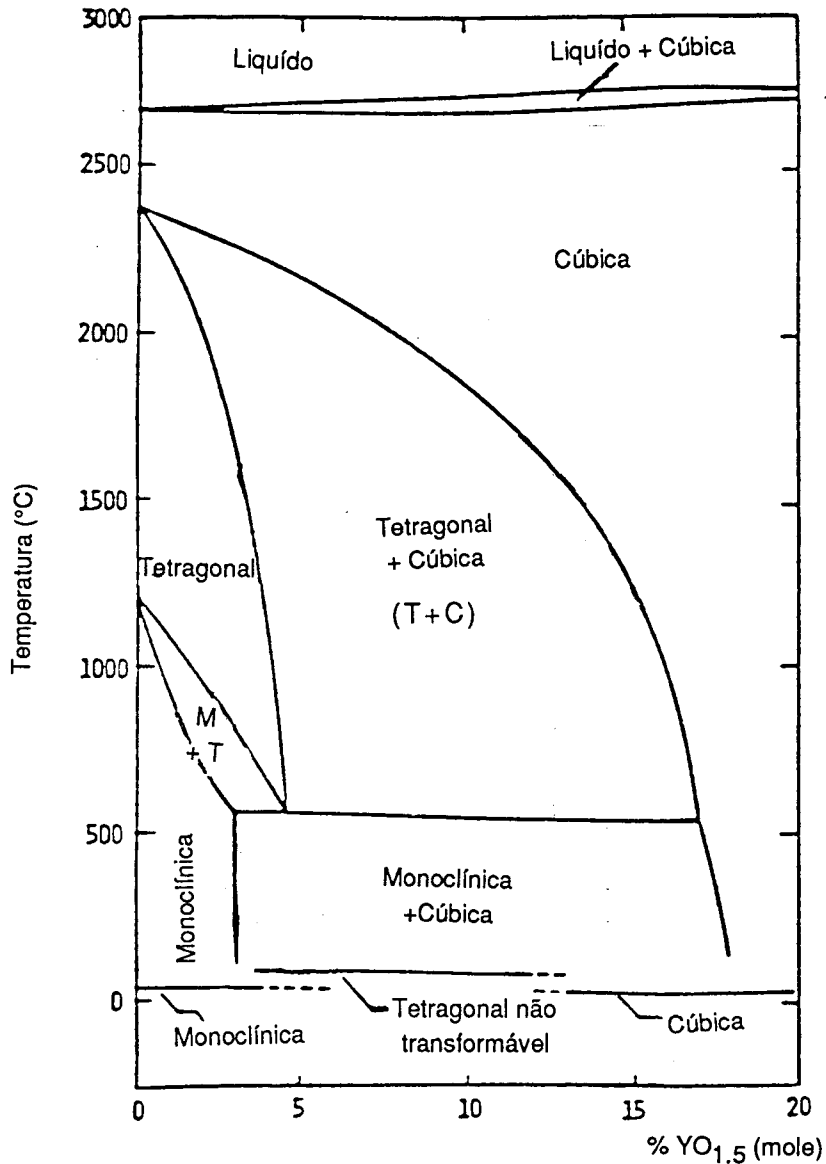


Fig. 2.4 - Parte do diagrama de equilíbrio do sistema binário  $ZrO_2 - Y_2O_3$  [55].

O aspecto mais importante do diagrama  $ZrO_2 - Y_2O_3$  é a diminuição de temperatura da transformação tetragonal-monoclínica com o aumento do teor em ítria, um fenômeno que não aparece com a adição de  $MgO$  e  $CaO$ . Este comportamento tem implicações importantes tanto no design e utilização deste tipo de cerâmicos já que a temperatura limite de utilização para qualquer aplicação é determinada pela temperatura de transformação tetragonal-monoclínica.

Com o aumento de temperatura acima do campo da fase monoclínica aparece um pequeno campo monoclínico + tetragonal antes de campo de transformação tetragonal.

Para as composições de 0 a 5% mol  $YO_{1.5}$  a solução sólida tetragonal pode transformar-se no arrefecimento numa estrutura monoclínica.

Para composições com teores superiores de ítria aparece uma mistura de fase tetragonal não transformável e de fase cúbica. Finalmente aumentando ainda mais o teor de ítria, obtêm-se uma solução sólida homogênea de fase cúbica, estável desde a temperatura ambiente até ao ponto de fusão.

A inclinação da linha que divide o campo de fase tetragonal transformável e o campo das fases tetragonal e cúbica (T+C na figura 2.4) é importante. Se se sinterizar um material de uma composição fixa a temperaturas sucessivamente superiores entre 1300 e 1650°C, pela regra da alavanca verifica-se que a quantidade de fase cúbica aumenta com o aumento da temperatura de sinterização.

### 2.5.6 - Sistema $ZrO_2$ - CaO

O óxido de cálcio é um dos óxidos mais utilizados para formar uma solução sólida com zircónia. Na figura seguinte (Fig. 2.5) pode observar-se o diagrama de fases. Neste diagrama aparece um campo de fase cúbica mais extenso do que nos dois casos anteriores.

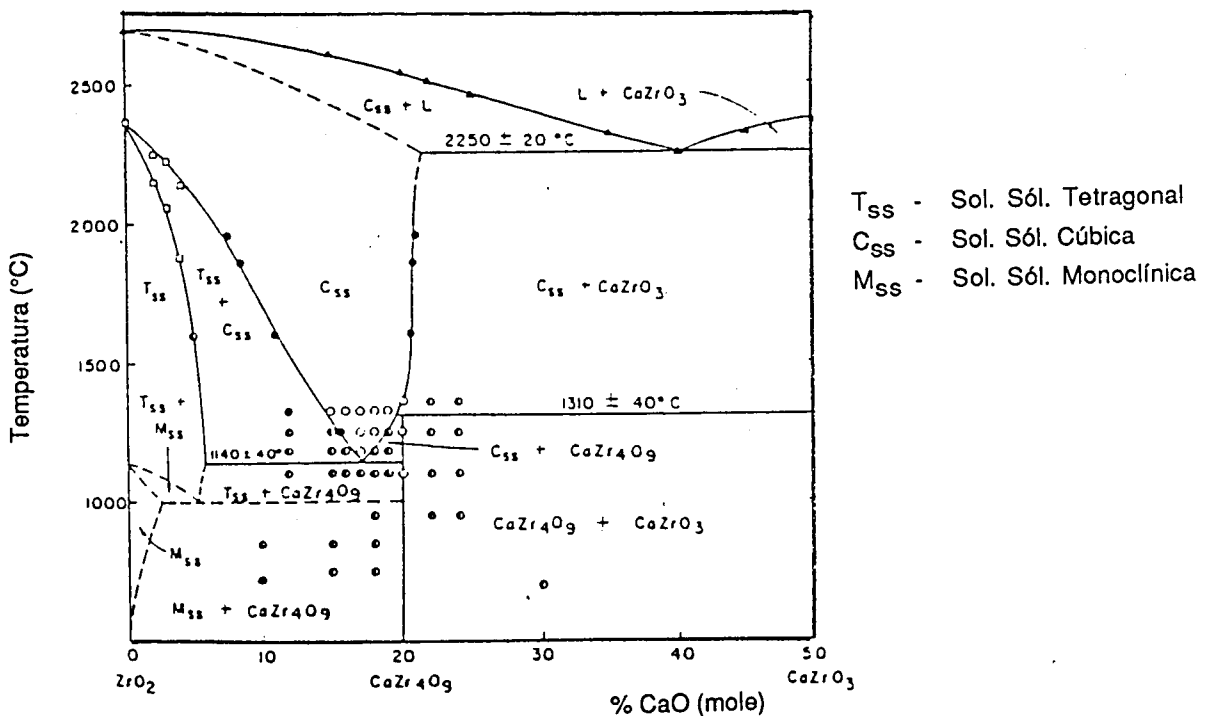


Fig. 2.5 - Diagrama de fases para o sistema  $ZrO_2$  - CaO [55].

Neste diagrama há 3 regiões de interesse. Até 6% mol CaO, abaixo de 2000°C é estável a solução sólida tetragonal a qual quando arrefecida se transforma em duas fases (solução sólida tetragonal + solução sólida monoclinica).

Um posterior arrefecimento resulta na produção de solução sólida monoclinica +  $\text{Ca Zr}_4\text{O}_9$ . Esta reacção só ocorre após longos períodos de tempo. Entre 6% e 17% mol de CaO existe uma região com duas fases (solução sólida tetragonal e solução sólida cúbica), acima de 1140°C. Dentro desta gama os materiais dizem-se parcialmente estabilizados (ZPE).

Através de arrefecimentos rápidos a solução sólida tetragonal transforma-se em solução sólida monoclinica numa matriz metaestável de solução sólida cúbica. Arrefecimentos lentos abaixo de 1140°C mas acima de 1000°C resultam em solução sólida tetragonal juntamente com um produto de decomposição da reacção eutectóide. Posterior arrefecimento abaixo de 1000°C induz a transformação martensítica da solução tetragonal para solução sólida monoclinica.

Reacções semelhantes ocorrem na gama de composições dentro do campo de fase cúbica (campo conhecido como zircónia totalmente estabilizada). Na realidade estas transformações são metaestáveis, mas a lentidão das reacções às temperaturas a que são usualmente utilizadas as peças, permite que se utilizem as estruturas cúbicas a temperaturas relativamente altas. Para períodos de tempo longos acima de 800°C pode ocorrer um fenómeno de envelhecimento e alterações de microestrutura.

Em seguida apresentam-se algumas propriedades da zircónia.

#### ALGUNS DADOS SOBRE A ZIRCÓNIA [55]

##### 1 - TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO

Monoclinica → Tetragonal: de 950 a 1200° C para  $\text{ZrO}_2$  pura  
(a temperatura de 950° C pode ser ainda mais baixa com a adição de MgO, CaO e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ )

Tetragonal → Cúbica: 2370°C  
Ponto de fusão da fase tetragonal: 2677°C  
Ponto de fusão da fase cúbica: 2500 - 2600°C

##### 2 - MASSA ESPECÍFICA

Monoclinica: 5830  $\text{kg m}^{-3}$   
Tetragonal: 6100  $\text{kg m}^{-3}$   
Cúbica (depende do estabilizador) com MgO: 5830  $\text{kg m}^{-3}$

### 3 - DADOS TERMODINÂMICOS

#### ENTALPIA

$$\Delta H_{298} = -1097.86 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_t (\text{monoclinica} - \text{tetragonal}) = 5.94 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_m (\text{fusão}) = 87.06 \text{ kJ mol}^{-1}$$

#### ENTROPIA

$$S_{298} = 50.38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

#### CALOR ESPECÍFICO

$$C_p = 18.78 + 3.67 \times 10^{-3} T - 1310,2 (T + 273,15)^{-1}$$

$$C_p (20^\circ\text{C}) = 64.41 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_p (1000^\circ\text{C}) = 89.65 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

### 4 - COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA

$$\text{Monoclínica: } a = 1.03 \text{ (x}10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}\text{)}$$

$$b = 0.135 \text{ (x}10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}\text{)}$$

$$c = 1.47 \text{ (x}10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}\text{)}$$

$$\text{Cúbica: } 7.5 \text{ a } 13 \times 10^{-6} \text{ (}0^\circ\text{C a } 1000^\circ\text{C)}$$

### 5 - PROPRIEDADES MECÂNICAS

$$\text{MgO} \quad \text{ZPE} \quad \sigma_f = 600 \text{ MPa} \quad (3,4\% \text{ peso MgO})$$

$$\text{CaO} \quad \text{ZPE} \quad \sigma_f = 650 \text{ MPa} \quad (3,3\% \text{ peso CaO})$$

$$\text{Y}_2\text{O}_3 \quad \text{ZPE} \quad \sigma_f = 650 \text{ MPa} \quad (2\% \text{ peso Y}_2\text{O}_3)$$

#### 2.5.7 - Revestimentos de $\text{ZrO}_2$

Com pistolas de projecção de elevada potência (plasma) e elevadas velocidades de projecção podem produzir-se revestimentos densos com estruturas finas utilizando pós numa gama apertada de valores (de 5 a 45  $\mu\text{m}$ ).

Contudo, para revestimentos mais solicitados do ponto de vista térmico e mecânico verificou-se que uma porosidade mais elevada é favorável. Isto pode ser conseguido usando partículas numa maior gama de granulometrias (10 a 100  $\mu\text{m}$ ), o que pode tornar-se uma

desvantagem pois partículas grandes tendem a penetrar e a seguir o centro da chama de plasma mas partículas pequenas podem não atingir essa zona ou serem rapidamente sobreaquecidas ou evaporadas.

A morfologia dos pós é também importante e afecta a fluidez. A forma óptima das partículas é a esférica produzida por atomização.

Por outro lado, pós cerâmicos finos são higroscópicos originando problemas de aglomeração. A experiência mostra que fazer um préaquecimento a 100°C durante cerca de duas horas antes da projecção é suficiente para conseguir uma elevada fluidez durante a utilização [52]. Os pós cerâmicos comercialmente disponíveis consistem em misturas mecânicas de zircónia monoclinica e óxido estabilizador o que pode provocar uma variação considerável na homogeneidade do revestimento e propriedades também variáveis.

Este efeito é atribuído a uma reacção incompleta de estabilização que ocorre durante a fusão no plasma e/ou perda de estabilizador durante a projecção. Para além disso, verificou-se que coexistem nas estruturas dos revestimentos áreas de zircónia pura com estabilizador sem reagir.

Pós completamente estabilizados, isto é, com 24% de MgO ou 20% de  $Y_2O_3$  são deste tipo. Pós parcialmente estabilizados com 8% de  $Y_2O_3$ , geralmente são pré-estabilizados durante o processo de fabrico e por isso têm menor tendência à variação de composição durante a projecção.

A aplicação de revestimentos finos de "camada de ligação" é um método geralmente aceite para melhorar a adesão e reduzir as tensões causadas por variações de expansão térmica entre o substrato metálico e o cerâmico projectado.

### **2.5.8 - Composição do revestimento, microestrutura e estabilização das fases**

Tem-se desenvolvido inúmeros esforços para a determinação da composição óptima para os revestimentos solicitados como barreiras térmicas, baseados em zircónia. Bratton, Lau e Stecura [52] sugeriram que os revestimentos mais duráveis eram os formados por duas fases na região parcialmente estabilizada do sistema  $ZrO_2 - Y_2O_3$ , isto é, 8%  $Y_2O_3$ .

Kvernes et al [52] são de opinião que os sistemas completamente estabilizados utilizando magnésia como óxido estabilizador (24% de MgO) são os melhores para utilização em motores.

Um problema significativo na análise das microestruturas produzidas por plasma são as condições de arrefecimento de não equilíbrio verificados nas partículas cerâmicas fundidas no momento em que embatem no substrato. Os equilíbrios previstos pelos diagramas de equilíbrio na realidade não se verificam, pois os arrefecimentos são muito rápidos, neste caso.

À temperatura ambiente aparecem as fases: zircónia tetragonal com elevado teor em  $Y_2O_3$  e quantidades menores de zircónia cúbica e monoclínica.

Na tabela seguinte (Tab. 2.4) apresentam-se as estruturas observadas por diversos investigadores em diferentes revestimentos, o que leva a concluir que variações das condições de projecção originam diferentes estruturas.

**Tabela 2.4 - Estrutura de alguns revestimentos de zircónia produzidos por projecção por plasma e analisados por alguns investigadores, por difracção de raios X [52].**

| Composição do revestimento (% molar)                  | Fases presentes (após projecção)  |
|---|---|
| ZrO <sub>2</sub> . 8% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 95% tetragonal-cúbica e<br>5% monoclínica   |
| ZrO <sub>2</sub> . 8,6% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 80% de fase tetragonal com<br>elevado teor em Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>8% monoclínica<br>12% cúbica |
| ZrO <sub>2</sub> . 8% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 89% tetragonal<br>3% monoclínica<br>7% cúbica   |
| ZrO <sub>2</sub> . 15% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | tetragonal-cúbica   |
| ZrO <sub>2</sub> . 20% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | tetragonal-cúbica   |
| ZrO <sub>2</sub> . 20% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | não há fase cúbica  |
| ZrO <sub>2</sub> . 24,65% MgO                         | tetragonal-cúbica + MgO livre   |
| ZrO <sub>2</sub> . 24% MgO                            | tetragonal-cúbica-monoclínica e<br>10% de excesso de MgO  |

**CAPÍTULO 3**  
*PROCESSOS*  
*NÃO CONVENCIONAIS*  
*DE*  
*FABRICO DE COQUILHAS*

### 3.1. INTRODUÇÃO

O vazamento de ferro fundido em coquilha apresenta algumas diferenças face ao vazamento em areia. As vantagens principais e também alguns problemas que podem surgir nesta técnica são seguidamente salientados.

#### 3.1.1 Vantagens do vazamento em coquilha

- Aumento do rendimento metalúrgico (cociente entre o peso de peças e o peso de metal fundido) por se tornarem desnecessários alimentadores, dada a elevada capacidade de arrefecimento das coquilhas,
- Redução de custos devido à não utilização de areia. Por cada tonelada de ferro fundido vazado em areia são necessários cerca de 140 kg de areia nova. Parte da areia não é reciclável e, sendo um produto natural e, portanto limitado, o seu preço tende a aumentar nos próximos anos,
- Redução dos custos de acabamento. As paredes das moldações permanentes são rígidas e inertes à penetração e distorção pelo metal líquido dando um melhor acabamento superficial e tolerâncias dimensionais mais apertadas do que as produzidas em moldações em areia.  
Estas vantagens acrescidas do facto de se poderem obter melhores propriedades físicas e metalúrgicas fabricam uma peça em que a conversão em produto final se torna mais barata. Devido ao excelente acabamento superficial e às apertadas tolerâncias dimensionais as operações de maquinagem são drasticamente reduzidas ou mesmo eliminadas,
- Redução do espaço necessário à instalação devido à eliminação de algumas operações em relação ao vazamento em areia. Não são precisas áreas para instalar a areia de fundição nem os sistemas de decapagem mecânica para limpar as peças de areia aderente,
- Melhoria das condições ambientais e redução das contaminações pela ausência das instalações de areia. Os custos de ventilação e filtragem são elevados e quase impossíveis de conseguir de uma forma eficaz. Com o processo de vazamento em coquilha são eliminados parte destes problemas,
- Custos do molde embora elevados, podem tornar-se relativamente reduzidos para grandes séries. A vida deste tipo de moldes pode atingir 50 000 vazamentos. Esse número depende do detalhe das peças a obter, do material do molde, do revestimento a ele aplicado e do tempo de cada ciclo,

- Redução de custos de energia. Com o vazamento em coquilha consegue-se economizar na energia necessária para o tratamento térmico. Muitos ferros fundidos são tratados termicamente após solidificação. Utilizando o vazamento em coquilha as peças não precisam de ser totalmente arrefecidas para serem tratadas. Podem tirar-se do molde a uma temperatura adequada e tratar logo em seguida [56].

*Nota: Antes de se pensar que este método é o ideal para todos os tipos de fundição de ferro fundido, deve dizer-se que ele é aconselhável para produzir peças com menos de 30 Kg e especialmente aquelas que são produzidas em séries que justifiquem o preço do molde (+ de 7 000 peças).*

### **3.1.2 Problemas que podem surgir no vazamento em coquilha**

Na coquilha o metal fundido tem de fluir e penetrar nas superfícies metálicas boas condutoras do calor e relativamente frias. Como consequência tende a solidificar rapidamente, e quando chega o momento de contrair é impedido pela rigidez das paredes metálicas. Surgem assim 3 dificuldades que é preciso ultrapassar:

- Torna-se difícil chegar a todo o molde especialmente se este tem formas complicadas e paredes finas pois o arrefecimento é rápido. Portanto, surgem problemas de colabilidade, enchimento incompleto, soldaduras frias, etc.
- Como consequência também deste rápido arrefecimento, a estrutura tende a tornar-se branca, a temperar, especialmente à superfície da peça e nas zonas em contacto com os machos metálicos. Se a espessura da peça é pequena esta pode ficar totalmente branca.
- A peça ao tentar contrair durante e após a solidificação, encontra o obstáculo das paredes e sobretudo dos machos metálicos. Isto pode produzir fissuras a quente que inutilizam a peça.

### 3.1.3. Métodos de eliminação destes problemas:

#### 3.1.3.1 - Colabilidade

Para melhorar a colabilidade, a solução mais elementar consiste em diminuir a diferença de temperaturas entre o metal fundido e a coquilha. Para isso préaquecem-se as coquilhas antes do início do vazamento e procura-se que elas durante os vazamentos não arrefeçam mais do que o necessário para solidificar a peça. Mas, não convém aquecer demasiado pois desse modo reduz-se a cadência de produção e perder-se-ia uma das vantagens mais importantes do vazamento em coquilha - o arrefecimento rápido, a que estão associadas estruturas de solidificação finas. Outra solução que poderá ser adoptada consiste em sobreaquecer o banho. Esta solução, porém, encarece o processo e aumenta o choque térmico entre este e a coquilha o que diminui a vida desta.

Por último o fundidor tem ao seu alcance outro método: o revestimento das paredes da coquilha, com várias espessuras de isolantes e lubrificantes. A habilidade na aplicação e manutenção destes revestimentos pode contribuir decisivamente para a melhoria do acabamento da peça, a velocidade de solidificação atingida, a facilidade de desmoldação e a vida da coquilha.

#### 3.1.3.2 - Efeito de têmpera ledeburítica

Quanto mais rapidamente a coquilha roubar calor ao banho maior será a tendência para o ferro fundido se tornar branco. Este é, aliás, o método utilizado para obter ferro fundido branco em coquilhas de alumínio refrigeradas por água [57].

Outro factor de importância fundamental é o adequado desenho da coquilha. O projectista, jogando com as espessuras e formas de refrigeração, pode obter para cada peça um arrefecimento rápido sem que ocorra a têmpera. Este efeito pode ser complementado com a utilização das adequadas composições químicas dos ferros fundidos a vazar por aumento da grafitização.

Não obstante, em alguns casos é necessário adoptar medidas especiais. Uma delas consiste na utilização de um revestimento especial das superfícies de trabalho da coquilha. Estes revestimentos não são isolantes do calor, mas misturas que uma vez fundidas pelo calor do banho, reagem com a superfície exterior da peça enquanto esta está a solidificar impedindo a formação e precipitação da cementite e favorecendo o aparecimento de abundantes núcleos de grafite.

A técnica utilizada consiste em aplicar directamente sobre a superfície préaquecida da coquilha uma camada de protecção e logo sobre esta uma mistura anti-têmpera. A camada pode ser constituída por:

- Talco calcinado,
- Silicato de sódio,
- Bórax, e
- Água.

A mistura anti-temperante é constituída por ferrosilício, boráx e dextrina.

#### 3.1.3.3 - Fissuras a quente

O perigo de formação de fissuras a quente é muito maior em coquilhas com machos metálicos que com machos em areia. Um elemento químico muito favorável para evitar a criação de fissuras é o fósforo. Em peças de paredes finas e de difícil enchimento o teor em fósforo pode chegar a 0,5 a 0,6% em ferros fundidos de grafite lamelar sem que as propriedades mecânicas sejam muito prejudicadas. As peças moldadas em areia com teores em fósforo de cerca de 0,3% ficam muito quebradiças. Nas de paredes finas vazadas em coquilha o perigoso fósforo eutético (esteatite) não aparece. Se aparecer é sobre a forma de grânulos arredondados cujo efeito prejudicial é pequeno [57].

## **3.2. OUTROS PROCESSOS DE FABRICO DE COQUILHAS**

### **3.2.1 Introdução**

As coquilhas que tradicionalmente são utilizadas para vaziar ferro fundido são coquilhas metálicas cujas formas foram produzidas por maquinaria de aços resistentes a altas temperaturas com elevada estabilidade térmica e boa resistência ao choque térmico aos quais se aplica um revestimento pouco duradouro.

Este processo de obtenção de coquilhas torna-se por vezes caro, devido à necessidade de maquinaria de formas complexas e ainda pelo facto de ser necessário também maquinar complicados sistemas de arrefecimento, indispensáveis para extrair calor do molde metálico.

A utilização de um revestimento cerâmico nas coquilhas tem como objectivo evitar ou pelo menos atenuar a destruição da coquilha pelas altas temperaturas de vazamento de ferro fundido.

Sendo assim, pretende-se desenvolver um processo de fabrico em que seja possível conciliar os seguinte factores:

- Processo de fabrico relativamente barato,
- Aplicação de um revestimento cerâmico para que a coquilha consiga aguentar as elevadas temperaturas do ferro fundido vazado, e a erosão por este provocada,
- A película cerâmica não deve ser demasiado espessa pois isso aumenta bastante o tempo de solidificação o que provoca uma baixa na cadência de produção,
- As camadas que constituem a coquilha a seguir ao cerâmico devem ser capazes de também extrair algum calor, daí a eventual utilização de cobre e latão, (materiais com condutividade térmica relativamente elevada) e de fácil maquinabilidade se for preciso incluir insertos nas coquilhas a fabricar por este novo processo.

### 3.2.2 Moldações cerâmicas

As moldações cerâmicas podem produzir peças vazadas com detalhes finos, superfícies bastante lisas e com elevada precisão dimensional. As superfícies deste tipo de moldações tem propriedades refractárias o que lhes permite suportar elevadas temperaturas de vazamento e têm excelente estabilidade térmica. São muito utilizadas para produzir peças de dimensões relativamente elevadas que seriam impossíveis de obter por moldação com cera perdida.

A principal desvantagem deste tipo de moldações é o elevado custo dos materiais envolvidos. Tenta-se diminuir os custos de fabrico utilizando moldações cerâmicas compósitas, isto é, com camadas de materiais diferentes e consequentemente de preços também diferentes. Outra desvantagem é o facto de só serem utilizadas para um vazamento, não sendo por isso moldações permanentes.

Metais que podem ser vazados:

- Ligas não ferrosas
  - Ligas de alumínio,
  - Ligas de cobre (especialmente cobre-berílio),
  - Ligas de níquel, e
  - Ligas de titânio.
- Ligas ferrosas
  - Ferro fundido dúctil,
  - Aços ao carbono,
  - Aços de baixa liga,
  - Aços inoxidáveis, e
  - Aços de ferramentas.

Algumas peças que podem ser obtidas utilizando estas moldações:

- Aços de ferramentas
  - matrizes de forjamento
  - punções
  - partes de coquilhas metálicas
- Aço inoxidável
  - válvulas para a indústria química, farmacêutica e do petróleo
  - moldes para vidro
- Ligas de cobre
  - acessórios para máquinas de cozinha
  - acessórios usados em arquitectura

As peças produzidas por este processo geralmente são bastante lisas com menos de  $3.2 \mu\text{m}$  de rugosidade [58].

Há dois processos de obtenção de moldações cerâmicas não permanentes:

- Processo Shaw, e
- Processo Unicast.

Essencialmente, diferem entre si no modo de estabilização dos constituintes. O processo Shaw utiliza uma estabilização física e o Unicast uma estabilização química [59].

### 3.2.2.1 – Processo SHAW

Por este processo podem fazer-se dois tipos de moldações cerâmicas: uma totalmente cerâmica (Tab. 3.1) e outra compósita (Tab. 3.2). A selecção do tipo a usar depende exclusivamente do tamanho da peça a produzir e do custo atribuído à moldação (as compósitas pelo facto de usarem apenas uma película cerâmica de elevada qualidade são as mais baratas).

Os materiais utilizados para constituir o molde (modelo), que vai dar forma à moldação, podem ser madeira, resina epoxy, alumínio, latão, aço de ferramentas e ferro fundido. A madeira tem de ser tratada com um material não solúvel em álcool.

A mistura refractária geralmente utilizada é constituída por chamote (um barro refractário que foi calcinado a temperatura elevada) e silicato de sódio como ligante. O refractário e o ligante são misturados num misturador até se conseguir a consistência desejada. O conjunto é em seguida vazado sobre a placa molde.

Antes de se verter esta mistura sobre a placa, esta é revestida com um silicone para facilitar a posterior desmoldação. Em seguida é introduzido dióxido de carbono para produzir o endurecimento. Para que se dê uma melhor difusão do gás por vezes introduzem-se pequenos canais para que este percorra uma maior área. Pode ainda colocar-se numa câmara de vácuo. Obtém-se então a préforma.

Para preparar a face cerâmica cobre-se a préforma obtida com uma mistura fina de zircão, mulite calcinada ou mistura de ambos. A composição típica de uma mistura deste tipo é:

- 75% Zircão ( $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ )
- 25% Mulite calcinada ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ )


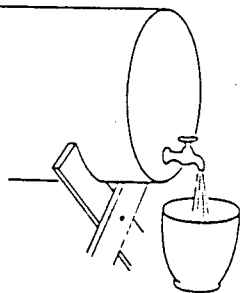
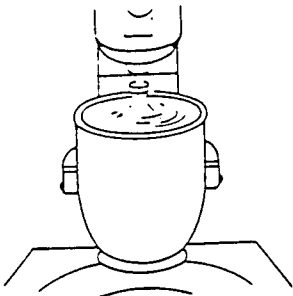
combinada com o ligante silicato de etilo hidrolizado na proporção de cerca de 0.91 kg de mistura refractária para 100 ml de ligante. A esta mistura adiciona-se uma pequena quantidade de agente formador de gel o que vai provocar a criação de consistência da mistura após 3 ou 4 minutos. A seguir à adição do gelificante a mistura está pronta para ser vazada.

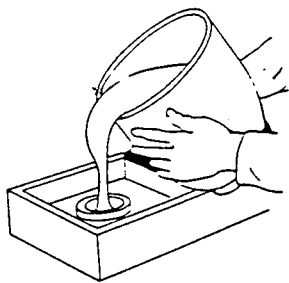
Esta operação é feita sempre por gravidade. Mas se o detalhe da moldação for crítico pode colocar-se todo o conjunto numa câmara de vácuo para retirar bolhas de ar. Imediatamente antes da utilização, o molde final é também revestido com silicone para facilitar a desmoldação.

A mistura é então vertida no conjunto até o encher completamente. Ao fim de alguns minutos a operação de gelificação está completa, deixando o cerâmico verde com uma consistência parecida com a da borracha vulcanizada. Retira-se então do molde. Esta operação é sempre crítica para que não se danifique a moldação assim criada. Em seguida procede-se à queima.

Nas tabelas seguintes (Tab. 3.1 e 3.2) podem observar-se com mais pormenor as duas variantes deste processo.

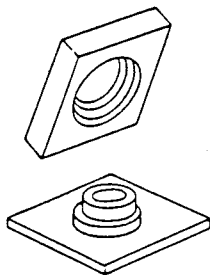
**Tabela 3.1 - Obtenção de moldações pelo processo SHAW [58].**

|   |   |
|---|---|
|   | <p><b>Mistura refractária:</b></p> <p>Consiste na mistura de alguns materiais refractários como por exemplo:</p> <p>75% Zircão<br/>25% Mulite calcinada</p>     |
|  | <p><b>Ligante:</b></p> <p>O meio líquido é geralmente baseado em silicato de etilo.</p>   |
|  | <p><b>Mistura:</b></p> <p>Uma pequena percentagem de agente gelificante é adicionada ao ligante e é misturada com o pó refractário para produzir uma pasta.</p> |



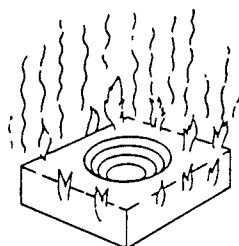
#### Vazamento sobre o molde:

A mistura é vazada sobre um molde de madeira plastificada, plástico ou metal. Transforma-se em gel. Esta operação demora entre 2 a 3 minutos.



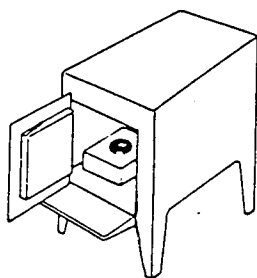
#### Desmoldação:

A massa refractária transformada em gel é desmoldada sendo esta operação executada manual ou mecanicamente.



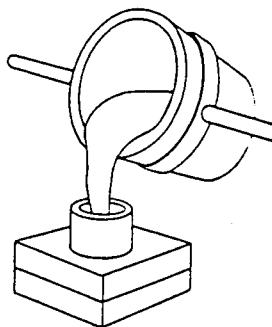
#### Queima:

Procede-se à ignição do produto cerâmico com uma tocha. A combustão dá-se até todos os voláteis serem consumidos. Nesta etapa desenvolve-se uma rede tridimensional de microfissuras induzidas pela rápida evaporação do álcool e por reacções de fase sólida. Estas fissuras são pequenas demais para que haja penetração do metal líquido mas, suficientemente grandes para permitir a saída de ar ou outros gases e acomodar a expansão das partículas cerâmicas durante o vazamento. Sendo assim, a microfissuração é benéfica pois promove a estabilidade dimensional sem prejudicar o acabamento superficial.



#### Aquecimento:

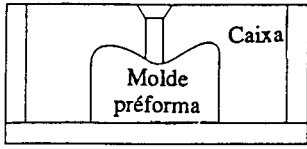
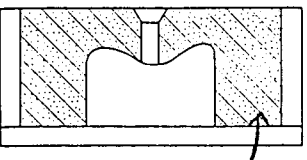
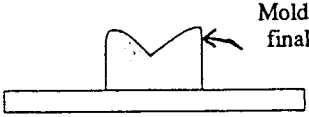
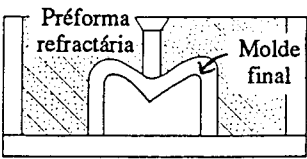
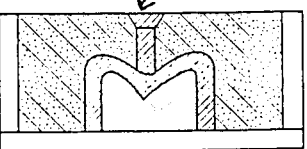
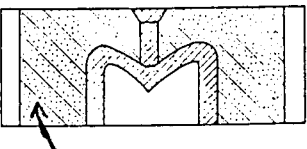
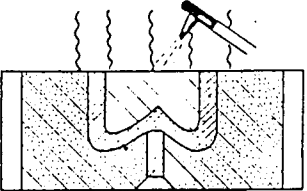
A moldação Shaw agora imune ao choque térmico é colocada numa mufla a temperatura elevada ou é aquecida com uma tocha para retirar todos os vestígios de humidade. A sílica coloidal deixada pelo ligante, forma uma ligação forte de  $\text{SiO}_2$  que é estável até perto do ponto de fusão ( $1710^\circ\text{C}$ ), conferindo por isso a resistência suficiente para suportar a erosão pelo metal líquido. Esta operação deve ser executada a menos de  $480^\circ\text{C}$ . Se se fizer a mais de  $650^\circ\text{C}$  pode originar-se um diferencial de expansões e distorsão da moldação. O tempo de tratamento é de 4 a 6 horas seguido de arrefecimento até à temperatura correcta de vazamento.



#### Vazamento do metal:

Reúnem-se todas as partes que constituem a moldação e os machos. A temperatura inicial pode situar-se entre  $40$  e  $540^\circ\text{C}$  dependendo do tamanho da peça e do metal a vaziar. Para evitar que o metal escorra pela linha de partição veda-se essa zona com um cimento refractário. Moldações de grandes dimensões são colocados dentro de uma caixa de aço para resolver este problema.

Tabela 3.2 - Obtenção de moldações pelo processo SHAW (compósitos) [58].

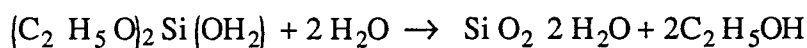
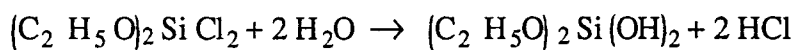
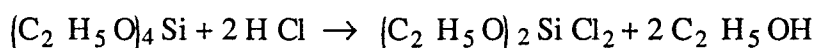
|  |   |
|--|---|
|                                   | <p>Conjunto utilizado para fabricar a moldação inicial:</p> <p>Molde pré-forma + caixa</p>  |
|  <p>Formação da pré-forma</p>     | <p><b>Criação da Pré-forma:</b></p> <p>À mistura refractária é adicionado silicato de sódio.<br/>O conjunto é gaseificado com CO<sub>2</sub> entre 10 a 20 segundos.<br/>As pastas usadas para reforçar as películas cerâmicas são mais grosseiras e por isso mais baratas.</p> |
|                                   | <p><b>Molde Final</b></p>   |
|                                  | <p>Conjunto utilizado para obter o molde final</p>  |
|  <p>Pasta cerâmica</p>          | <p><b>Vazamento da pasta cerâmica entre o molde final e a pré-forma:</b></p> <p>É idêntica à do processo SHAW.<br/>Agregado refractário + agente gelificante + ligante<br/>A espessura da camada cerâmica varia entre 6.9 e 13 mm.</p>  |
|  <p>Moldação Shaw compósita</p> | <p><b>Gelificação:</b></p> <p>Cria-se uma forte ligação mecânica entre a pasta e a pré-forma.<br/>A gelificação dura entre 2 a 3 minutos, obtendo-se a moldação SHAW compósita.</p>   |
|                                 | <p><b>Queima:</b></p> <p>A fase cerâmica é queimada (5 a 10 minutos) com uma tocha, para retirar humidade, voláteis e ainda para criar uma rede de microfissuras, como no processo anterior.</p>  |

### 3.2.2.2 - Processo UNICAST

Como já referido o processo UNICAST difere do processo SHAW principalmente no método de estabilização utilizado. Define-se estabilização da moldação como o tratamento que a película cerâmica ou toda a moldação sofre quando ainda se encontra "verde".


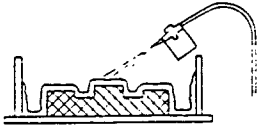
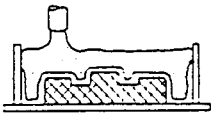
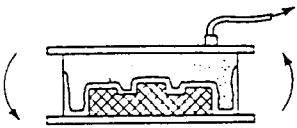
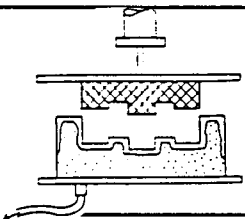
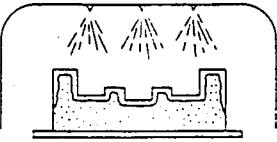
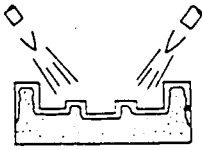
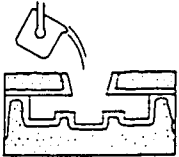
O processo UNICAST promove elevado controle dimensional. Empenos e distorções são praticamente inexistentes. Neste caso a estabilização molecular dá-se pela criação de uma estrutura esponjosa causada pela separação intersticial das partículas.

Esta estrutura permite que haja saída de gás e expansão das partículas durante o vazamento. As reacções químicas que ocorrem são:



Como vantagens deste processo podem referir-se elevada a sanidade de metal vazado, a possibilidade de obter secções finas e compridas e as reduções nos processos tradicionais de ventilação dos moldes. As moldações podem ser utilizadas quentes ou à temperatura ambiente sem alteração das características térmicas. A solidificação direccional pode ser totalmente controlada. Na tabela 3.3 descreve-se com mais pormenor o processo UNICAST, que também é um processo de moldação não permanente (cada moldação dá apenas para um vazamento).

**Tabela 3.3 - Obtenção de moldações pelo processo UNICAST [58].**

|   |   |
|---|---|
|    | <p align="center"><b>Posicionamento do molde:</b></p> <p>O molde é colocado sobre uma placa, dentro da caixa de moldação</p>  |
|    | <p align="center"><b>Revestimento:</b></p> <p>Aplica-se uma fina camada de pasta cerâmica na superfície do molde. O revestimento rapidamente se torna viscoso e pode receber o reforço cerâmico. A espessura deste revestimento é de cerca de 4.8 a 9.5 mm.</p>                   |
|    | <p align="center"><b>Enchimento com reforço cerâmico:</b></p> <p>Verte-se o reforço cerâmico até ao cimo da caixa de moldação. Esta pasta demora entre 2 a 3 minutos a ficar rígida.</p>  |
|    | <p align="center"><b>Saída da caixa de moldação:</b></p> <p>Retira-se a caixa de moldação. O sistema de vácuo é colocado. O conjunto total é invertido e coloca-se na máquina de desmoldação.</p>   |
|  | <p align="center"><b>Saída do molde</b></p> <p>Após retirar o molde, desliga-se o sistema de vácuo.</p>   |
|  | <p align="center"><b>Endurecimento da moldação cerâmica:</b></p> <p>Aplica-se o fluido endurecedor por spray ou imersão (alcoól etílico se for silicato de etilo. O gelificante pode ser também acetona, querosene ou benzeno). O endurecimento demora entre 10 a 15 minutos.</p> |
|  | <p align="center"><b>Cura da moldação:</b></p> <p>A moldação é endurecida pela aplicação de calor num forno ou através de uma tocha. Esta operação é realizada a cerca de 980°C.</p>  |
|  | <p align="center"><b>Vazamento do metal:</b></p> <p>A outra metade da moldação é preparada pelo mesmo processo. As duas partes são unidas e o metal é vazado.</p>   |

### 3.2.2.3 – Comparação entre os processos

As maiores vantagens das moldações cerâmicas sólidas são as seguintes:

- os tempos de fabrico são curtos pois o fabrico das moldações é rápido,
- o custo da instalação é modesto pois o equipamento usado é simples,
- o custo de maquinagem é consideravelmente menor que o de outros processos,
- os moldes são geralmente baratos e rapidamente preparados,
- geralmente estas moldações podem ser usadas sem qualquer maquinagem,
- o processo pode ser usado para partes de moldes de injeção impossíveis de maquinar e com detalhes de textura,
- o processo pode ser usado tanto para grandes como pequenas peças [57, 58, 59].

Em termos de qualidade e acabamento superficial o processo SHAW e UNICAST são equivalentes. A grande desvantagem destes processos é o facto de estas moldações não serem reutilizáveis.



### 3.3. UTILIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS EM FUNDIÇÃO

A utilização de revestimentos permanentes não é muito frequente em fundição para a protecção de moldes ou de utensílios. Apenas alguns exemplos são conhecidos:

- Em fundição de ligas de alumínio é frequente revestir as ferramentas usadas (geralmente em ferro fundido) com uma pasta à base de carbonato de cálcio. Este revestimento tem de ser aplicado muitas vezes, originando por isso uma manutenção contínua, o que aumenta os custos de operação e a libertação de óxidos que podem ser incorporados no metal líquido, prejudicando a qualidade das peças obtidas e podendo danificar as máquinas de injeção devido à sua elevada dureza.
- A utilização de revestimentos produzidos por plasma para revestir os utensílios utilizados em fundição revelou-se benéfica pois reduz os custos de manutenção (é mais duradouro) e evita-se a incorporação de óxidos no banho de metal fundido. Neste caso o revestimento é (do exterior para o interior) de  $Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  com  $TiO_2$  e Ni-Al [61].
- Outro exemplo é dado em [2]. Neste caso estudou-se quais seriam os benefícios causados por revestimentos por projecção à chama sobre moldações permanentes metálicas utilizando zircónia estabilizada com MgO. Os revestimentos por projecção à chama revelaram resultados idênticos aos normalmente aplicados em termos de adesão, rugosidade superficial e condutividade térmica e melhores em termos de dureza, desgaste por erosão, durabilidade e qualidade superficial das peças.
- O revestimento com níquel pelo processo de electrolise (espessuras entre 75 a 90  $\mu m$ ) de coquilhas utilizadas para produzir machos Shell usados em fundição de ferro fundido permite aumentar de 50 000 para 100 000 o número de peças produzidas sem necessidade de manutenção da coquilha, melhorando o acabamento das peças vazadas e aumentando apenas os custos entre 10 a 20% [62].

### 3.4. APLICAÇÃO DO VAZAMENTO EM COQUILHA

No final da abordagem dos processos de fabrico de coquilhas, um ponto importante não foi ainda focado:

*Que factores devem ser considerados no vazamento em coquilha?*

A utilização do processo de vazamento em coquilha implica um exame minucioso dos seguintes aspectos:

- forma e peso das peças,
- características de vazamento da liga a utilizar,
- quantidade de peças a produzir,
- propriedades físicas e mecânicas exigidas à peça,
- precisão dimensional requerida, e
- consequências económicas da aplicação do processo.

Em jeito de conclusão pode dizer-se que este processo apresenta as seguintes vantagens e desvantagens:

#### **Vantagens:**

- Melhor precisão dimensional - em certos casos pode eliminar por completo a necessidade de sobreespessuras para maquinagem.
- Maior velocidade de arrefecimento o que permite a formação de uma estrutura mais fina com melhoria de propriedades mecânicas.
- Melhoria do rendimento por pessoa devido à simplicidade do processo (pode ser automatizado).
- A ausência de areia de fundição faz aumentar o rendimento por metro<sup>2</sup>.

#### **Desvantagens:**

- Molde rígido e muito condutor de calor.
- Existe uma espessura mínima crítica abaixo da qual a produção de peças em coquilha se torna problemática devido à elevada condutividade do molde.

- Sensibilidade à formação de fissuras de contração, devido à rigidez do molde.
- Tendência à formação de cementite nas peças de ferro fundido cinzento devido (de novo) à elevada condutividade do molde.
- Tempo de vida limitado.
- Elevada sensibilidade a variações de parâmetros de vazamento tais como:
  - Temperatura de vazamento
  - Tempo de permanência na coquilha
  - Temperatura da coquilha
  - Grau de germinação do ferro fundido
  - Rendimento de inoculação [63].

2ª PARTE

**TRABALHO EXPERIMENTAL**

## **CAPÍTULO 4**

**ENSAIOS REALIZADOS  
E DISCUSSÃO  
DOS RESULTADOS OBTIDOS**

#### 4.1. INTRODUÇÃO

Este trabalho surge como o desenvolvimento de uma patente registada em Portugal do Professor Barbedo de Magalhães com o título:

*"Processo de fabricação de moldações permanentes ou de outras peças, compósitas, cerâmicas ou noutros materiais, por projecção à chama ou por plasma, de pós cerâmicos, de misturas de pós cerâmicos com partículas metálicas, ou de outros materiais sobre um substrato"*

O processo consiste em:

- Utilizar um substrato com a forma fêmea da moldação permanente ou peça que se pretende obter;
- Realizar um tratamento prévio ou não sobre esse substrato por grenalhagem, por oxidação e/ou fazer um pré revestimento com negro de fumo, grafite, materiais poliméricos, óxidos ou outros materiais, de forma a reduzir a aderência do substrato ao material que sobre ele se projectar;
- Projectar à chama ou por plasma sobre o substrato assim preparado, partículas cerâmicas, metálicas, poliméricas ou misturas destes materiais sob a forma de pós ou arames metálicos, simultaneamente ou sequencialmente, por forma a constituir uma película que se possa destacar facilmente do substrato;
- Vazar uma liga metálica ou um material polimérico, cerâmico ou compósito na face oposta à definida pelo substrato a fim de aumentar a espessura dessa película, de a reforçar e de lhe completar a forma, e/ou incluir insertos bem aderentes ao material projectado.

Esta patente surgiu da necessidade de desenvolver um processo expedito de fabrico de coquilhas (moldações permanentes) para vazamento de ferro fundido. O processo deverá ter os seguintes requisitos de modo a que a sua exploração industrial seja rentável:

- Processo simples, de fácil execução e que possibilite reparação após certo tempo de utilização ou em caso de erro de fabrico,
- Existência de uma face cerâmica de modo que a coquilha seja capaz de aguentar as temperaturas a que o ferro fundido é vazado,

- A espessura da camada cerâmica não deve ser demasiado extensa pois isso aumentaria bastante o tempo de solidificação. A existência de camadas metálicas de elevada condutividade térmica a seguir à camada cerâmica tem a vantagem de extrair calor, o que ajuda ao arrefecimento.

Após estudo dos princípios fundamentais sobre o processo de projecção térmica e com mais detalhe da projecção à chama, procedeu-se a uma recolha bibliográfica específica sobre o processo em causa. Não foram encontradas quaisquer publicações que se referissem a este ou outro processo semelhante de fabrico de moldações permanentes. Foram consultadas bases de dados sobre patentes e também não se encontrou nenhum trabalho relativo a este assunto. Sendo assim, a única solução que se apresentava era estudar todos os parâmetros intervenientes no processo, começando como é evidente, pelo estudo da sua viabilidade.

É de salientar que a maior parte do equipamento necessário para a realização deste trabalho (nomeadamente, pistolas e acessórios de projecção à chama de arames e pós, cabine de decapagem por jacto abrasivo e lupa ) não existia nas instalações da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, e por isso foi necessário proceder à sua aquisição, financiada pela Reitoria da Universidade do Porto, e à sua instalação no Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

A realização de revestimentos por projecção por plasma está pendente do estabelecimento da desejada cooperação com centros portugueses que disponham deste equipamento ou, da aquisição das respectivas pistolas no âmbito de outro projecto mais amplo em vias de concretização no INEGI.

De uma forma muito genérica pode dizer-se que as etapas por que passou a realização deste trabalho foram as seguintes:

- Qual o melhor material e qual o melhor acabamento de superfície para o substrato de modo a que se consiga desmoldar a camada projectada?
- Se se tiver um substrato com uma forma relativamente complexa, será que é possível destacar o revestimento desse substrato?
- Qual a viabilidade de utilizar um caixilho para reforçar o conjunto e suportar o metal vazado, destinado a fazer a parte metálica da coquilha?
- Qual o resultado de simular o fabrico de meia coquilha ao juntar as etapas anteriores numa só operação, isto é, caixilho, forma complexa e vazamento de um reforço?

Simultaneamente com a realização destes ensaios dos quais se obtinham respostas positivas (ou não) logo após as projecções foram realizadas observações em microscopia electrónica de varrimento e microscopia óptica. Quando se atingiu a última etapa, pensou-se que seria útil simular a utilização da meia coquilha fabricada em solicitações de fadiga térmica tendo sido realizados alguns ensaios com esse objectivo.

Foram também caracterizados do ponto de vista químico e de morfologia os materiais projectados (Anexo II). As superfícies obtidas foram observadas através de lupa estereoscópica e medidas as respectivas rugosidades (Anexo III). Realizaram-se alguns ensaios de adesão.

O equipamento utilizado para a execução deste trabalho encontra-se descrito no Anexo I. As pistolas de projecção à chama utilizadas (pó e arame) são da marca METCO, modelos 5P II e 12 E respectivamente. Todos os acessórios, pós e arames com elas utilizados são fornecidos também por este mesmo fabricante. As instalações onde se inserem estas pistolas de projecção são idênticas às descritas no capítulo I, figuras 1.5 e 1.8.

Dada a pouca experiência (ou nenhuma) acerca do funcionamento deste equipamento no Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial, seguiram-se os parâmetros de funcionamento indicados pelo fornecedor (ver Tabelas II.1 e II.2 do Anexo II). No entanto, de modo a conseguir alterar certas características, tais como débitos de pó e temperatura da chama, por exemplo, poderá haver necessidade de em trabalhos futuros alterar alguns desses parâmetros para adaptar o funcionamento do equipamento às necessidades desta nova utilização.

É de salientar que a escolha dos pós cerâmicos a projectar por projecção à chama foi realizada com base na análise dos materiais disponíveis na firma fornecedora e que podiam ser utilizados como barreiras térmicas.

Em relação às operações de preparação das superfícies a projectar, por grenalhagem, utilizaram-se valores de pressão de ar comprimido aconselhados para este processo, assim como o tipo de grenalha. Por outro lado, durante todas as experiências realizadas foram mantidas constantes tanto a pressão de grenalhagem, como o ângulo e tempo de projecção e ainda a distância do bico à peça a preparar.

Para melhor compreensão deste trabalho a discussão dos resultados será feita durante a apresentação dos mesmos, pois só assim se perceberá porque é que a determinada altura se optou por uma via e não por outra. Tentar-se-á sempre que possível colocar as figuras perto do texto e utilizar as unidades do Sistema Internacional. Nas fotomicrografias obtidas através da técnica de microscopia electrónica de varrimento a ampliação é a indicada nas mesmas. Por vezes em certas fotografias é difícil distinguir sem dúvidas o que está em saliência e em reentrância. Este efeito deve-se a problemas de iluminação durante a realização das fotografias na lupa.

## 4.2. ESTUDO DO MATERIAL PARA O SUBSTRATO

### 4.2.1 - 1º Ensaio (Utilização de madeira, baquelite, latão e alumínio)

#### 4.2.1.1 - Procedimento experimental

Para se saber se este processo de fabrico de coquilhas era ou não realizável, foi necessário estudar qual seria o melhor material para constituir o substrato de modo a conseguir destacar dessa "forma" o revestimento obtido por projecção à chama. Para isso realizou-se a seguinte montagem:

Utilizaram-se 16 placas de 50 x 50 x 10 mm de espessura, com furo passante centrado de 25 mm de diâmetro (Fig.4.1) em aço F 10 (designação F. RAMADA) com a seguinte composição química:

- Carbono - 0.45%
- Silício - 0.25%
- Manganés - 0.65%
- Ferro - 98.65%

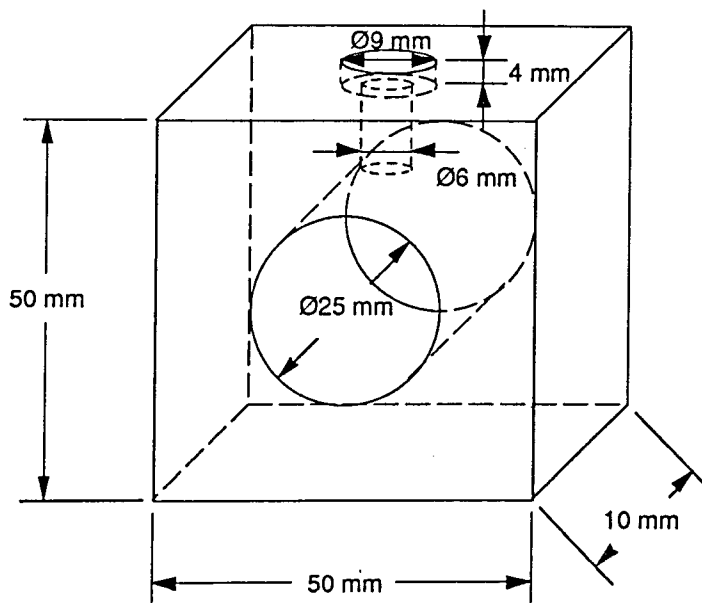


Fig. 4.1 - Esquema das placas em aço utilizadas no 1º ensaio.

Nos furos das placas introduziram-se pequenos cilindros de vários materiais e com vários acabamentos, conforme se apresenta na tabela 4.1. Os cilindros foram presos às placas por pernos, colocados no furo de 9 mm de diâmetro (Fig. 4.1).

**Tabela 4.1 - Materiais e acabamentos utilizados para estudar qual o melhor material para substrato (1º Ensaio).**

| MATERIAL  |                                   | ACABAMENTO    | CÓDIGO |
|-----------|-----------------------------------|---------------|--------|
| Madeira   | Mogno                             | Negro de fumo | MNF    |
|           |                                   | Silicone      | MS     |
|           |                                   | Torneado      | MT     |
|           | Pinho                             | Negro de fumo | PNF    |
|           |                                   | Silicone      | PS     |
|           |                                   | Torneado      | PT     |
| Latão     | Negro de fumo                     | LNF           |        |
|           | Silicone                          | LS            |        |
|           | Torneado                          | LT            |        |
|           | Polido (lixa de 1200 mesh de SiC) | LP            |        |
| Alumínio  | Negro de fumo                     | ANF           |        |
|           | Silicone                          | AS            |        |
|           | Torneado                          | AT            |        |
|           | Polido (lixa de 1200 mesh de SiC) | AP            |        |
| Baquelite | Negro de fumo                     | BNF           |        |
|           | Torneado                          | BT            |        |

O procedimento executado foi o seguinte:

- 1º Desengorduramento das placas numa tina de ultrasons com tricloroetileno durante 10 minutos.
- 2º Grenalhagem das placas com grenalha de aço G40 (0.4 mm) a uma pressão de 400 kPa (4 bar), tentando manter um ângulo de 90° entre a boquilha de projecção da grenalha e a placa a preparar e uma distância de 120 mm, durante cerca de 15 segundos para cada placa ( $6 \times 10^{-3}$  s/mm<sup>2</sup>). Em seguida, foi feita a limpeza das placas com ar comprimido.
- 3º Criação do revestimento - Foi executada uma primeira passagem só nas placas sem os cilindros com o pó METCO 447 (camada de ligação), cujas características e condições de projecção se encontram no Anexo II (Tab. II.1). Não foi feito qualquer pré aquecimento (Fig. 4.2 a)).
- 4º Após a projecção desta primeira camada foram colocados os cilindros com os acabamentos indicados na tabela 4.1 (Fig 4.2 b)) e realizou-se o revestimento com zircónia (código METCO 201). Foi escolhido este material, pois como já se disse a zircónia é dos materiais cerâmicos mais utilizados como barreira térmica .
- 5º Em seguida projectou-se sobre o cerâmico de novo camada de ligação (código METCO 447). Na tabela II.1 do Anexo II, mostram-se as condições de projecção. Os parâmetros medidos durante o ensaio são indicados na tabela seguinte (Tab. 4.2).

Tabela 4.2 - Parâmetros medidos durante a projecção sobre placas de aço e cilindros com diversos acabamentos.

| CAMADA | CÓDIGO METCO                              | AREA TOTAL PROJECTADA (mm <sup>2</sup> ) | TEMPO DE PROJECCÃO (s) | PESO DE PÓ PROJECTADO (g) |
|--------|---|--|------------------------|---------------------------|
| 1ª     | (Ni-Al-Mo)<br>447                         | 240 x 240                                | 95                     | 95                        |
| 2ª     | (95%ZrO <sub>2</sub><br>c/ 5% Cao)<br>201 | 240 x 240                                | 179                    | 150                       |
| 3ª     | 447                                       | 240 x 240                                | 222                    | 195                       |

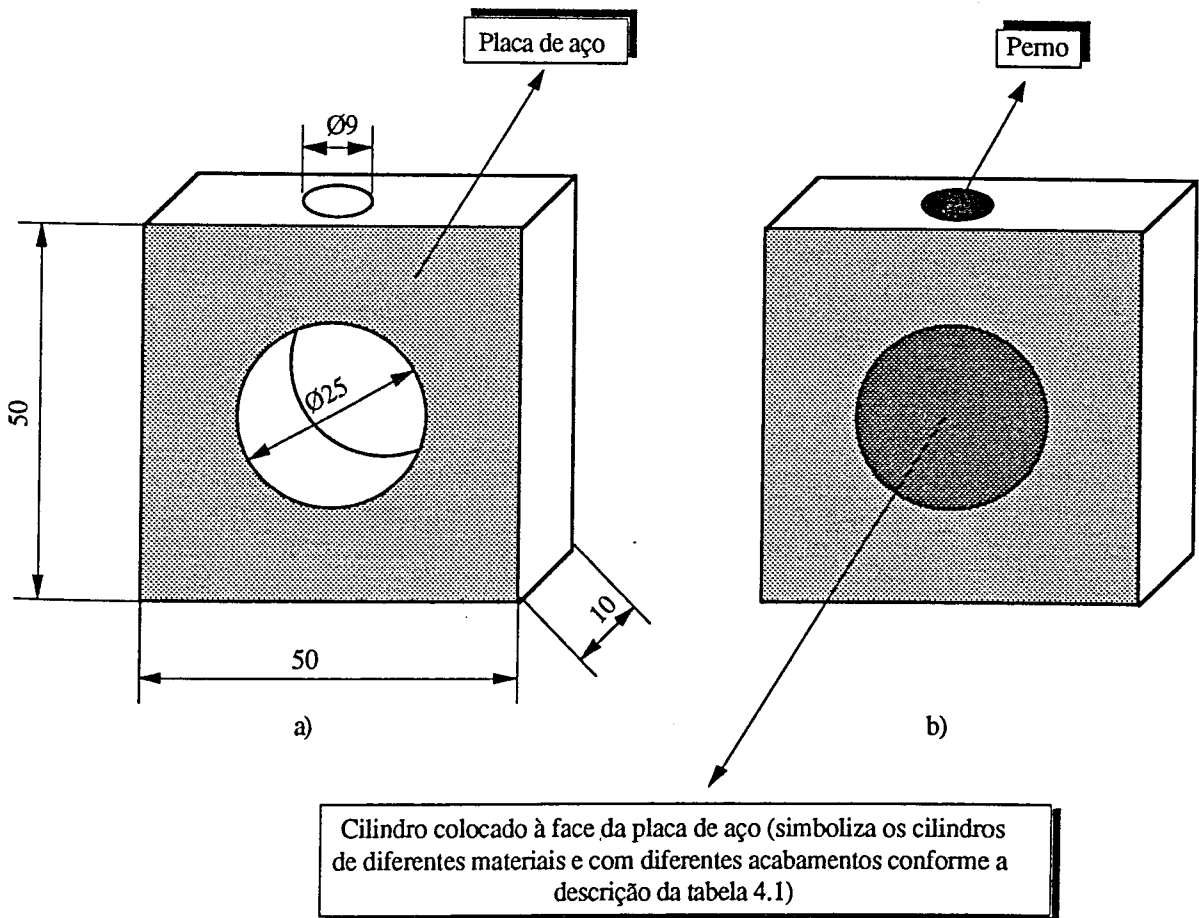


Fig. 4.2 - Esquema exemplificativo das 16 placas de aço utilizadas no 1º ensaio.

a) Placa de aço após projecção da 1ª camada (Ni-Al-Mo).

b) Placa de aço após colocação dos cilindros com diversos acabamentos.

#### 4.2.1.2 - Resultados obtidos e sua discussão

Durante a realização das projecções verificou-se que os cilindros de madeira e baquelite, ardiam quando a chama se aproximava. A eles (mogno, pinho e baquelite) não aderiu qualquer tipo de revestimento, ficando todos com aspecto idêntico ao apresentado na figura 4.3.



Fig. 4.3 - Ampliação 3.4 x. Fotografia de placa de aço com cilindro em madeira (pinho torneado), código PT segundo a tabela 4.1. Durante a projecção a chama queimou o cilindro de madeira, impedindo que aderisse qualquer material projectado. O mesmo aconteceu com os cilindros de madeira preparados noutras condições.

Em relação aos cilindros metálicos utilizados (latão e alumínio), verificou-se que foi possível retirá-los sem destruir o revestimento, em especial o de alumínio torneado, conforme se vê nas fotografias seguintes (Fig. 4.4 a) e 4.4 b)),

Notarás piteais e revestimento ligante distribuído na zona onde estava o cilindro (Fig. 4.4 a) e 4.4 b).



a) Vista do lado onde foi feita a projecção (camada de de ligação), após a 3ª camada.



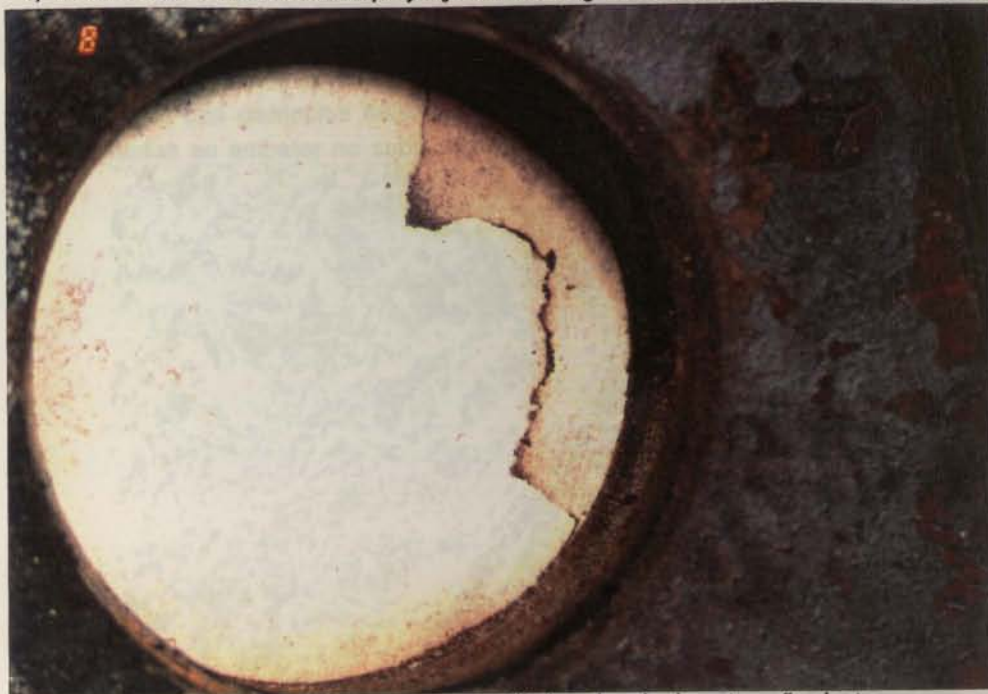
b) Vista do interior onde estava o cilindro (camada de zircónia). A zona branca está em depressão.

Fig. 4.4 - Ampliação 3.4 x. Placa em que foi possível retirar o cilindro de alumínio torneado sem destruir o revestimento (código AT segundo a tabela 4.1). Notar que visto do lado onde se fez a projecção (a), vê-se o desenho de um círculo resultante de um imperfeito ajuste geométrico do cilindro de alumínio à placa de aço. É ainda de notar a perfeita integridade do revestimento do lado de onde se retirou o cilindro de alumínio.

Noutras placas o revestimento levantou ligeiramente na zona onde estava o cilindro (Fig.4.5 a) e 4.5 b)).



a) Vista do lado onde foi feita a projecção. Há um ligeiro destacamento do revestimento.



b) Vista do interior onde estava o cilindro, depois da extracção deste.

Fig.4.5 - Ampliação 3.4 x. Placa de aço que teve o cilindro de latão polido (código LP segundo a tabela 4.1). O defeito que aparece em b) corresponde ao que aparece em a). Pode ter ocorrido fractura pelo facto dos materiais projectados terem coeficientes de dilatação diferentes, o que origina contracções e dilatações também diferentes. Além disso esta película projectada sendo muito fina é também muito frágil, pois a ligação entre as partículas é apenas mecânica e existe elevada porosidade.

Uma das películas que descolou, como o defeito apresentado na figura anterior foi analisada no microscópio electrónico de varrimento (MEV). Os resultados obtidos são apresentados nas figuras seguintes (Fig. 4.6 e 4.7)



Fig. 4.6 - MEV - ES. Superfície da camada de ligação (Pó METCO 447), a 3ª a ser projectada, vista pelo lado onde foi feita a projecção.

Verifica-se que certas partículas apresentam ainda um aspecto arredondado, característico das partículas que constituem este pó (ver Fig. II.1 do Anexo II), o que leva a pensar que poderão não ter fundido. Observa-se ainda a presença de porosidade e manchas brancas provocadas por efeito de carga. As zonas mais contínuas que se vêm por baixo das partículas esféricas são zonas onde houve fusão e as partículas ficaram achatadas ao embater no substrato.

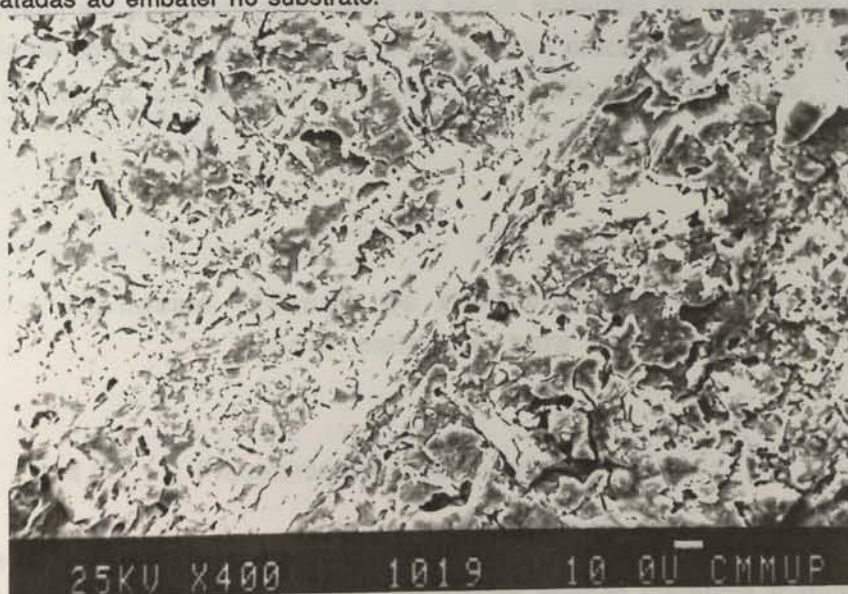


Fig. 4.7 - MEV - ES. Superfície da zircónia (Pó METCO 201). Superfície de projecção (lado contrário da película da figura anterior). Esta superfície parece ser muito mais compacta que a do material mostrado na figura anterior, embora também apareça porosidade, característica sempre presente neste tipo de revestimentos. Neste exemplo parece que não há partículas que não fundiram, pois a forma que apresentam é bastante diferente da do pó antes de ser projectado (ver fig. II.4 do Anexo II).

Destes resultados pode salientar-se o seguinte:

- Nas condições por nós utilizadas no ensaio, pode deduzir-se que não se devem utilizar como materiais para substrato aqueles que ardem facilmente, tais como madeira e baquelite, seja qual for o acabamento, pois a chama provoca a sua combustão.
- As superfícies que proporcionaram melhores resultados foram as de materiais metálicos com uma certa rugosidade (superfícies torneadas e polidas em lixa de 1200 mesh de carboneto de silício), o que significa que as superfícies devem ter uma certa rugosidade para que o revestimento "agarre" durante a projecção. Cilindros de latão e alumínio revestidos com negro de fumo e silicone proporcionam muito pouca aderência e daí não servirem para substrato. Uma ausência total de aderência não permite que se forme nenhuma película pois as partículas não se unem umas às outras.
- A escolha da não realização de qualquer pré aquecimento deveu-se ao facto de se saber que esta operação é útil quando se pretende melhorar a adesão, o que não é objectivo desta fase do trabalho, já que se pretendia retirar os cilindros deixando o revestimento sem ser afectado.

**Nota:** Os materiais utilizados nos cilindros foram materiais de utilização corrente e fáceis de obter, pois pretende-se que este novo processo de fabrico de coquilhas não implique a utilização de materiais caros e difíceis de encontrar.

#### **4.2.2 - 2º Ensaio (Estudo do comportamento de alumínio e latão como materiais para substrato)**

##### **4.2.2.1 - Procedimento experimental**

Como se sabia após realização do 1º ensaio que não era aconselhável utilizar cilindros de materiais de elevada inflamabilidade, decidiu-se utilizar apenas materiais metálicos de fácil obtenção sob a forma de varão com diversos tipos de acabamento. A descrição das diversas superfícies ensaiadas encontra-se resumida na tabela seguinte (Tab. 4.3).

**Tabela 4.3 - Acabamento dos cilindros utilizados para testar os materiais para substrato (2º Ensaio).**

| MATERIAL | ACABAMENTO                        | CÓDIGO |
|----------|-----------------------------------|--------|
| Latão    | Polido (lixa de 1200 mesh de SiC) | LP     |
|          | Grenalhado (G40)                  | LG     |
|          | Torneado                          | LT     |
|          | Grenalhado (G40) + Negro de fumo  | LGNF   |
| Alumínio | Polido (lixa de 1200 mesh de SiC) | AP     |
|          | Grenalhado (G40)                  | AG     |
|          | Torneado                          | AT     |
|          | Grenalhado (G40) + Negro de fumo  | AGNF   |

As montagens utilizadas foram as indicadas nas figuras 4.1 e 4.2, usadas na 1ª experiência. Utilizou-se o mesmo procedimento experimental. Neste caso optou-se por projectar como material cerâmico uma alumina (código METCO 101, Anexo II), pois através da análise dos boletins técnicos verificou-se que este material também podia ser utilizado como barreira térmica.

Na tabela 4.4 apresentam-se os parâmetros medidos durante a projecção. Projectou-se após a última camada de camada de ligação, arame de cobre com o objectivo de aumentar a espessura de revestimento. Utilizou-se o cobre pelo facto de ser um bom condutor de calor (ver tabela 2.1) e desse modo ajudar a extrair calor das coquilhas. Além disso, poderia facilitar a ligação a um eventual reforço em cobre ou latão que se vazasse sobre o conjunto, para constituir o corpo de uma hipotética coquilha.

**Tabela 4.4 - Parâmetros medidos durante a projecção relativa ao 2º ensaio.**

| CAMADA | CÓDIGO METCO                              | ÁREA PROJECTADA (mm <sup>2</sup> ) | TEMPO DE PROJECCÃO (s) |
|--------|---|------------------------------------|------------------------|
| 1ª     | 447 (Ni-Al-Mo)                            | 120 x 240                          | 50                     |
| 2ª     | 101 (94% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 120 x 240                          | 260                    |
| 3ª     | 447 (Ni-Al-Mo)                            | 120 x 240                          | 60                     |
| 4ª     | Arame de Cobre                            | 120 x 240                          | 90                     |

Na figuras seguintes pode observar-se uma das amostras (código AG segundo a tabela 4.3) obtida após estes ensaios (Fig.4.8 a) e 4.8 b)).



a) - Vista do lado do cobre projectado. Verifica-se que na zona onde estava o cilindro apenas se constata a formação de uma ligeira depressão, devida ao desalinhamento do cilindro de alumínio grenalhado (AG).



b) - Vista do lado onde estava o cilindro. Neste caso o revestimento apresenta uma cor cinzenta, característica da alumina projectada. Verifica-se que o revestimento não apresenta imperfeições.

Fig.4.8 - Ampliação 3.4 x. Aspecto de uma amostra revestida com 447 (camada de ligação)/101 (alumina)/447 (camada de ligação) / arame de cobre sobre a placa de aço e apenas as três últimas sobre o cilindro de alumínio grenalhado, que posteriormente foi retirado sem qualquer aderência do material projectado.

Aspectos a reter após este ensaio:

- Verificou-se que as placas de onde foi mais fácil extrair os cilindros sem destruir o revestimento eram as que tinham cilindros de alumínio e latão grenalhados.
- Após a análise destes resultados, verifica-se que para ser fácil desmoldar os revestimentos realizados é preciso que o material usado para substrato tenha uma certa rugosidade (neste caso a superfície mais correcta foi a grenalhada com grenalha G40). Este efeito poderá dever-se ao facto de as partículas se poderem agarrar às irregularidades causadas pela grenalhagem para poderem formar uma película. Não foram testadas outras grenalhas pois não se pretendia introduzir mais um parâmetro nas experiências. Como esta deu resultados satisfatórios em princípio será uma variável do processo a manter constante. Do mesmo modo serão também mantidos constantes o tempo de grenalhagem por unidade de área ( $6 \times 10^{-3}$  s/mm<sup>2</sup>), o ângulo de projecção da grenalha (90°), a distância do bico de grenalhagem à superfície a preparar (120 mm) e a pressão de grenalhagem (400 kPa).
- Após a realização destes ensaios já era possível dizer que o processo parecia ser viável, pois já se tinha provado que era possível destacar um revestimento produzido por projecção à chama com diversas camadas sobre um substrato grenalhado.

### 4.3. ESTUDO DO PROCESSO USANDO UM SUBSTRATO COM FORMA COMPLEXA

Tendo em conta os bons resultados obtidos na 1ª fase deste trabalho, passamos à 2ª cujo objectivo era verificar se é possível destacar um revestimento constituído por várias camadas obtidas por projecção à chama de um substrato grenalhado com uma forma relativamente complexa.

#### 4.3.1 - Procedimento experimental

Para tentar solucionar este "novo" problema arranjou-se uma "forma" para simular o fabrico de meia coquilha. Trata-se de uma peça obtida a partir de uma meia coquilha geralmente utilizada para produzir provetes para ensaios de tracção em alumínio. Era já uma forma que levantava alguns problemas pois apresentava uma série de zonas bastante agressivas (arestas vivas ao longo do corpo do provete e do canal de vazamento) e variações bruscas de forma conforme se indica na figura 4.9.

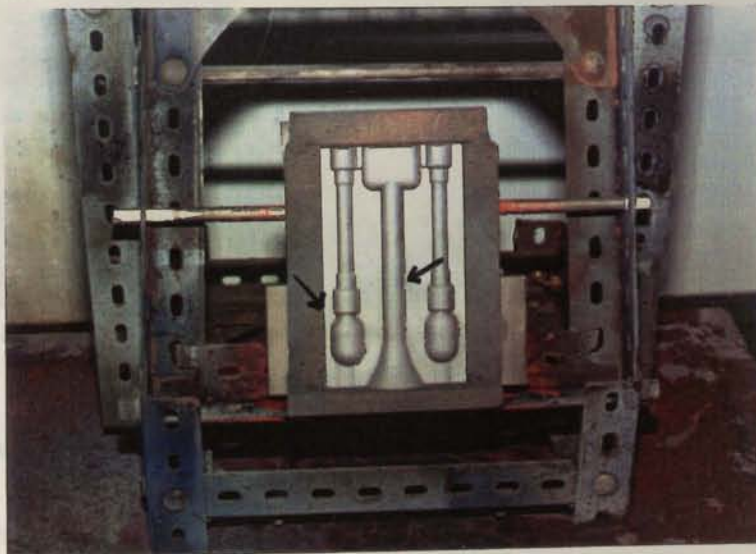


Fig. 4.9 - Forma inversa da de uma coquilha para vazamento de provetes de ensaio de tracção que serviu de substrato para testar a possibilidade de desmoldar um revestimento constituído por várias camadas cerâmicas e metálicas. Ampliação 0.25x (dimensões reais 160x112 mm<sup>2</sup>).

O procedimento experimental utilizado foi o seguinte:

- 1º Desengorduramento em tina de ultrassons com tricloroetileno durante cerca de 10 minutos.

- 2º Grenalhagem com grenalha G40 com ângulo de projecção de 90° (relativamente ao plano de apartação) a uma pressão de 400 kPa, durante cerca de 100 segundos (toda a superfície). Não foi feito qualquer pré aquecimento da superfície antes da projecção à chama.
- 3º Projecção de pó de zirconato de magnésio (código METCO 210, Anexo II) de acordo com as condições indicadas pelo fornecedor e apresentadas na tabela II.1 do Anexo II, durante cerca de 360 segundos, com o objectivo de obter uma espessura de 0.3 mm.

O aspecto da montagem após a projecção à chama do pó de zirconato de magnésio é o apresentado na figura 4.10.

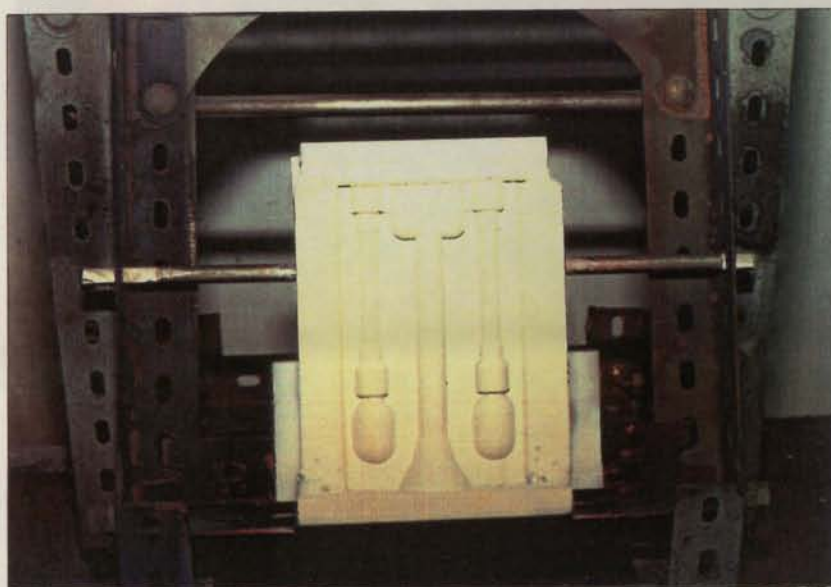


Fig. 4.10 - Aspecto da montagem da meia coquilha após projecção à chama de zirconato de magnésio (código METCO 210). Não se observam fissuras após projecção do cerâmico.

- 4º Projecção de camada de ligação sob a forma de pó de Ni-Al-Mo (código METCO 447, Anexo II) segundo as condições indicadas na tabela II.1 do Anexo II durante cerca de 150 segundos, para tentar obter uma espessura de 0.4 mm.
- 5º Projecção de arame de cobre de 1/8 de polegada de diâmetro segundo as indicações da tabela do fornecedor (Tab. II.2 do Anexo II) durante cerca de 215 segundos (espessura prevista de 4 mm).

Nota: O cálculo das espessuras previstas foi baseado na consulta das tabelas II.1 e II.2 do Anexo II. Através delas sabe-se qual é a taxa de deposição, a eficiência de deposição e o peso de pó e/ou arame necessário para numa área de 1 m<sup>2</sup> produzir uma espessura de 0.1 mm.

Nas figuras seguintes pode observar-se a projecção de arame de cobre (Fig. 4.11) e o aspecto da superfície após a projecção deste (Fig. 4.12).

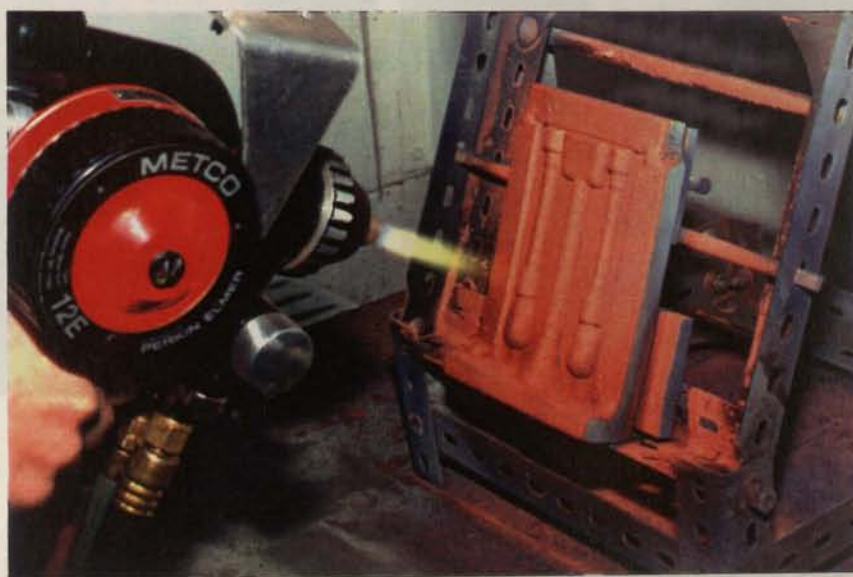


Fig. 4.11 - Projecção à chama de arame de cobre, sobre a montagem apresentada na figura 4.9.

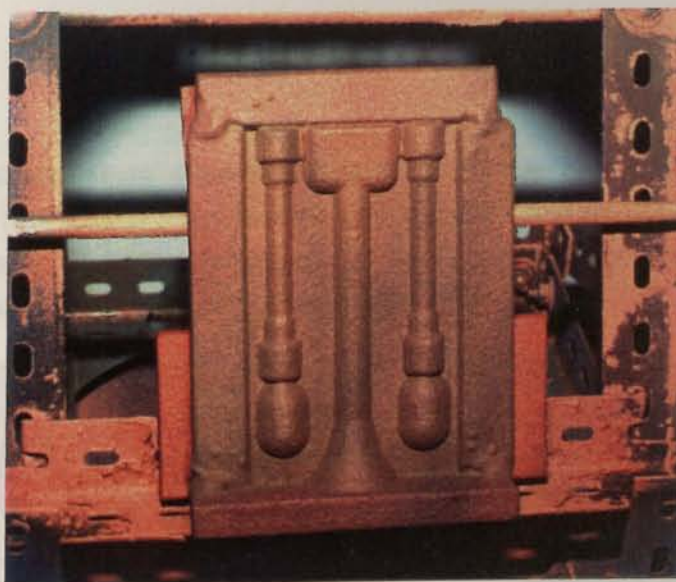
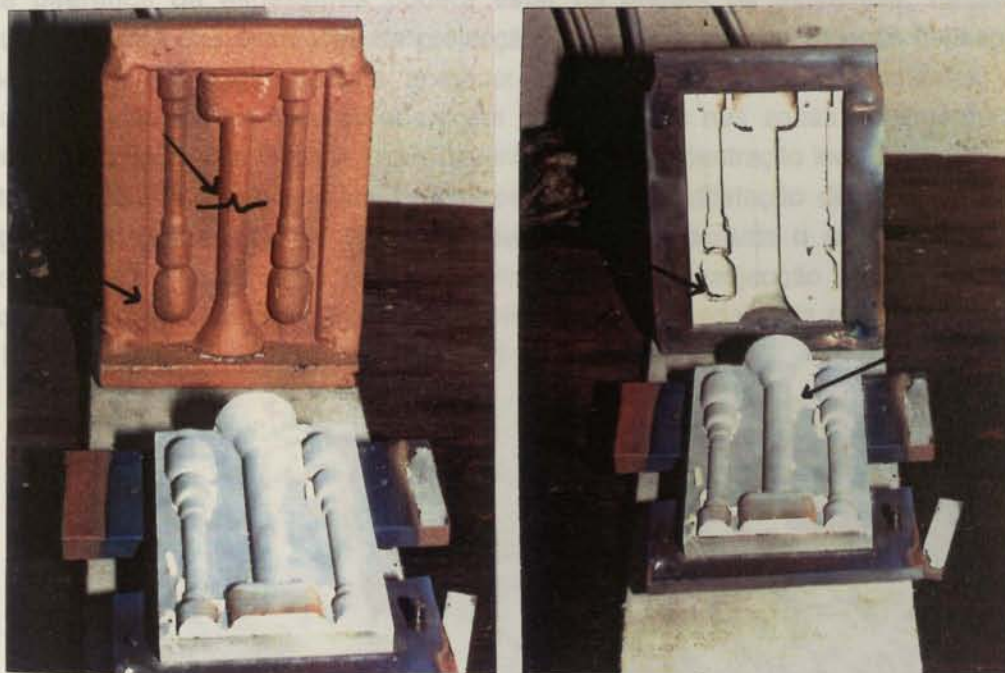


Fig.4.12 - Aspecto geral após a projecção à chama de arame de cobre.

Após o arrefecimento do conjunto, procedeu-se à desmoldação e o resultado obtido é o apresentado nas figuras seguintes (Fig. 4.13 a) e 4.13 b)). A espessura média da placa produzida deveria ser de 4.7 mm.



a)

b)

Fig. 4.13 - a) Aspecto do molde inicial e da camada de cobre após a desmoldação.

b) Aspecto do conjunto após desmoldação. Verifica-se que ficaram partes da camada cerâmica agarradas à superfície inicial e que houve fissuração em certas zonas de arestas mais vivas, conforme indicado na figura, na camada de cerâmico, que se propagaram até à superfície do cobre projectado.

#### 4.3.2 - Resultados obtidos e sua discussão

Analisando o resultado desta experiência verificou-se que certas zonas apresentavam fissuras, sobretudo nas arestas vivas da zona que ladeia o canal de vazamento. Uma dessas partes que destacou e fissurou lateralmente foi observada na lupa (corte indicado na fig. 4.13 a)) e conseguiram-se os seguintes resultados (Fig. 4.14).

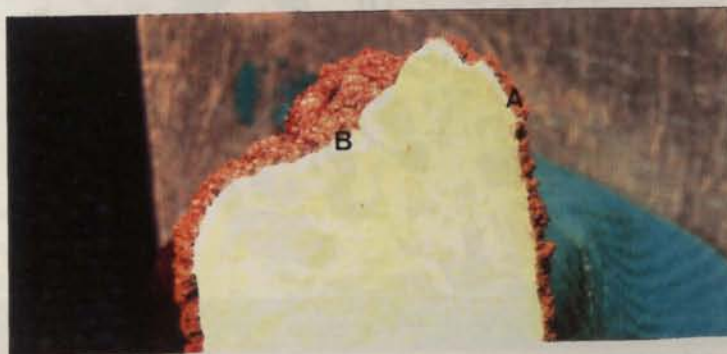


Fig. 4.14 - Ampliação 3.75x. Fotografia obtida na lupa estereoscópica. A superfície mais clara corresponde à camada cerâmica de zirconato de magnésio e a avermelhada a cobre projectado sob a forma de arame. Observa-se que a espessura de cerâmico é mais fina nos bordos (ponto A) do que no meio da amostra (ponto B).

Esta diferença de espessuras poderá estar na origem da existência, nesse local, de fissuração. Uma das limitações da projecção à chama é a dificuldade de conseguir revestir superfícies com arestas vivas, daí aparecerem grandes variações de espessura. Verificou-se que nesta amostra as fissuras aparecem precisamente nas zonas de arestas agressivas indicadas na figura 4.9. Nesses locais haverá também concentração localizada de tensões pelo facto dos materiais projectados terem coeficientes de dilatação diferentes e de por isso surgirem tensões devido às diferenças de contracção durante o arrefecimento. Por outro lado, sabe-se que é difícil obter revestimentos por projecção à chama perfeitos em amostras com reentrâncias. Esta amostra foi em seguida analisada em MEV, e obtiveram-se as imagens (Fig. 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18) seguintes:



Fig.4.15 - MEV-ES. Aspecto geral visto de topo de uma fractura do revestimento. A camada com aspecto menos compacto corresponde à zona onde foi projectado cobre (A), a de baixo (menos porosa) à camada de zirconato de magnésio (C) e a do meio corresponde a camada de ligação (B). A espessura total é de cerca de 2.1mm, bastante inferior à prevista.

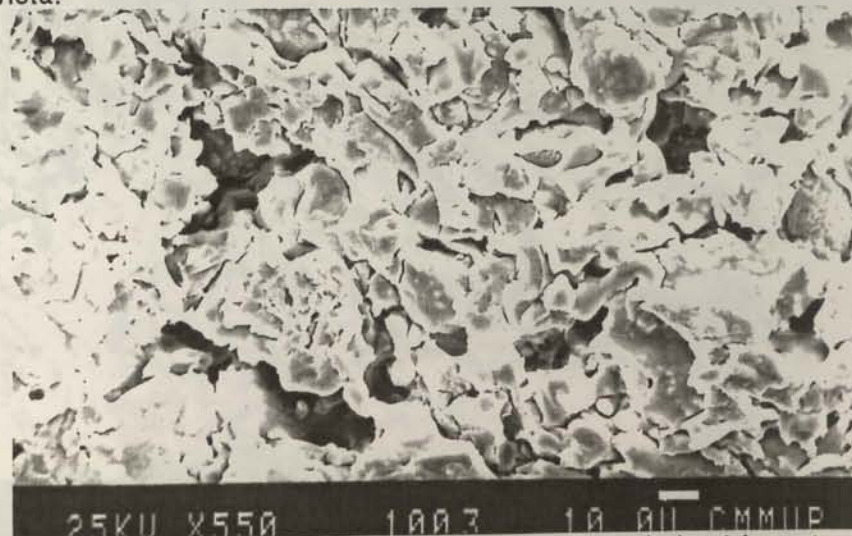


Fig.4.16 - MEV-ES, Aspecto mais pormenorizado da camada de cerâmico (zirconato de magnésio) - visto de topo. Parece ter havido fusão das partículas cerâmicas que ao embaterem na superfície se espalharam. Observa-se também a existência de porosidade distribuída de uma forma mais ou menos uniforme.

O processo em estudo é realizado através de um sistema com uma forma com

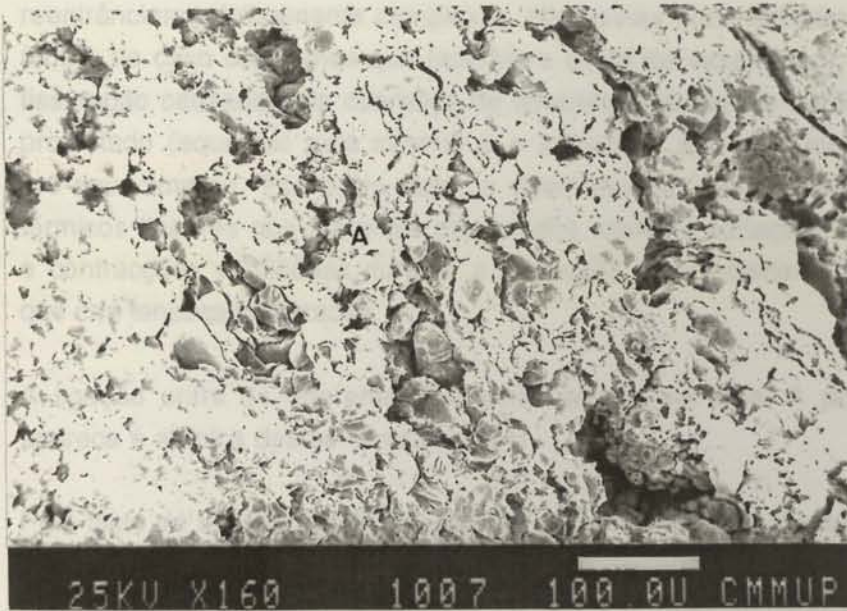


Fig.4.17 - MEV-ES. Aspecto da camada de ligação (pó projectado Ni-Al-Mo código METCO 447) - vista de topo da figura 4.15. A forma das partículas é diferente das partículas de cerâmico pois o pó utilizado também tem morfologia diferente (Anexo II). Também aqui como na figura 4.6 se verifica que há certas partículas que não fundiram e mantêm a sua forma arredondada (A).

Verifica-se que a deposição realizada no processo é muito semelhante à inferior à prevista. Esta diferença é devido ao facto de que por um lado, a eficiência do processo é baixa e por outro lado, a temperatura da chama é



Fig.4.18 - MEV-ES. Aspecto da camada de cobre - vista de topo da figura 4.15. Verifica-se que há deposição em folha com elevada porosidade. Parece ter havido fusão e solidificação das partículas projectadas. Este aspecto já era esperado, pois a temperatura da chama é suficiente para fundir o cobre.

## Conclusões relativas a este ensaio:

- O processo em estudo é realizável quando o substrato tem uma forma com reentrâncias, relativamente complexas. Nas zonas onde existem arestas vivas (como no caso das zonas que ladeiam o canal de vazamento), poderá haver fissuração causada pela diferença de temperaturas que se verifica entre o pó projectado (aquecido pela chama) e o substrato, pois não foi feito qualquer pré-aquecimento. Por outro lado, a diferença de coeficientes de dilatação térmicos lineares dos materiais projectados provoca variações nas dilatações e contracções verificadas durante a projecção e o posterior arrefecimento, o que cria tensões localizadas
- A ligação entre as diferentes camadas parece ser boa. A porosidade que aparece é a típica destes revestimentos.
- Pelo facto de ter ocorrido fissuração em certas zonas com arestas vivas, talvez seja conveniente pensar em realizar um pré aquecimento para que não haja diferenças de temperatura tão grandes entre o pó projectado e a placa que serve de substrato. Por outro lado a realização do préaquecimento pode ter a vantagem de criar óxidos na superfície a revestir o que piora a adesão e se torna benéfico neste caso para a posterior extracção.
- Verificou-se que a espessura medida na maior parte dos locais observados era inferior à prevista. Este fenómeno já era previsível pois sabe-se que por um lado, a eficiência da deposição no processo de revestimento por projecção à chama pode variar entre 30 e 90% e por outro lado, verificou-se que no decurso do revestimento bastante do material projectado, não ficava agarrado à superfície que se pretendia revestir.

#### 4.4. UTILIZAÇÃO DE UM CAIXILHO PARA SUPORTAR VAZAMENTO DE UM REFORÇO SOBRE VÁRIAS CAMADAS PROJECTADAS

##### 4.4.1 - Procedimento experimental

Após a realização dos ensaios descritos anteriormente o passo seguinte foi adaptar um caixilho à "coquilha" para que se pudesse fazer um reforço por vazamento de um metal após a projecção da última camada. Utilizou-se então a seguinte montagem (Fig.4.19):

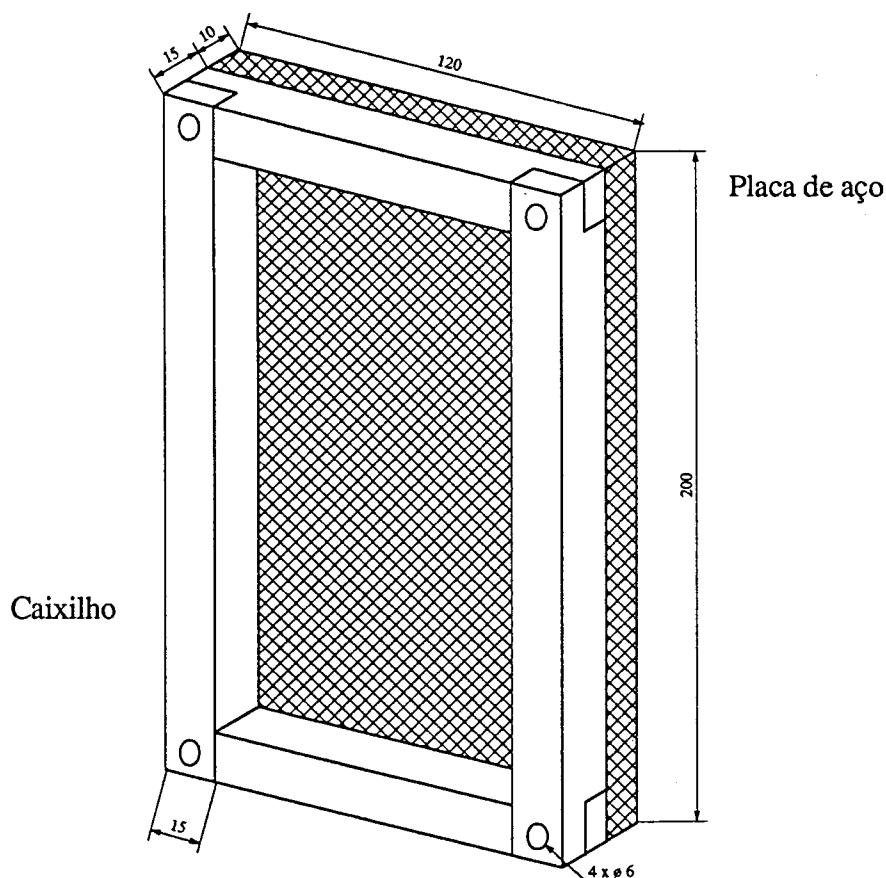


Fig.4.19 - Placa em aço St 37, caixilho em latão de secção quadrada de 15x15 mm, preso à placa de aço por grampos de aço também.

Procedimento experimental:

- 1º Grenalhagem das placas de aço e caixilhos com grenalha G40, ângulo de projecção da grenalha de 90°, durante  $6 \times 10^{-3}$  s/mm<sup>2</sup> para cada placa e para os caixilhos.

- 2º Aplicação da máscara ("Masking Compound Metco") num dos caixilhos de latão. O objectivo da utilização da máscara é facilitar a desmoldação ou separação do material projectado em relação ao substrato pelo facto de este não aderir às zonas onde se aplica este produto.
- 3º Realização de pré aquecimento - Foi executado com a pistola de projecção a funcionar como maçarico oxiacetilénico, antes de se iniciar a projecção e a temperatura foi medida com um pirómetro de contacto. Atingiu-se a temperatura de pré-aquecimento de 90° C.
- 4º Produção do revestimento - Neste caso projectou-se o pó Metco 201 (zircónia) durante cerca de 300 segundos (duas placas) com vista a obter uma espessura de 0.1 mm, conforme se mostra na figura 4.20. A temperatura atingida nas placas após a projecção foi de 163°C. As condições de projecção estão indicadas na tabela II.1 do Anexo II.



Fig. 4.20 - Ampliação 0.275 X. Aspecto das placas após projecção de zircónia sobre a montagem da figura anterior. O caixilho da esquerda tem máscara e o da direita foi apenas grenalhado. Verifica-se que o aspecto da camada projectada não é uniforme pois apresenta manchas devida a variações de fluxo de pó durante a projecção. Notar que em grande parte do caixilho com máscara a zircónia não aderiu (saltou à medida que embatia na máscara).

- 5º Projecção da camada de ligação - O tempo de projecção deste pó foi para as duas placas de cerca de 60 segundos em cada para obter uma espessura prevista de 0.2 mm e seguiram-se as condições de projecção indicadas na tabela II.1 do Anexo II. A temperatura inicial era de 73°C e a final de 88° C. O aspecto após projecção é o seguinte (Fig. 4.21).



Fig. 4.21 - Aspecto das duas placas após projecção da camada de ligação. À direita caixilho sem máscara e à esquerda com máscara.

6<sup>o</sup> Projecção de arame de cobre - Foi projectado segundo as condições da tabela do fornecedor, tabela II.2 do Anexo II. O tempo de projecção para cada placa foi de 60 segundos. A espessura esperada era de 0.8 mm. A temperatura inicial era de 28°C e a final de 62°C.

7<sup>o</sup> Vazamento de um reforço - Após a projecção do arame de cobre vazou-se latão fundido no forno de indução de radio frequência, em cadinho de grafite, sobre a camada de cobre projectada. Na figura seguinte (Fig. 4.22) pode observar-se o aspecto das placas antes do vazamento (em baixo) e após o vazamento (em cima).



Fig. 4.22 - Em cima, placa onde foi vazado latão fundido. Em baixo, placa antes do vazamento. A mancha branca que aparece na placa de cima corresponde a óxidos de zinco que aparecem na superfície do latão vazado.

Durante o vazamento surgiram os seguintes problemas:

- Dificuldade de controlar a temperatura do banho pelo facto do forno de indução existente não possuir esse controlo.

- Oxidação do zinco do latão ficando parte dos óxidos brancos a sobrenadar o banho, conforme se pode ver pela camada esbranquiçada que aparece na figura anterior, após vazamento, apesar de se ter adicionado desoxidante.
- 8<sup>o</sup> Após arrefecimento do conjunto até à temperatura ambiente procedeu-se à desmoldação. Verificou-se que nenhum dos caixilhos agarrou ao material projectado e vazado, pois houve bastante contracção no arrefecimento. No entanto, conseguiram-se desmoldar as placas ficando pouco material cerâmico agarrado à placa que serviu de substrato.

Nas figuras seguintes pode observar-se o aspecto das placas após desmoldação (Fig. 4.23 e 4.24).

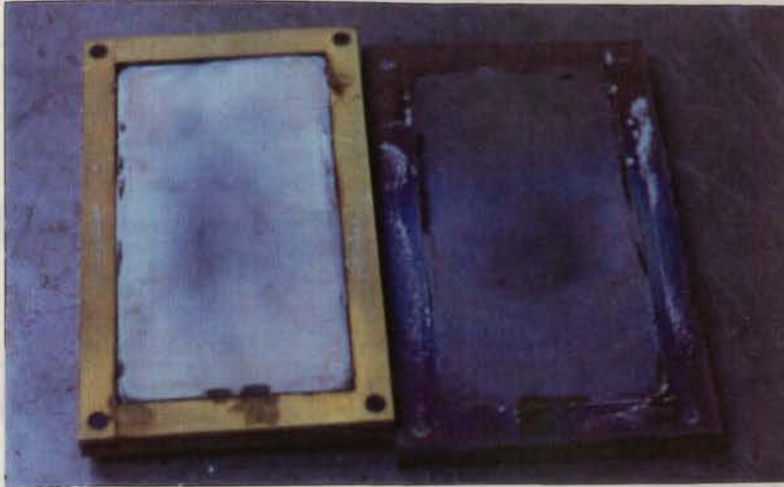


Fig. 4.23 - Caixilho com máscara. À esquerda placa obtida por projecção, à direita placa de aço. Verifica-se que o aspecto da camada cerâmica não é uniforme. Houve um certo empeno da placa projectada. É de notar que a mancha que aparece na placa de aço corresponde à zona mais escura da placa obtida por projecção, o que poderá indicar aquecimento excessivo dessa zona pela chama da pistola de projecção pelo facto da espessura de cerâmico ser menor.

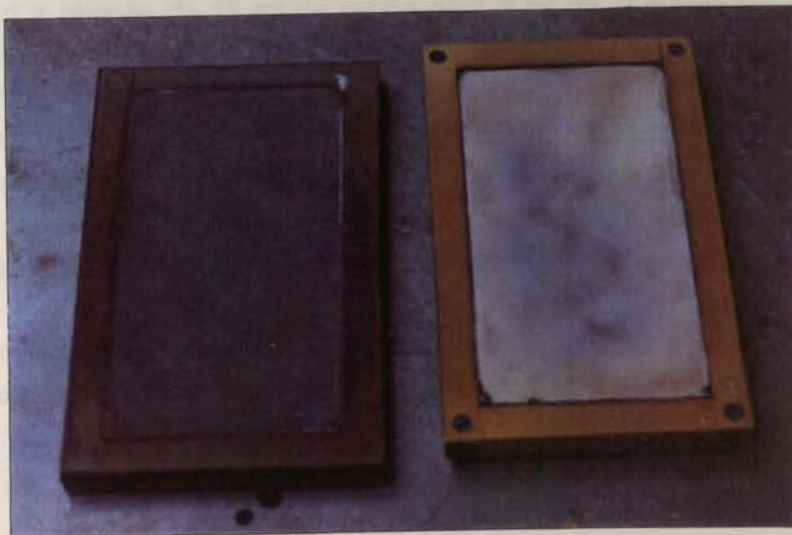


Fig. 4.24 - Caixilho sem máscara. À esquerda placa de aço, à direita placa obtida por projecção. Também aqui o aspecto da camada cerâmica não é uniforme e houve empeno.

9<sup>o</sup> Em seguida foram cortadas na serra de fita amostras das duas placas obtidas, consoante o esquema da figura seguinte (Fig. 4.25).

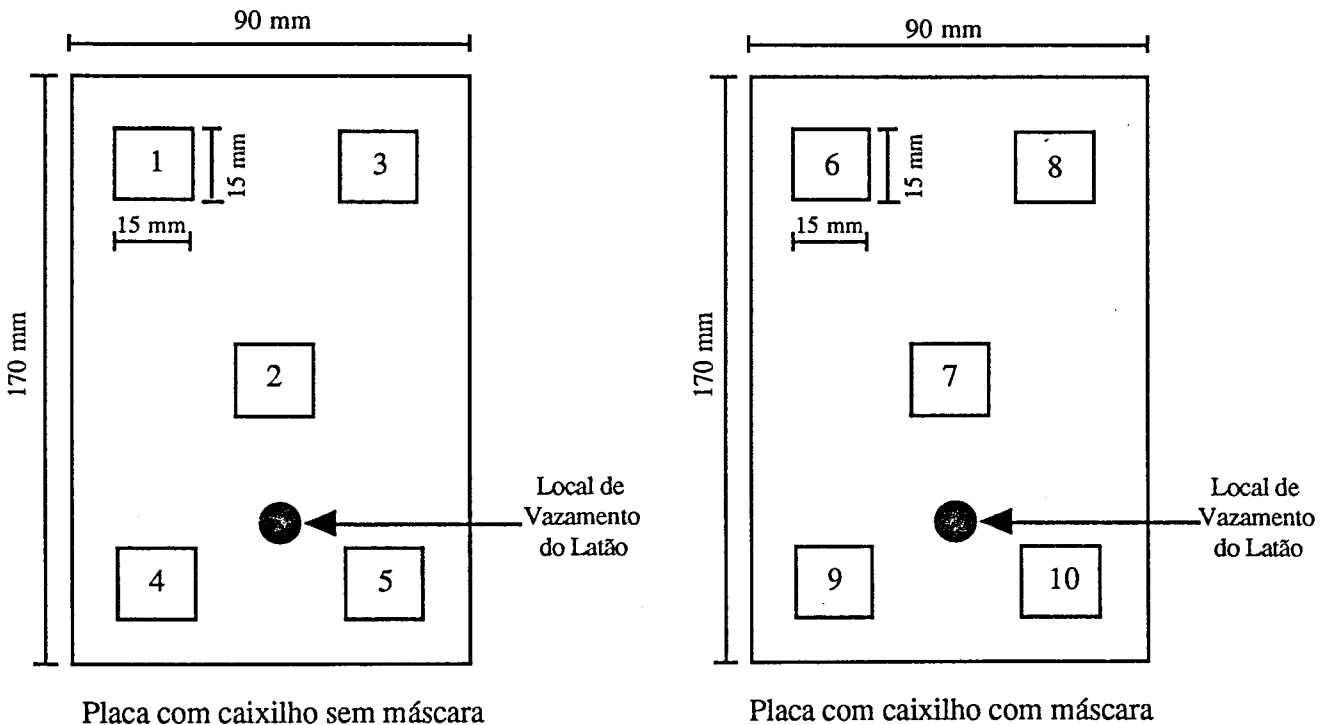


Fig. 4.25 - Numeração das amostras recolhidas das placas para observação nos microscópios metalográfico e electrónico de varrimento.

10<sup>o</sup> Montagem das amostras em resina de cura a frio - Utilizou-se resina epoxy com a relação de 15 ml de resina para 2 ml de endurecedor com tempo de mistura de 2 minutos e tempo de cura de pelo menos 8 horas. A vantagem da utilização deste tipo de resina é conseguir uma melhor impregnação das amostras devido à baixa viscosidade desta. No caso de revestimentos por projecção à chama esta vantagem é importante pois é conveniente preencher as porosidades e as irregularidades com resina para que não haja desagregação destas durante o polimento, e conseqüentemente resultados errados.

11<sup>o</sup> O polimento das amostras foi executado em duas etapas: desbaste e polimento fino. Na tabela seguinte (Tab. 4.5) apresenta-se a sequência utilizada:

Tabela 4.5 - Sequência de polimento automático utilizada para preparar as amostras retiradas das placas.

| <b>DESBASTE</b>       |                                 |                                    |                     |           |              |
|-----------------------|---------------------------------|------------------------------------|---------------------|-----------|--------------|
| Lixa de SiC (mesh)    | Tempo de Permanência (segundos) | Limpeza                            | Velocidade (r.p.m.) | Força (N) | Lubrificante |
| 320                   | 80                              | Água e ar comprimido               | 300                 | 150       | Água         |
| 500                   | 100                             | Água e ar comprimido               | 300                 | 150       | Água         |
| 800                   | 120                             | Água e ar comprimido               | 300                 | 150       | Água         |
| 1200                  | 60                              | Água e ar comprimido               | 300                 | 150       | Água         |
| 4000                  | 60                              | Água e ar comprimido               | 300                 | 150       | Água         |
| <b>POLIMENTO FINO</b> |                                 |                                    |                     |           |              |
| Pano de Polimento     | Tempo de Permanência (segundos) | Limpeza                            | Velocidade (r.p.m.) | Força (N) | Lubrificante |
| PAN W (3 µm)          | 120                             | Água e sabão ou álcool e ar quente | 150                 | 150       | Azul         |
| AP-NAP (1 µm)         | 120                             | Água e sabão ou álcool e ar quente | 150                 | 100       | Azul         |

Esta sequência de polimento foi escolhida com base nas indicações dadas pela tabela 1.8 do capítulo 1 e tendo em conta os materiais e equipamentos disponíveis.

Em seguida as amostras foram observadas no microscópio óptico metalográfico e microscópio electrónico de varrimento e fotografadas. A execução das fotografias levantou alguns problemas pois teve de fazer-se uma estimativa do tempo médio de exposição para cada caso pelo facto de se estar em presença de materiais com diferentes reflectividades (cerâmicos e metálicos). O cálculo das ampliações foi baseado no seguinte:

$$\text{Ampliação total} = \text{Ocular} \times \text{Objectiva} \times \text{Ampliação do negativo para o papel}$$

Nas fotografias serão indicadas as espessuras médias de cada camada de revestimento.

#### 4.4.2 - Resultados obtidos e sua discussão

Para a apresentação e discussão dos resultados relativos a esta experiência não serão apresentadas fotografias de todas as amostras, mas apenas aquelas que parecem mais significativas e elucidativas.

##### Amostra nº 1

Nesta amostra há a salientar os seguintes aspectos evidenciados nas fotomicrografias seguintes (Fig. 4.26 e 4.27):

- Na camada de cobre verifica-se a existência de uma estrutura lamelar característica de revestimentos produzidos por projecção à chama. As linhas que aparecem a azul podem ser óxido de cobre (o que será confirmado por MEV) que se formou na superfície das partículas durante a sua passagem pela chama.
- Verifica-se que existe uma ligação perfeita entre o cobre projectado e o latão vazado, mas a cerca de 30  $\mu\text{m}$  existe uma fissura a todo o comprimento (Fig. 4.26). De notar que a amostra nº 1 está relativamente afastada da zona de vazamento do latão (ver fig. 4.25) e talvez seja essa a razão do aparecimento da fissura. Durante o vazamento do latão este vai arrefecendo pois não atinge todas as zonas com a mesma temperatura. Quando começa a arrefecer surgem possivelmente óxidos de zinco que vão prejudicar a adesão do metal fundido, ao latão projectado.
- Em relação às outras camadas pode ver-se que elas apresentam uma certa porosidade e possivelmente na camada de ligação existirão zonas de diferente composição química pois apresentam tonalidades diferentes.

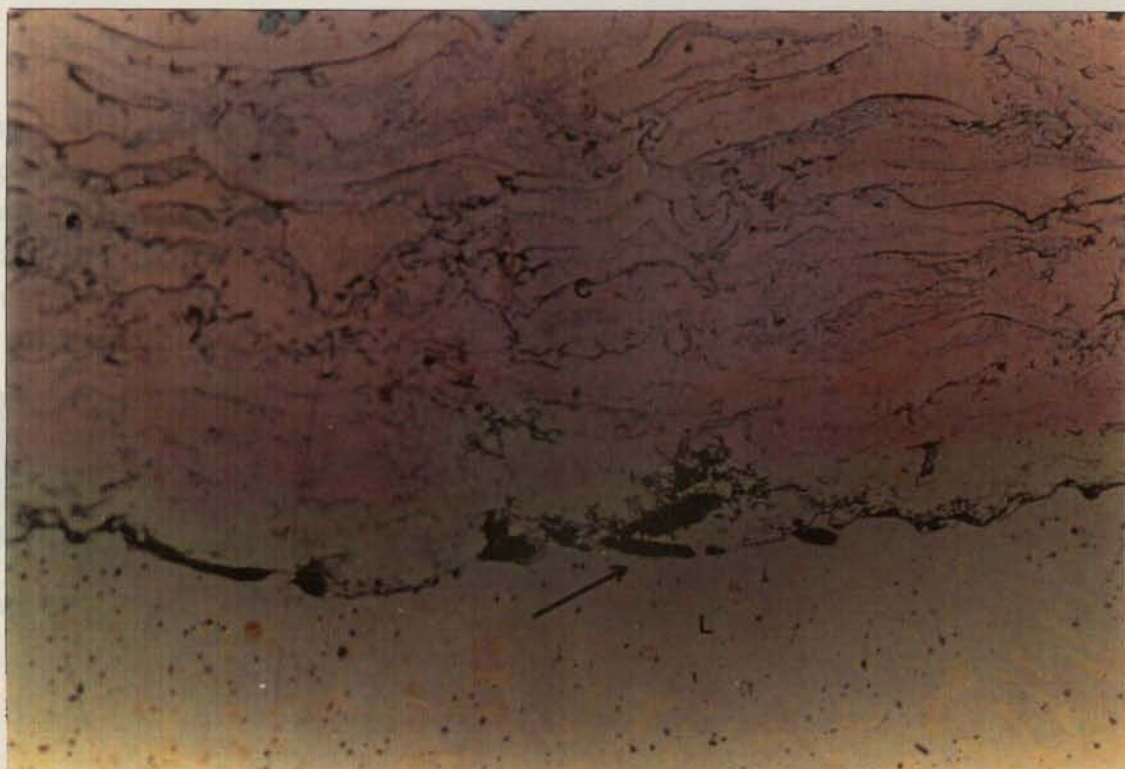


Fig. 4.26 - Ampliação 225x. Amostra nº 1. Aspecto geral da ligação cobre (C) (em cima) / latão (L) (em baixo). A fissuração ocorre no latão a cerca de 30  $\mu\text{m}$  da superfície de separação entre o cobre projectado à chama e o latão vazado.

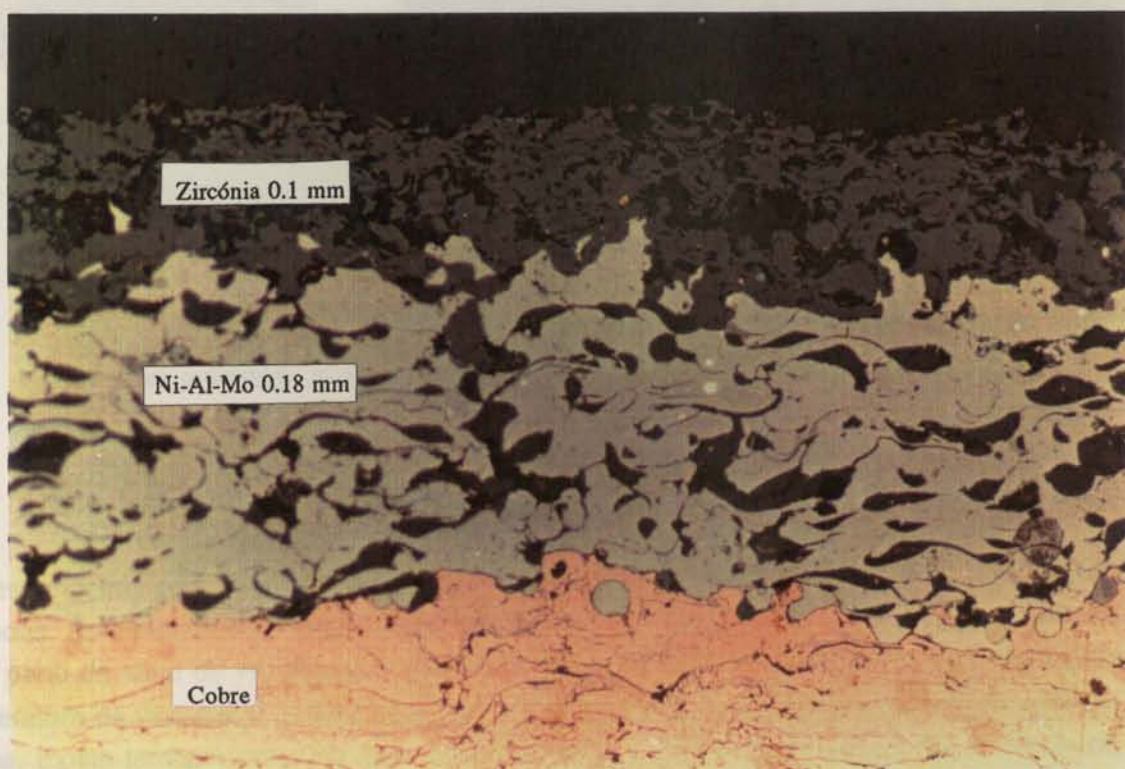


Fig. 4.27 - Ampliação 225x. Amostra nº 1. Aspecto geral das diferentes camadas projectadas. Em cima zircónia (camada mais escura - 0.1 mm), em seguida camada de ligação (0.18 mm) e em baixo arame de cobre. Não aparecem fissuras a separar as diferentes camadas.

### Amostras nºs 2 e 3:

Nestas amostras a camada de zircónia é muito fina (cerca de 0.07 mm). Este efeito poderá ser explicado pela não uniformidade de espessuras que se observou nas placas e que pode ter sido causado por deficiências de fluxo de pó durante a projecção (ver figura 4.24 das placas após projecção). Também aqui aparece porosidade no latão. Neste caso as fissuras são mais evidentes (Fig. 4.28)

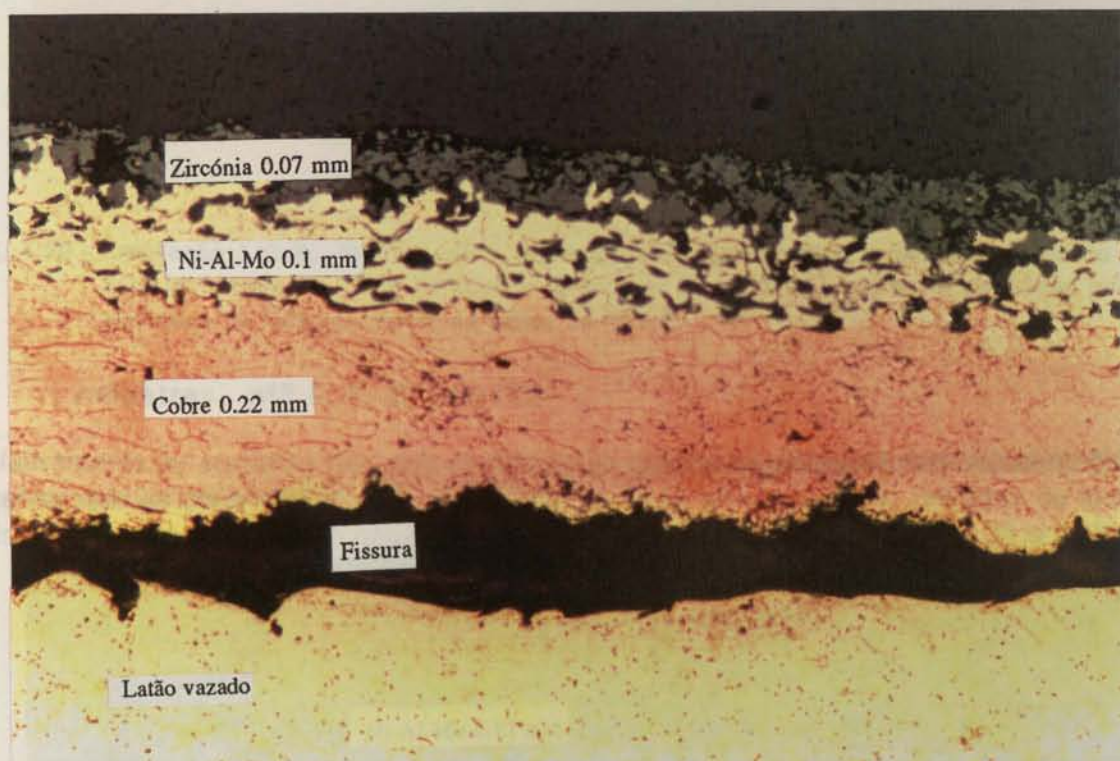


Fig. 4.28 - Ampliação 112.5x. Amostra nº 3. Aspecto das diferentes camadas. É de salientar a existência de fissuras no latão. No entanto, verifica-se que a fissura não aparece na transição entre o cobre projectado e o latão vazado, mas há algum latão que ficou unido ao cobre projectado (pequena linha amarelada acima da fissura).

### Amostras nºs 4 e 5:

Nestas amostras pode observar-se uma boa ligação entre o cobre e o latão e todas as outras camadas. Este efeito pode dever-se ao facto de estas amostras terem sido retiradas de uma zona perto da zona de vazamento e por isso a temperatura do latão aí ser ainda próxima da temperatura de vazamento e haver uma boa ligação por não haver tempo para a formação de óxidos. Existe também uma certa porosidade alinhada no latão que poderá ser o indício do início de fissuração (Fig. 4.29).

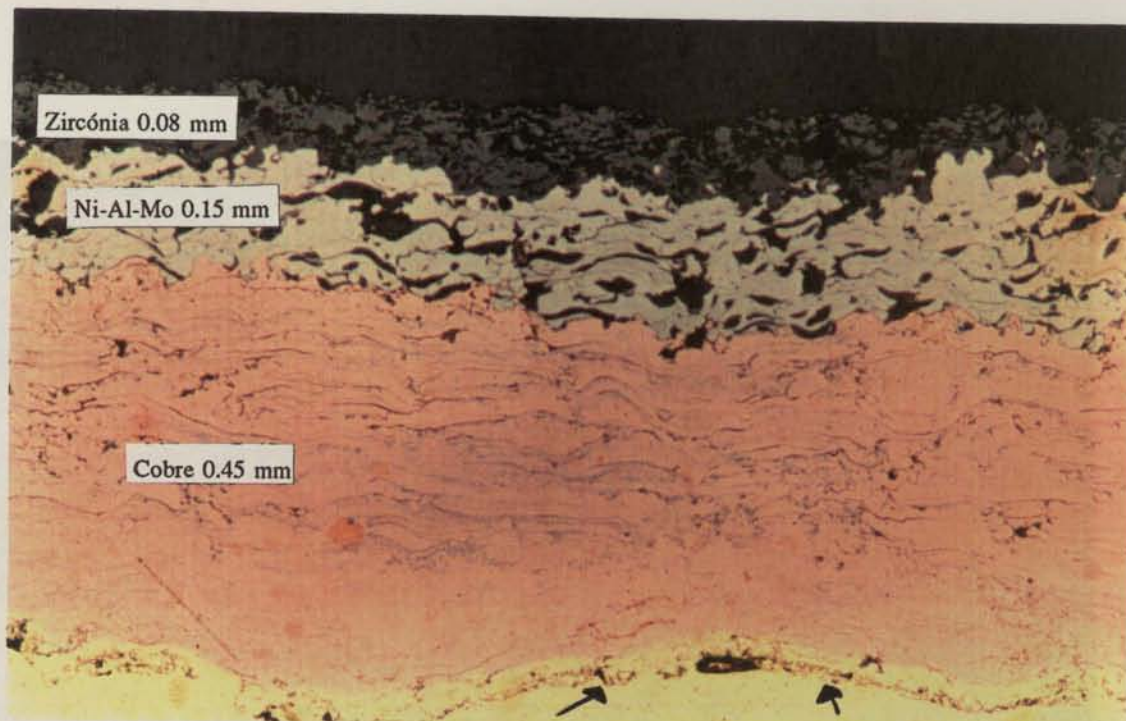


Fig. 4.29 - Ampliação 112.5x. Amostra nº 4. Aspecto geral das camadas projectadas, próximo da zona de vazamento. Não há fissuras a separar as camadas. Aparecem pequenos poros alinhados no latão, conforme se indica na figura.

**Amostras nºs 6, 7, 8, 9 e 10:**

Relativamente às amostras retiradas da placa cujo caixilho foi protegido com máscara, pode dizer-se que as observações são semelhantes, pois as amostras foram retiradas de locais idênticos aos da placa a cujo caixilho não se aplicou este produto (Fig. 4.30, 4.31 e 4.32).

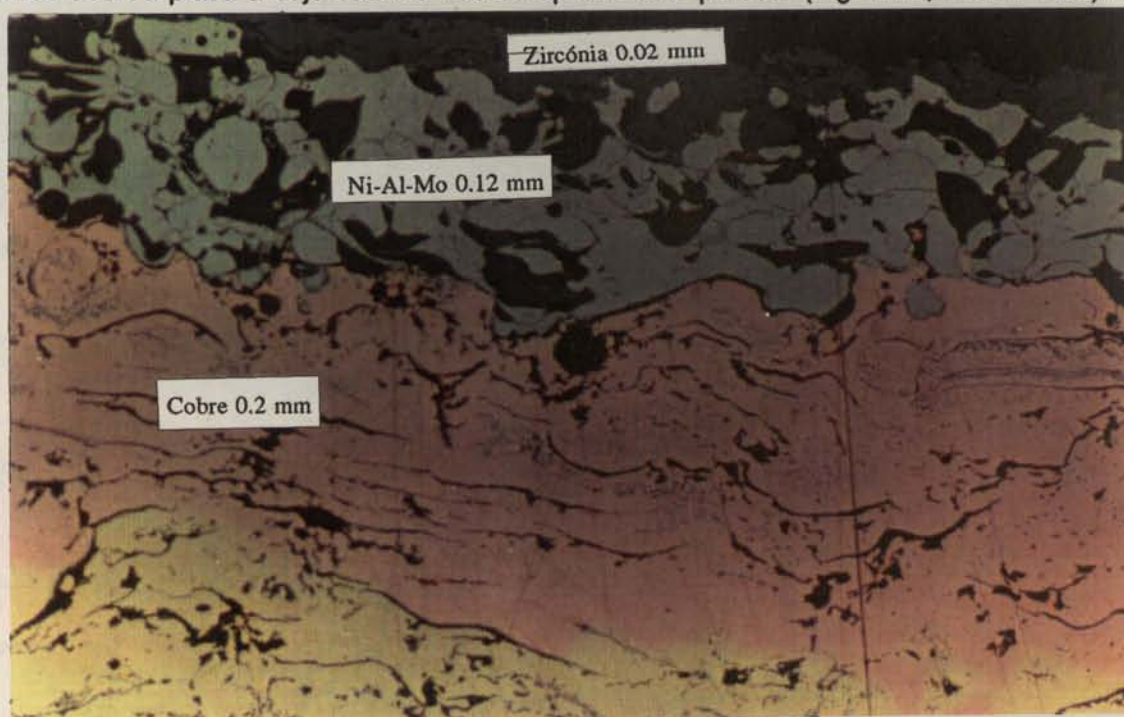


Fig. 4.30 - Ampliação 225x. Amostra nº 7 (localização idêntica à da amostra nº 2). A espessura da camada cerâmica é muito pequena (camada mais escura, em cima). A ligação entre as camadas é bastante boa. Não se observam fissuras, talvez devido à proximidade da zona de vazamento.



Fig. 4.31 - Ampliação 225x. Amostra nº 10 (localização idêntica à da amostra nº 5). A adesão entre o cobre projectado e o latão vazado é boa. Aparece uma fissura já no latão vazado.

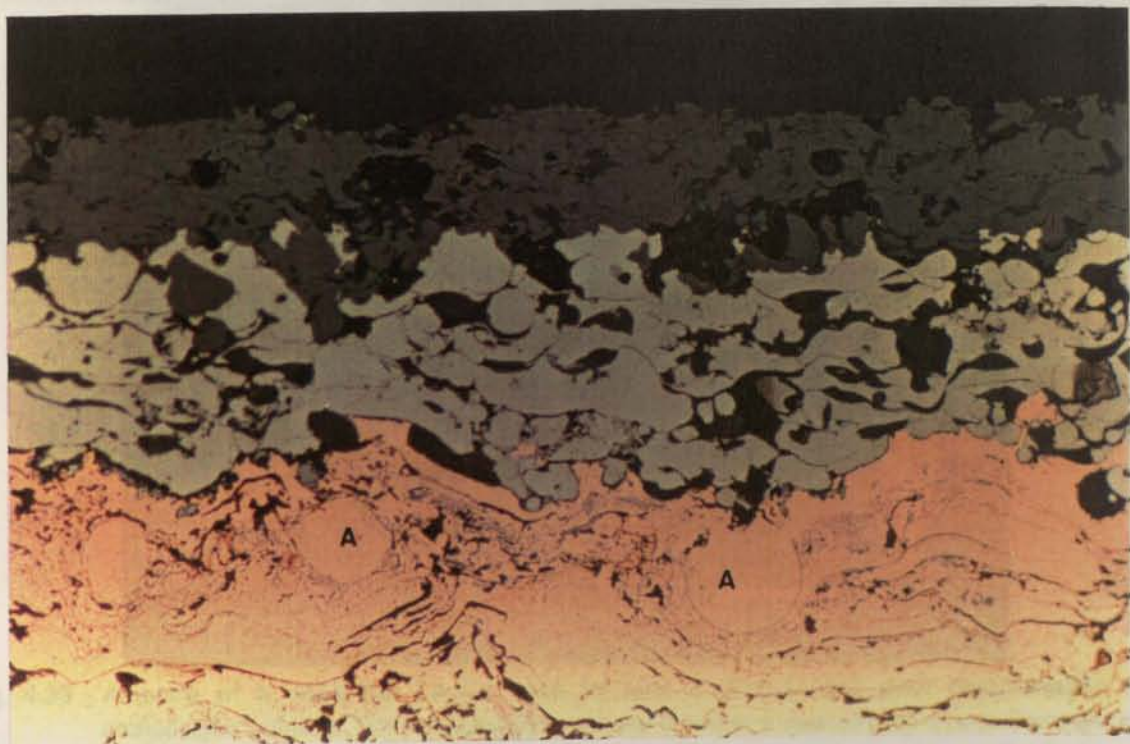


Fig. 4.32 - Ampliação 225x. Amostra nº 10 (localização idêntica à da amostra nº 5). Aspecto da camada de zircónia (em cima), camada de ligação (intermédia) e camada de cobre (em baixo). Boa ligação entre elas. É interessante notar o aspecto lamelar da camada de cobre e a presença de partículas arredondadas (A), que poderão corresponder a partículas que não ficaram achatadas durante a projecção.

Algumas destas amostras foram também analisadas em microscopia electrónica de varrimento.

Realizou-se uma análise semi quantitativa na amostra nº 3 para saber se na realidade a fissuração se dava ou não no latão. Para isso fizeram-se várias análises pontuais para determinação da composição química (Fig. 4.33).

Os resultados obtidos nesta análise são os apresentados na tabela 4.6.

**Tabela 4.6 - Resultados obtidos através da análise semi quantitativa da amostra nº 3.**

|         | Cobre<br>(% peso) | Zinco<br>(% peso) |
|---------|-------------------|-------------------|
| Ponto 5 | 64.7              | 35.5              |
| Ponto 4 | 69.9              | 30.1              |
| Ponto 3 | 71.9              | 28.1              |
| Ponto 2 | 82.4              | 17.6              |
| Ponto 1 | 99.0              | 1.0               |

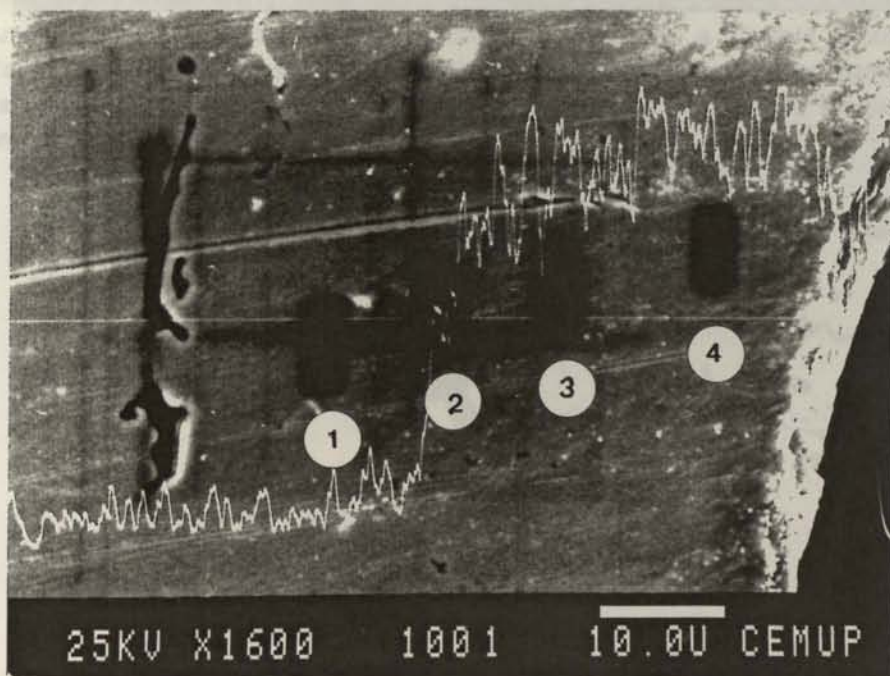


Fig. 4.33 - Amostra nº 3. MEV-ES. Locais onde foi feita a microanálise para determinação da composição química. Em sobreposição aparece também o espectro do zinco. Corresponde à mesma zona da amostra da figura 4.28. A fissura localiza-se do lado direito da fotografia (vê-se apenas um dos lados).

Pelos valores obtidos pode confirmar-se que a fissura se localiza no interior da zona de latão vazado e não na transição entre este e o cobre projectado por projecção à chama. A zona de transição entre o cobre e o latão situa-se entre os pontos 1 e 2. Não aparece o ponto 5 pois fica do lado direito da fissura e corresponde à composição química do latão vazado. Na figura seguinte (Fig. 4.34) pode ver-se um aspecto geral das diversas camadas do revestimento.



Fig. 4.34 - Amostra nº 3. MEV-ES. A camada superior corresponde a zircónia estabilizada com CaO (Z), em seguida aparece a camada de ligação (CL), o cobre em lamelas (C) e a fissuração (F) do latão. Detecta-se também a presença de chumbo (pequenos pontos brancos) no latão (L).



Fig.4.35 - Amostra nº 3. MEV-ES. Camada de cobre. As pequenas manchas que aparecem no cobre podem ser devidas à presença de um eutético do sistema Cu-O. Não é possível confirmar esta suspeita pois o sistema de microanálise existente não permite detectar a presença de oxigénio.

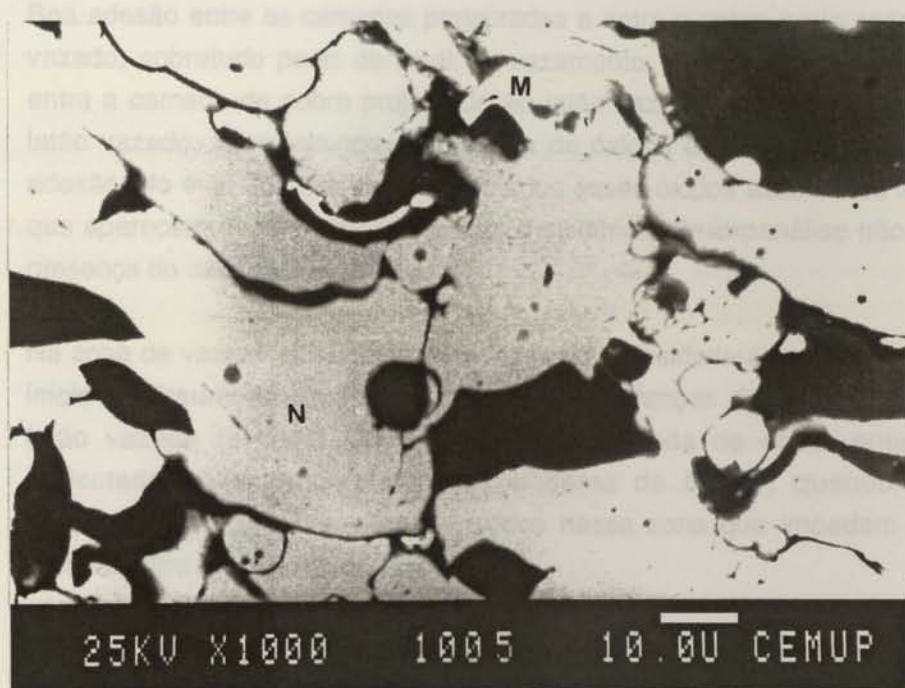


Fig. 4.36 - Amostra nº 3. MEV-ES. Camada de ligação. As partes mais brancas correspondem a molibdênio (M), as mais escuras a uma zona onde coexistem níquel (cerca de 15%) e alumínio (cerca de 85%) e as cinzentas correspondem a níquel (N) em maior quantidade.



Fig. 4.37 - Amostra nº 3. MEV-ES. Camada de cerâmico ( $ZrO_2 - CaO$ ). Observa-se uma estrutura lamelar (A) característica deste tipo de revestimentos, a presença de microfissuras (B) e ainda poros (C).

## Conclusões relativas a este ensaio:

- Boa adesão entre as camadas projectadas e entre o cobre projectado e o latão vazado, sobretudo perto do local de vazamento. Fora desta zona há fissuras entre a camada de cobre projectado eo latão vazado ou mesmo no interior do latão vazado, talvez devido à presença de óxidos de zinco que prejudicam a adesão. No entanto, não foram detectados esses óxidos associados às fissuras que aparecem no latão em MEV, pois o sistema de microanálise não detecta a presença do oxigénio.
- Na zona de vazamento aparecem indícios de porosidade o que poderá indicar o início de fissuração causada, talvez, pelas diferenças de temperatura entre o latão vazado (a cerca de 900° C) e da camada de cobre anteriormente projectada (cuja temperatura era de cerca de 50° C) quando se fez o vazamento, ou pela presença de óxidos nessa zona que impedem a adesão perfeita entre as duas camadas.
- A adesão entre as várias camadas projectadas à chama e entre a última (de cobre) e o latão vazado é suficiente para desmoldar em conjunto a placa assim obtida.
- Verifica-se a formação de estruturas lamelares na camada de zircónia, na camada de ligação e na de cobre, característica dos revestimentos obtidos por projecção à chama.
- O descolamento do latão, parece ter sido causado por formação de óxidos à superfície do latão.
- As variações dos teores em zinco no latão que aparecem no espectro respectivo (Fig. 4.33) podem ter a ver com poros que existam nesta camada ou com a presença de ZnO.
- As espessuras observadas para as várias camadas são mais baixas que as previstas. Neste ensaio houve problemas de fluxo de pós. Pensa-se que estariam húmidos, o que poderá ter causado dificuldades no escoamento e consequentemente problemas de variação de espessura. Por isso, deverá sempre que possível, ter-se o cuidado de proceder à secagem dos pós antes da projecção para evitar que o fluxo destes não seja uniforme no decorrer da projecção o que causa zonas com espessuras diferentes. As maiores diferenças verificaram-se na camada de cobre (prevista 0.8 mm, verificada 0.4 mm). Esta diferença poderá dever-se ao facto de grande quantidade deste material projectado ter ficado agarrado ao caixilho.

## 4.5. SIMULAÇÃO DO FABRICO DE MEIA COQUILHA

### 4.5.1 - 1º Ensaio (Pré-aquecimento com a pistola de projecção)

#### 4.5.1.1 - Procedimento Experimental

Após a análise dos problemas que surgiram nos ensaios anteriores elaborou-se novo plano de trabalho para tentar solucionar esses problemas e simular o fabrico de meia coquilha por este processo. Utilizou-se para o efeito a montagem mostrada na figura 4.39.

- 1º Grenalhagem de todas as peças que vão constituir a montagem. A pressão de grenalhagem foi de 400 kPa com ângulo de projecção de 90°, durante 90 segundos para o caixilho e 150 segundos para a placa. A placa do topo também foi grenalhada.

- 2º Aplicação da máscara na placa de topo (Fig. 4.38), de modo a evitar a adesão do material projectado nessa zona, para que se consiga reproduzir o canal de vazamento.



Fig. 4.38 - Aplicação da "máscara" na placa de topo.

- 3º Aperto do caixilho de latão e da placa de topo à placa de alumínio por grampos. A montagem final obtida é a apresentada na figura 4.39.
- 4º Pré aquecimento: Foi executado com a pistola de projecção a funcionar como maçarico oxiacetilénico. Atingiu-se a temperatura de 90° C, medida com um pirómetro de contacto, após aquecimento durante 86 segundos.

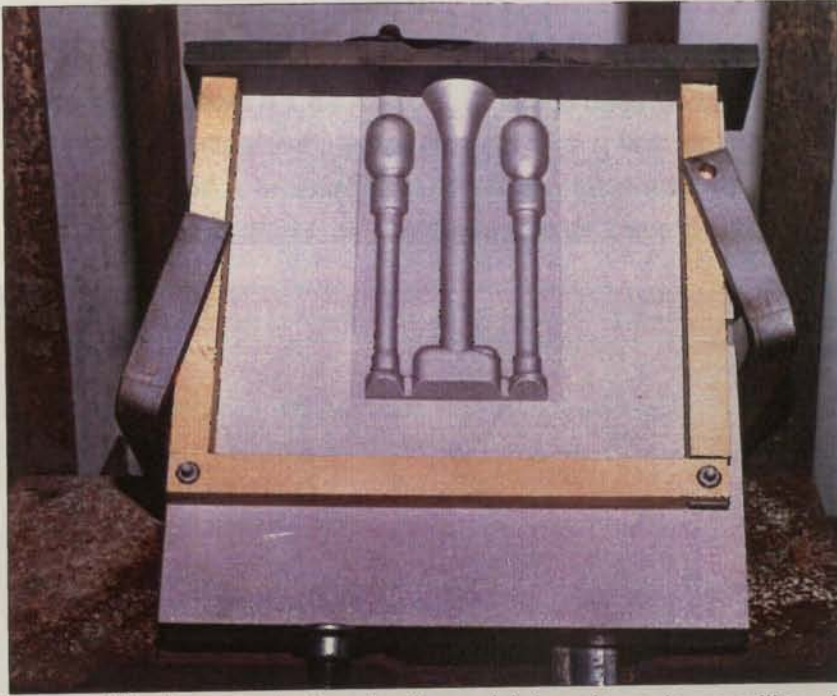


Fig. 4.39 - Montage utilizada para tentar simular o fabrico de meia coquilha. As dimensões dentro do caixilho de latão são: 165 x 145 mm. Só a placa do topo superior é que levava máscara. O restante caixilho foi grenalhado para que o material projectado a ele fique agarrado.

- 5<sup>o</sup> Projecção à chama do pó de zirconato de magnésio (código METCO 210) durante cerca de 2 minutos e 27 segundos, segundo as condições da tabela II.1 do Anexo II, para obter uma espessura de barreira térmica de 0.2 mm. A temperatura final (206° C) da placa foi medida com o pirómetro de contacto. O resultado obtido é o mostrado na figura 4.40.

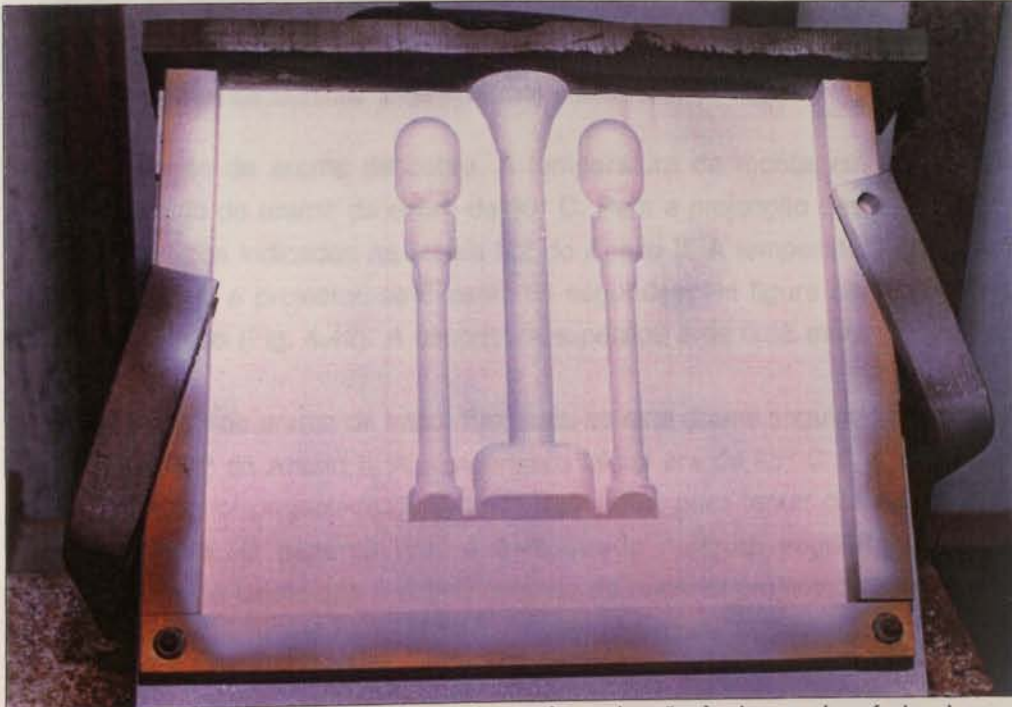


Fig. 4.40- Aspecto da montagem da figura anterior após projecção à chama do pó de zirconato de magnésio. Aparentemente a espessura desta camada é uniforme.

- 6<sup>o</sup> Projecção da camada de ligação: Seguiram-se as condições de projecção indicadas na tabela II.1 do Anexo II. O tempo de projecção foi de 1 minuto e 40 segundos, a temperatura inicial de 120° C e a final de 199° C. O aspecto da montagem após a projecção deste pó é o mostrado na figura seguinte (Fig. 4.41). O objectivo era obter uma espessura de cerca de 0.2 mm.



Fig. 4.41 - Aspecto da montagem após projecção de "camada de ligação" (Ni-Al-Mo). O aparecimento de manchas pode ser devido ao aumento localizado de temperatura em certas zonas por a pistola de projecção ter passado a velocidade mais lenta. Na zona indicada na figura (A) o revestimento levantou ligeiramente (é a zona de ligação entre a forma a reproduzir e a placa onde está inserida). Poderá ter ocorrido pelo facto de não terem sido feitos furos de saída de gases que eventualmente ficaram retidos entre a forma e a placa de alumínio onde esta está encastrada.

- 7<sup>o</sup> Projecção de arame de cobre. A temperatura da montagem era no início da projecção do arame de cobre de 90° C. Para a projecção deste seguiram-se os parâmetros indicados na tabela II.2 do Anexo II. A temperatura final medida foi de 115° C e projectou-se durante 66 segundos. Na figura seguinte é mostrado o resultado (Fig. 4.42). A espessura esperada é de 0.85 mm.
- 8<sup>o</sup> Projecção do arame de latão. Projectou-se este arame seguindo as condições da tabela II.2 do Anexo II. A temperatura inicial era de 95° C e a final de 100° C. O arame foi projectado durante 71 segundos, para tentar obter uma espessura de 1 mm. O aspecto final é o mostrado na figura seguinte (Fig. 4.43). O objectivo é tentar que a última camada de material projectado e o metal que se vai vaziar tenham composição química parecida (2 latões), de modo que a adesão seja perfeita.

Fig. 4.43 - Montagem após projecção de arame de latão. Também aqui não se detectam fissuras.

5º Aquecimento na mufin. Como na experiência anterior se verificou que a ligação entre o cobre e o latão apresentava fissuras, decidiu-se que se poderia fazer o conjunto



Fig. 4.42 - Aspecto da montagem após projecção à chama de arame de cobre. Medição de temperatura com o pirómetro de contacto. Aparentemente não há fissuras.

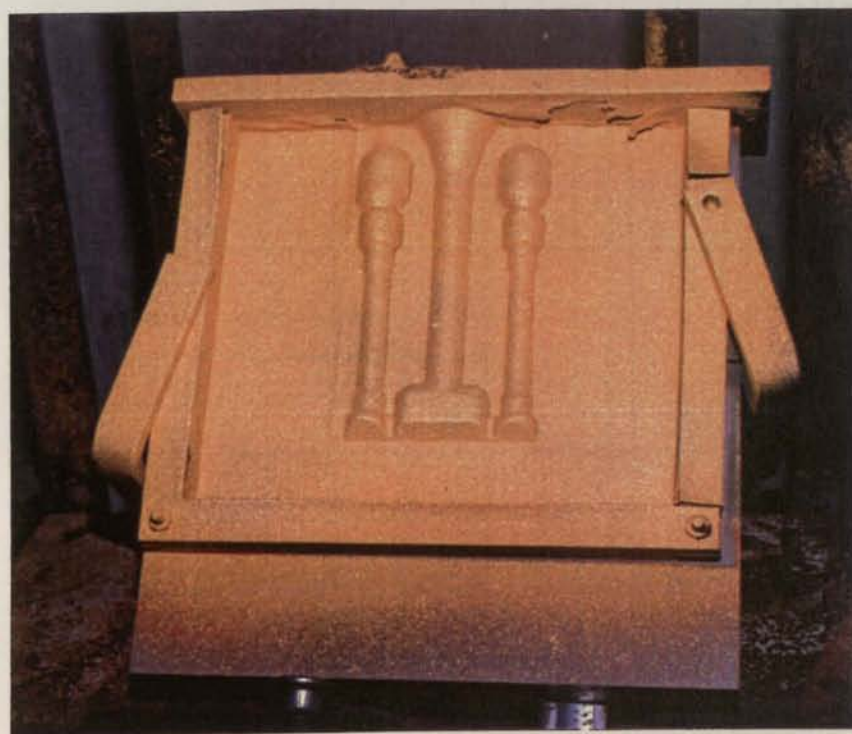


Fig. 4.43 - Montagem após projecção de arame de latão. Também aqui não se detectam fissuras.

- 9<sup>o</sup> Aquecimento na mufla: Como na experiência anterior se verificou que a ligação entre o cobre e o latão apresentava fissuras, pensou-se que se poderia diminuir a diferença de temperaturas entre o metal vazado e o conjunto fabricado por projecção fazendo um aquecimento após a projecção de arame de latão, a cerca de 500° C durante 30 minutos. A temperatura escolhida foi esta pois não se queria correr o risco de atingir a temperatura de solidus da liga Ni-Al-Mo (camada de ligação) que é a camada que tem ponto de fusão mais baixo. Pela consulta do diagrama de equilíbrio da liga Ni-Al (Fig 4.44), verifica-se que isso pode acontecer a cerca de 640° C.
- 10<sup>o</sup> Sobre a montagem obtida foi realizado o vazamento de latão fundido no forno de indução de radio frequência, com a composição química aproximada de 65% de cobre e 35% de zinco. Nas figuras seguintes pode observar-se esta operação (Fig. 4.45 a) e 4.45 b)).

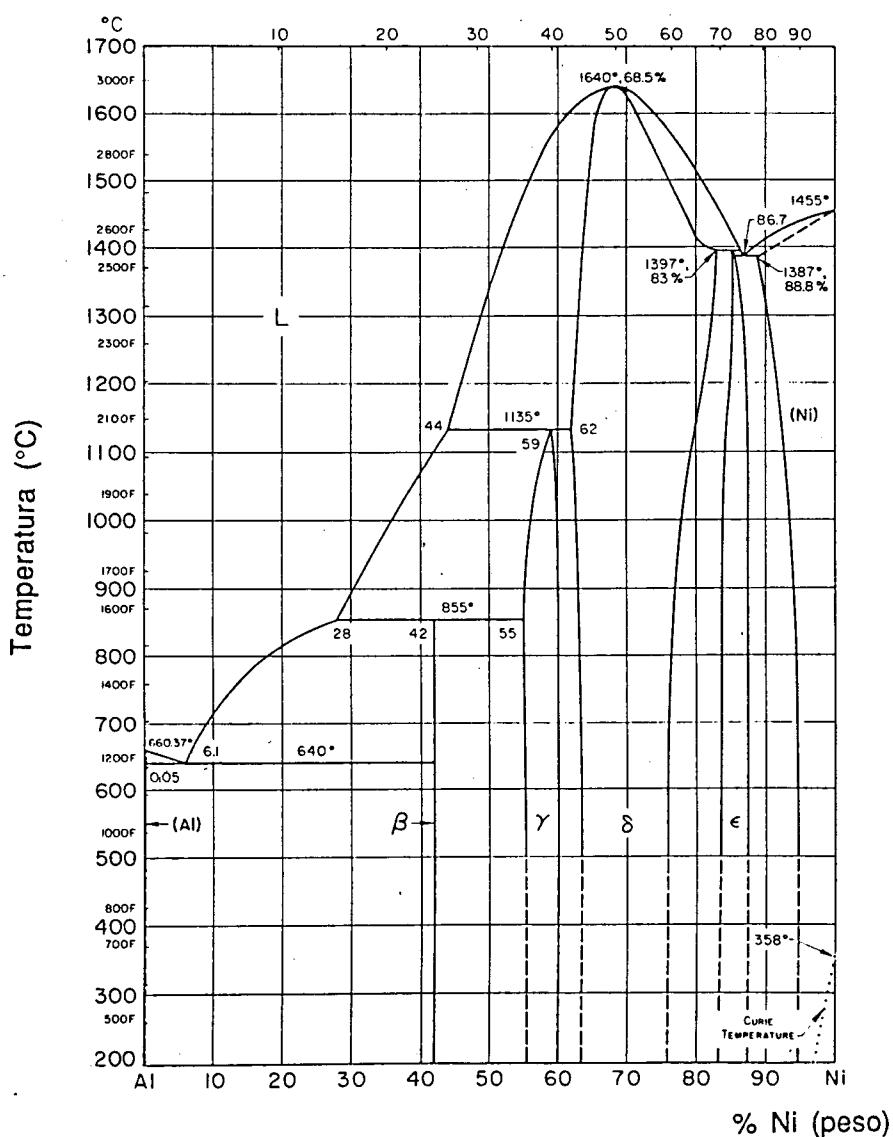


Fig. 4.44 - Parte do diagrama de equilíbrio das ligas Ni-Al [64].

117 Após arrefecimento do conjunto até 500°C, os corpos moldados são desmoldados e obtiveram-se os seguintes resultados:

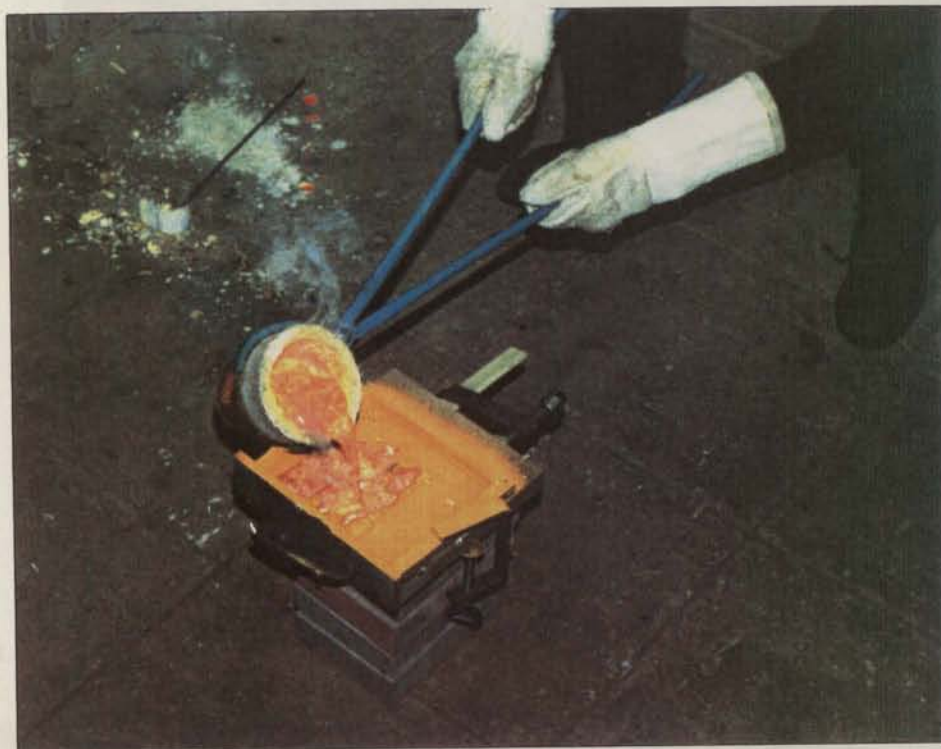


Fig. 4.45 - a) Operação de vazamento do latão, fundido em cadinho de grafite.

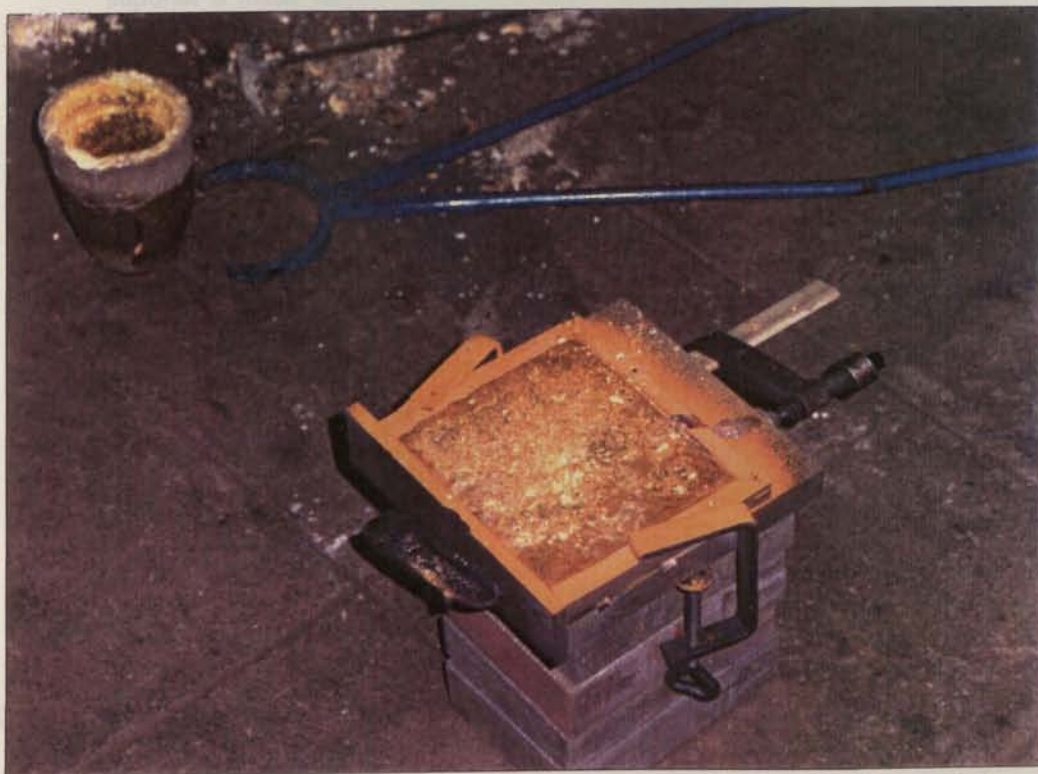


Fig. 4.45 - b) Aspecto após o vazamento. A presença de manchas brancas deve-se à formação de óxidos de zinco à superfície.

11<sup>o</sup> Após arrefecimento do conjunto até à temperatura ambiente procedeu-se à desmoldação e obtiveram-se os seguintes resultados (Fig. 4.46 e 4.47).

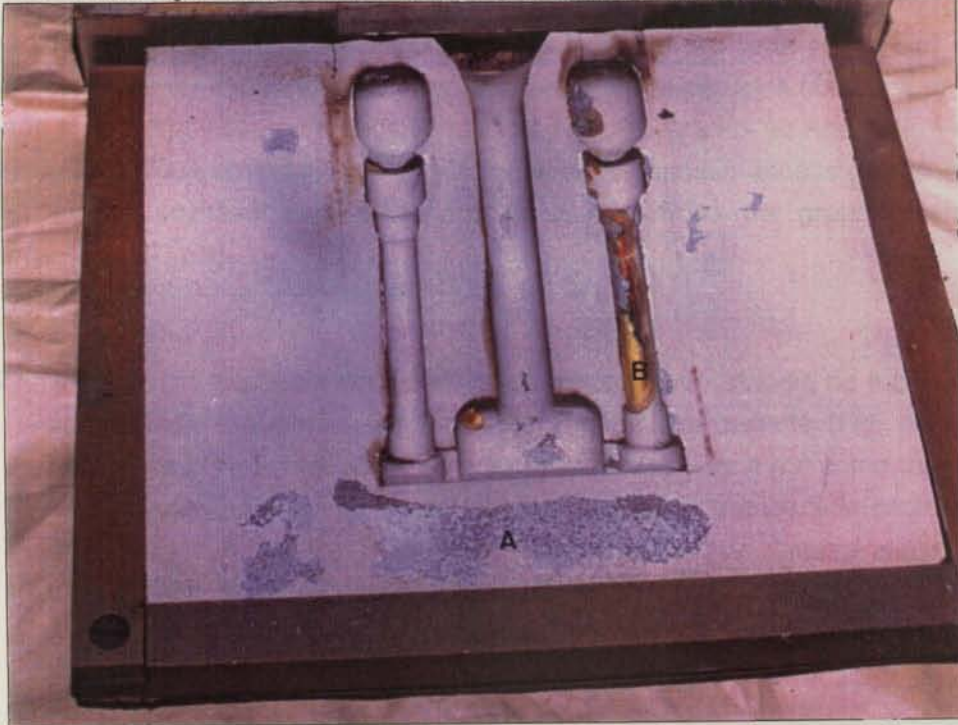


Fig. 4.46 - "Meia coquilha" obtida. Verifica-se que parte do cerâmico se destacou e ficou agarrado à placa inicial (zona A, por exemplo). Houve fissuração em certas zonas pois o latão aparece por cima da camada cerâmica (B). Apesar disso considera-se que os resultados obtidos são satisfatórios pois conseguiu-se proceder à desmoldação. O caixilho não ficou agarrado ao conjunto pois houve contracção do latão vazado, tendo apenas servido para suportar o metal vazado. As formas estão em depressão.

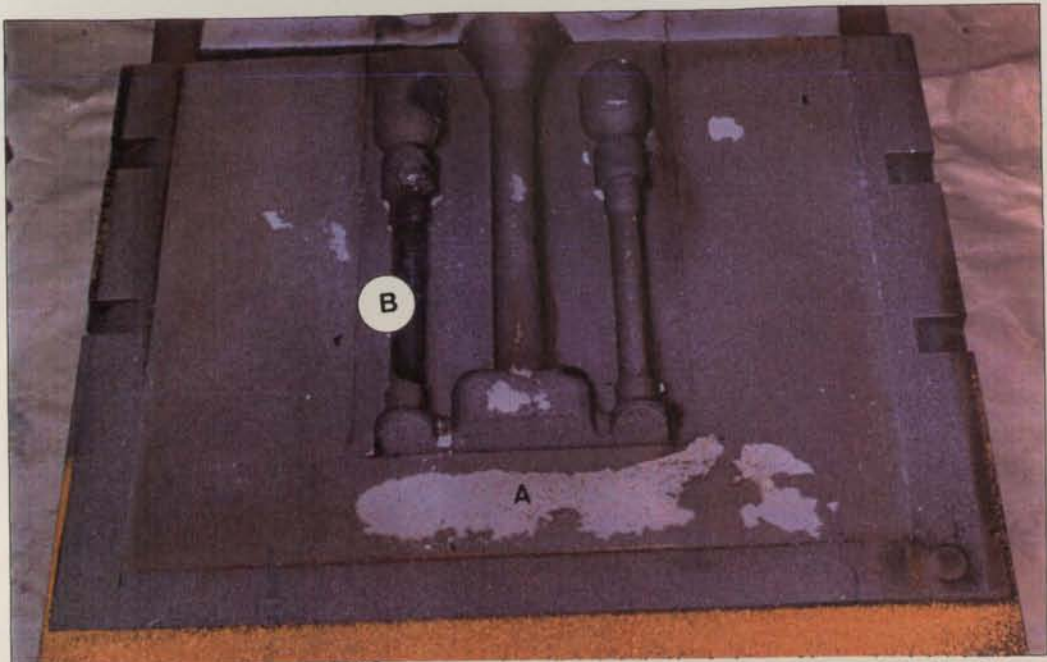


Fig. 4.47 - Aspecto da placa de alumínio da montagem inicial (Fig. 4.39) após desmoldação. Certas partes de zirconato de magnésio ficaram agarradas à placa (zona A da figura anterior). A zona escura corresponde à zona onde houve infiltração de latão (zona B da figura anterior) e fusão superficial da forma de alumínio em B.

Simultaneamente com a realização da "meia coquilha", foram revestidos provetes para a realização de ensaios de adesão, de acordo com o desenho da figura III.1 do Anexo III. Foram também medidas as rugosidades desses provetes (3 medidas em cada superfície) e essas superfícies observadas e fotografadas na lupa. O aspecto das superfícies obtidas e os valores da rugosidade média aritmética para cada condição são apresentados no Anexo III. Verificou-se que os valores obtidos eram baixos. A Ra do provete de alumínio apenas grenalhado é de 9.28  $\mu\text{m}$ , valor esse aceitável para a preparação de superfícies por grenalhagem (deve situar-se entre 6 a 15  $\mu\text{m}$ ).

- 12<sup>o</sup> A superfície da "meia coquilha" obtida foi analisada através da lupa tanto nas zonas onde a superfície cerâmica se apresentava perfeita (Fig. 4.48), como nas zonas onde houve destacamento de cerâmico (Fig. 4.49) como também nos locais onde houve infiltração do latão vazado sobre a superfície cerâmica (Fig. 4.50, 4.51 e 4.52). Em 3 zonas da superfície onde a camada cerâmica está perfeita foi medida uma Ra de 8.715  $\mu\text{m}$ . Este valor é perfeitamente compatível com a obtenção de peças em ferro fundido vazadas em coquilha, pois a rugosidade sendo baixa não é preciso realizar qualquer acabamento, o que diminui os tempos e custos de fabrico.

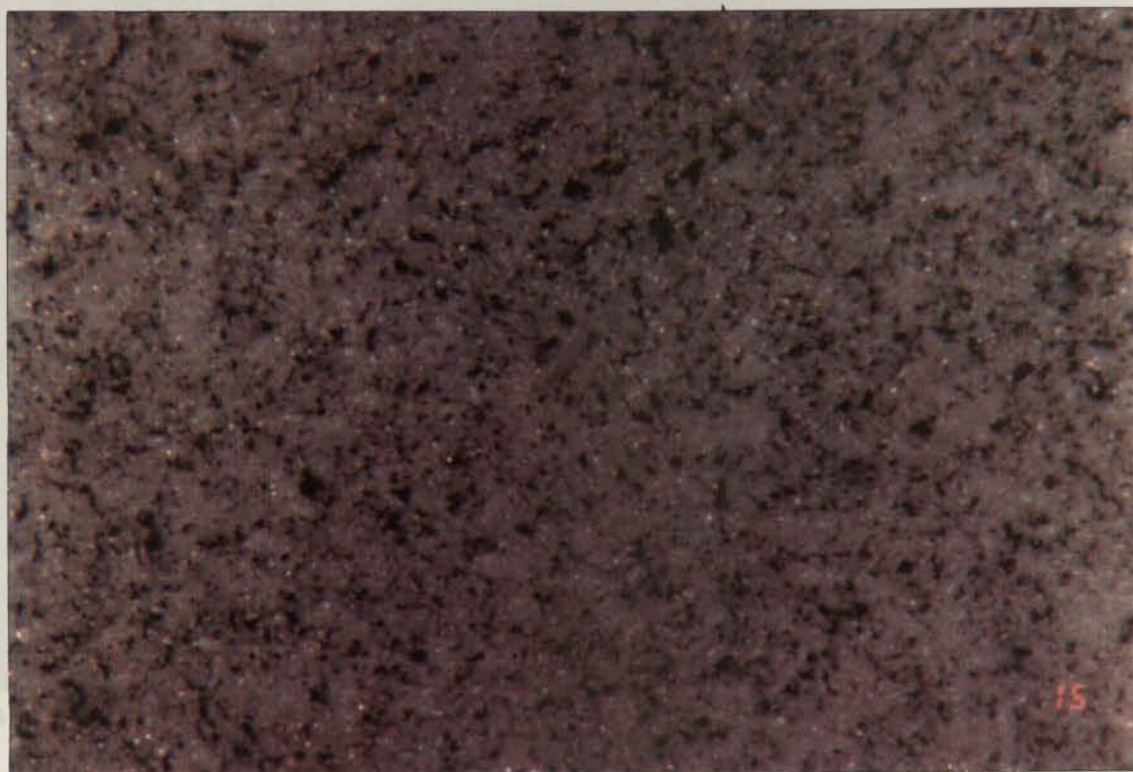


Fig. 4.48 - Ampliação 17.2x. Superfície da "meia coquilha" obtida. O material projectado é zirconato de magnésio.



Fig. 4.49 - Ampliação 17.2x. Superfície da "meia coquilha". Houve destacamento do zirconato de magnésio, que ficou agarrado à placa de alumínio, que serviu de forma. Pormenor da fig. 4.46 - canto inferior esquerdo.



Fig. 4.50 - Ampliação 4.9x. "Meia coquilha". Zona onde houve infiltração de latão vazado (gotas amarelas) que aparece sobre a superfície do zirconato de magnésio. Nas zonas de arestas vivas (A) houve destacamento de parte do cerâmico. Noutras zonas este efeito não foi observado (B) encontrando-se as arestas perfeitas. Pormenor da figura 4.46 - canto superior direito.



Fig. 4.51 - Ampliação 17.2x. "Meia coquilha". Outra zona onde houve infiltração de latão. Neste caso verifica-se que a reprodução de certas zonas foi perfeita não havendo destacamento de cerâmico nas arestas vivas (A e B). Pormenor da figura 4.46 (zona inferior a meio).



Fig. 4.52 - Ampliação 6.45x. Superfície da "meia coquilha". Neste exemplo houve infiltração de latão e destacamento de cerâmico. A forma está em depressão.

13º Em seguida, a meia coquilha foi cortada na serra de fita, tendo o cuidado de cortar do revestimento para o interior para manter o revestimento à tracção. Em seguida, as amostras foram montadas em resina (de topo) como no ponto 4.4.1 e polidas com a mesma sequência de polimento indicada na tabela 4.5. Apenas metade da coquilha será analisada metalográficamente. A outra metade será ensaiada à fadiga térmica. A marcação das amostras para observação metalográfica foi a seguinte (Fig. 4.53).

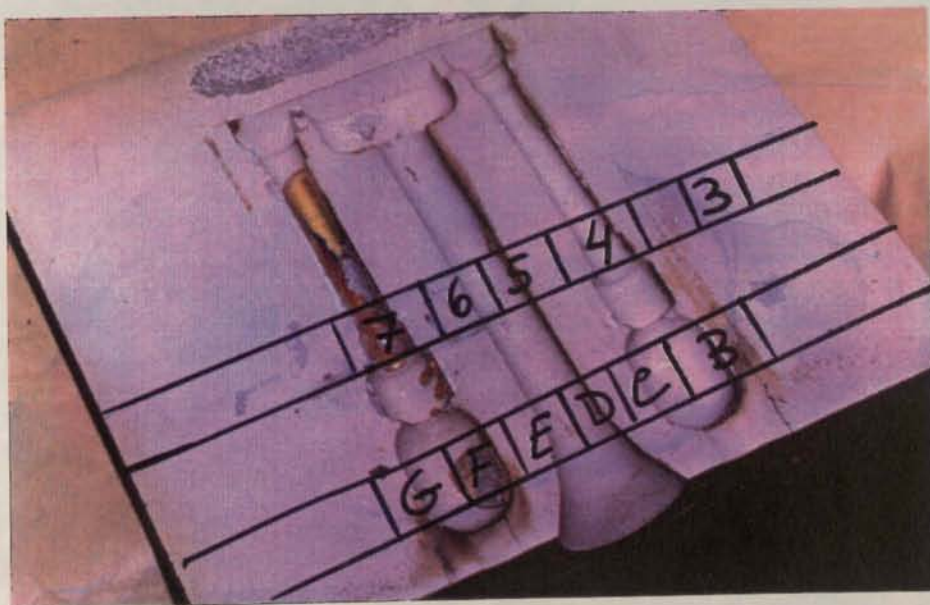


Fig. 4.53 - Marcação das amostras para observação metalográfica. Tentaram analisar-se os vários tipos de situações verificadas. As formas estão em depressão.

#### 4.5.1.2 - Resultados obtidos e sua discussão

O corte foi efectuado com serra de fita pois actualmente é o único meio disponível. Durante o corte verificou-se que nas extremidades da coquilha houve separação entre o revestimento e o latão vazado. Uma dessas películas que destacou foi observada na lupa e em MEV. O aspecto das duas superfícies é muito diferente. As imagens obtidas foram as seguintes (Fig. 4.54 e 4.55):



Fig. 4.54 - Ampliação 16.7x. Aspecto da superfície do lado do latão projectado. Observação segundo uma direcção perpendicular à superfície.

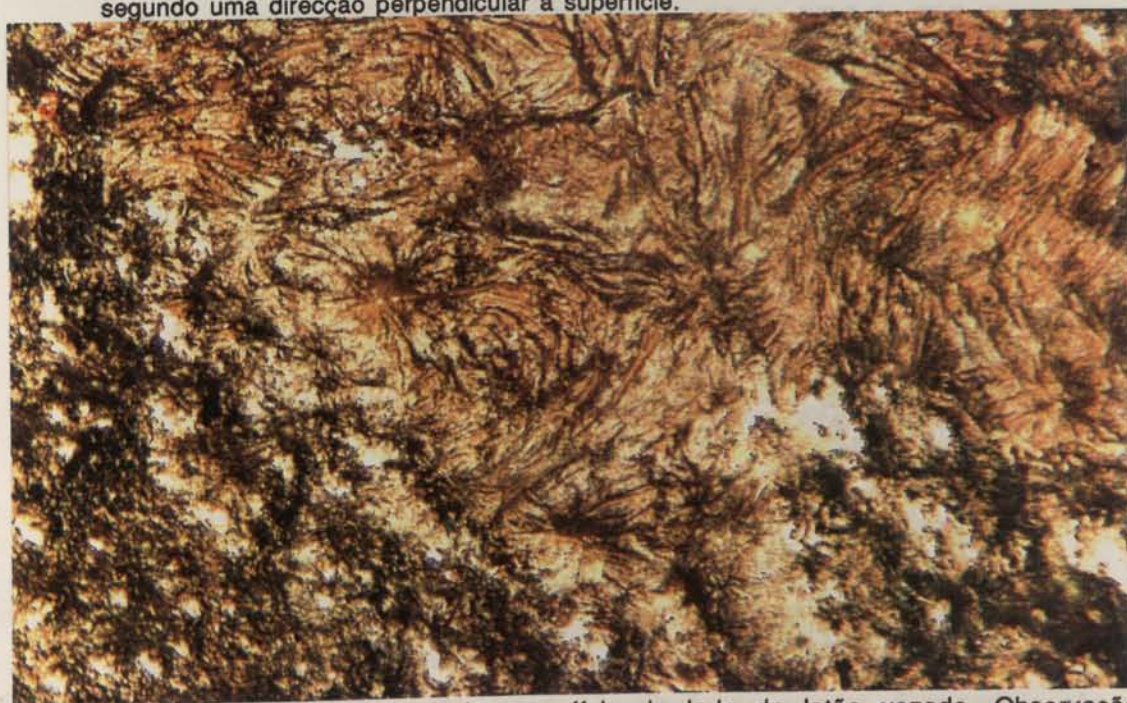


Fig. 4.55 - Ampliação 16.7x. Aspecto da superfície do lado do latão vazado. Observação perpendicular à superfície.

Os resultados obtidos através do MEV são (Fig. 4.56, 4.57 e 4.58):



Fig. 4.56 - MEV-ES. Superfície do latão vazado. Aspecto de solidificação. Corresponde à mesma superfície da figura 4.55.

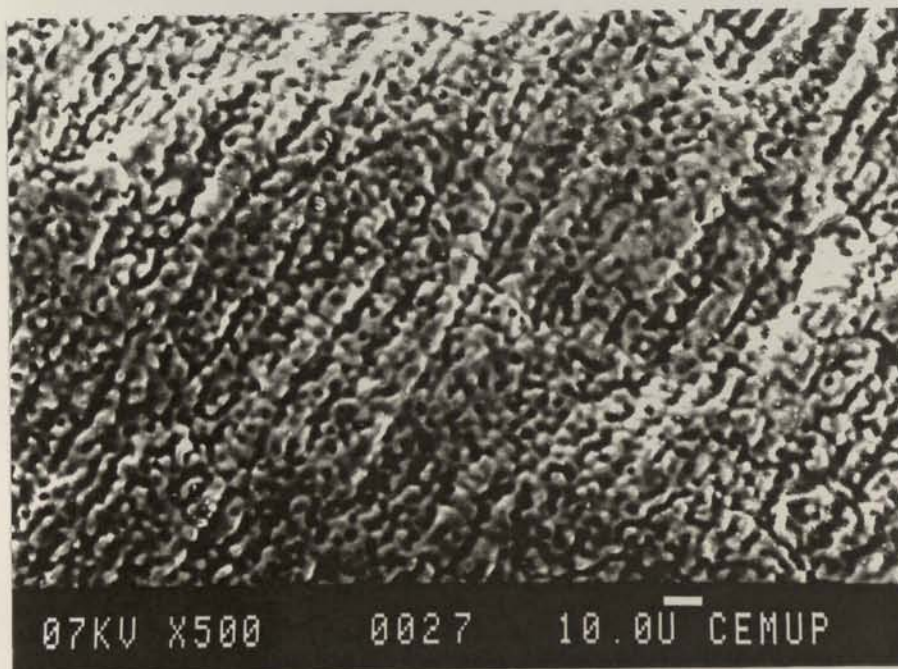


Fig. 4.57 - MEV-ES. Superfície do latão vazado. Ampliação da anterior. A superfície não é contínua. Aparecem pequenos buracos aleatoriamente distribuídos.

Analisando agora o lado do latão projectado verifica-se que o aspecto é muito diferente, aparecendo na superfície apenas do latão projectado não ocorreu um elemento (ver espectro 4.1) de este elemento e a densidade projectado.

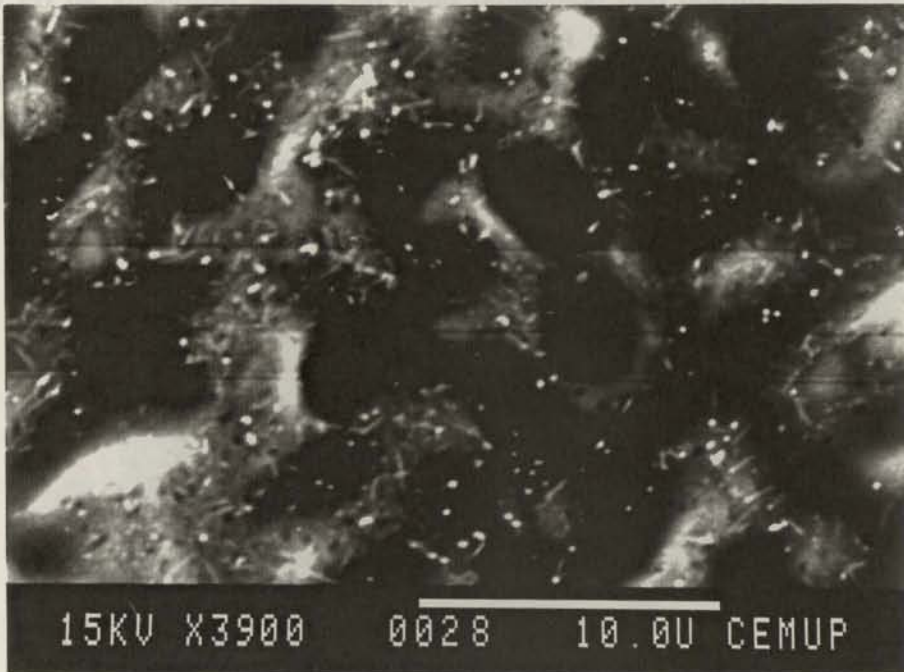
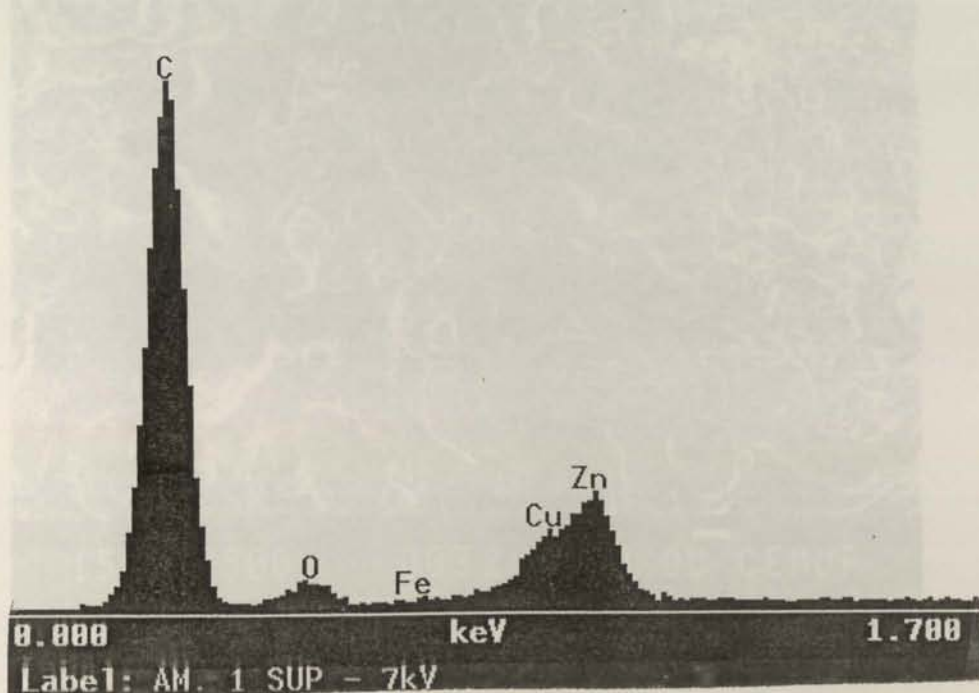


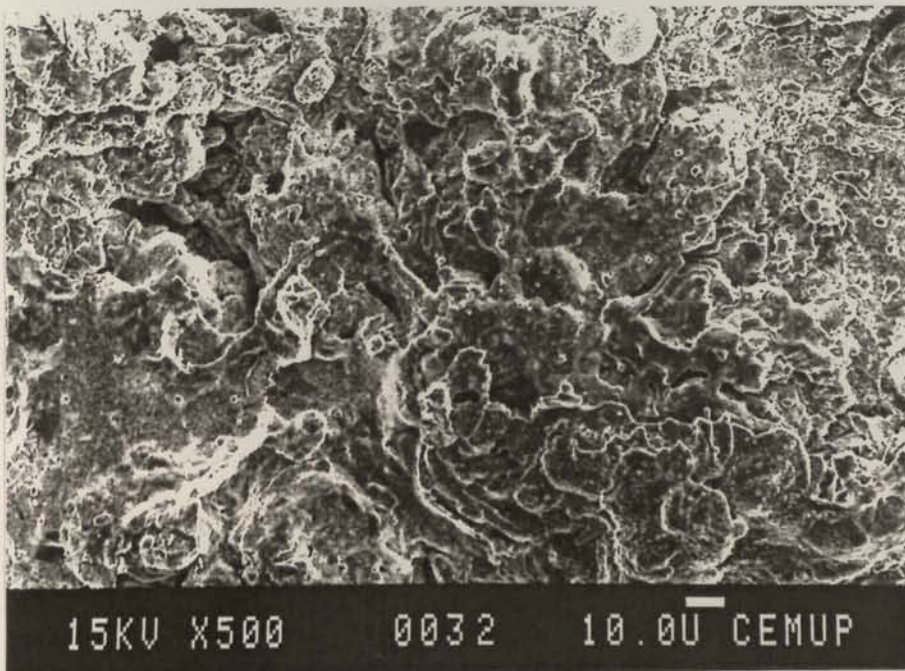
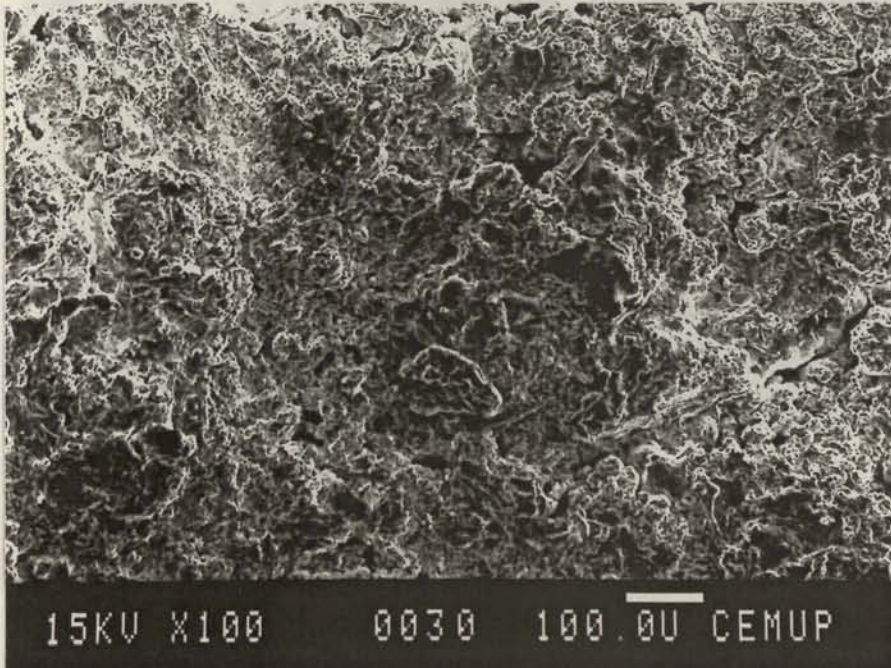
Fig. 4.58 - MEV-ES. Superfície do latão vazado. Ampliação ainda maior da superfície anterior. Aparecem pequenos cristais de óxido de zinco que se formaram durante a fusão e sobrenadaram o banho. No fundo dos buracos aparece carbono, conforme se pode comprovar pelo espectro obtido espectro 4.1), através da técnica de microanálise por dispersão de energias (EDS), pois detecta-se a presença de O e C.

Nota: Actualmente o sistema de microanálise associado ao MEV já permite a detecção de C e O.

Espectro 4.1 - Análise em EDS realizada sobre um dos buracos da fig. 4.58.



Analisando agora o lado do latão projectado verifica-se que o aspecto é muito diferente, aparecendo Pb na superfície apesar do latão projectado não possuir este elemento (ver espectro II.7 do Anexo II). A presença de Pb poderá ser justificada pelo facto de este elemento estar presente no latão vazado. Como o seu ponto de fusão é baixo (327°C) e a densidade é elevada, poderá ter ficado por baixo do banho e aparecer depositado no latão projectado. As imagens obtidas são as seguintes:



Das observações realizadas ao microscópio de feixe de electrões secundárias (MEV-ES) de todas as amostras das sprays estudadas, foram obtidas as seguintes imagens de todas as amostras.

Pratando-se

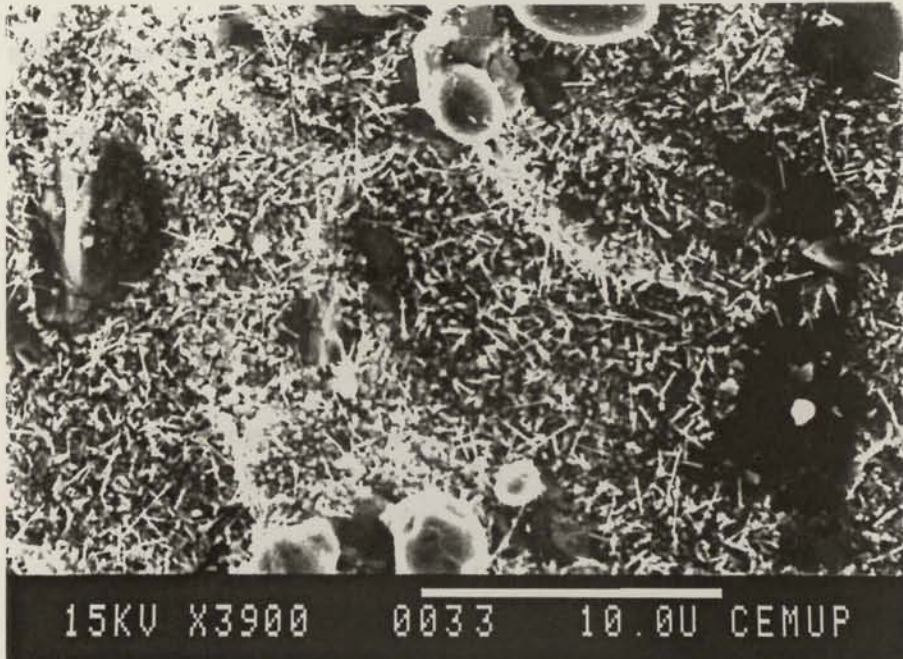
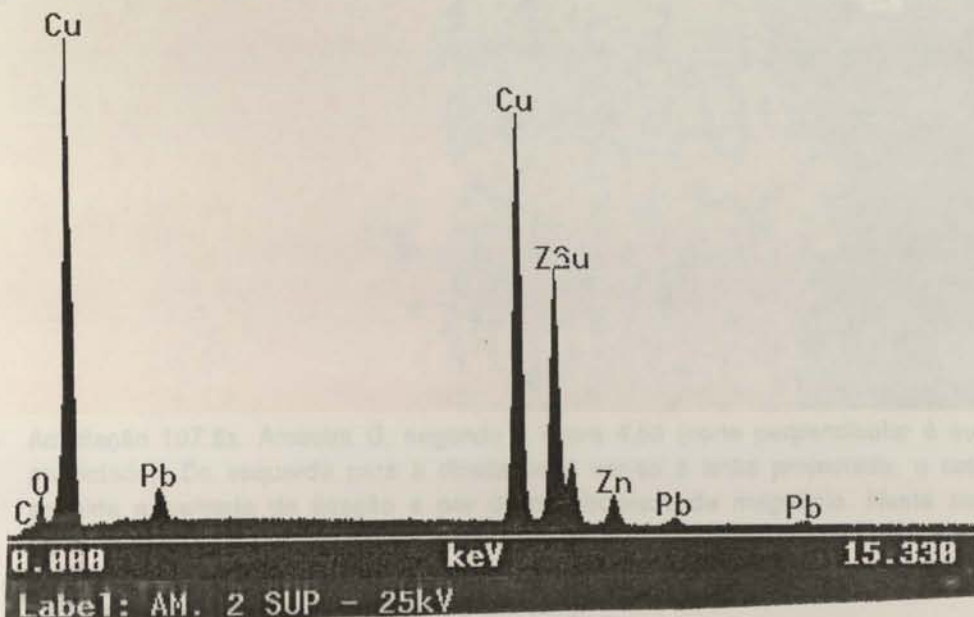


Fig. 4.61 - MEV-ES. Ampliação ainda maior da superfície do latão projectado. Aparecem pequenos cristais com zinco à superfície. Poderão ser óxido de zinco pois no espectro de composição química detecta-se a presença destes elementos. Observa-se também a presença de chumbo, na superfície, talvez devido às razões referidas anteriormente e conforme se pode comprovar pelo espectro 4.2.

Espectro 4.2 - Análise em EDS da superfície do latão projectado (superfície da figura 4.60).



Das observações realizadas ao microscópio óptico não serão apresentadas imagens de todas as amostras mas apenas aspectos gerais, pois de outro modo tornar-se-ia repetitivo.

Pretende-se salientar os seguintes aspectos:

- A adesão entre camadas nas zonas planas é boa pois não aparecem fissuras a separá-las.
- Nos cantos (arestas vivas) geralmente a adesão é fraca pois aparecem fissuras e verificam-se variações de espessura bastante grandes entre as camadas, além de haver por vezes uma certa "confusão" na disposição destas camadas.
- Aparentemente nas zonas curvas, a ligação entre as camadas projectadas é boa e entre estas e o latão vazado também.

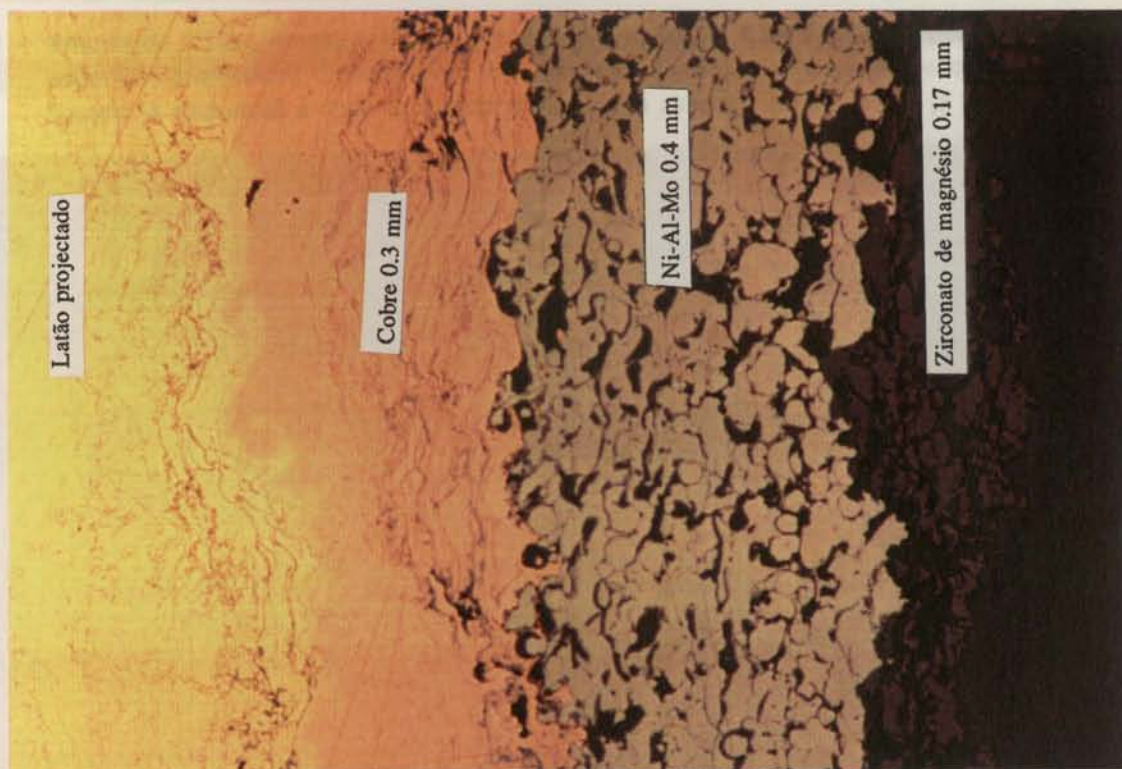


Fig. 4.62 - Ampliação 107.5x. Amostra G, segundo a figura 4.53 (corte perpendicular à superfície projectada). Da esquerda para a direita pode ver-se o latão projectado, o cobre, em seguida a camada de ligação e por último zirconato de magnésio. Nesta zona não há fissuras entre as camadas, sendo a espessura destas relativamente uniforme (dentro de cada camada). A camada de cobre é mais fina do que o previsto (0.85 mm) e a de camada de ligação mais espessa (0.2 mm).



Fig. 4.63 - Ampliação 215x. Amostra G, de acordo com a figura 4.53 (corte perpendicular à superfície projectada). Ligação sem fissuras entre as camadas de cobre e camada de ligação (à esquerda) e entre a camada de ligação e zirconato de magnésio (à direita).

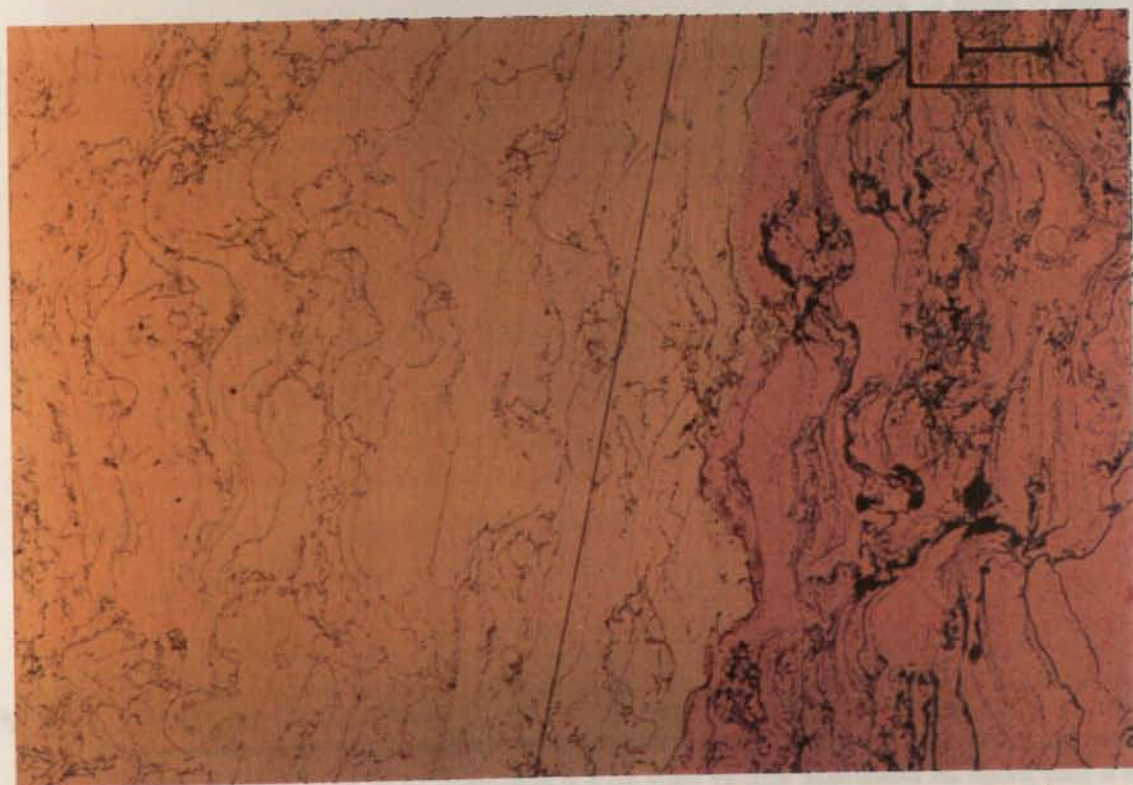


Fig. 4.64 - Ampliação 215x. Amostra B, de acordo com a figura 4.53 (corte perpendicular à superfície projectada). Ligação perfeita entre o latão e o cobre projectados.

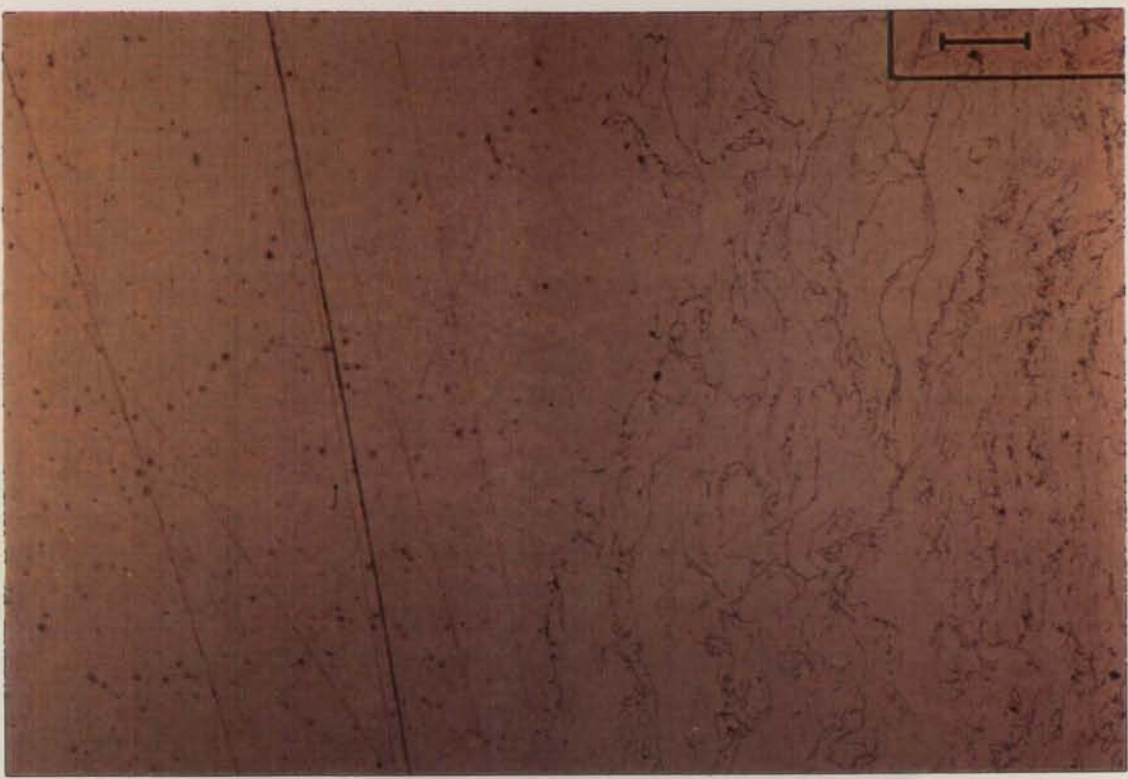


Fig. 4.65 - Ampliação 215x. Amostra B, de acordo com a figura 4.53 (corte perpendicular à superfície projectada). Ligação entre o latão vazado (à esquerda) e o latão projectado (à direita). Não aparecem fissuras entre estas duas camadas. Os pontos escuros na zona da esquerda correspondem a chumbo e as estrias na zona da direita são características dos revestimentos obtidos por projecção à chama (ver Fig. 1.22) e oxidação superficial das partículas.

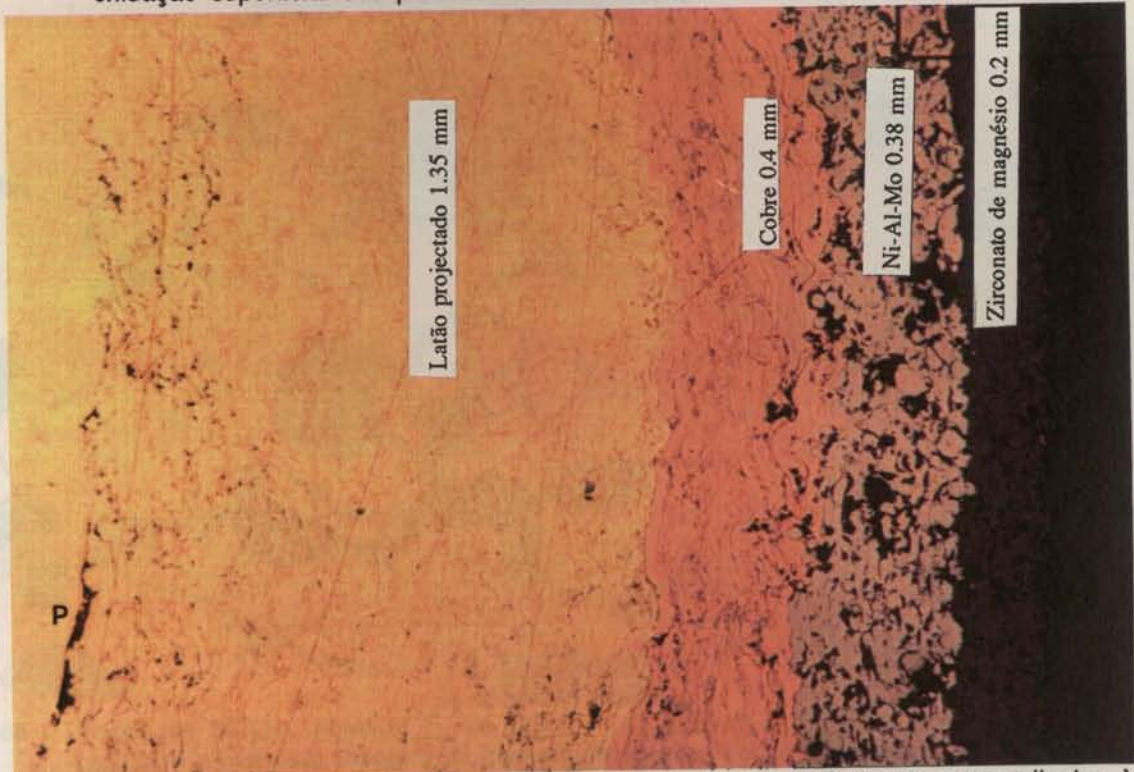


Fig. 4.66 - Ampliação 54x. Amostra C, de acordo com a figura 4.53 (corte perpendicular à superfície projectada). Nesta amostra e nesta zona observa-se uma certa porosidade entre a camada de latão projectada e a de latão vazada assinalada na figura com a letra P. A espessura em cada uma das diferentes camadas é uniforme. A espessura da camada de latão é superior à prevista (1 mm) e a de cobre inferior à prevista.

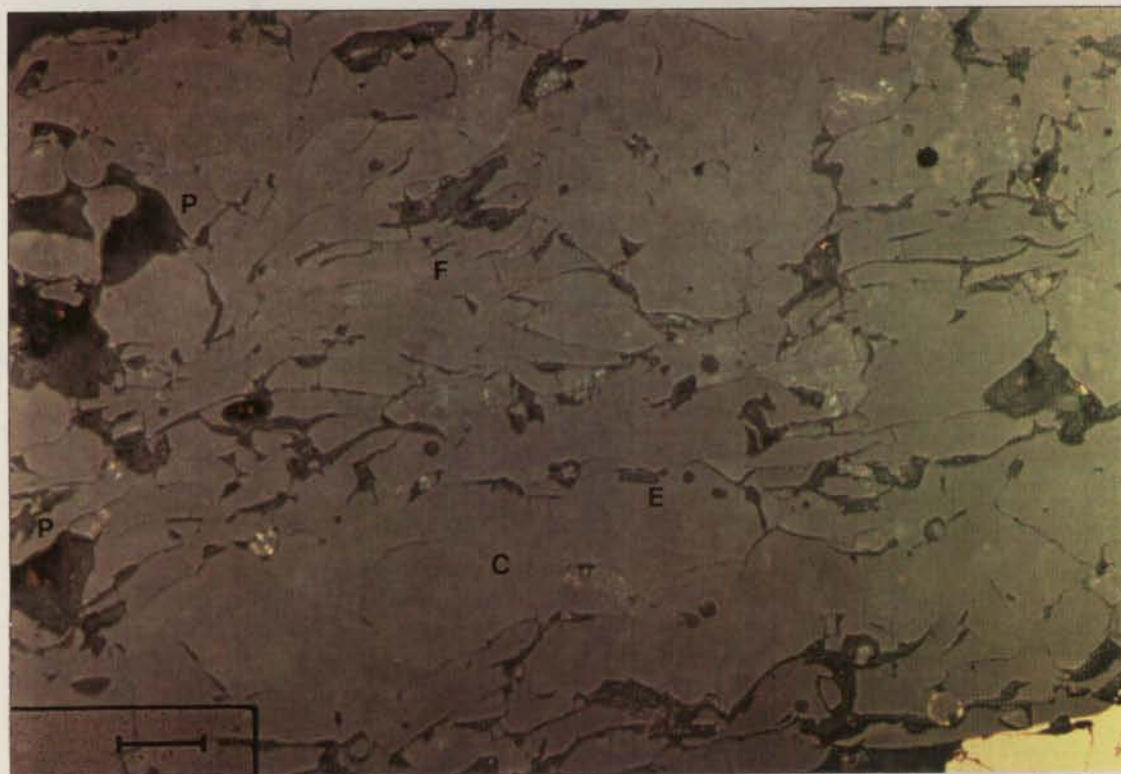


Fig. 4.67 - Ampliação 537.5x. Amostra C, de acordo com a figura 4.53 (corte perpendicular à superfície projectada). Camada de material cerâmico projectado (zirconato de magnésio). Vários aspectos podem ser identificados: poros (P), pequenas fissuras (F) e zonas com diferentes tonalidades o que pode levar a pensar que a composição química não é uniforme (C e E).

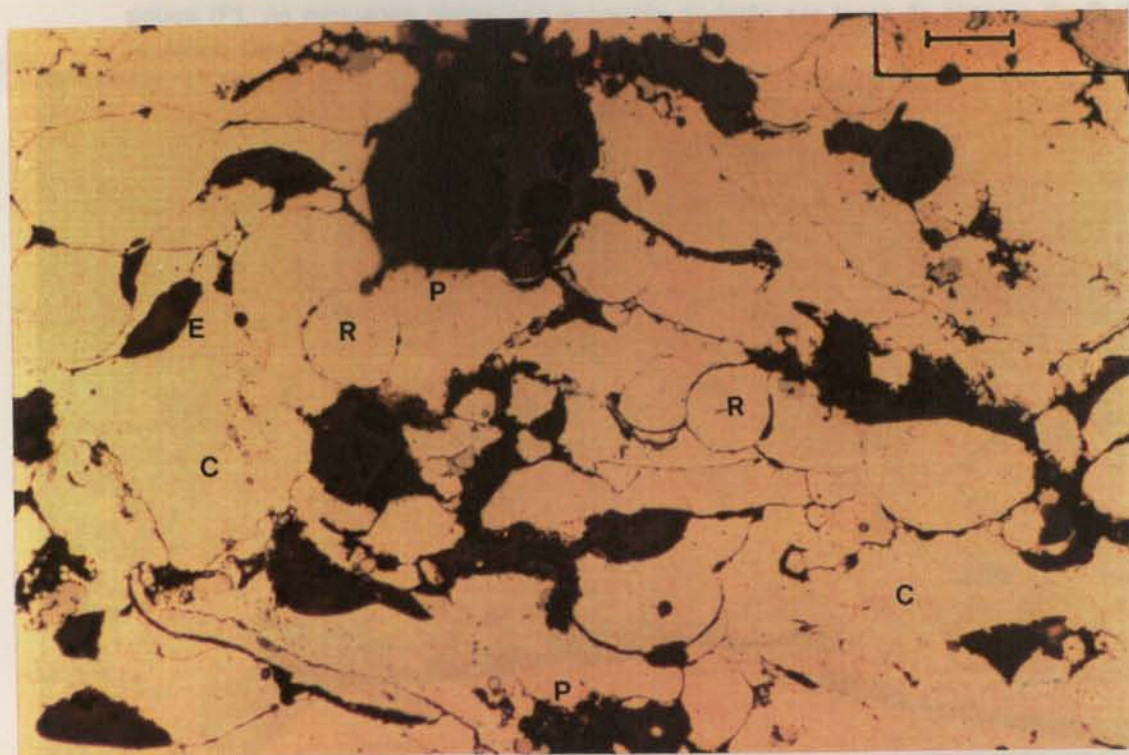


Fig. 4.68 - Ampliação 537.5x. Amostra F, de acordo com a figura 4.53 (corte perpendicular à superfície projectada). Aspecto da camada de ligação. Várias zonas de interesse: poros (P), zonas mais escuras (E), que devem corresponder a zonas mais ricas em alumínio, zonas claras muito ricas em níquel (C) que correspondem à maior parte da fotomicrografia. Observam-se ainda certas zonas redondas que poderão corresponder a partículas projectadas que não se deformaram e não se espalharam ao embater na superfície (R), pois a forma inicial destas é esférica (ver fig.II.1 do Anexo II)



Fig. 4.69 - Ampliação 537.5x. Amostra 4, de acordo com a figura 4.53 (corte perpendicular à superfície projectada). Aspecto da camada de arame de cobre projectado. As linhas mais escuras poderão corresponder a óxidos de cobre (L), que se formou ao longo da projecção e que separa as diferentes partículas. Nesta amostra a porosidade é pouca (P). As pequenas pintas que aparecem poderão ser fases do sistema Cu-O (F) (eutético Cu-CuO<sub>2</sub>).

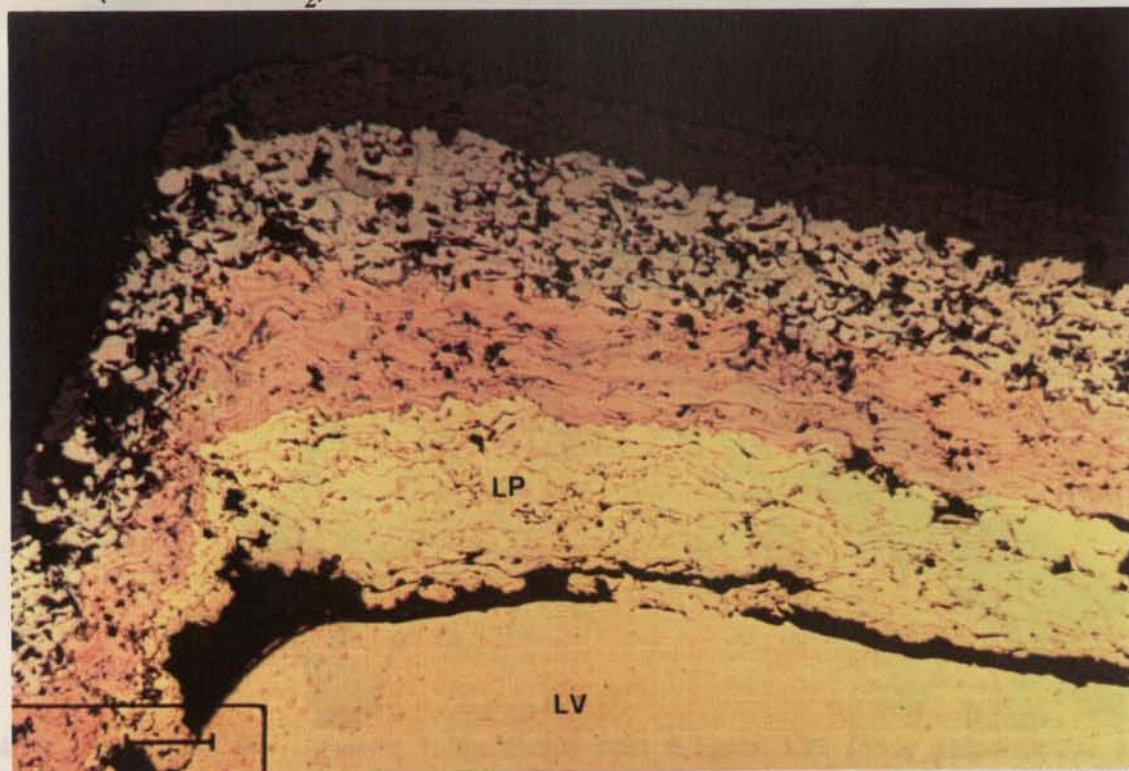


Fig. 4.70 - Ampliação 54x. Amostra 4, de acordo com a figura 4.53 (corte perpendicular à superfície projectada). Zona de defeitos - canto. À esquerda verifica-se que há mistura entre as diferentes camadas. Entre o latão projectado (LP) e o latão vazado (LV) aparece uma fissura bastante grande.

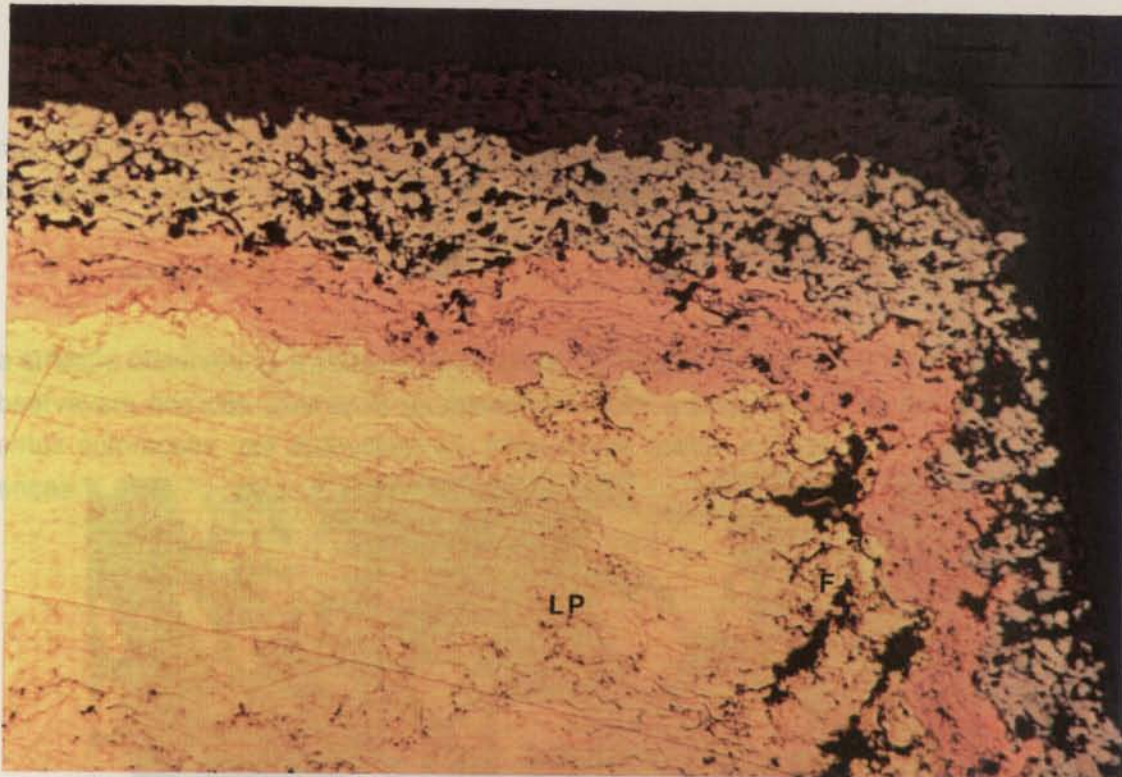


Fig. 4.71 - Ampliação 54x. Amostra 7, de acordo com a figura 4.53 (corte perpendicular à superfície projectada). Outra zona de defeitos. Fissuras (F) no latão projectado (LP) (à direita da figura). A camada cerâmica praticamente não existe (do lado direito). A espessura das camadas de cobre (C) é de 0.2 mm e a da camada de ligação é de 0.1 mm, valores esses bastante inferiores aos previstos, respectivamente 0.85 e 0.2 mm. Esta situação verifica-se do lado direito da fotografia.



Fig. 4.72 - Ampliação 54x. Amostra 7, de acordo com a figura 4.53 (corte perpendicular à superfície projectada). Zona onde houve fissuração da camada cerâmica e penetração do latão vazado (LV) sobre o zirconato de magnésio. Observam-se várias fissuras no latão projectado (LP). A espessura das camadas de zirconato de magnésio, camada de ligação e cobre é muito pequena. Nesta zona era difícil realizar correctamente a projecção pois o ângulo entre a pistola e o substrato era inferior a 90° (teve de inclinar-se a pistola).

Algumas das amostras (as mais significativas) foram analisadas através do MEV e do sistema de microanálise e certos pormenores foram confirmados.

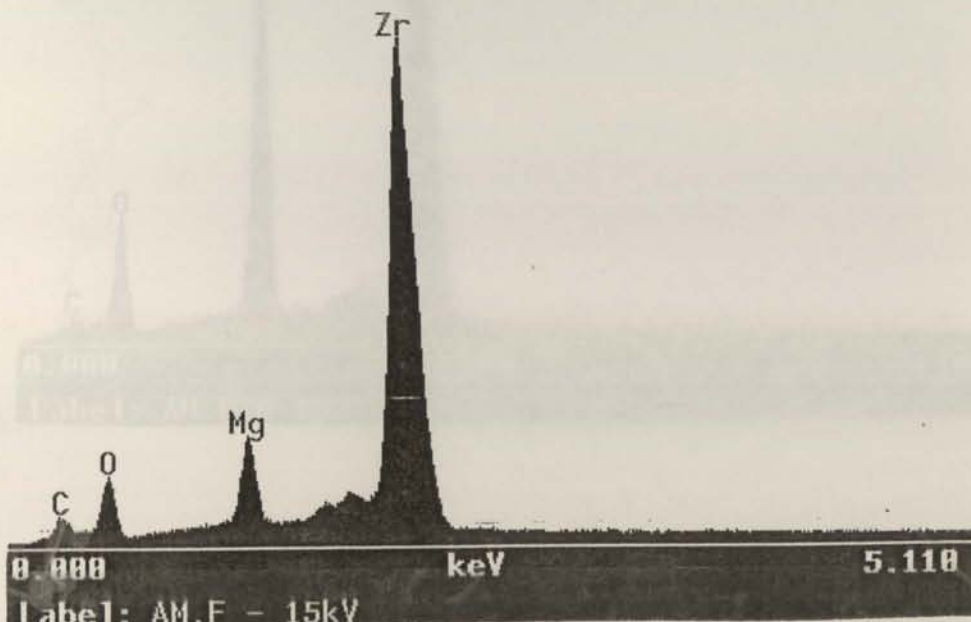
- **Amostra F**

Nesta amostra observou-se a camada de zirconato de magnésio para tentar ver se as fases que se observavam nos pós (Anexo II) se mantinham após a projecção, e se por outro lado as diferentes colorações que apareciam em microscopia óptica se poderiam associar a essas diferenças.



Fig. 4.73 - MEV-ER. Observação da camada de zirconato de magnésio. Aparecem três diferentes fases, conforme se observava no pó antes da projecção (Anexo II). A fase mais escura corresponde a zonas mais ricas em Mg (espectro 4.3), a mais branca a zonas mais ricas em Zr (espectro 4.4) e a intermédia a zonas com Zr e Mg (espectro 4.5).

**Espectro 4.3 - Zirconato de magnésio (zona mais escura)**



Outro aspecto importante do espectro é a tendência de quantificação da porosidade nos diferentes camadas. Na camada de zirconato de magnésio mediram-se a porosidade em 5 pontos diferentes (14.3%, 11.7%, 19.9%, 10.5% e 16.2%) tendo sido obtido o valor médio de 13.40%. Este valor está abaixo do máximo admitido para a cerâmica que é de 18%.

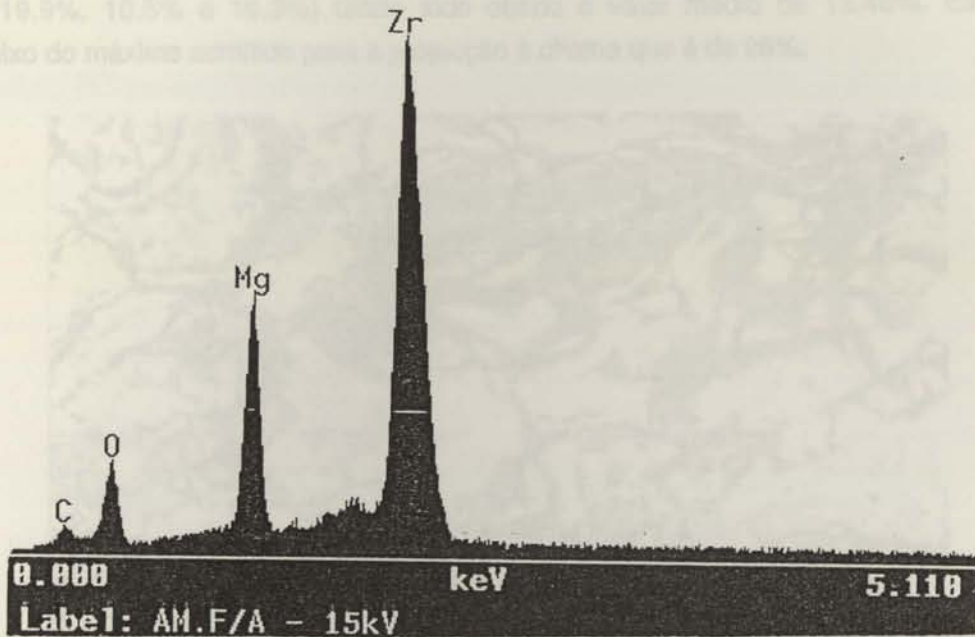


Fig. 4.74 - Espectro 4.5 - Zirconato de magnésio (zona de coloração intermédia) (superfície polvilhada). Apesar de ser um pouco mais poroso a porosidade, na camada exterior de zirconato de magnésio. A porosidade correspondente ao brico mais escuro,

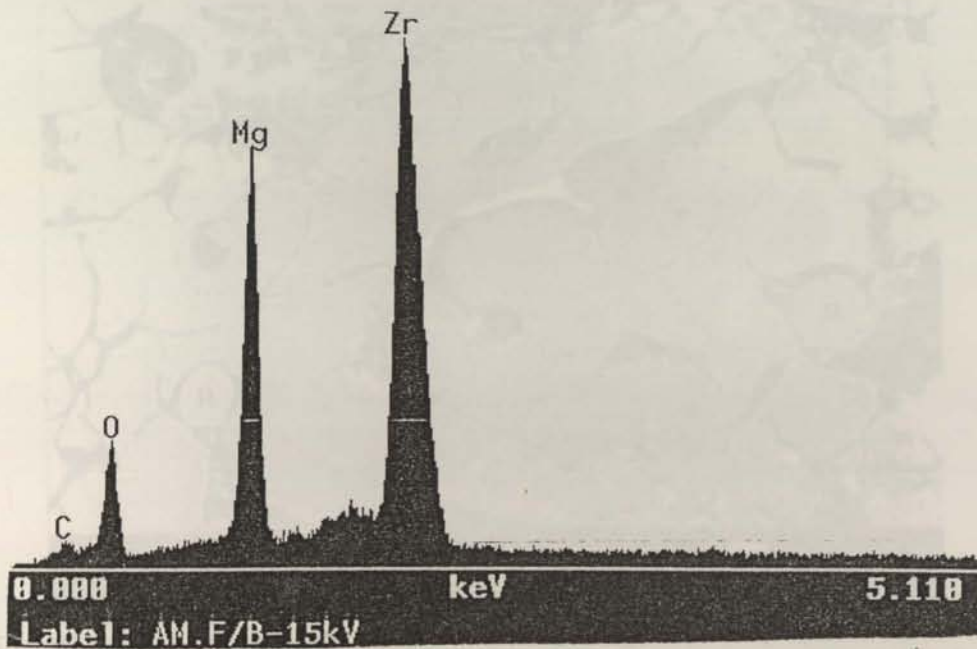


Fig. 4.75 - Espectro 4.6 - Zirconato de magnésio (zona de coloração escura) (superfície polvilhada). Apesar de ser um pouco mais poroso a porosidade, na camada exterior de zirconato de magnésio. A porosidade correspondente ao brico mais escuro, é a mais elevada (ver tabela anexa). O espectro desta camada é parecido com o da figura 4.4 apresentando-se portanto semelhante (P).

Outro aspecto importante que se pode analisar através da técnica de MEV associada ao sistema de análise de imagem é a tentativa de quantificação da porosidade nas diferentes camadas. Na camada de zirconato de magnésio mediu-se a porosidade em 5 campos distintos (14.9%, 11.7%, 19.9%, 10.5% e 10.3%) tendo sido obtido o valor médio de 13.46%. Este valor está abaixo do máximo admitido para a projecção à chama que é de 25%.

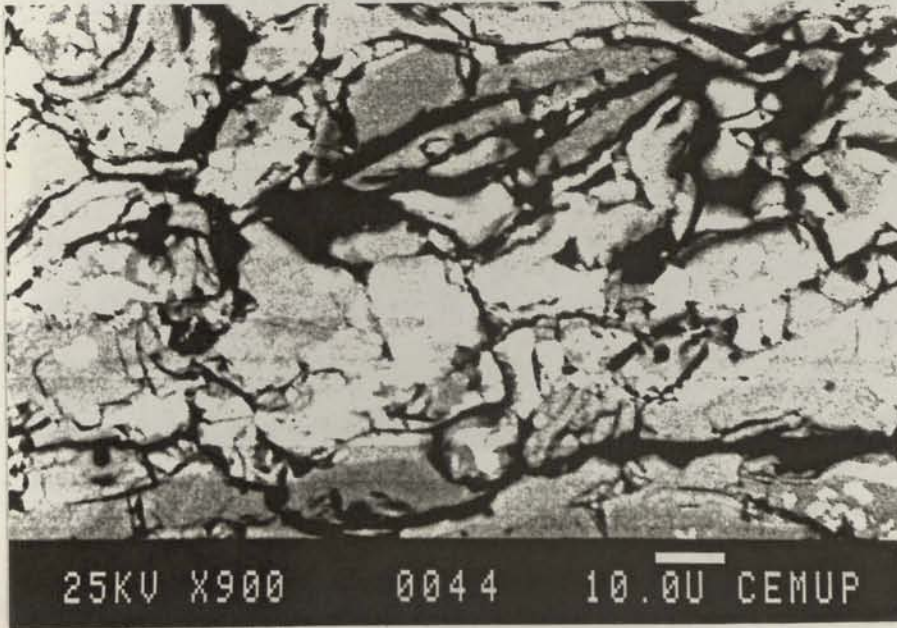


Fig. 4.74 - MEV-ES. Amostra F, de acordo com a figura 4.53 (corte perpendicular à superfície projectada). Aspecto de um dos campos onde se mediu a porosidade, na camada cerâmica de zirconato de magnésio. A porosidade corresponde às linhas mais escuras.

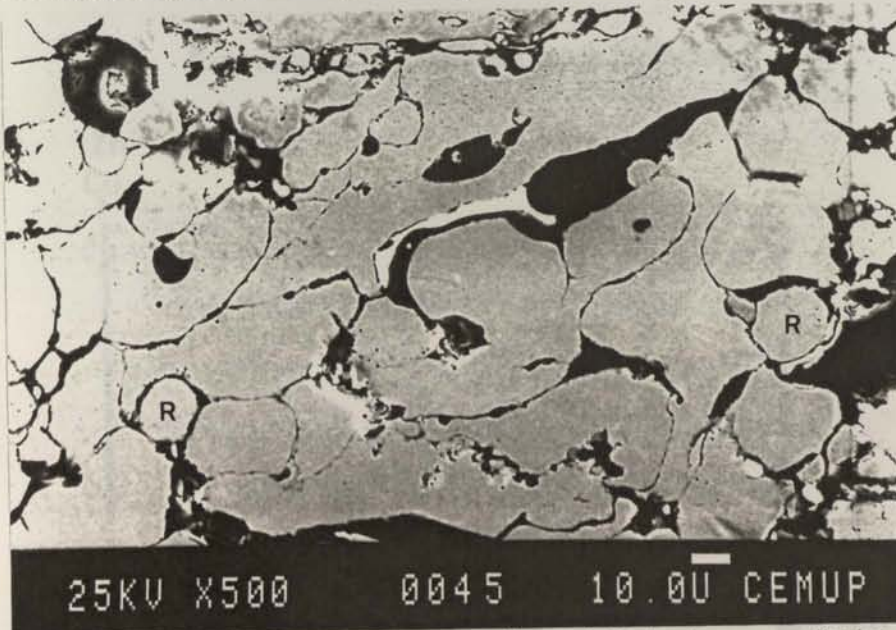


Fig. 4.75 - MEV-ES. Amostra F, de acordo com a figura 4.53 (corte perpendicular à superfície projectada). Aspecto da camada de ligação (447). Neste caso é difícil medir a porosidade pois não se consegue contrastar de modo diferente o alumínio, que aparece muito escuro, e os poros (também escuros). O aspecto desta camada é parecido com o da figura 4.68 observando-se partículas arredondadas (R).

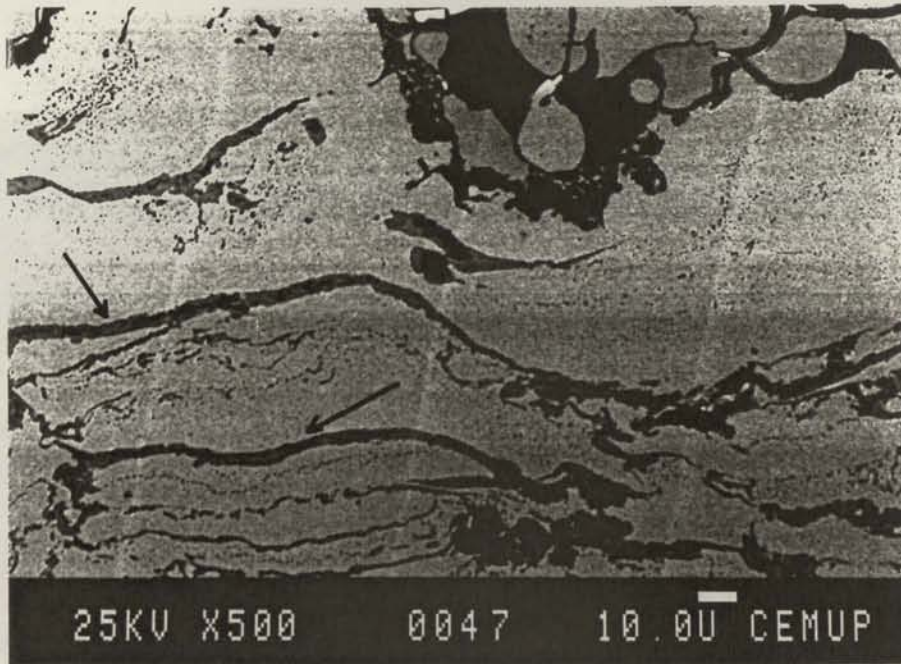
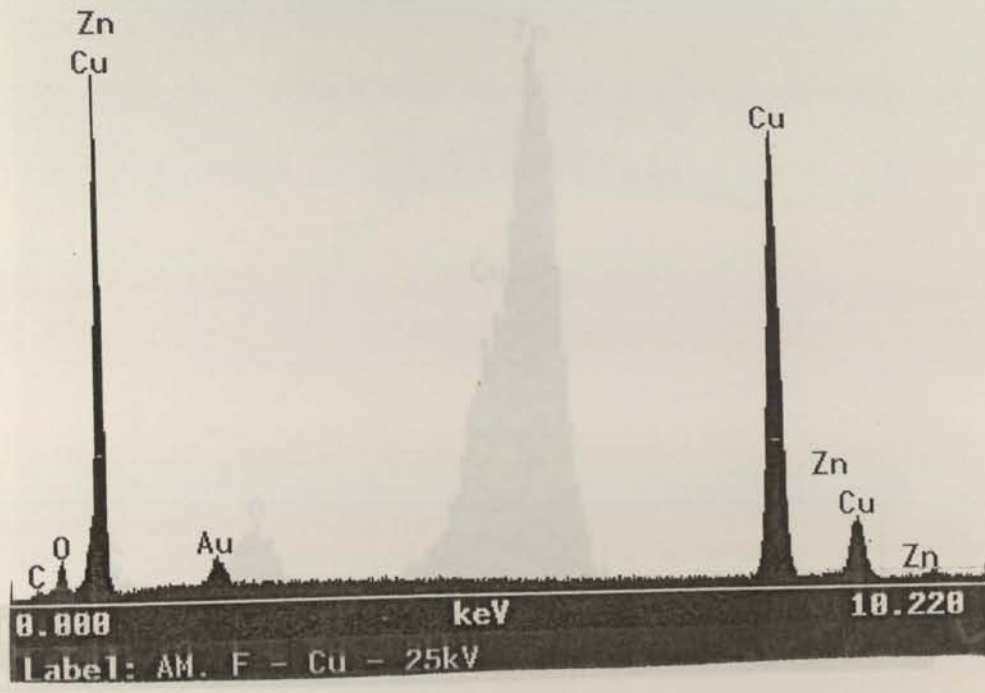


Fig. 4.76 - MEV-ES. Amostra F, de acordo com a figura 4.53 (corte perpendicular à superfície projectada). Camada de cobre. Através da microanálise pode dizer-se que as estrias que aparecem nesta camada (em azul em microscopia óptica, ver fig. 4.69) são zonas de óxido de cobre pois detecta-se oxigénio (espectro 4.6). O ouro que aparece no espectro é devido ao revestimento realizado sobre estas amostras para as tornar condutoras, e ser possível a observação em MEV. Nas zonas onde aparecem pequenos pontos pretos detecta-se também a presença de oxigénio, o que poderá significar a presença de fases do sistema Cu-O.

**Espectro 4.6 - Camada de cobre projectado**



Observaram-se grandes zonas de defeitos.

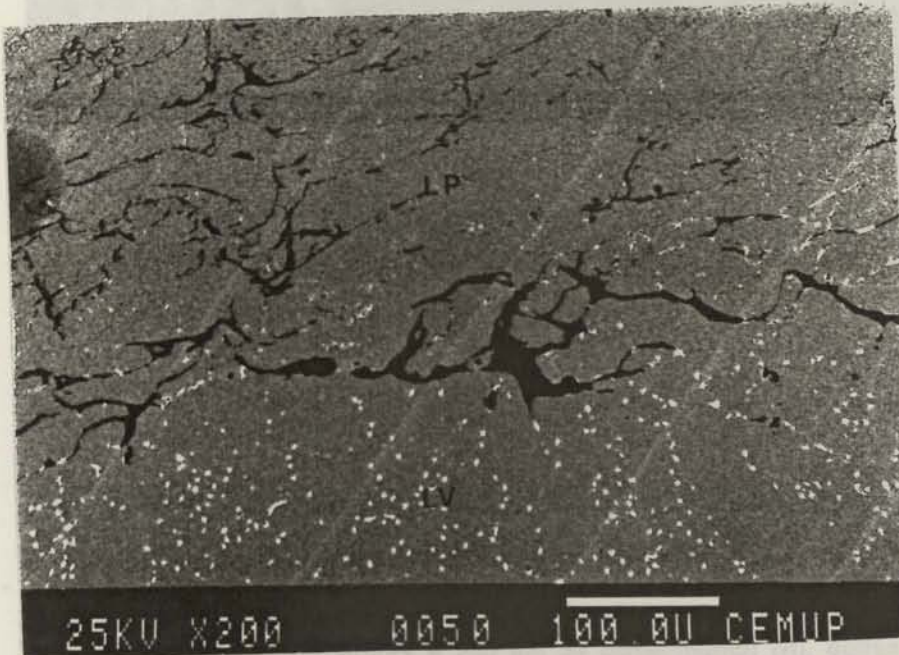


Fig. 4.77 -

MEV-ES. Amostra F, de acordo com a figura 4.53 (corte perpendicular à superfície projectada). Aspecto da interface latão projectado/latão vazado. Na interface detecta-se presença de carbono, conforme se tinha visto na figura 4.57 e se pode comprovar pelo espectro 4.7. O oxigénio que aparece na interface pode estar combinado sob a forma de  $\text{CuO}$  e  $\text{ZnO}$ . As pintas brancas correspondem à presença de  $\text{Pb}$ , no latão vazado (LV) que não existe no latão projectado (LP).

#### Espectro 4.7 - Interface latão vazado/latão projectado

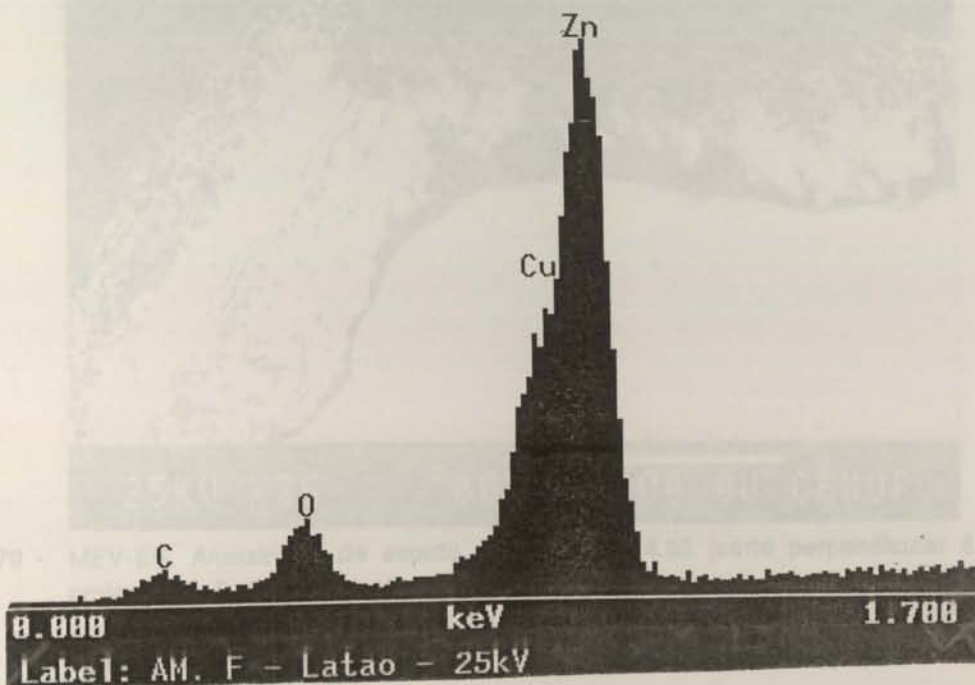


Fig. 4.78 -

Observaram-se também zonas de defeitos:

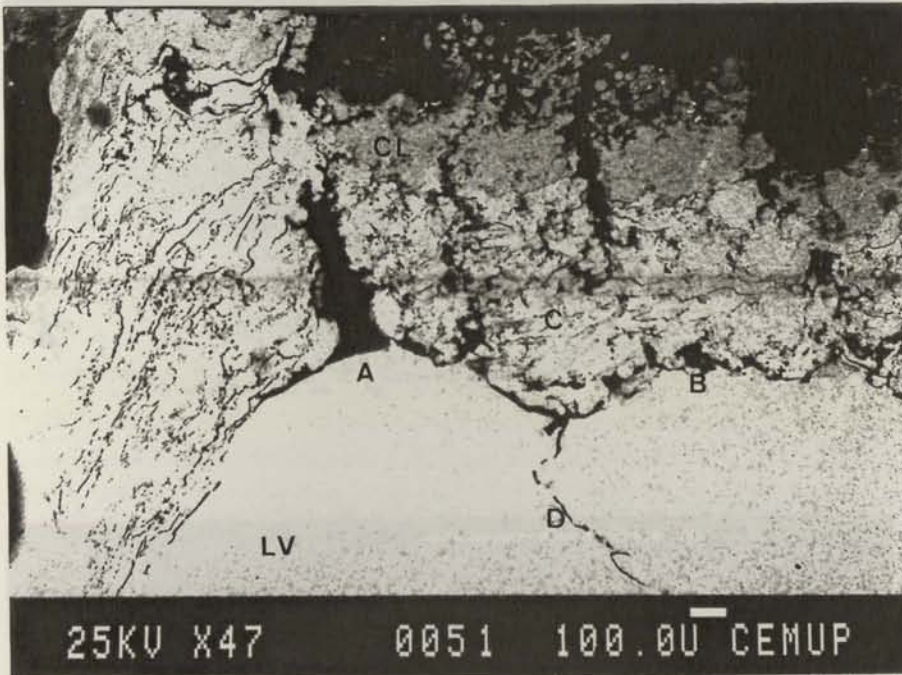


Fig. 4.80

Fig. 4.78 - MEV-ES. Amostra G, de acordo com a figura 4.53 (corte perpendicular à superfície projectada). Zona de defeitos (canto). Observa-se a presença de fissuras de grandes dimensões (100  $\mu\text{m}$  de largura e 250  $\mu\text{m}$  de comprimento) (A), outras separam as diferentes camadas (B) e outras ainda aparecem no latão vazado (D). Nesta fotografia podem observar-se a camada de ligação (CL), a camada de cobre (C) e o latão vazado (LV).

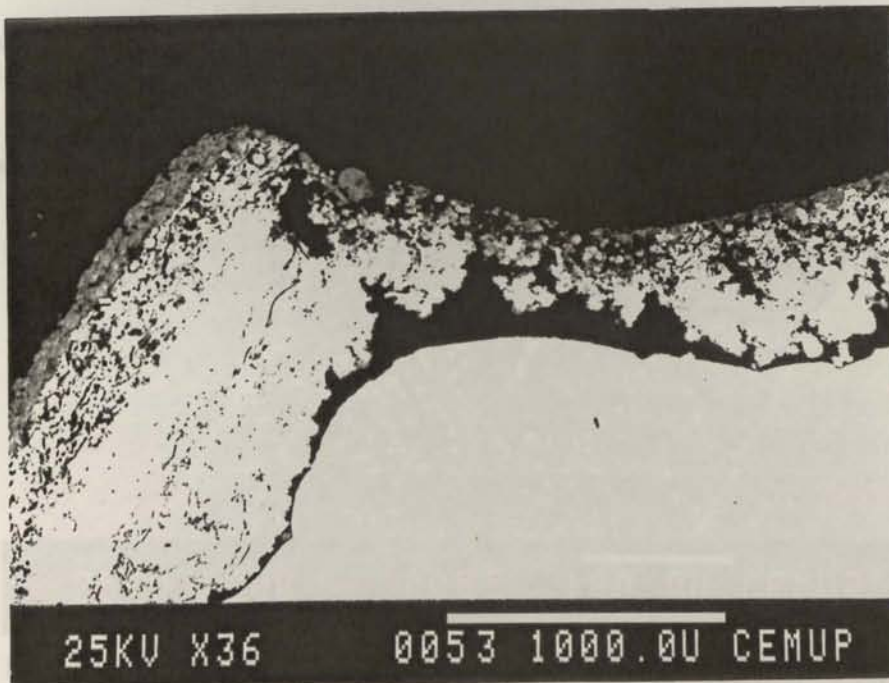


Fig. 4.81

Fig. 4.79 - MEV-ES. Amostra 4, de acordo com a figura 4.53 (corte perpendicular à superfície projectada). Defeito no canto. Nesta zona a espessura das camadas projectadas é muito pequena (cerca de 350  $\mu\text{m}$ ) e ao longo da interface latão projectado/latão vazado aparece uma fissura.

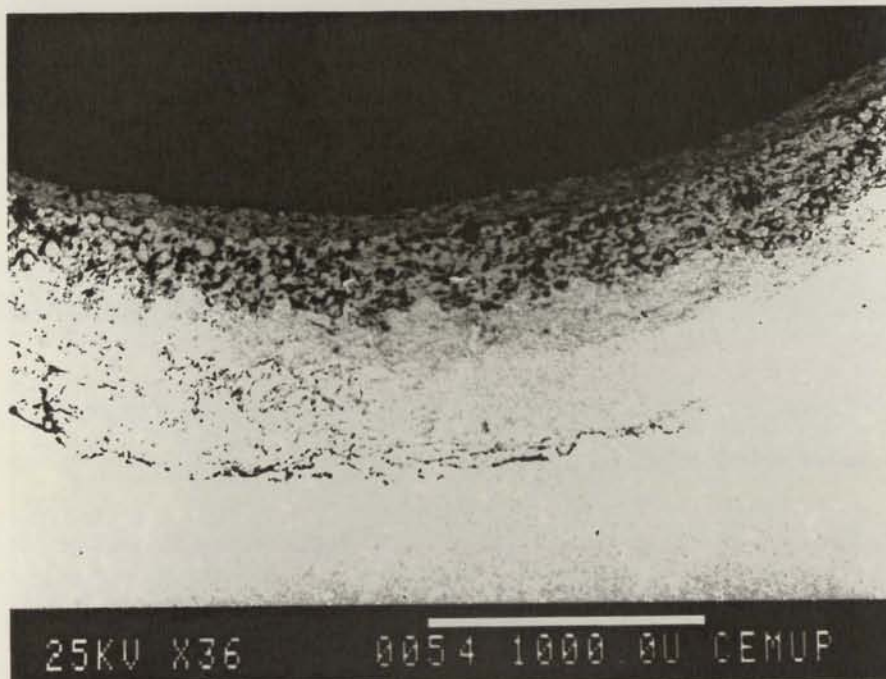


Fig. 4.80 - MEV-ES. Amostra 4, de acordo com a figura 4.53 (corte perpendicular à superfície projectada). Zona do redondo. Aparentemente a adesão entre camadas é boa, sobretudo do lado direito da imagem. Do lado esquerdo aparecem porosidades entre a camada de latão projectado e a de latão vazado.

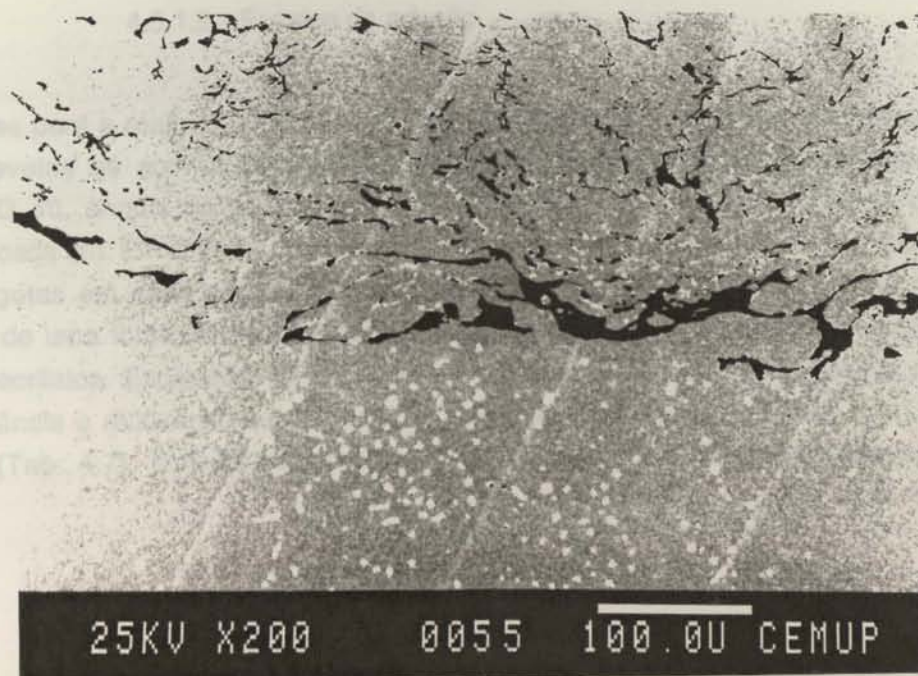


Fig. 4.81 - MEV-ES. Amostra 4, de acordo com a figura 4.53 (corte perpendicular à superfície projectada). Ampliação da anterior, do lado esquerdo (ligação com poros). Abaixo das manchas pretas detectam-se pintas brancas que devem ser Pb pois este elemento fazia parte da composição química do latão vazado. As porosidades situam-se entre as camadas de latão vazado (em baixo) e o latão projectado (em cima).

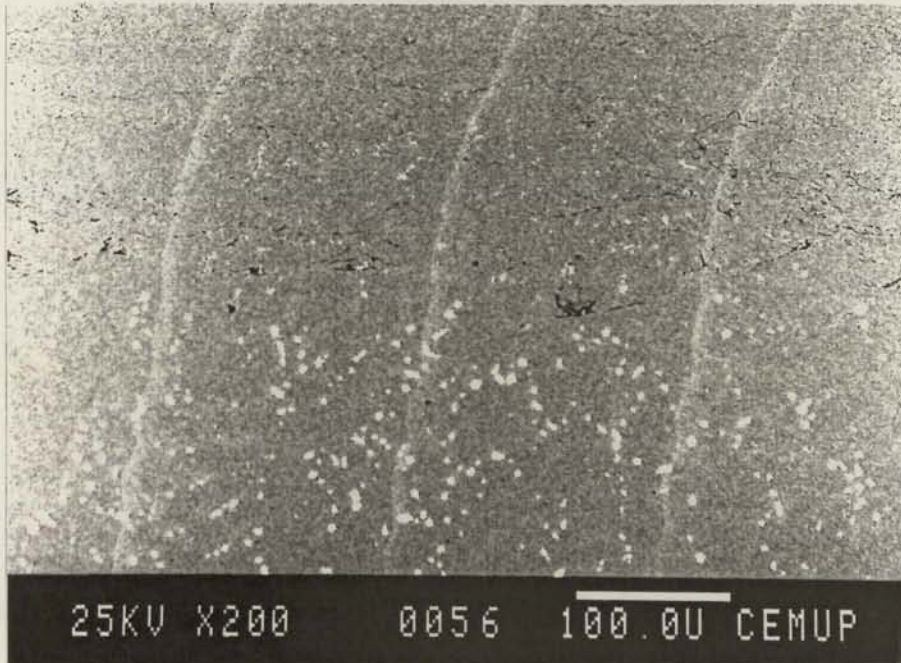


Fig. 4.82 - MEV-ES. Amostra 4, de acordo com a figura 4.53 (corte perpendicular à superfície projectada). Ampliação da figura 4.80, do lado direito. Ligação sem poros entre o latão vazado, com chumbo - pontos brancos - (em baixo) e o latão projectado, sem chumbo (em cima).

#### 4.5.1.2 - Ensaios de adesão

Os provetes para a realização dos ensaios de adesão (Fig III.1 do Anexo III) foram colados a contra provetes de aço CK45 grenalhados nas mesmas condições dos provetes, isto é, grenalha G 40, ângulo de projecção de 90°, distância de 120 mm e durante cerca de 5 segundos cada um. Em seguida, foram colados com uma cola à base de cianoacrilato (LOCTITE 401) - 2 gotas em cada provete - e aplicou-se um peso de 10 kg durante 2 minutos. A aplicação de uma força de compressão é suficiente para iniciar a reacção de polimerização dos cianoacrilatos. Esperaram-se 24 horas para que a junta colada atingisse o máximo da sua resistência e realizaram-se os ensaios (montagem idêntica à da figura 1.24). Na tabela seguinte (Tab. 4.7), indicam-se os códigos utilizados para a marcação dos provetes de adesão.

As imagens a seguir apresentadas são o resultado dos ensaios de adesão (um exemplo de cada tipo):

**Tabela 4.7 - Códigos identificativos dos provetes de adesão.**

| Revestimento de Proвете de alumínio com:   | CÓDIGO |
|--|--------|
| Zirconato de magnésio (210) +  | AZ     |
| Zirconato de magnésio (210) +<br>Camada de ligação (447)   | AZB    |
| Zirconato de magnésio (210) +<br>Camada de ligação (447) +<br>Arame de cobre                     | AZBC   |
| Zirconato de magnésio (210) +<br>Camada de ligação (447) +<br>Arame de cobre +<br>Arame de latão | AZBCL  |

Os resultados obtidos foram os seguintes:

**Tabela 4.8 - Resultados dos ensaios de adesão**

| Proвете | Força (N) | Área (mm <sup>2</sup> ) | Tensão de Adesão | Tensão de Adesão Média (MPa) |
|---------|-----------|-------------------------|------------------|------------------------------|
| AZ1     | 9.8       | 346                     | 0.028            | 0.170                        |
| AZ2     | 156.8     | 346                     | 0.453            |                              |
| AZ3     | 9.8       | 346                     | 0.028            |                              |
| AZB1    | 245       | 346                     | 0.708            | 0.538                        |
| AZB2    | 156.8     | 346                     | 0.453            |                              |
| AZB3    | 156.8     | 346                     | 0.453            |                              |
| AZBC1   | 592.9     | 346                     | 1.714            | 1,672                        |
| AZBC2   | 563.5     | 346                     | 1.629            |                              |

Através destes resultados pode verificar-se que os valores de tensão de adesão medidos são muito baixos, o que é benéfico para este novo processo de fabrico de coquilhas, pois pretende-se que a desmoldação seja fácil.

As imagens a seguir apresentadas são o resultado dos ensaios de adesão (um exemplo de cada tipo):

- Provete para ensaio de adesão de alumínio, grenalhado e revestido com zirconato de magnésio (código METCO 210) à superfície (código AZ segundo a Tab.4.7):

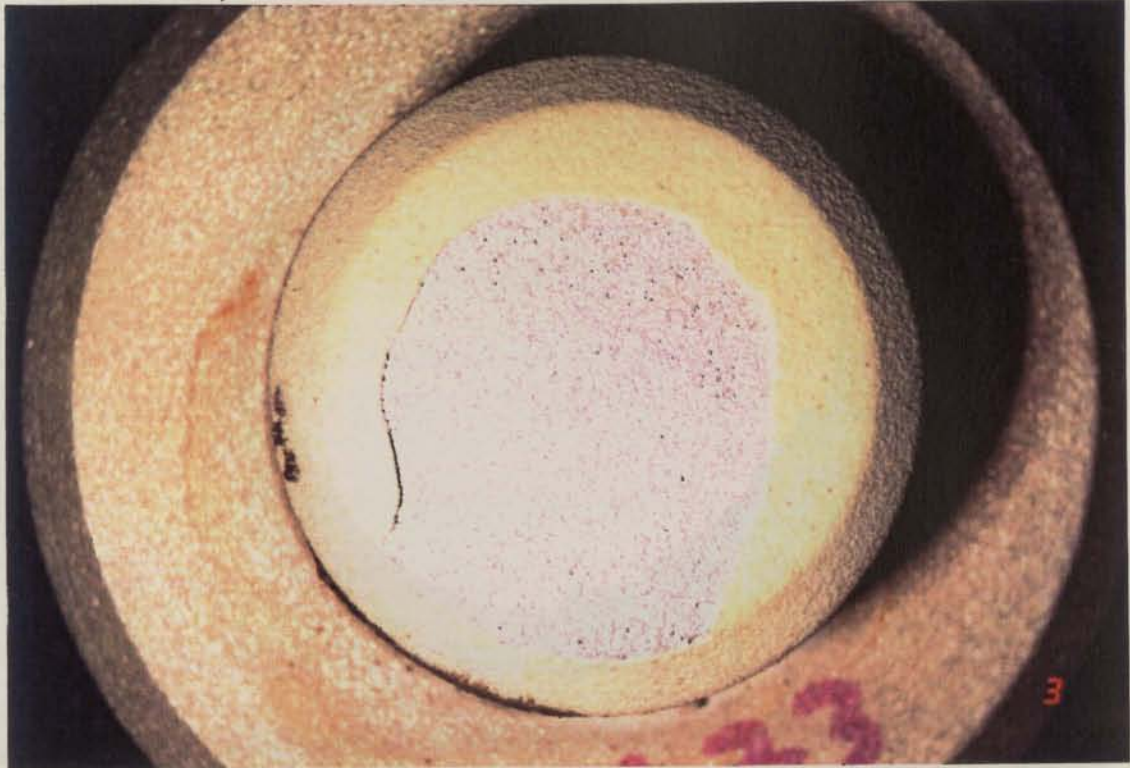


Fig. 4.83 - Ampliação 3.2x. Provete. Verificou-se ruptura adesiva (interface revestimento/substrato), em grande parte do provete, mas coesiva nos bordos.

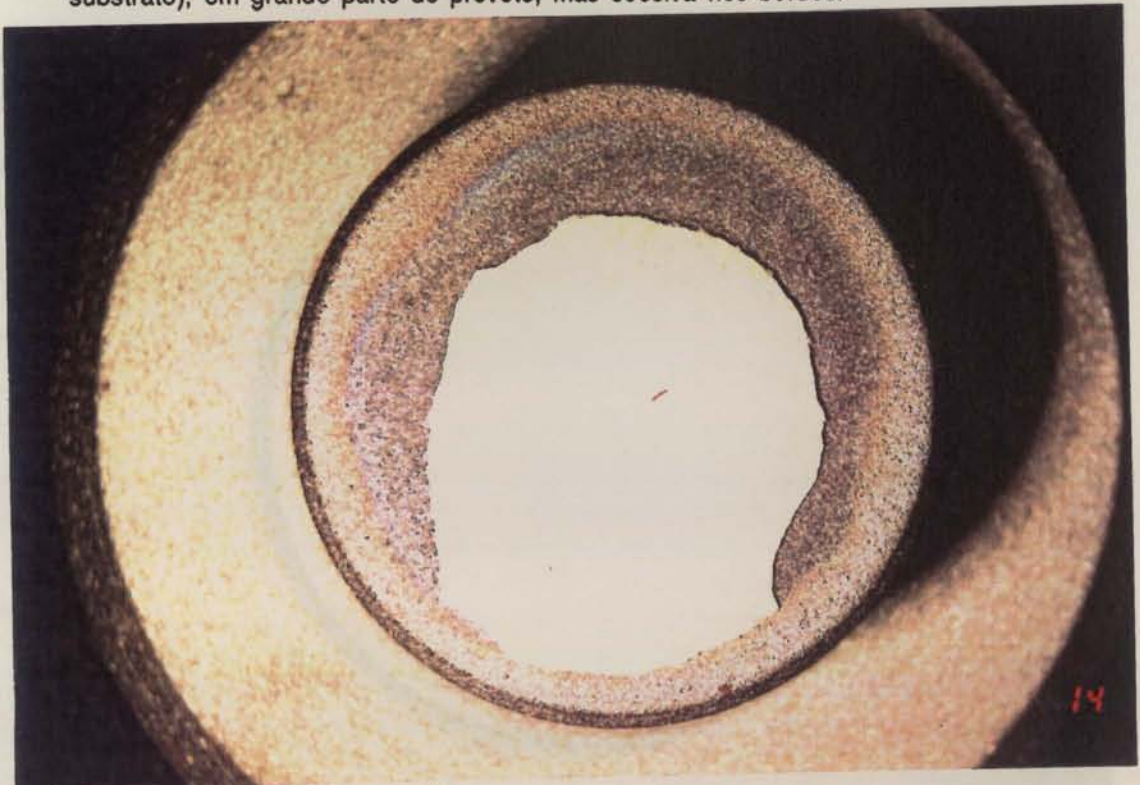


Fig. 4.84 - Ampliação 3.2x. Contra-provete.

- Provete para ensaio de adesão de alumínio grenalhado e revestido com zirconato de magnésio (código METCO 210) e camada de ligação à superfície (código METCO 447) (código AZB segundo a Tab. 4.7):



Fig. 4.85 - Ampliação 3.2x. Provete. Ruptura adesiva, em praticamente toda a superfície. Só se verifica ruptura coesiva na zona assinalada.

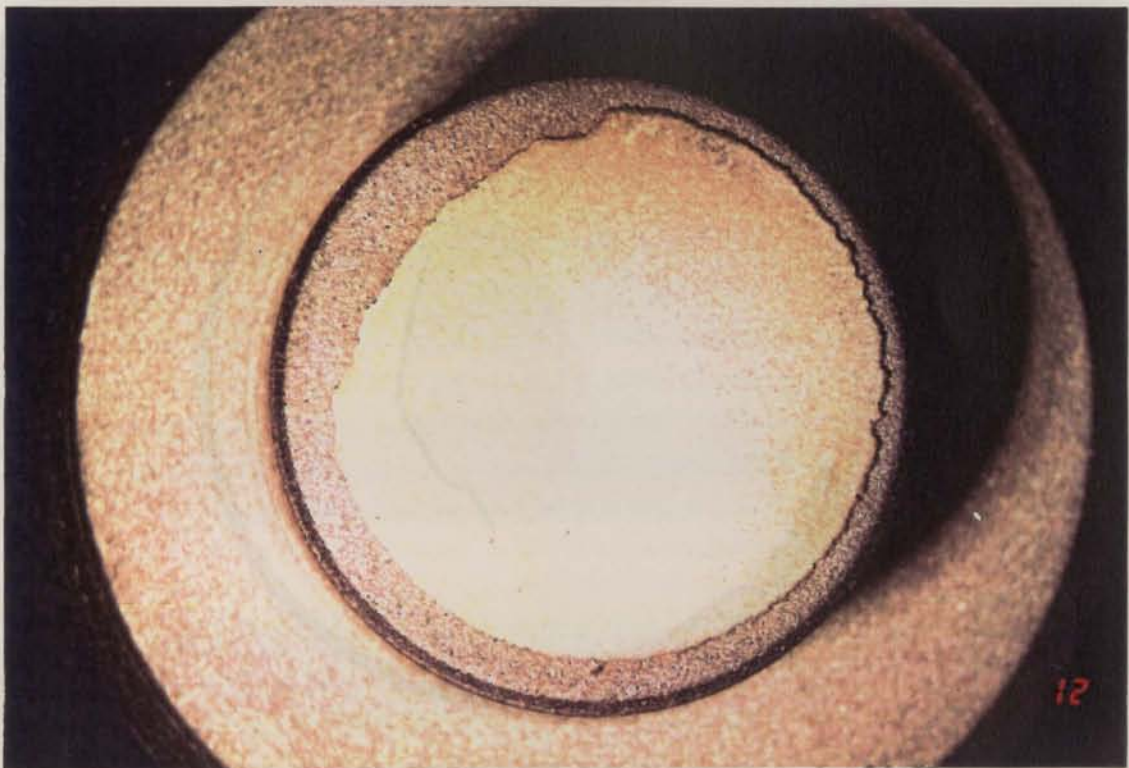


Fig. 4.86 - Ampliação 3.2x. Contra - provete.

- Provete para ensaio de adesão de alumínio grenalhado e revestido com zirconato de magnésio (código METCO 210), camada de ligação (código METCO 447) e arame de cobre à superfície (código AZBC segundo a Tab. 4.7):

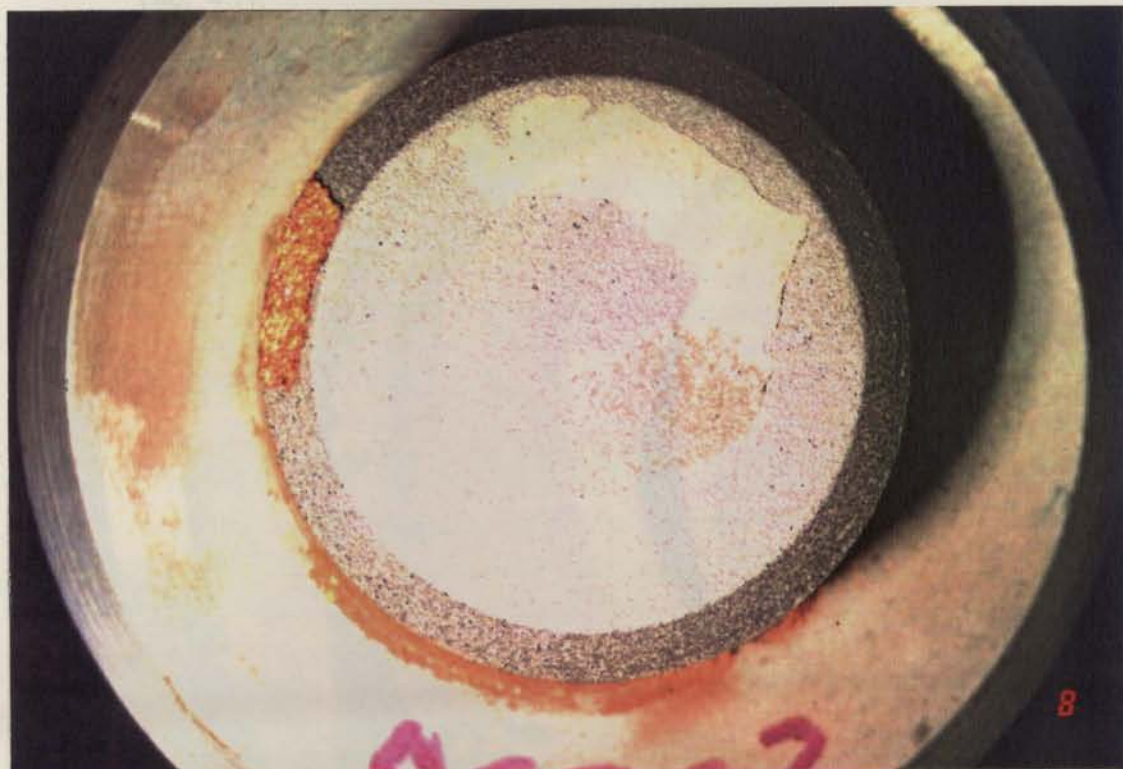


Fig. 4.87 - Ampliação 3.2x. Provete. Em praticamente toda a superfície ruptura adesiva. Apenas no meio se observa ruptura coesiva (entre camadas).

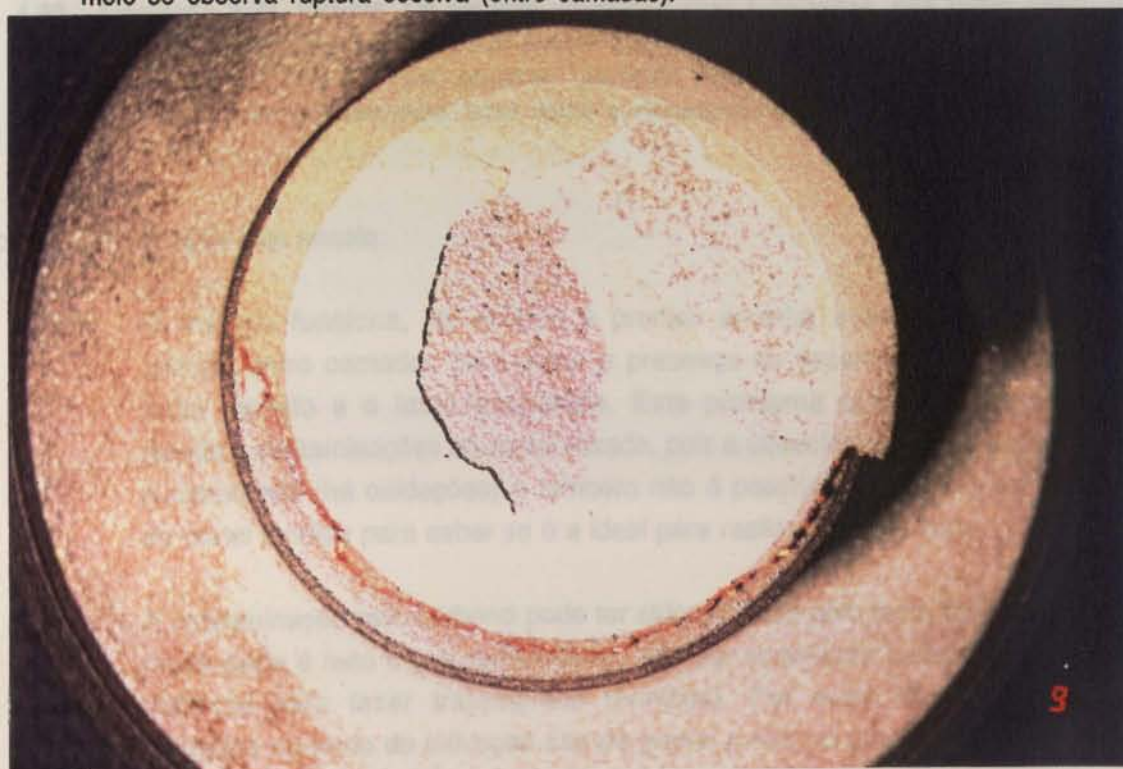


Fig. 4.88 - Ampliação 3.2x. Contra - provete.

- Provete para ensaio de adesão de alumínio grenalhado e revestido com zirconato de magnésio (código METCO 210), camada de ligação (código METCO 447), arame de cobre e arame de latão à superfície (código AZBCL segundo a Tab. 4.7):



Fig. 4.89 - Ampliação 3.2x. Provete. Os provetes revestidos com 4 camadas, não foram ensaiados pois a película projectada levantou devido à diferença de coeficientes de expansão dos materiais em causa. As tensões geradas nas camadas projectadas foram suficientemente grandes para fazer saltar o revestimento.

#### Aspectos a reter após este ensaio:

- O método funciona, no entanto é preciso arranjar maneira de melhorar a adesão entre camadas para evitar a presença de fissuras, sobretudo entre o latão vazado e o latão projectado. Este problema ocorre, provavelmente, devido a contaminações do metal vazado, pois a atmosfera do forno de fusão não é controlada (há oxidações) e também não é possível controlar a temperatura do metal fundido para saber se é a ideal para realizar o vazamento.
- A contaminação pelo carbono pode ter sido causada pelo facto da atmosfera da mufla onde é feito o pré-aquecimento, não ser controlada (sendo normalmente utilizada para fazer tratamentos térmicos). Por outro lado, os cadinhos utilizados no forno de indução são de grafite e não há maneira de controlar as contaminações.

- A ligação entre camadas projectadas é melhor do que entre estas e o substrato, o que se torna muito útil no caso em estudo, pois pretende-se que o destacamento da camada projectada seja fácil.
- Os valores de porosidade e rugosidade observados para as diversas superfícies estão dentro dos valores medidos em revestimentos deste género.
- Verificou-se que nas zonas de arestas vivas (cantos), não se conseguiu que a união entre camadas fosse perfeita. Observou-se que a espessura, nesses locais, era bastante inferior à prevista. Isto poderá ser explicado pela dificuldade que existe em realizar correctamente revestimentos por projecção à chama em zonas onde o ângulo de projecção tem de ser diferente de 90°, como é o caso.
- Nas zonas mais planas, as espessuras medidas na camada de zirconato de magnésio e de cobre, são inferiores às previstas. Este "defeito" poderá ser explicado pelas perdas de material projectado, no processo de revestimento por projecção à chama, pois sabe-se que para a maioria dos produtos projectados a eficiência é inferior a 90%. A espessura da camada de ligação é nalguns locais superior à prevista, o que leva a pensar que as passagens da pistola não terão sido uniformes. Este efeito poderá ser ultrapassado se se utilizar um sistema robotizado que permita manter regular a velocidade de passagem da pistola de projecção de acordo com cada material a projectar e forma a revestir.
- A penetração do latão através das camadas projectadas pode ter ocorrido pelo facto de nas arestas vivas a espessura da camada projectada ser bastante inferior à verificada nas zonas planas e ainda pelo facto de essas zonas serem locais preferenciais de concentração de tensões (devido à sua forma em ângulo próximo de 90°), o que facilita a fissuração. O latão no estado líquido, quando contacta com estas zonas "fragéis", penetra por aí e, por isso, aparece sobre a camada cerâmica.
- A forma de alumínio utilizada como substrato, ficou ligeiramente danificada pelo contacto com o latão vazado, que penetrou através das camadas projectadas.

## 4.5.2 - 2º Ensaio (Pré-aquecimento na mufla a 500° C)

### 4.5.2.1 - Procedimento experimental

Como se verificou que apareciam fissuras na camada cerâmica, pensou-se que o melhor seria partir do conjunto já a uma temperatura elevada antes de se iniciar a projecção, pois deste modo durante a projecção em vez de haver aumento de temperatura e de o cerâmico projectado ficar à tracção (devido ao arrefecimento), ficaria à compressão o que evitaria a fissuração e infiltração de latão durante a operação de vazamento do latão de reforço.

De modo que os resultados fossem comparáveis seguiu-se exactamente o mesmo procedimento experimental do ponto 4.5.1.1, isto é:

- 1º Grenalhagem, nas mesmas condições,
- 2º Aplicação da máscara (Fig.4.38),
- 3º Aperto do caixilho e da placa de topo ficando com uma montagem idêntica à da figura 4.39.

Surge agora aqui uma nova etapa:

- 4º Colocou-se todo o conjunto na mufla a 500°C durante cerca de 3 horas para haver homogeneização de temperatura do conjunto.

Em seguida as etapas foram as mesmas:

- 5º Projecção de zirconato de magnésio durante cerca de 167 segundos (Fig.4.40), de modo a obter uma espessura de 0.2 mm.
- 6º Projecção de camada de ligação durante cerca de 75 segundos (Fig.4.41), com o objectivo de obter uma espessura de 0.2 mm.
- 7º Projecção de arame de cobre durante cerca de 67 segundos (Fig.4.42), para conseguir uma espessura de cerca de 1 mm.
- 8º Projecção de arame de latão durante cerca de 76 segundos (Fig.4.43), para tentar obter uma espessura de 1.2 mm.
- 9º Colocação do conjunto na mufla a cerca de 500°C durante cerca de 30 minutos,

10º Vazamento do latão (Fig.4.45) a cerca de 1000° C,

11º Desmoldação efectuou-se a cerca de 300°C.

O conjunto obtido é o apresentado nas figuras seguintes (Fig. 4.90):

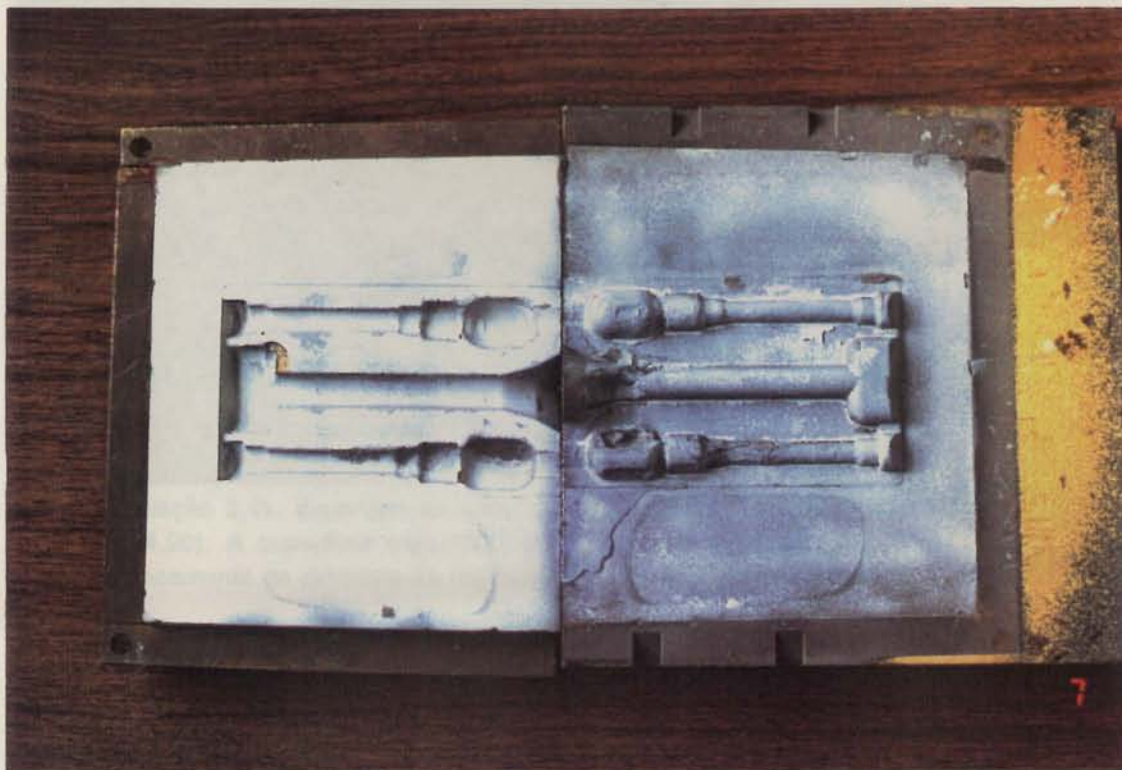


Fig. 4.90 - Aspecto geral do conjunto. À esquerda placa obtida por projecção (formas em depressão) e à direita placa de alumínio (formas em saliência). Houve fusão de certas zonas da placa de alumínio.

A meia coquilha obtida e a placa de alumínio foram fotografadas e observadas na lupa, obtendo-se as seguintes fotografias (Fig. 4.91, 4.92, 4.93, 4.94, 4.95 e 4.96):



Fig. 4.91 - Ampliação 3.4x. Superfície da meia coquilha compósita (ampliação do lado esquerdo da fig. 4.90). A superfície cerâmica parece bastante contínua. Nas arestas vivas houve destacamento de zirconato de magnésio que ficou agarrado à placa de alumínio.



Fig. 4.92 - Ampliação 3.4x. Outro aspecto da superfície obtida (ampliação do lado esquerdo da fig. 4.90). Zona do canal de vazamento. Na superfície curva a camada projectada tem um aspecto contínuo (A). Nas arestas vivas houve destacamento do cerâmico.



Fig. 4.93 - Ampliação 3.4x. Superfície da meia coquilha compósita (ampliação do lado esquerdo da fig. 4.90). Verifica-se que houve destacamento do cerâmico e aparecimento do latão, na zona indicada na figura, pois nessa zona a placa de alumínio tinha uma contra saída, conforme se pode ver e se indica na figura seguinte (D).

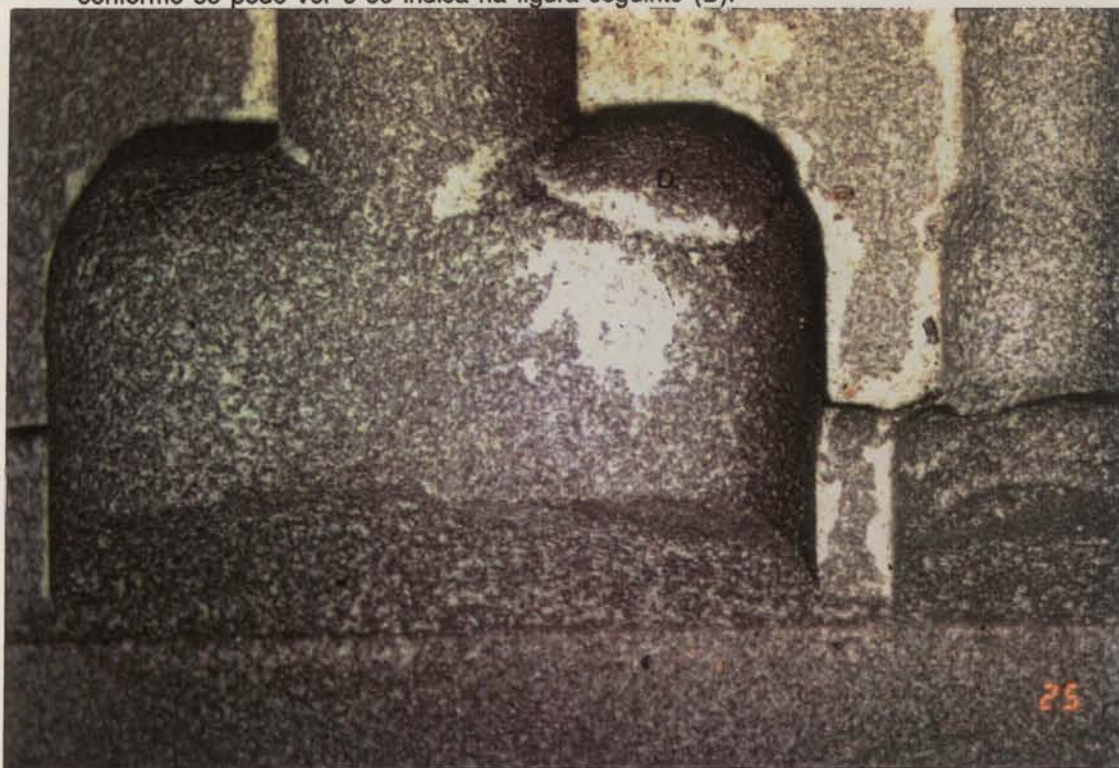


Fig. 4.94 - Ampliação 3.4x. Placa de alumínio (ampliação do lado direito da fig. 4.90). Indica-se a contra saída que originou o defeito da mostrado na figura anterior (D). A contra saída pode ter sido provocada por fusão localizada da placa de alumínio, utilizada no ensaio anterior.



Fig. 4.95 - Placa de alumínio(ampliação do lado direito da fig. 4.90). Pormenor da fusão localizada que se tinha observado na figura 4.90 (F). Nas arestas ficou agarrado o cerâmico (Z). A fusão localizada da placa de alumínio pode ter sido causada pela proximidade do latão vazado a temperatura elevada (cerca de 1000°C), já que a espessura da camada cerâmica é pequena e as restantes camadas projectadas são bastante condutoras do calor.



Fig. 4.96 - Ampliação 3.4x. Placa de alumínio (ampliação do lado direito da fig. 4.90). Houve fusão na zona do alimentador.

12<sup>o</sup> Conforme se tinha feito no ensaio anterior foram também cortadas amostras na serra de fita para fazer a preparação metalográfica.

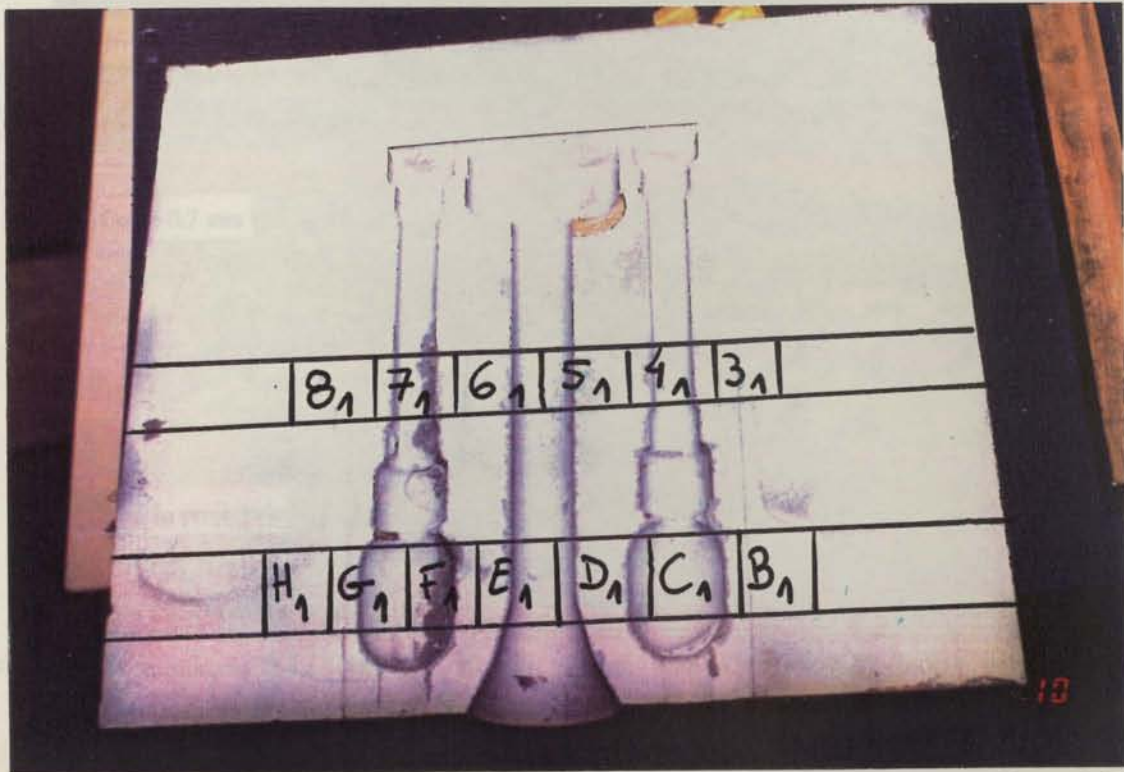


Fig.4.97 - Marcação das amostras para observação metalográfica. Meia coquilha da figura 4.90.

#### 4.5.2.2 - Resultados obtidos e sua discussão

Neste ensaio também se detectaram alguns problemas de falta de adesão e fissuração entre camadas (latão vazado/latão projectado). De uma forma geral pode dizer-se que a ligação nos cantos é fraca (Fig. 4.101) pois aparecem fissuras embora a ligação entre camadas tenha aspecto de ser boa (Fig. 4.98). A ligação entre latão projectado e vazado é, na maior parte das zonas observadas, relativamente boa embora apareçam em alguns locais fissuras. Também aparece alguma porosidade no latão projectado (Fig.4.99).

Fig. 4.99 - Ampliação 50x. Amostra D<sub>1</sub> de acordo com a figura 4.97 (corte perpendicular à superfície projectada). Aparece alguma porosidade não detectada na figura anterior, sobretudo na ligação entre o latão projectado (L.P) e o latão vazado (L.V).

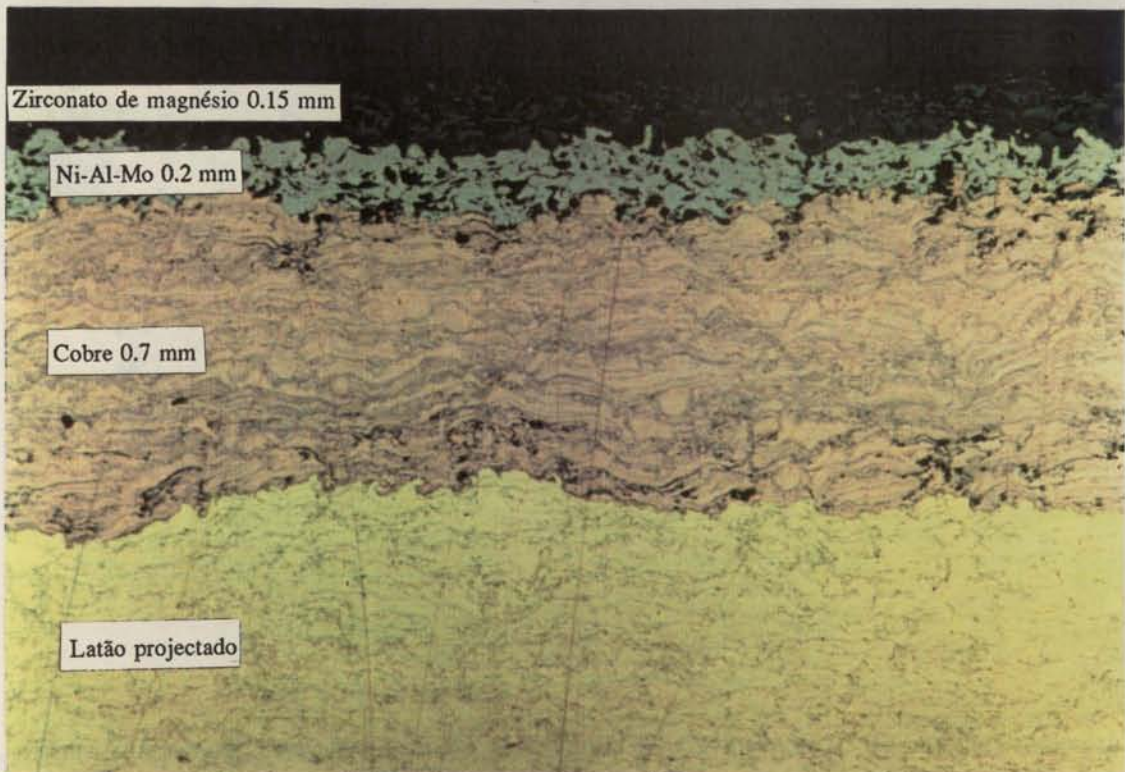


Fig. 4.98 - Ampliação 54x. Amostra 6<sub>1</sub>, de acordo com a figura 4.97 (corte perpendicular à superfície projectada). Aspecto geral das diversas camadas. Não aparecem fissuras a separá-las.

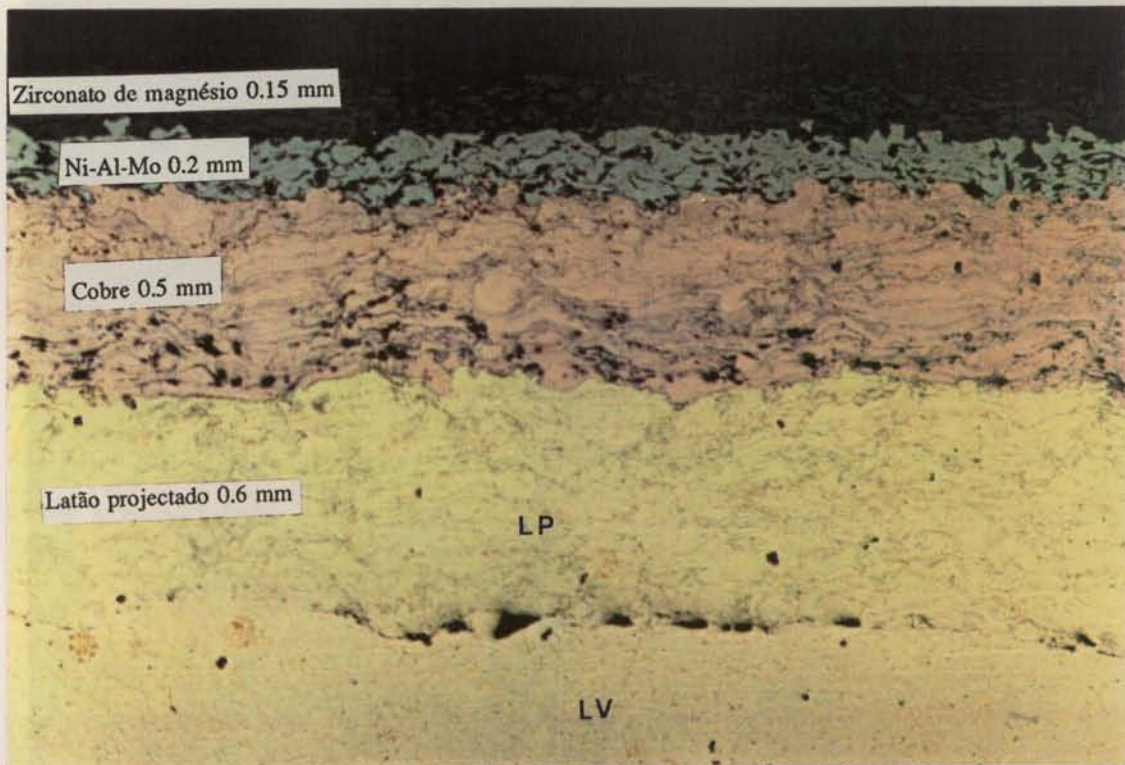


Fig. 4.99 - Ampliação 54x. Amostra D<sub>1</sub>, de acordo com a figura 4.97 (corte perpendicular à superfície projectada). Aparece alguma porosidade não visível na figura anterior, sobretudo na separação entre o latão projectado (LP) e o latão vazado (LV).

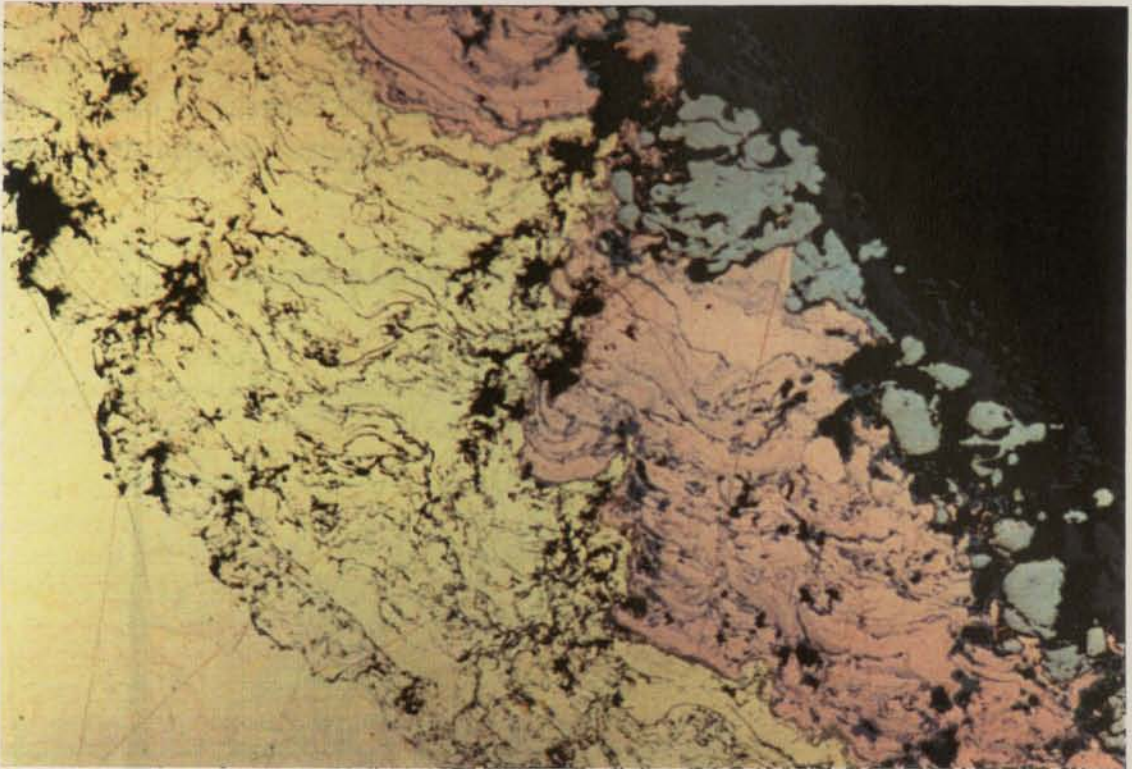


Fig. 4.100 - Ampliação 54x. Amostra  $5_1$ , de acordo com a figura 4.97 (corte perpendicular à superfície projectada). Mistura das diversas camadas projectadas, numa zona não plana.

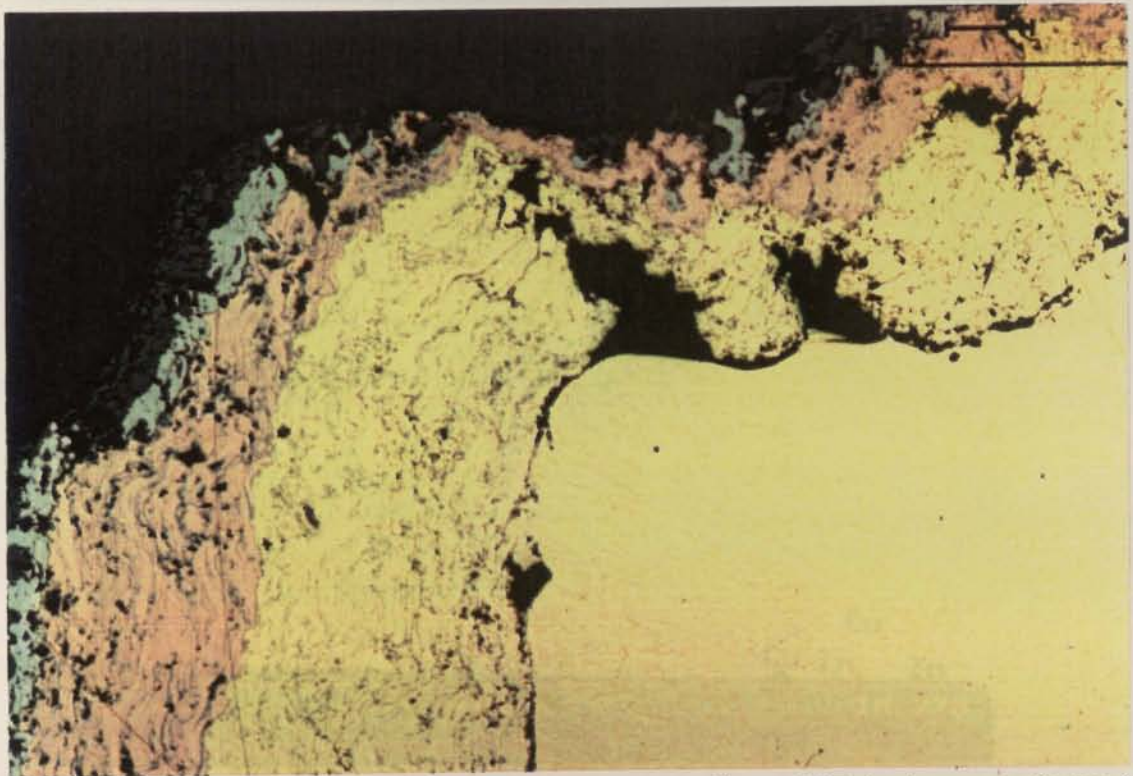
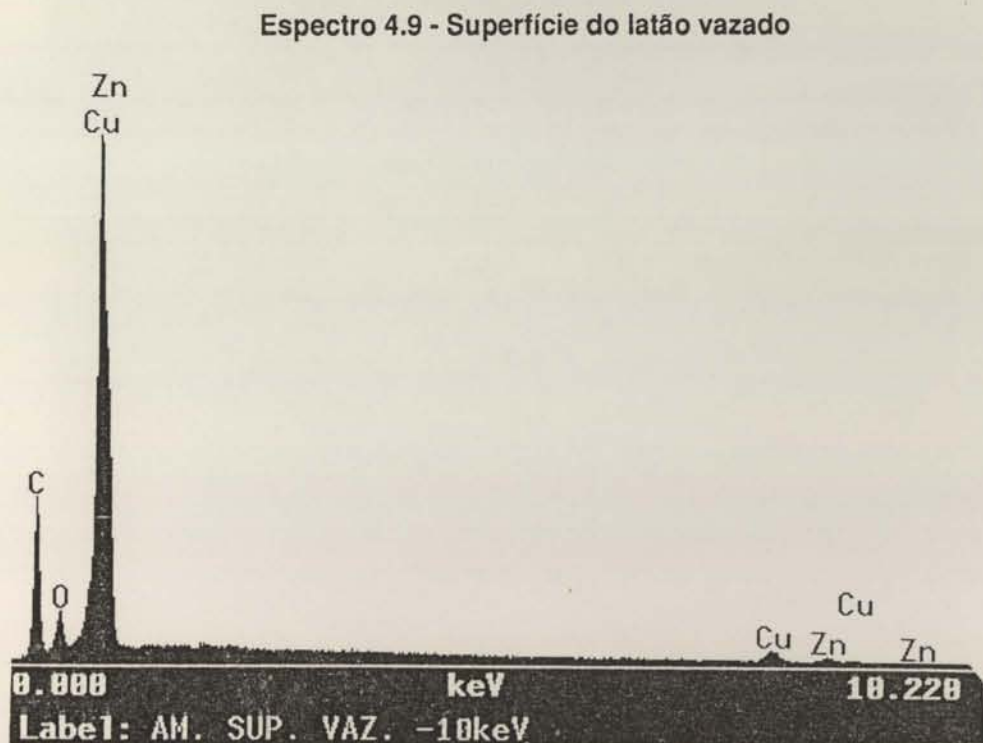
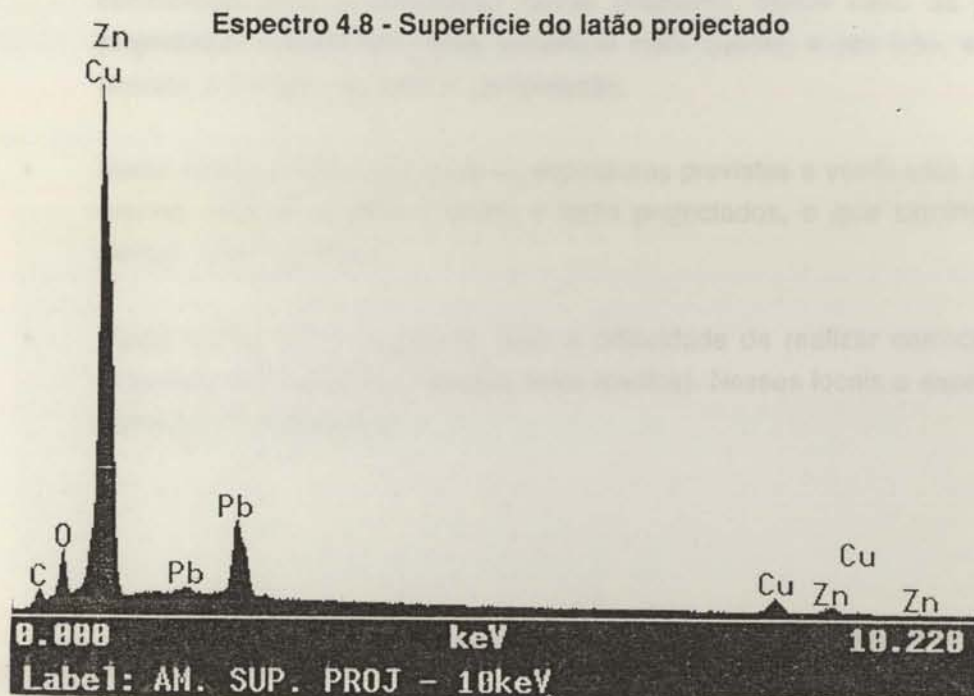


Fig. 4.101 - Ampliação 54x. Amostra  $E_1$ , de acordo com a figura 4.97 (corte perpendicular à superfície projectada). Fissuras na zona curva da amostra, o que significa que a adesão entre o latão vazado e o projectado é fraca.

Foi feita também a análise de uma película que destacou durante o corte para ver se aparecia de novo carbono na interface entre o latão vazado e o projectado. Constatou-se que sim e obtiveram-se os seguintes espectros:



Aspectos a reter após este ensaio:

- Verificou-se neste caso que não houve infiltração do latão vazado. Pensa-se que o facto de se ter iniciado as projecções com a montagem a 500°C, terá contribuído para a eliminação desse problema. Neste caso as partículas projectadas embateram numa superfície mais quente, e por isso, em vez de ficarem à tracção, ficaram à compressão.
- Neste ensaio a diferença entre as espessuras previstas e verificadas é bastante grande, sobretudo para o cobre e latão projectados, o que significa que as perdas foram maiores.
- Neste ensaio observou-se de novo a dificuldade de realizar correctamente a projecção em zonas com arestas vivas (cantos). Nesses locais a espessura das camadas é bastante fina.

#### 4.6. ENSAIOS DE FADIGA TÉRMICA

Metade de cada uma das placas obtidas nos ensaios anteriores foi testada à fadiga térmica, tendo sido submetida a aquecimentos por chama de gás propano (Fig. 4.102) e arrefecimentos por chuveiro de água (Fig. 4.103) consecutivos. Logo após os primeiros ciclos verificou-se que o revestimento começou a destacar. Ao fim de 26 ciclos o ensaio foi interrompido pois as placas já estavam muito danificadas tendo ficado com o aspecto mostrado nas figuras seguintes (Fig. 4.104 e 4.105)



Fig. 4.102 - Ensaio de fadiga térmica. Aquecimento com queimador de gás propano durante 60 segundos (tempo de solidificação do ferro fundido na coquilha).



Fig. 4.103 - Arrefecimento por chuveiro de água durante 8 segundos. Tempo de arrefecimento da coquilha após extracção da peça vazada em ferro fundido, antes de ser efectuado novo vazamento.

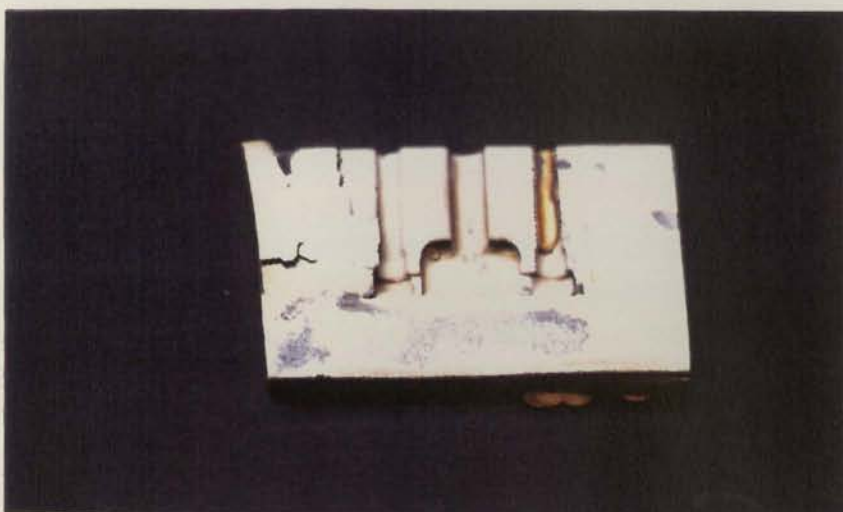


Fig. 4.104 - Placa obtida no 1º ensaio. Destacamento das camadas projectadas, ao fim de 26 ciclos de aquecimento-arrefecimento. A descoesão verificou-se entre o conjunto das camadas projectadas e o latão vazado.



Fig. 4.105 - Placa obtida no 2º ensaio. Destacamento das camadas projectadas, como no caso anterior.

## CAPÍTULO 5

### SÍNTESE E CONCLUSÕES

Após estes ensaios pode concluir-se que o processo ainda não está suficientemente desenvolvido para resistir a solicitações de fadiga térmica, pois logo após os primeiros ensaios realizados deu-se a descoesão entre camadas.

## **CAPÍTULO 5**

*SÍNTESE E CONCLUSÕES*

## 5.1. SÍNTESE DO TRABALHO APRESENTADO

O objectivo primordial deste trabalho era o estudo de uma nova técnica de fabrico de coquilhas para vazamento de metais. Os métodos de fabrico de coquilhas actualmente existentes contêm alguns problemas:

- O fabrico de coquilhas metálicas é bastante dispendioso pois acarreta elevados custos de matéria prima (aços resistentes ao choque térmico), de maquinaria da cavidade com a forma das peças a obter e circuitos de arrefecimento complicados só se justificando, por isso, para grandes séries.
- A utilização de coquilhas metálicas pode provocar um arrefecimento demasiado rápido das peças não ficando estas com a estrutura pretendida, o enchimento pode ser incompleto ou surgirem soldaduras frias ou mesmo fissuras, pois as paredes metálicas rígidas impedem a solidificação da peça.
- A utilização de moldações cerâmicas (Processos Shaw e Unicast) resolve o problema do arrefecimento rápido, que pode ocorrer nas coquilhas metálicas, no entanto, estes processos têm a grande desvantagem de não serem reutilizáveis (é preciso utilizar uma moldação nova para cada vazamento).

O novo processo de fabrico de coquilhas deverá obedecer a alguns requisitos tais como:

- Processo simples de fácil execução e que possibilite a reparação após certo período de utilização ou em caso de erro de fabrico.
- Existência de uma face cerâmica de modo a que a coquilha seja capaz de aguentar as temperaturas a que o ferro fundido é vazado e a erosão por este provocada durante o vazamento.
- A espessura da camada cerâmica não deve ser demasiado extensa pois isso aumentaria bastante o tempo de solidificação. A existência de camadas metálicas de elevada condutividade térmica a seguir à camada cerâmica tem a vantagem de ajudar a extrair calor, o que facilita o arrefecimento. Esta camada cerâmica deverá substituir com vantagem as pinturas refractárias tradicionais pouco duradouras.
- A superfície da coquilha deverá ser tal que origine bom acabamento superficial das peças vazadas, por forma a reduzir as operações de acabamento final.

- Deverá ser possível utilizar de um mesmo molde para fazer várias coquilhas. Esse molde pode ser uma peça metálica, com as tolerâncias dimensionais apropriadas para contrabalançar as contracções e dilatações que se observam durante a solidificação.

O processo consiste em projectar por projecção à chama diversas camadas de materiais diferentes de modo a conseguir uma gradação de materiais desde uma barreira térmica, que vai ficar em contacto com o ferro fundido, até uma camada 100% metálica. Após a obtenção desta, será vazado um metal de reforço para conferir rigidez ao conjunto.

A utilização da técnica de revestimentos por projecção à chama para a realização de coquilhas por este processo, decorre do facto de ele permitir projectar tanto materiais cerâmicos como metálicos sob a forma de partículas micropulverizadas (por exemplo, projecção de materiais indicados para barreiras térmicas - zirconato de magnésio e alumina - e também camada de ligação) e de materiais sob a forma de arame o que permite fazer enchimentos espessos (projecção de arame de cobre e latão). Por outro lado, após preparação adequada das partes danificadas este processo pode ser usado para a reposição de cotas e recuperação de componentes.

O equipamento necessário não é muito complexo e exige apenas uma instalação de ar comprimido isento de humidade e poeiras, sendo ainda bastante fácil de operar. Outra vantagem ainda, é o facto de com este processo se conseguirem bons acabamentos superficiais, conforme se comprova pelos valores de rugosidade ( $R_a$ ) medidos o que dá um acabamento melhor que o vazamento em areia e elimina a necessidade de acabamentos posteriores.

A utilização de um revestimento cerâmico como primeira camada projectada contra o substrato tem como objectivo a criação de uma barreira térmica de modo a causar uma diminuição da velocidade de arrefecimento do ferro fundido vazado face ao vazamento em coquilhas metálicas, sem revestimento, para evitar a formação de ferro fundido branco.

A escolha da projecção de zirconato de magnésio decorreu do facto de na bibliografia consultada este material aparecer frequentemente citado para estas solicitações - barreira térmica, ser fácil de obter e poder ser projectado por projecção à chama. Na METCO (marca de todo o equipamento de projecção utilizado) não existe, por exemplo, zircónia estabilizada com ítria para projecção à chama. O zirconato de magnésio sendo totalmente estabilizado (24% de  $MgO$ ) não sofre alteração de estrutura (e consequentemente de volume) às temperaturas de serviço. Por outro lado, o excesso de estabilizador aumenta a resistência mecânica da zircónia cúbica por promover a formação de uma rede de microfissuras.

A projecção, em seguida, de camada de ligação teve como objectivo criar entre os dois pós projectados a máxima ligação possível. Sabe-se que durante a projecção os pós de Ni-Al

(camada de ligação) se combinam formando alumineto de níquel. Esta reacção exotérmica traz calor adicional o que aumenta a energia das partículas e conseqüentemente a ligação ao substrato (neste caso a camada de cerâmico projectada).

A projecção sobre a camada de ligação de arames de cobre e latão teve como objectivo fundamental utilizar materiais com elevada condutividade térmica de modo a ajudarem a retirar calor da coquilha aquando da solidificação do ferro fundido, pela parte detrás desta e ainda conseguir a melhor compatibilidade possível entre o material projectado e o vazamento posterior de um reforço (latão projectado/latão vazado). Outra justificação ainda é o facto do cobre e latão serem materiais bastante dúcteis o que permite a acomodação de tensões que os cerâmicos não podem suportar por serem frágeis.

O facto de não ter sido realizada qualquer tentativa de eliminar a porosidade que aparece nestes revestimentos, decorreu do exposto no capítulo 2 (expressão 2.28) - quanto maior for a porosidade menor é o módulo de elasticidade, o que permite aumentar  $\Delta T_f$  (variação de temperatura crítica para a qual ocorre fractura por choque térmico), expressão 2.30. Por outro lado, a existência de porosidade e de microfissuras permite que certas tensões geradas durante solicitações de choque térmico e mecânico sejam aliviadas e ainda ocorra acomodação de deformações.

## 5. 2 CONCLUSÕES FINAIS

- Pelos resultados obtidos pode concluir-se que o processo em causa para fabrico de coquilhas é realizável.
- O melhor substrato testado para conseguir realizar uma casca por projecção à chama que possa ser destacada é alumínio grenalhado, apesar dos resultados com formas complexas não serem totalmente satisfatórios.
- Nas zonas planas a adesão entre camadas é boa e entre estas e o latão vazado também.
- Nas arestas vivas (cantos) a adesão é fraca sendo um problema a solucionar no futuro.
- A realização de um pré-aquecimento à temperatura de 500° C origina melhores resultados que o pré-aquecimento a temperaturas mais baixas.
- Os ensaios de fadiga térmica realizados mostraram que muito rapidamente se verificou descoesão entre as camadas de latão projectado e latão vazado, o que pode por em causa todo o processo se não se encontrar solução.

## **CAPÍTULO 6**

***SUGESTÕES PARA  
TRABALHOS FUTUROS***

## 6.1.1. SUGESTÕES DE TRABALHOS A DESENVOLVER

Para tentar resolver os problemas surgidos durante a execução deste trabalho e fazer com que o processo em causa seja aplicado à escala industrial, sugerem-se as seguintes medidas:

- Utilização de um sistema automático para a realização dos revestimentos, de modo a conseguir que todos os parâmetros intervenientes neste processo sejam perfeitamente controlados, desde a velocidade das diferentes passagens, às inclinações da pistola de projecção e caudais de gases e pós.
- Utilização de métodos expeditos de medição das espessuras, durante a realização das projecções, pois se a espessura medida nessa ocasião se situar abaixo do previsto, é fácil alterar os parâmetros de modo a conseguir as espessuras pretendidas.
- É necessário arranjar solução para que as camadas projectadas adiram completamente ao caixilho, pois este é fundamental para conferir rigidez ao conjunto e suportar o metal vazado e fazer com a coquilha assim produzida possa resistir a solicitações de fadiga térmica (o que é indispensável para ser utilizada para fabricar peças em ferro fundido).
- É importante realizar um controle adequado da atmosfera da mufla usada no pré-aquecimento do substrato e no aquecimento antes do vazamento para evitar contaminações
- Deverá utilizar-se um forno de indução de maior capacidade, com controle de atmosfera e de temperatura, para conseguir controlar o melhor possível as condições de vazamento (o forno actualmente disponível não permite utilizar cadinhos de maior capacidade).
- Deverá ser efectuado um controle dimensional nas coquilhas produzidas, face ao substrato que lhes deu origem, para saber se se verificaram empenos e distorções.
- As operações de polimento das amostras utilizadas para fazer o controle metalográfico, poderão ser melhoradas se forem montadas em vácuo para evitar a desagregação dos constituintes durante o polimento.
- Poderá ser feito um controle da estrutura dos materiais cerâmicos projectados por difracção de raios x, para saber se houve alterações de fase e, conseqüentemente, de dimensões que possam originar problemas.



**ANEXOS**

# ANEXO I

EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA  
A EXECUÇÃO DO TRABALHO PRÁTICO

- Cabine de grenalhagem por jacto abrasivo (grenalha de aço) com possibilidade de regulação da pressão, distância e ângulo de projecção (Cesário Santos).
- Cabine de pintura com cortina de água (Friportus).
- Pistola de projecção à chama de pós da marca Metco, modelo 5P-II com os seguintes acessórios:
  - vibrador, e
  - bicos para projecção adicional de ar comprimido (Jet Assembly 2PSA).
- Pistola de projecção à chama de arame da marca Metco, modelo 12E, com motor a ar comprimido para o arrastamento do arame.
- Reguladores de caudal e pressão dos gases utilizados (Metco).
- Desenrolador de arame (Metco).
- Mufla de tratamento térmico com controle de temperatura e tempos de estágio (Termolab).
- Forno de indução de rádio - frequência (Calamari).
- Serra de fita.
- Rugosímetro, modelo Surf test 201 (Mitutoyo).
- Lupa estereoscópica (Olympus).
- Máquina de fadiga térmica alternativa (Oliva - Euromec).
- Equipamento de polimento automático de amostras da marca Struers, modelo Pedemax 2, com os respectivos acessórios.
- Microscópio óptico metalográfico (Zeiss).
- Microscópio electrónico de varrimento JEOL JSM-35C, com sistema de microanálise e análise de imagem (existente no CEMUP).
- Tina de ultrasons (Sonorex Bandelin RK 106 S).

## ANEXO II

CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS E ARAMES  
PROJECTADOS AO LONGO  
DO TRABALHO EXPERIMENTAL

A caracterização dos pós e arames projectados por projecção à chama foi realizada recorrendo à microscopia electrónica de varrimento (MEV) e microanálise por dispersão de energias (EDS). Nesta análise a altura relativa entre os picos indica a relação entre a quantidade existente de cada um dos elementos.

### Caracterização dos pós:

Ao longo de todo o trabalho foram utilizados 4 diferentes pós. As suas características principais encontram-se resumidas na tabela II.1. Os dados aí apresentados foram compilados com base nas informações recolhidas nos boletins técnicos fornecidos pelo fabricante. Certas zonas da tabela não se encontram preenchidas por falta de dados. Escolheram-se os materiais alumina cinzenta (101), zircónia (201) e zirconato de magnésio (210), pois eram os indicados pela METCO para aplicação como barreira térmica.

**Tabela II.1 - Características dos pós utilizados durante a realização do trabalho experimental e parâmetros de projecção.**

| NOME   | CAMADA DE LIGAÇÃO              | ZIRCONATO DE MAGNÉSIO               | ALUMINA CINZENTA   | ZIRCÓNIA   |
|--|--------------------------------|-------------------------------------|--|--|
| <b>CÓDIGO METCO</b>  | <b>447</b>                     | <b>210</b>                          | <b>101</b>   | <b>201</b>   |
| Composição Química<br>(% Peso)   | 5.0% Mo<br>5.5% Al<br>88.5% Ni | 24.0% MgO<br>76.0% ZrO <sub>2</sub> | 94.0% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>2.5% TiO <sub>2</sub><br>2.0% SiO <sub>2</sub><br>1.0% FeO<br>0.5% outros óxidos | 93.0% ZrO <sub>2</sub><br>5.0% CaO<br>0.5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>0.4% SiO <sub>2</sub><br>1.1% outros óxidos |
| Granulometria (µm)   | +88 - 45                       | +53 - 10                            | +45 - 5  | +75 - 30   |
| Massa específica (kg/m <sup>3</sup> )  | 7200                           | 4200                                | 3300   | 5000   |
| Ponto de fusão (°C)  | 660                            | 2140                                | 2010   | 2565   |
| Ra (após projecção) (µm)   | 11 - 17                        | 8.9 - 11.4                          | 15.2 - 17.8  |  |
| Macro dureza (HRB)   | 75                             | 95                                  | 82 - 125   | 96   |
| Porosidade (%)   | < 2                            |                                     | 15   | 9  |
| Temp. de Pré-aquecimento (°C)  | 90 - 120                       | 90 - 120                            |  |  |
| Pressão de Oxigénio<br>(MPa/bar)   | 0.21 / 2.1                     | 0.17 / 1.7                          | 0.17 / 1.7   | 0.17 / 1.7   |
| Pressão de Acetileno<br>(MPa/bar)  | 0.10 / 1.0                     | 0.10 / 1.0                          | 0.10 / 1.0   | 0.10 / 1.0   |
| Pressão de Ar comprimido<br>(MPa/bar)  |                                | 0.48 / 4.8                          | 0.48 / 4.8   | 0.48 / 4.8   |
| Caudal de Oxigénio (x10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /s)   | 0.445                          | 0.498                               | 0.498  | 0.498  |
| Caudal de Acetileno (x10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /s)  | 0.291                          | 0.265                               | 0.265  | 0.265  |
| Caudal de Ar comprimido (x10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /s)  |                                |                                     |  |  |
| Distância de Projecção (mm)  | 100 - 180                      | 65                                  | 65   | 65   |
| Peso de pó necessário para produzir um revestimento com 0.1mm de espessura numa área de 1m <sup>2</sup> (kg) | 0.81                           | 0.85                                | 0.48   | 1.69   |
| Eficiência de Deposição (%)  | 90                             | 50                                  | 70   | 30   |
| Taxa de Deposição (g/s)  | 0.556                          | 0.250                               | 0.194  | 0.250  |
| Preço (Esc./kg)  | 18080                          | 11925                               | 5445   | 21411  |

- Pó camada de ligação - Código METCO 447

Conforme se pode observar nas figuras seguintes (Fig. II.1, II.2, II.3) este pó é constituído por partículas arredondadas. Cada partícula por si só é constituída por um aglomerado de pequenas partículas. Fazendo a análise no modo de detecção de electrões retrodifundidos (ER) (Fig. II.3) verifica-se que a sua composição não é uniforme. Observando esta fotomicrografia pode dizer-se que as zonas mais escuras correspondem a alumínio, as intermédias a níquel e as mais brancas a molibdénio. Através da análise qualitativa em EDS não se detectou a presença de nenhum elemento estranho à composição química (Tab. II.1), conforme se pode ver no espectro obtido (Espectro II.1).

Espectro II.1 - Camada de ligação

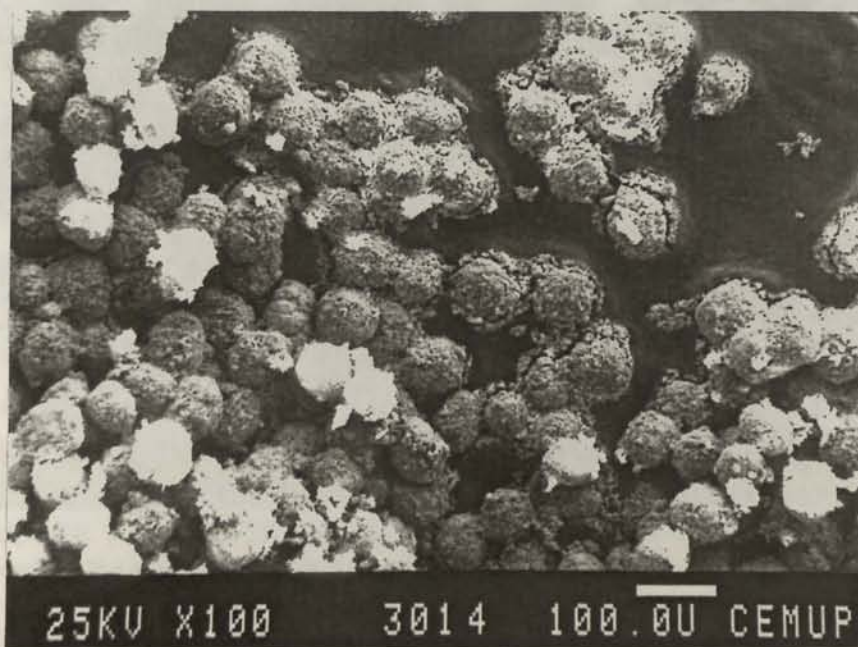
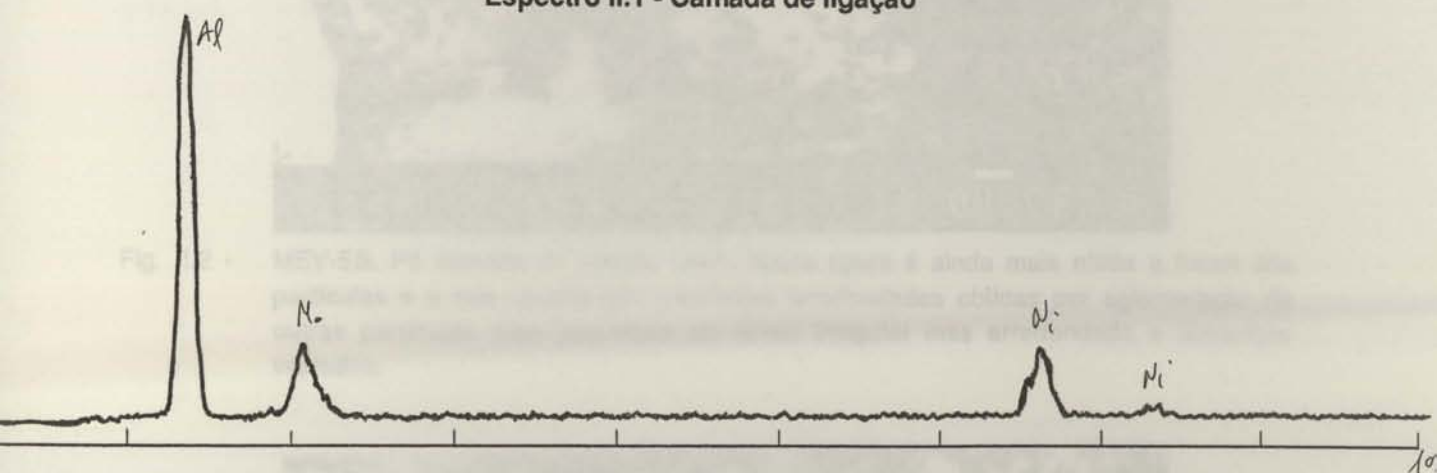


Fig. II.1 - MEV-ES. Pó camada de ligação (447). Partículas esféricas de tamanho médio 80 a 100  $\mu\text{m}$ . A superfície das partículas não é lisa, tendo estas sido provavelmente obtidas por atomização e posterior aglomeração.

A forma das  
pó cerâmico  
por fragme  
em E.S. a E  
não de con  
a presença  
(espectro l  
bolém tén  
zircónia de  
associado a  
a 75 µm.

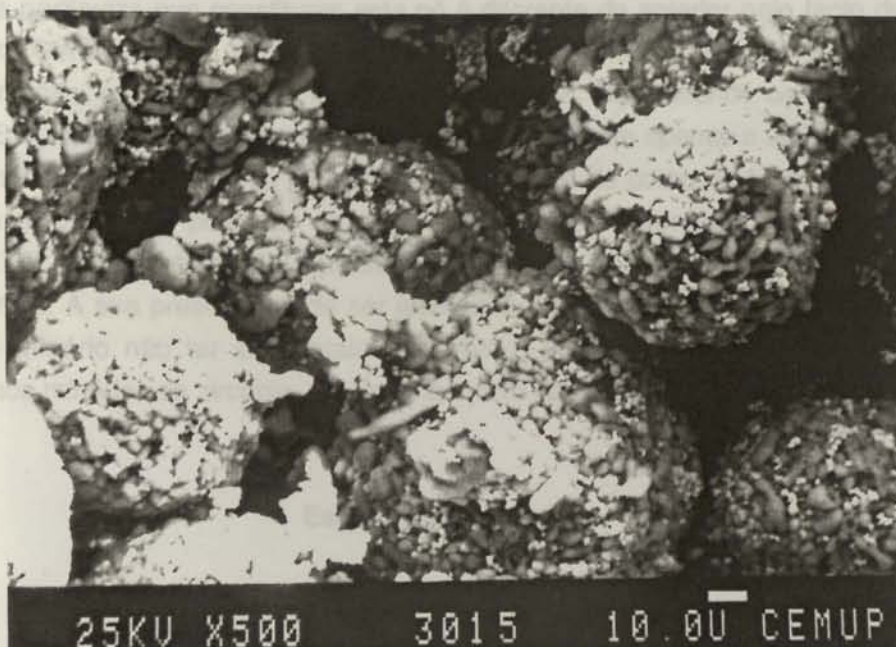


Fig. II.2 - MEV-ES. Pó camada de ligação (447). Nesta figura é ainda mais nítida a forma das partículas e a sua constituição, partículas arredondadas obtidas por aglomeração de outras partículas mais pequenas, de forma irregular mas arredondada e tamanhos variados.

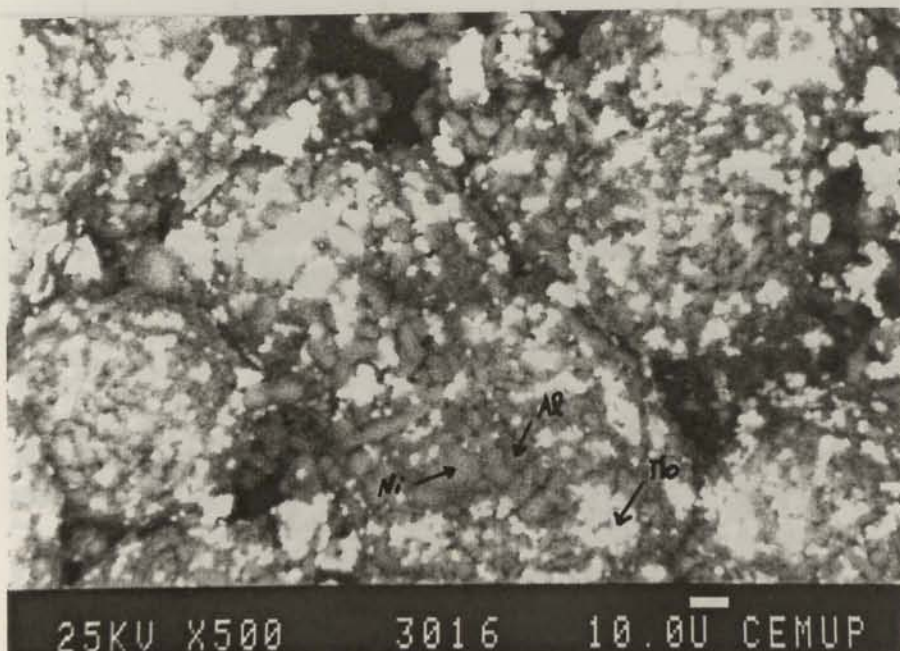


Fig. II.3 - MEV-ER. Pó camada de ligação (447). Mesmo campo da figura II.2 obtido no modo de observação de electrões retrodifundidos. A cada tonalidade de cinzento pode associar-se a presença de um elemento químico diferente. As zonas mais escuras correspondem a alumínio, as intermédias a níquel e as mais brancas a molibdénio. Dada a pequena amostragem que se pode observar neste campo, não é possível dizer quais as quantidades previstas de cada um dos elementos.

• Pó cerâmico de zircónia - Código METCO 201

A forma das partículas que constituem este pó é diferente do anterior pelo facto deste ser um pó cerâmico. Geralmente os métodos de fabrico são diferentes e este parece ter sido obtido por fragmentação, conforme se vê nas figuras II.4 e II.5. Comparando os resultados obtidos em E.S. e E.R., constata-se que as diferenças de cor se devem apenas a efeitos de topografia e não de composição química (Fig: II.5 e II.6). No espectro de composição química detectou-se a presença de Zr e Ca, pois são os dois elementos que aparecem em maior quantidade (espectro III.2). Detecta-se ainda a presença de Hf, que não se encontrava especificado no boletim técnico. A sua presença pode ser justificada pelo facto do processo de separação da zircónia do minério não ter sido totalmente eficaz, pois este elemento costuma aparecer associado aos minérios de zircónia. O tamanho médio das partículas deste pó é de cerca de 30 a 75  $\mu\text{m}$ .

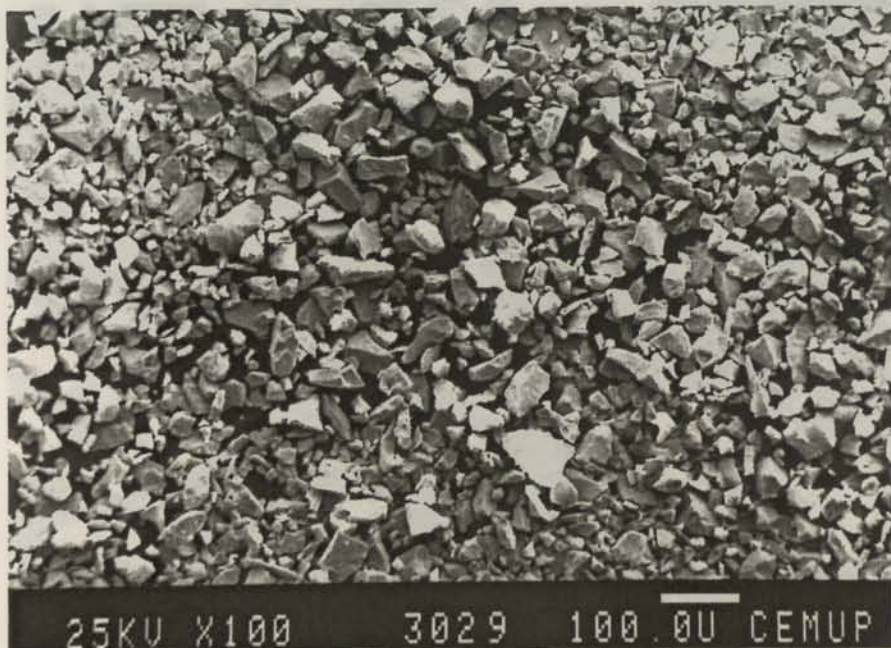
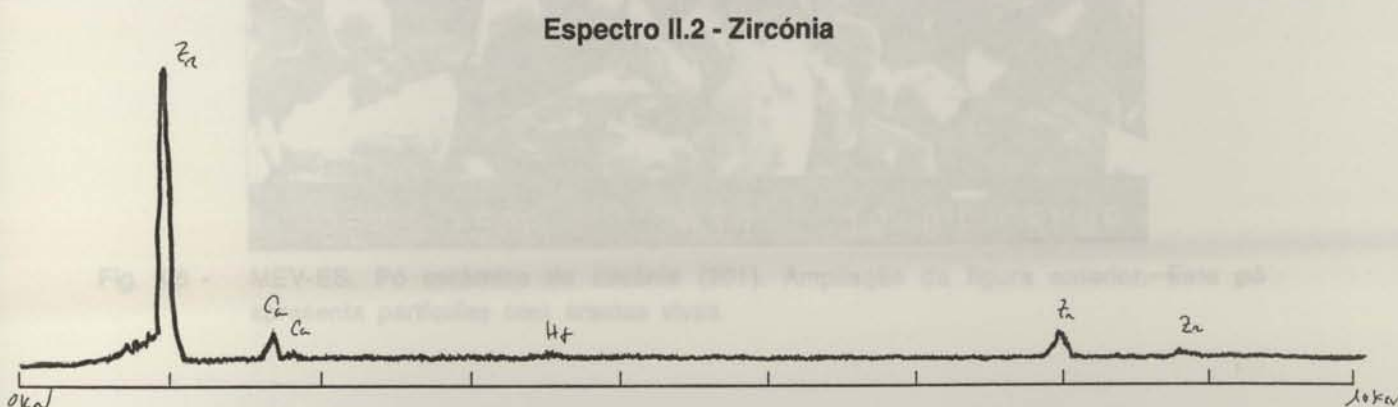


Fig. II.4 - MEV-ES. Pó cerâmico de zircónia (201). O processo de fabrico destas partículas parece ter sido a fragmentação. Verifica-se que a diversidade de tamanhos é grande.

A estrutura deste pó é idêntica à do pó 201, pois apresenta partículas de forma angular com o aspecto de terem sido obtidas por fragmentação (Fig. II.7). Pela análise qualitativa em EDS (espectro II.3), observa-se a presença de Zr, O e Y, sendo que a presença de Y já esperada. Através da análise de EDS, não se detectam diferenças de composição química, mas só efeitos de topografia, o que quer dizer que a composição é uniforme.

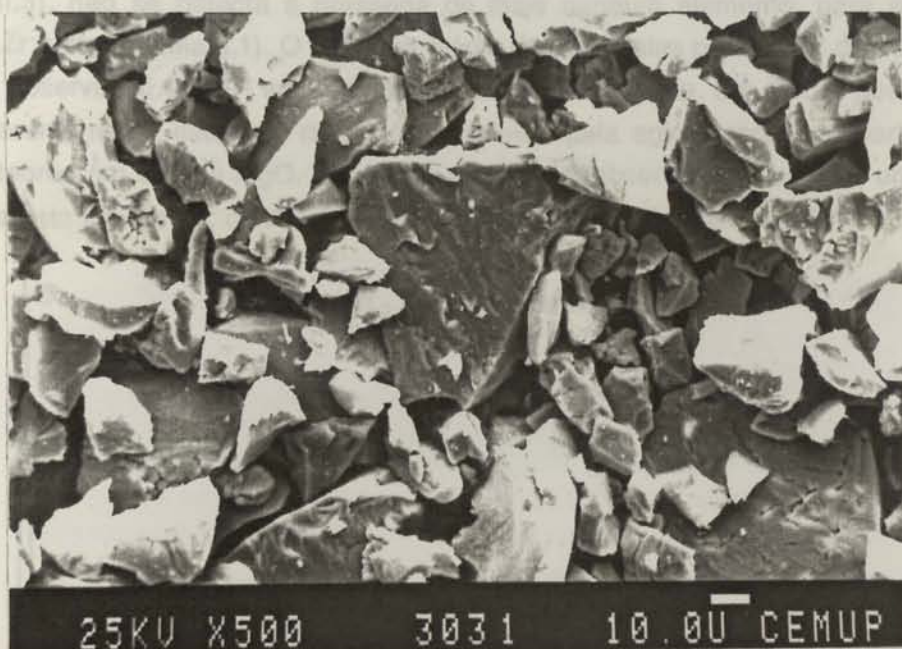


Fig. II.5 - MEV-ES. Pó cerâmico de zircónia (201). Ampliação da figura anterior. Este pó apresenta partículas com arestas vivas.

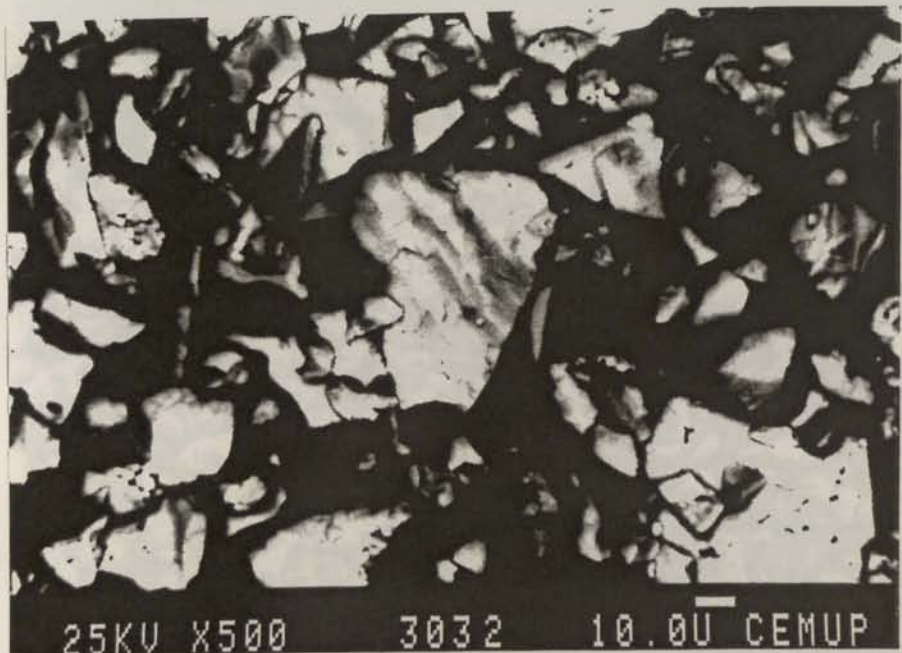


Fig. II.6 - MEV-ER. Pó cerâmico de zircónia (201). Nesta amostra através deste modo de observação, não se detectam diferenças de composição química. Mas só efeitos de topografia, o que quer dizer que a composição é uniforme.

- Pó cerâmico de zirconato de magnésio - Código METCO 210

A estrutura deste pó é idêntica à do pó 201, pois apresenta partículas de forma angular com o aspecto de terem sido obtidas por fragmentação (Fig. II.7). Pela análise qualitativa em EDS (espectro II.3), não se detecta a presença de mais nenhum elemento, para além dos já esperados Zr e Mg (Tabela II.1). O tamanho médio das partículas parece ser de 10 a 60  $\mu\text{m}$ . Através da observação em ER em comparação com a de ES (Fig. II.8 e II.9), pode observar-se que aparentemente este tipo de pó é constituído pela aglomeração de partículas com diferentes teores em  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{MgO}$ . Este facto poderá ser observado se se fizer um polimento adequado a este tipo de pó, conforme se vê nas imagens das figuras II.10, II.11 e II.12.

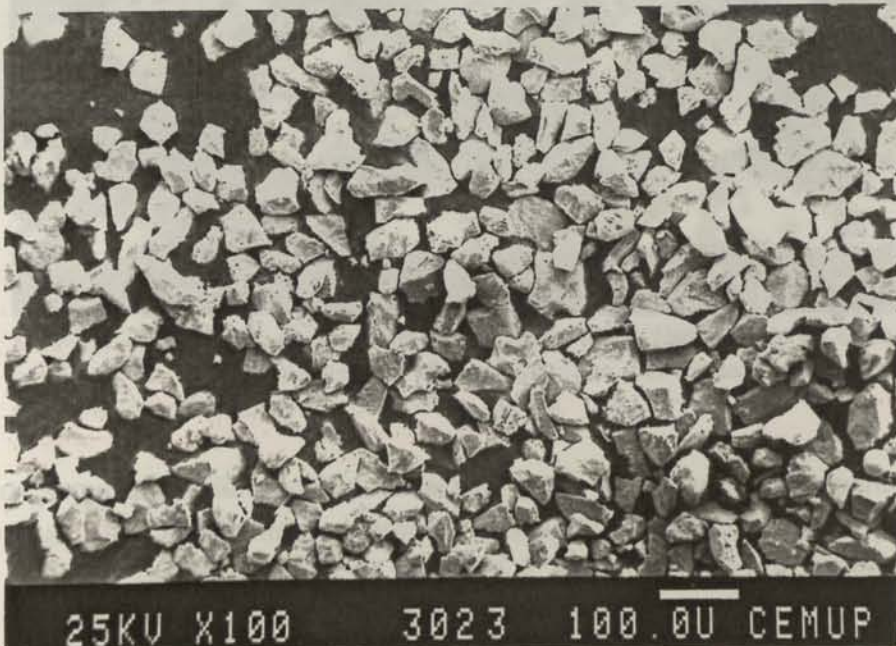
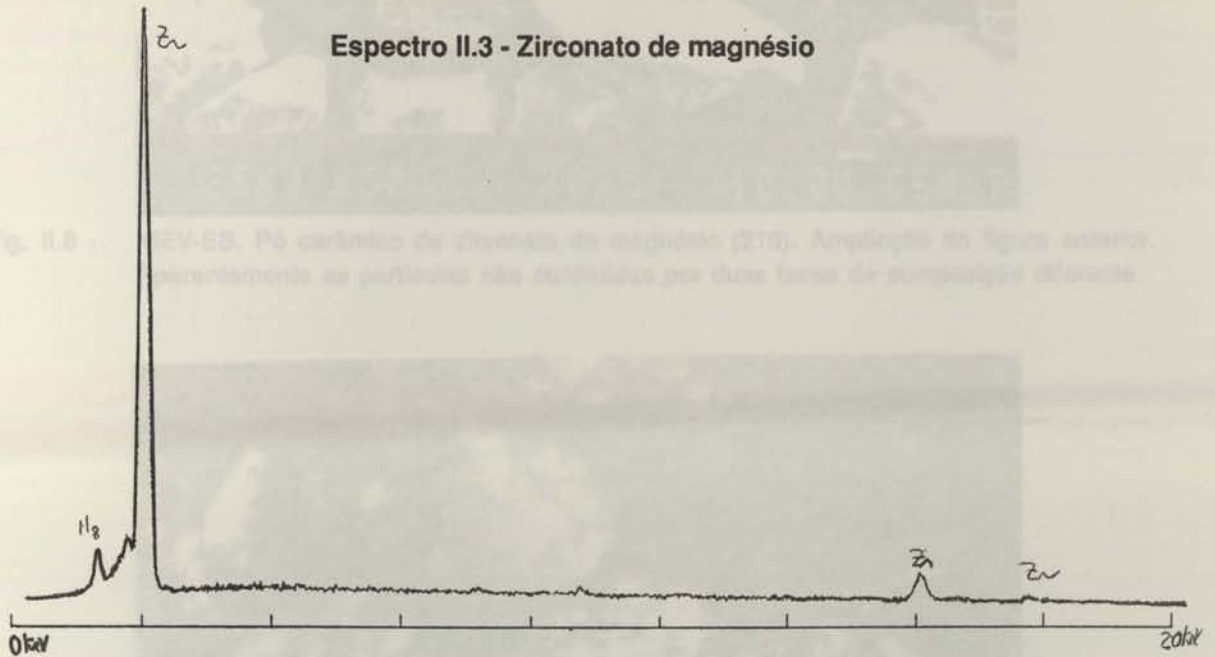


Fig. II.7 - MEV-ES. Pó cerâmico de zirconato de magnésio (210). Partículas obtidas por fragmentação com grande uniformidade de tamanhos.

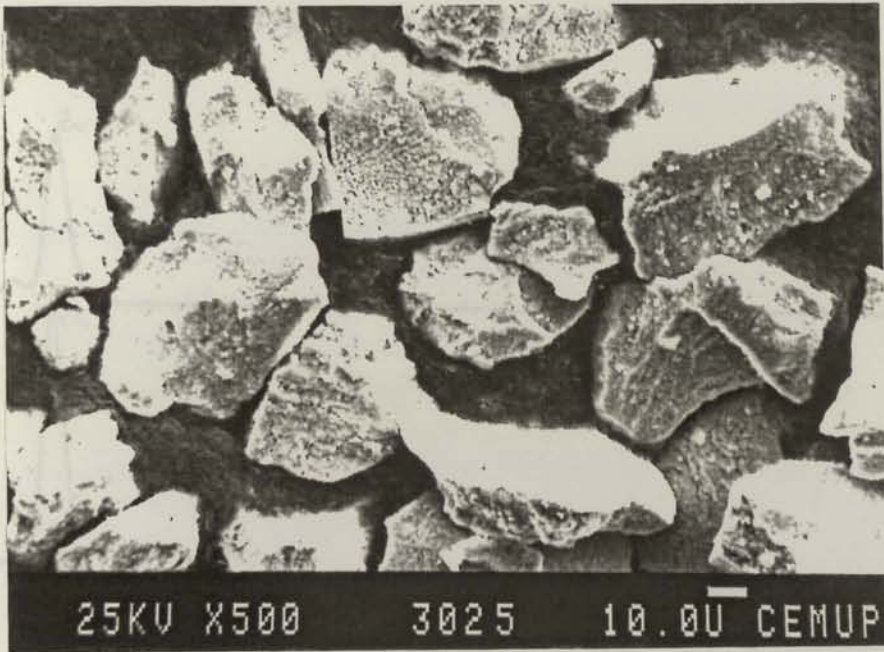


Fig. II.8 - MEV-ES. Pó cerâmico de zirconato de magnésio (210). Ampliação da figura anterior. Aparentemente as partículas são constituídas por duas fases de composição diferente.



Fig. II.9 - MEV-ER. Pó cerâmico de zirconato de magnésio (210). Neste modo de observação pode confirmar-se que as partículas são constituídas por duas fases de composição diferente, uma mais clara e outra mais escura.

Nas imagens seguintes podem analisar-se alguns grãos de zirconato de magnésio polidos. Verifica-se que eles apresentam diferentes fases. Isto foi comprovado pela análise qualitativa em EDS (espectro II.4 - F1, F2, F3). A zona mais escura da fotomicrografia obtida em elétrons retrodifundidos (Fig. II.12), corresponde ao espectro F2 e trata-se de uma zona rica em Mg. A zona mais clara corresponde à zona mais rica em Zr (espectro F1). No contorno (espectro F3) aparece a zona mais rica em Mg.

Espectro II.4 - Zirconato de magnésio (Grãos polidos)

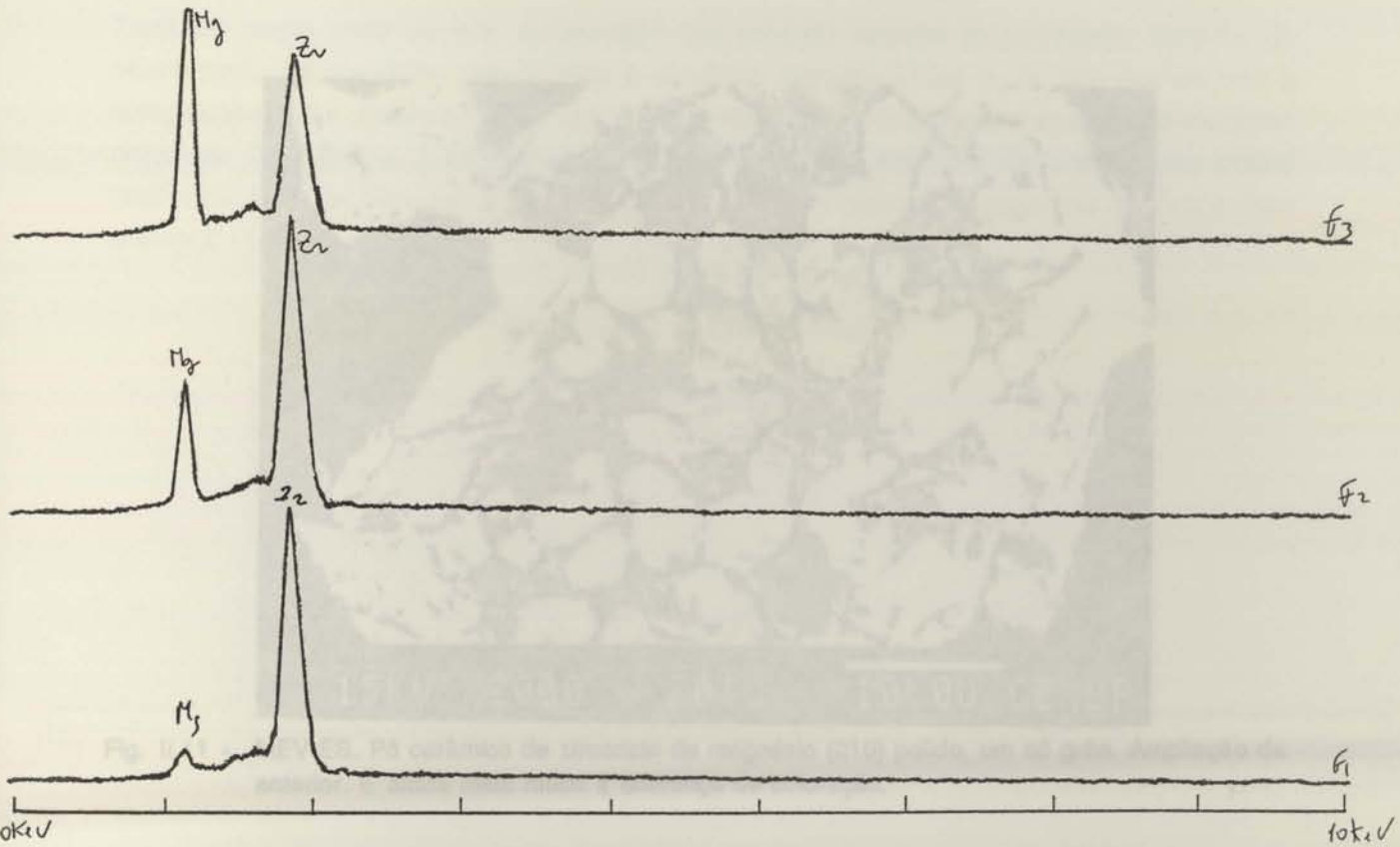


Fig. II.10 - MEV-ES. Pó cerâmico de zirconato de magnésio (210) polido. Observa-se que os grãos são constituídos por duas fases de cor diferente e aparece ainda uma zona mais escura que rodeia essas fases.

Também neste caso os póis apresentaram um aspecto agudo, porém, devido a observação em ângulo de incidência normal, não é possível determinar a composição química dos póis. Os póis são ricos em Mg e Zr (veja espectro previsto (F1, F2 e F3)).

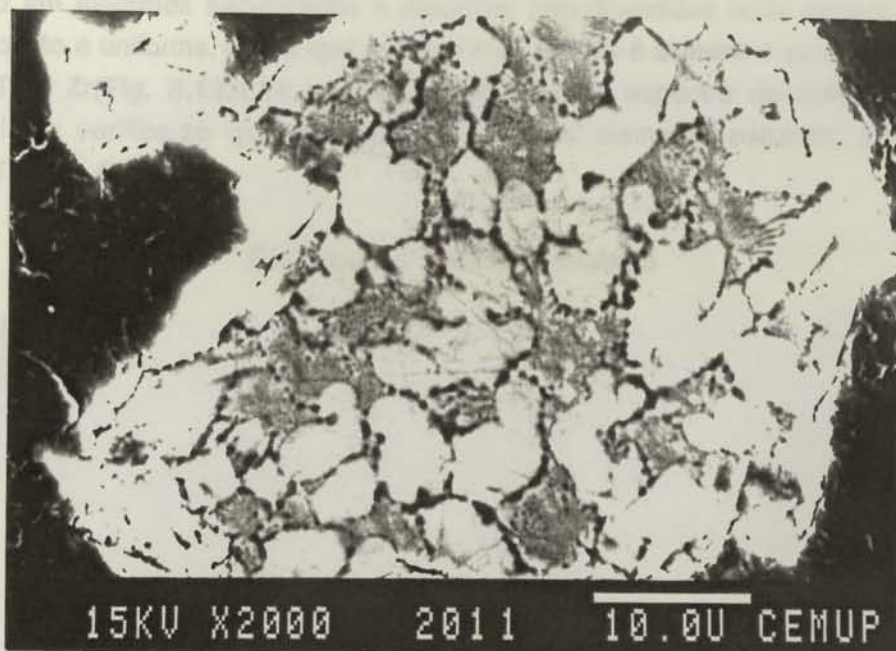


Fig. II.11 - MEV-ES. Pó cerâmico de zirconato de magnésio (210) polido, um só grão. Ampliação da anterior. É ainda mais nítida a diferença de coloração.

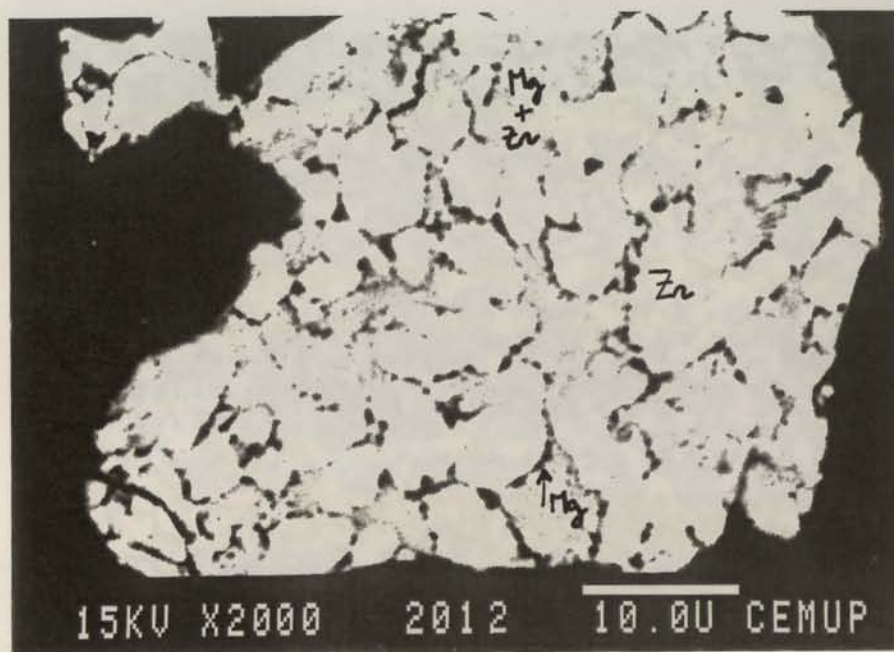


Fig. II.12 - MEV-ES. Pó cerâmico de zirconato de magnésio (210) polido. As diferentes zonas correspondem aos espectros II.4 (F1, F2 e F3). A zona mais clara rica em Zr (F1), a mais escura rica em Mg com algum Zr (F2) e o contorno muito rico em Mg quase sem Zr (F3).

- Pó cerâmico de alumina - Código METCO 101

Também neste caso os pós apresentam um aspecto angular fragmentado. Através da observação em electrões secundários e electrões retrodifundidos pode observar-se que a composição não é uniforme, pois o que aparece mais escuro é alumina e as zonas mais claras ricas em Ti e Zr (Fig. II.13, II.14 e II.15). Em relação ao espectro de composição obtido (espectro II.5), verifica-se que não aparece nenhum elemento estranho à composição prevista (Tabela II.1).

Espectro II.5 - Alumina cinzenta

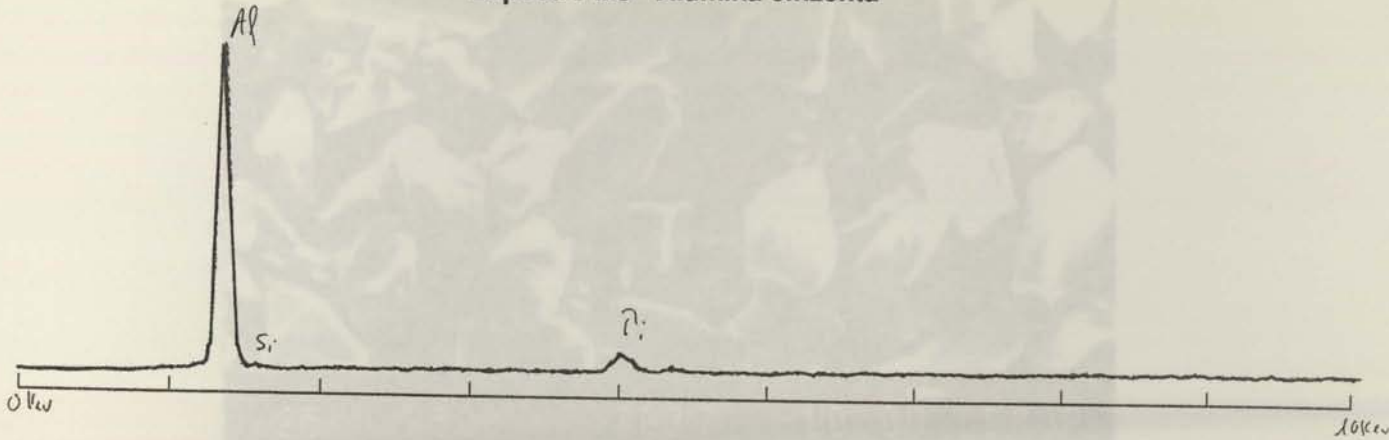


Fig. II.14 - MEV-ES. Pó cerâmico de alumina (101). Ampliação da aresta.

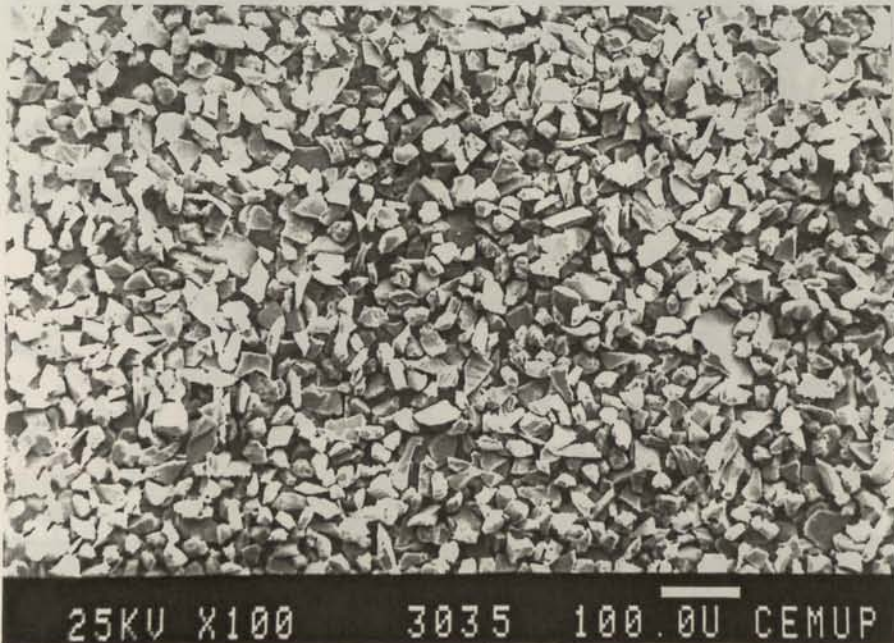


Fig. II.13 - MEV-ES. Pó cerâmico de alumina (101). A granulometria varia entre 5 e 45  $\mu\text{m}$ . O aspecto é o de um pó que sofreu fragmentação com bastantes arestas vivas. A granulometria é bastante uniforme.

## Análise dos grãos utilizados

As características dos dois tipos de grãos utilizados são apresentadas na tabela II.2. As composições químicas foram também analisadas em análise química qualitativa (EDS) e não foi detectada a presença de elementos estranhos (exceto o alumínio, o zircônio e o titânio).

Tabela

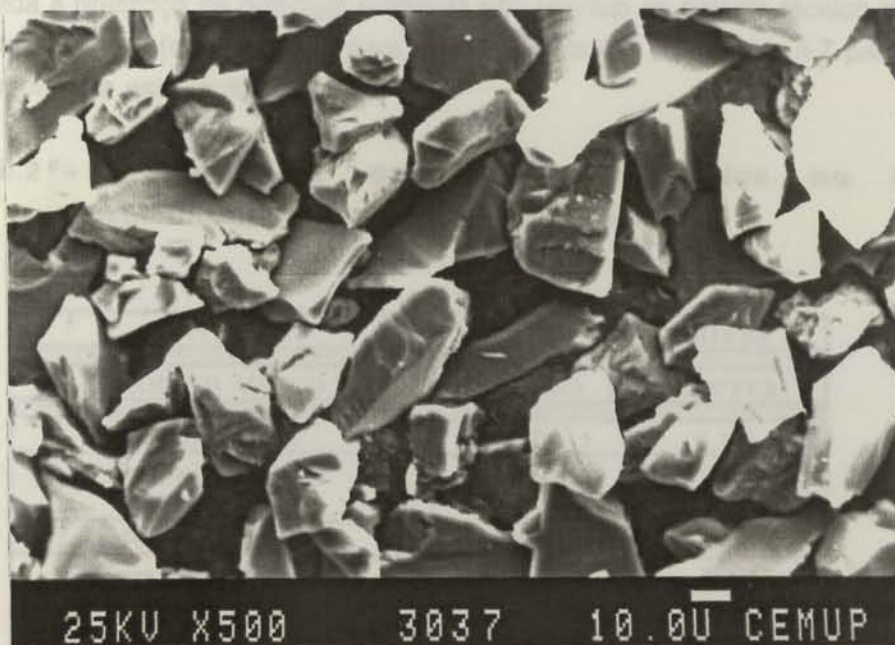


Fig. II.14 - MEV-ES. Pó cerâmico de alumina (101). Ampliação da anterior.

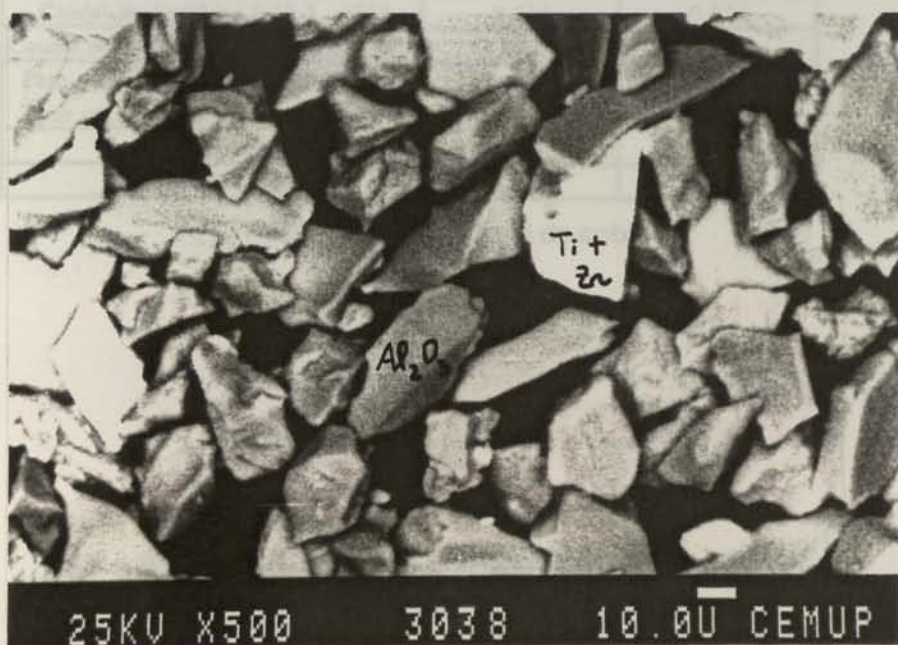


Fig. II.15 - MEV-ER. Pó cerâmico de alumina (101). As diferenças de cor correspondem a diferenças de composição. As zonas mais ricas em alumina são as mais escuras e as mais claras correspondem a zonas mais ricas em Ti e Zr, conforme estava previsto na composição química (Tabela II.1).

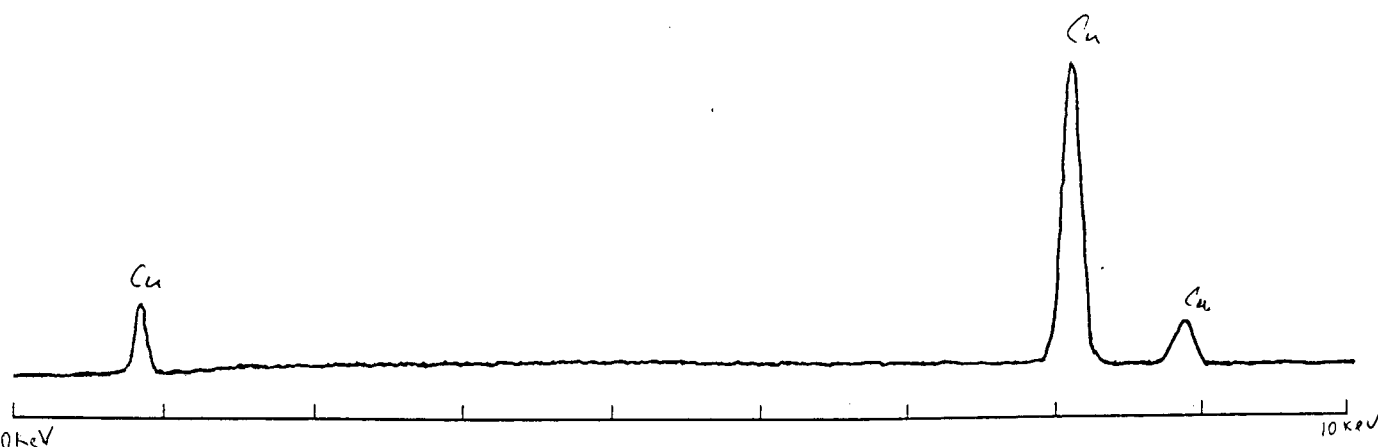
## Análise dos arames utilizados

As características dos dois tipos de arames utilizados são apresentadas na tabela II.2. As composições químicas foram também analisadas em análise química qualitativa (EDS) e não foi detectada a presença de qualquer elemento não previsto no boletim técnico do fornecedor. Os espectros obtidos (espectro II.6, para o arame de cobre e espectro II.7 para o arame de latão), comprovam este facto.

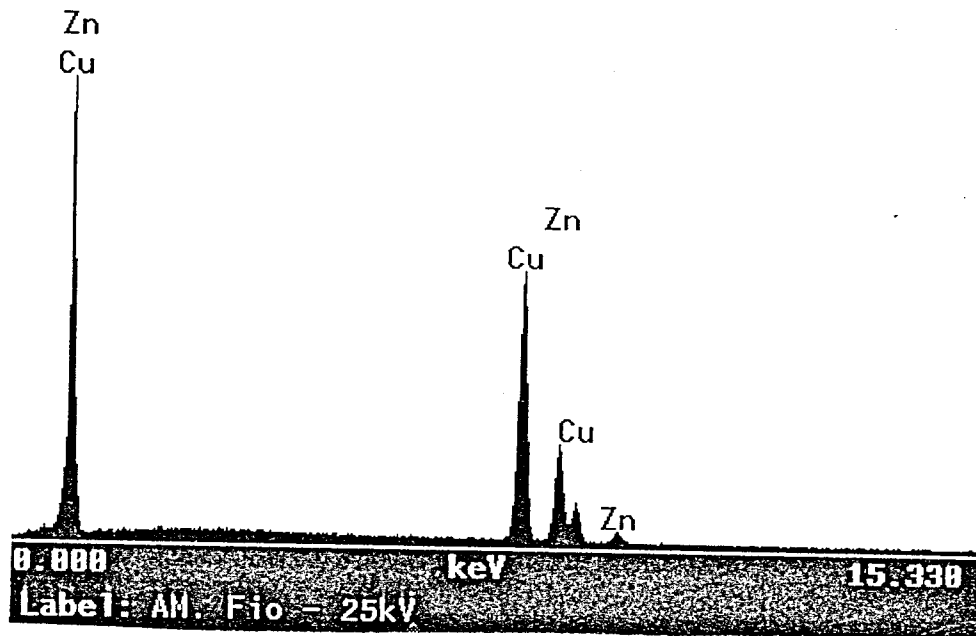
Tabela II.2 - Características dos arames utilizados no trabalho experimental e parâmetros de projecção.

| MATERIAL   | LATÃO            | COBRE        |
|--|------------------|--------------|
| CÓDIGO METCO   | SPRABRASS Y      | COPPER       |
| Diâmetro (mm)  | 3.175            | 3.175        |
| Composição Química<br>(% peso)   | 66% Cu<br>34% Zn | > 99.8% Cu   |
| Ponto de Fusão (°C)  | 932              | 1082         |
| Massa específica (kg/m <sup>3</sup> )  | 7440             | 7540         |
| Pressão de Oxigénio<br>(MPa / bar)   | 0.207 / 2.07     | 0.207 / 2.07 |
| Pressão de Acetileno<br>(MPa / bar)  | 0.103 / 1.03     | 0.103 / 1.03 |
| Pressão de Ar comprimido<br>(MPa / bar)  | 0.483 / 4.83     | 0.483 / 4.83 |
| Caudal de Oxigénio (x10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /s)                         | 0.692            | 0.692        |
| Caudal de Acetileno (x10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /s)                        | 0.325            | 0.325        |
| Caudal de Ar comprimido (x10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /s)                    | 14.2             | 14.2         |
| Peso de arame necessário para conseguir um 1cm <sup>3</sup> de revestimento (kg) | 0.0097           | 0.0097       |
| Taxa de deposição (g/s)  | 3.1              | 3.1          |
| Preço (Esc./kg)  | 1.690            | 1.596        |

Espectro II.6 - Arame de cobre



Espectro II.7 - Arame de latão



## ANEXO III

### CARACTERIZAÇÃO DAS DIFERENTES SUPERFÍCIES OBTIDAS

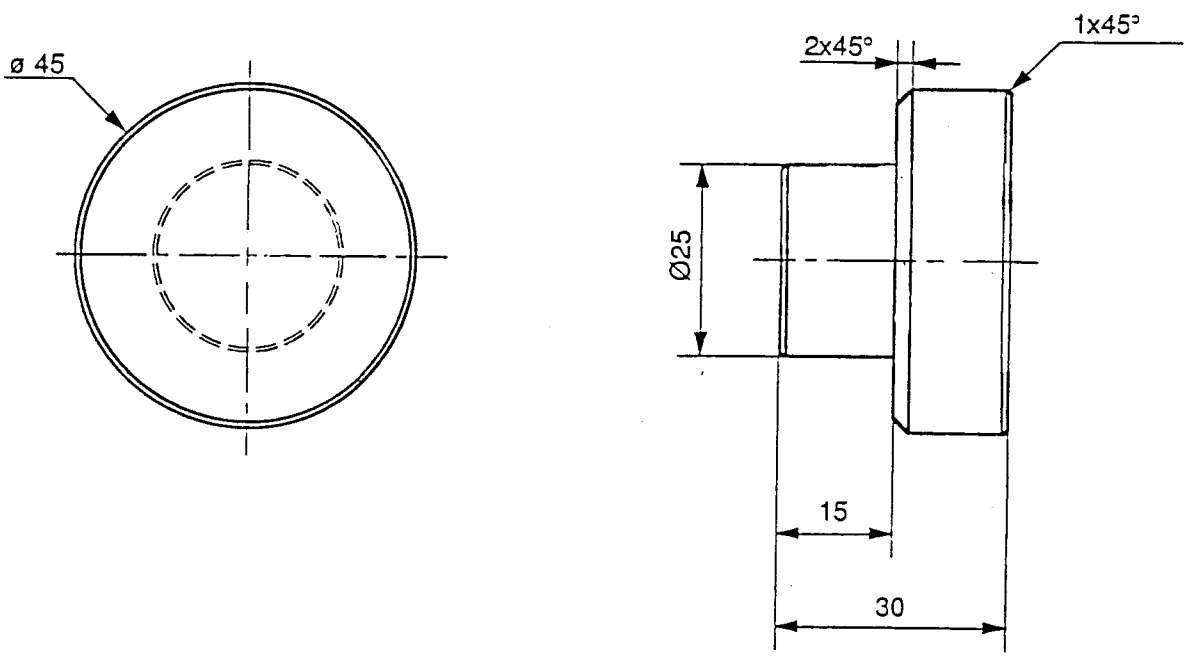


Fig. III.1 - Desenho dos provetes utilizados nos ensaios de adesão.

- Provete para ensaio de adesão de alumínio grenalhado com grenalha G40 durante cerca de 20 segundos com ângulo de 90° e 400 kPa de pressão (superfície):

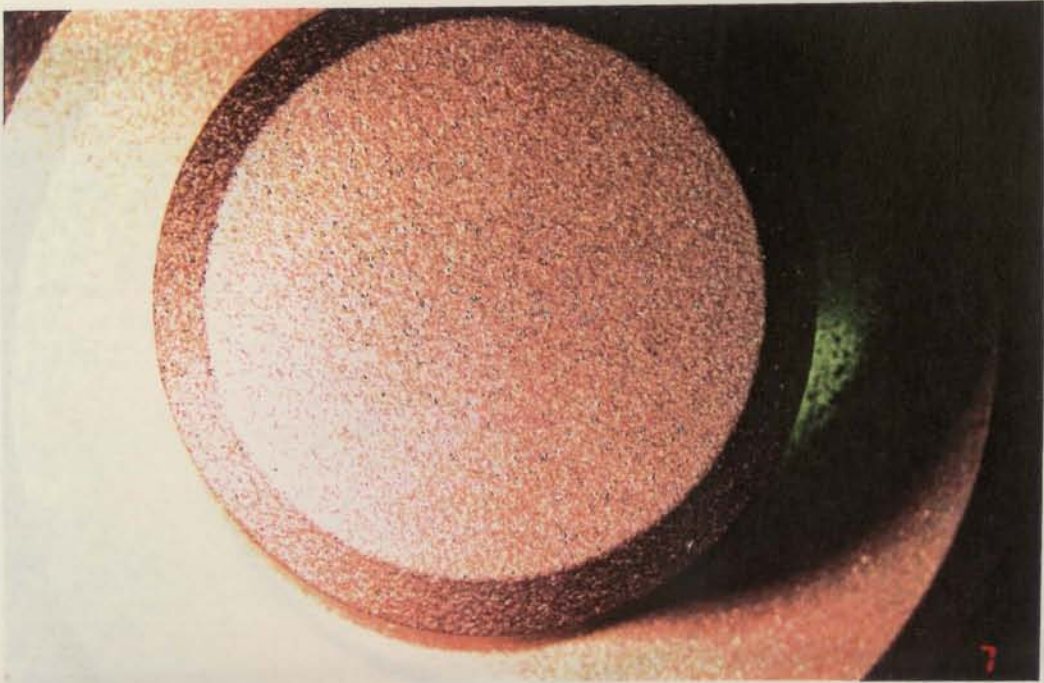


Fig. III.2 - Ampliação 3.2X



Fig. III.3 - Ampliação 27.5X

Rugosidade média aritmética (Ra): 9.28  $\mu\text{m}$

- Provete para ensaio de adesão de alumínio grenalhado e revestido com zirconato de magnésio (código METCO 210) à superfície (código AZ segundo a Tab.4.7):

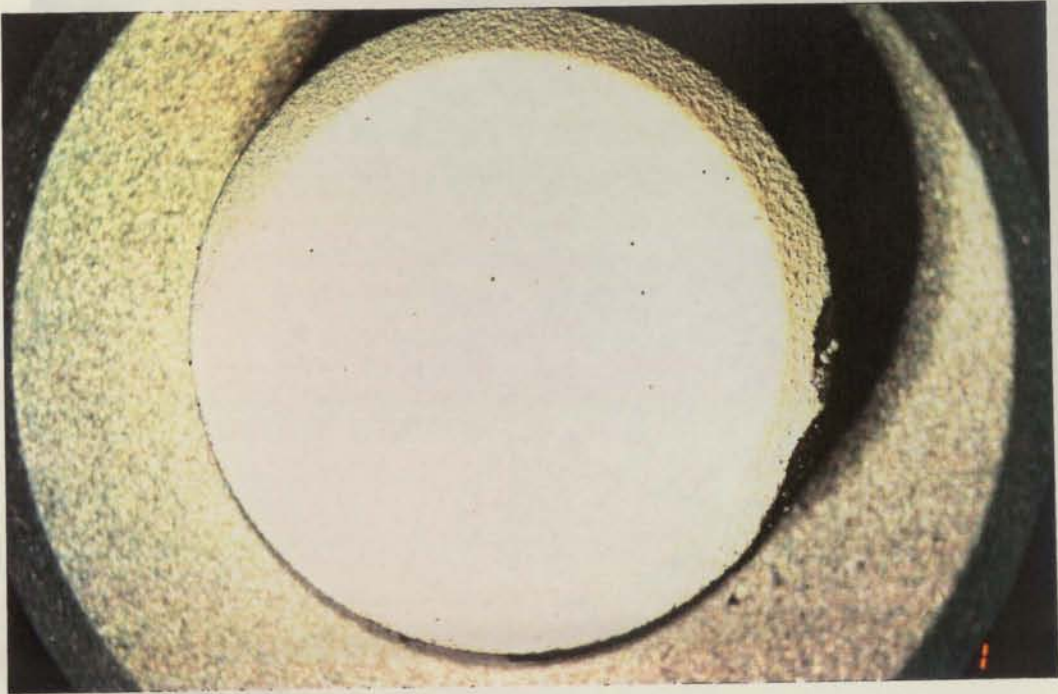


Fig. III.4 - Ampliação 3.2X

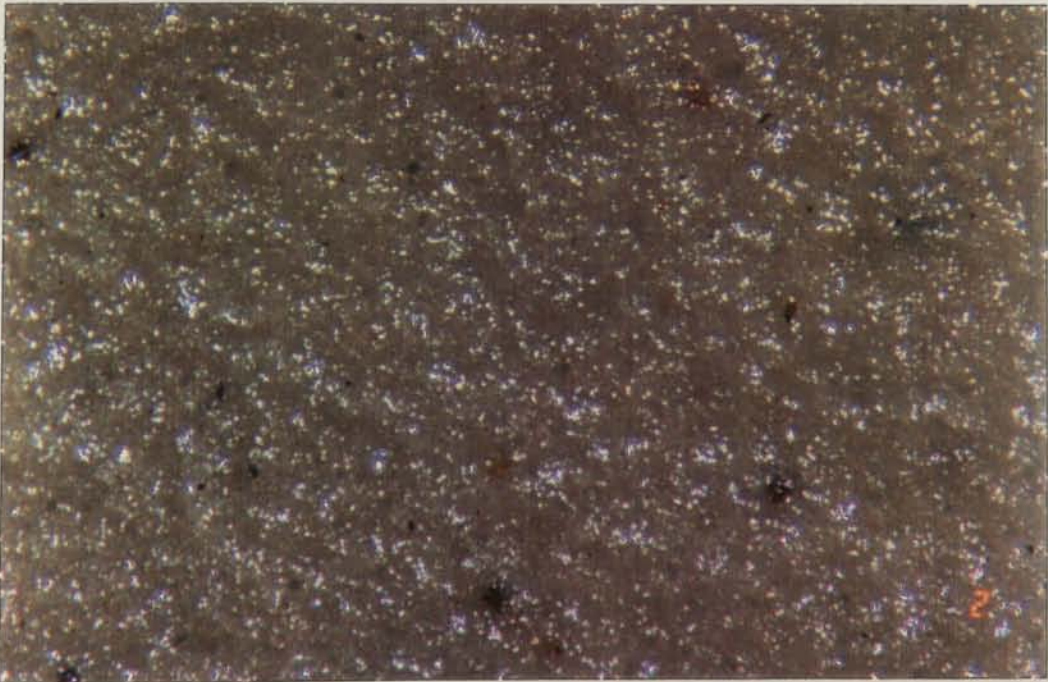


Fig. III.5 - Ampliação 27.5X  
Rugosidade média aritmética (Ra): 10.28  $\mu\text{m}$

- Provete para ensaio de adesão de alumínio grenalhado e revestido com zirconato de magnésio (código METCO 210) e camada de ligação à superfície (código METCO 447) à superfície (código AZB segundo a Tab.4.7):

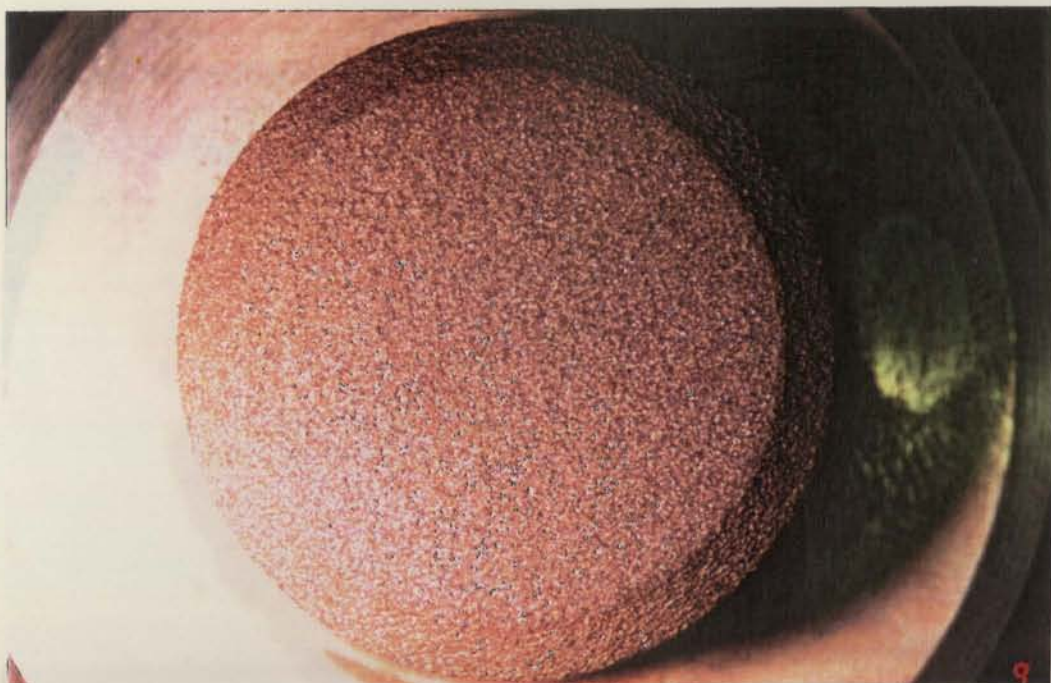


Fig. III.6 - Ampliação 3.2X

Fig. III.6 - Ampliação 3.2X

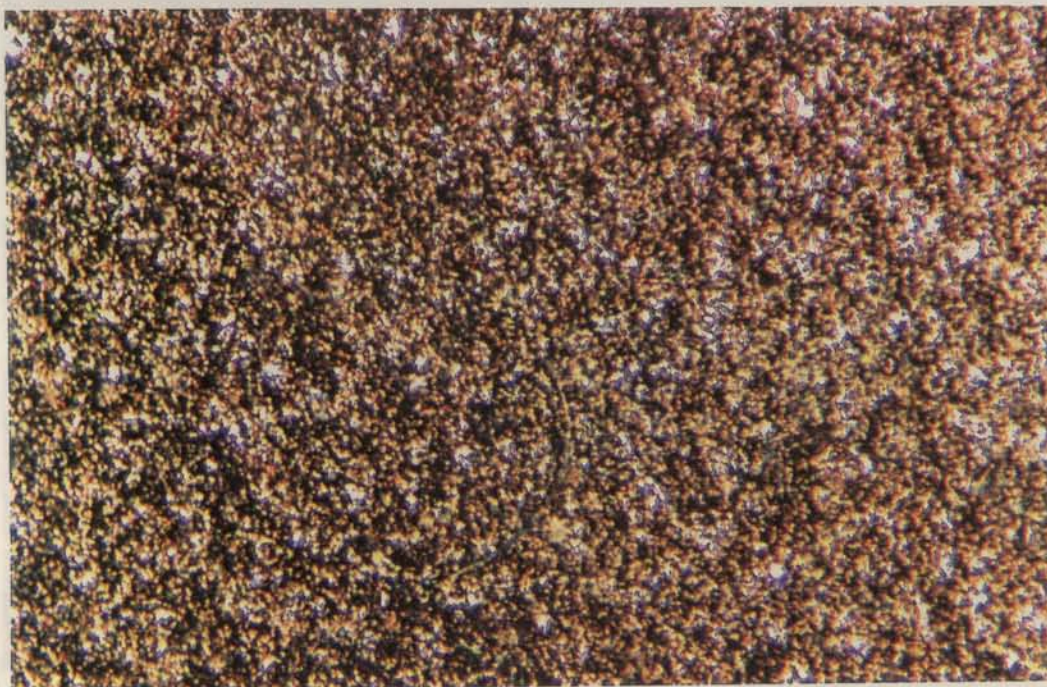


Fig. III.7 - Ampliação 27.5X

Rugosidade média aritmética (Ra): 16.05  $\mu\text{m}$

- Provete para ensaio de adesão de alumínio grenalhado e revestido com zirconato de magnésio (código METCO 210), camada de ligação (código METCO 447) e arame de cobre à superfície (código AZBC segundo a Tab.4.7):



Fig. III.8 - Ampliação 3.2X



Fig. III.9 - Ampliação 27.5X  
Rugosidade média aritmética (Ra): 22.76  $\mu\text{m}$

- Provete para ensaio de adesão de alumínio grenalhado e revestido com zirconato de magnésio (código METCO 210), camada de ligação (código METCO 447), arame de cobre e arame de latão à superfície (código AZBCL segundo a Tab.4.7):



Fig. III.10 - Ampliação 3.2X

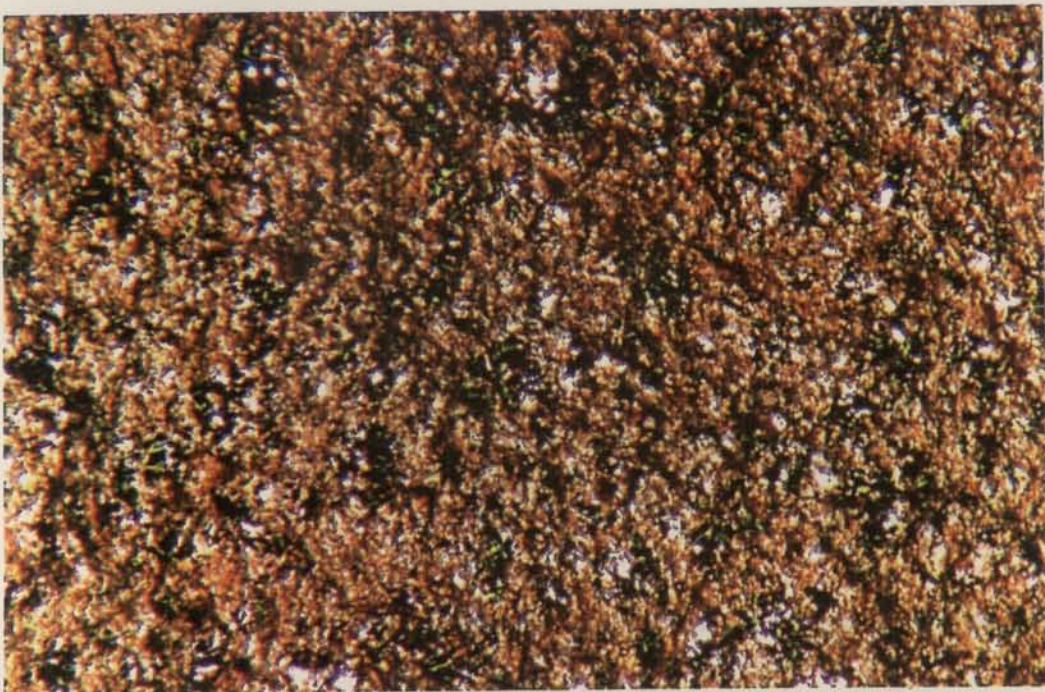


Fig. III.11 - Ampliação 27.5X

Rugosidade média aritmética (Ra): 15.85  $\mu\text{m}$

**REFERÊNCIAS  
BIBLIOGRÁFICAS**

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- [ 1 ] Barbedo de Magalhães, A. "Ferros fundidos austêmperados vazados em coquilha: - Uma nova tecnologia para a produção de um material recente de muito elevadas características mecânicas", Congresso da Ordem dos Engenheiros, Porto 18 a 22 de Janeiro de 1988, pág. 1 a 26
- [ 2 ] Shimizu, Y.  
Sato, M.  
Kobayashi, M.  
Ikeda, T. "Applicability of thermally sprayed zirconia coatings to casting mold dressings", Thermal Spray Research and Applications, Proceedings of the Third National Thermal Spray Conference, Long Beach, CA, USA, 20 a 25 Maio de 1990, ASM International, pág. 521 a 526
- [ 3 ] Unger, R. "Comparison of thermal spray bond coats", Thermal Spray Advances in Coatings Technology, Proceedings of the National Thermal Spray Conference, Orlando, Florida, USA, 14 a 17 de Setembro de 1987, ASM International, pág. 365 a 370
- [ 4 ] Herman, H. "Advances in thermal spray technology", Advanced Materials & Processes, nº 4, 1990, pág. 41 a 45
- [ 5 ] Cauchetier, J. "Métallisation par projection", Techniques de l'ingénieur, 1973, pág. M1641-1 a M1641-2
- [ 6 ] "Processos de projecção de ligas microflo", Centro de formação e documentação, Institut Castolin+Eutectic<sub>2</sub>, Jean Demoustier, Comércio e Indústria S.A., 1985, pág. 1 a 34
- [ 7 ] Ingham, H. S.  
Shepard, A. P. "Flame spray handbook", vol. I - Wire process, Mecto Inc., 1964, pág. A-1 a A-103
- [ 8 ] Smith, R. W.  
Novak, R. "Advances and Applications in U. S. Thermal Spray Technology I. Technology and Materials", Powder metallurgy international, vol. 23, nº 3, 1991, pág. 147 a 156
- [ 9 ] Ducos, M. "Revêtements par projection thermique" Techniques de l'ingénieur, 1989, pág. M1645-1 a M1645-23
- [ 10 ] Bernecki, T. F. "Coating Technology: Thermal Spray Leads the Way", Ceramic Industry, Outubro, 1989, pág. 39 a 41

- [11] Cauchetier, J. "Revêtements par projection de métaux", Techniques de l'ingénieur, 1973, M1645-1 a M1645-12
- [12] Taylor, T. A. et al. "Ceramic Coating", Metals Handbook, vol. 5 - Surface Cleaning, Finishing and Coating, ASM, 9ª edição, 1987, pág. 532 a 547
- [13] Ingham, H. S.  
Shepard, A. P "Flame spray handbook", vol. II - Powder process, Mecto Inc., 1964, pág. 1 a 31
- [14] Kaufold, R. W.  
Rotolico, A. J.  
Nerz, J.  
Kushner, B. A. "Deposition of coatings using a new high velocity combustion spray gun", Thermal Spray Research and Applications, Proceedings of the Third Thermal Spray Conference, Long Beach, CA, USA, 20 a 25 Maio, 1990, pág. 561 a 569
- [15] "Super D - Gun Coatings and Processes", Union Carbide Coatings Service Technology Corporation, 1990, Folheto Publicitário
- [16] Steffens, H. -D. "Sprayed Coatings", Materials coatings techniques, Agard LS - 106, 1980, pág. 5.1 a 5.29
- [17] Rhys-Jones, T. N. "The use of thermally sprayed coatings for compressor and turbine applications in aeroengines", Surface and Coating Technology, nº 42, 1990, pág. 1 a 11
- [18] "Revestimentos de superfície por projecção de plasma", Centro tecnológico da cerâmica e do vidro, Informação nº 1, Setembro de 1988
- [19] Clare, J. H.  
Crawmer, D. E. "Thermal Spray Coatings", Metals Handbook, vol. 5 - Surface Cleaning, Finishing and Coating, ASM, 9ª edição, 1987, pág. 361 a 374
- [20] Filmer, H. L.  
Hochstrasser, J.  
Nicoll, N. "Plasma spray deposition of alumina based ceramic coatings", Ceramic bulletin, vol. 69, nº 12, 1990, pág. 1955
- [21] "Thermal spray coatings", Advanced Surface Coatings, Techrends, 1989, pág. 3 a 57
- [22] Wigren, J. "Grit-blasting as surface preparation before plasma spraying", Thermal Spray Advances in Coatings Technology, Proceedings of the National Thermal Spray Conference, Orlando, Florida, USA, ASM International, 14 a 17 de Setembro de 1987, pág. 99 a 104

- [23] Proner, R. "D capage m canique par grenailage", Techniques de l'ing nieur, 1989, p g. M1494-1 a M1494-19
- [24] Griffiths, H.  
Bell, G. R. "Some Effects of Heating and Cooling in Surfacing Processes", Curso Cranfield, Weld overlay, Flame & Plasma Sprayed Coatings, 19 de Noviembre de 1987, p g. 1 a 12
- [25] Liddiard, P. D.  
Dunkley, J. J.  
Tait, J. D. "Why Metal Powders?", Materials & Design, vol. 11, n  2, Abril de 1990, p g. 89 a 93
- [26] Sampath, S.  
Herman, H.  
Rangaswamy, S. "Ni-Al Re-evaluated", Thermal Spray Advances in Coatings Technology, Proceedings of the National Thermal Spray Conference, Orlando, Florida, USA, ASM International, 14 a 17 de Setembro de 1987, p g. 47 a 53
- [27] B 214-86 "Standard Test Method for Sieve Analysis of Granular Metal Powders", ASTM B 214-86, 1989 Annual book of ASTM standards - Section 2, Non ferrous products, volume 2.05, Metallic and inorganic coatings, metal powders, sintered P/M structural parts, p g. 47 a 49
- [28] Shaw, B. A.  
Morton, A. G. S. "Thermal spray coatings - marine performance and mechanisms", Thermal Spray Technology New Ideas and Processes, Proceedings of the National Thermal Spray Conference, Cincinnati, Ohio, USA, ASM International, 24 a 27 de Outubro de 1988, p g. 400
- [29] Ingham Jr., H. S. "Adhesion of Flame-Sprayed Coatings", Adhesion measurements of thin films, thick films and bulk coatings, ASTM SPT 640, 1976, p g. 285 a 292
- [30] Bell, G. R. "Various ways of fusing sprayed deposits", Coatings and surface treatment for corrosion and wear resistance, Ellis Horwood Limited, 1984, p g. 124 a 149
- [31] Li, Feng "Contribution   la recherche d'un nouveau type de proth se, Tese de Mestrado, Louvain-la-Neuve, Universit  Catholique de Louvain, Facult  des Sciences Appliqu es, 1987/1988, p g. 33 a 56

- [32] C 633-79 "Standard Test Method for Adhesion or Cohesive Strength of Flame Sprayed Coatings, C 633-79, 1989 Annual book of ASTM standards - Section 2, Non ferrous products, volume 2.05, Metallic and inorganic coatings, metal powders, sintered P/M structural parts, pág. 663 a 667
- [33] Coover, H. W.  
McIntire, J. M. "Cyanoacrilate Adhesives", Handbook of adhesives, Van Nostrand Reinhold Company, 1977, pág. 569 a 580
- [34] Martin, F. R. "Acrylic-Based Adhesives", Structural Adhesives: developments in Resins and Primers, Elsevier Applied Science Publishers, 1986, pág. 29 a 41
- [35] Cognard, P.  
Pardos, F. "Le collage industriel", Éditions de l'usine nouvelle, 1982, pág. 1 a 12 e 75 a 79
- [36] Haynes, J. M. "Porosity: Characteristics and Techniques of Investigation, Encyclopedia of materials science and engineering, Pergamon Press, 1986, pág. 3830 a 3839
- [37] Ruckert, M.  
Wigren, J.  
Svantesson, J. "Metallographic preparation of plasma sprayed  $ZrO_2$  coatings, sprayed under varying conditions " Thermal Spray Research and Applications, Proceedings of the Third National Thermal Spray Conference, Long Beach, CA, USA, ASM International, 20 a 25 Maio de 1990, pág. 291 a 296
- [38] Weidmann, E. "Metallographic Preparation of Coated Materials", Structure nº 10, Struers, Abril de 1985, pág. 3 a 9
- [39] "The preparation of porous materials", Structure nº 12, Struers, Março de 1986, pág. 14 a 17
- [40] Fowler, D. B.  
Riggs, W.  
Russ, J. C. "Inspecting Thermally Sprayed Coatings", Advanced Materials & Processes, nº 11, 1990, pág. 41 a 52
- [41] Steffens, H. -D.  
Croslock, H. A.  
Beczowski, J. "Testing and inspection of coatings", Coatings for high temperature applications, Applied Science Publishers, 1983, pág. 193 a 215
- [42] ASM Committee on Ceramic Coating "Ceramic Coating", Metals Handbook, vol. 2, Heat Treating, Cleaning and Finishing, ASM, 8ª edição, 1969, pág 587 a 598

- [43] Spera, D. A. "What is Thermal Fatigue?", Thermal fatigue of materials and components, ASTM STP 612, 1976, pág. 3 a 9
- [44] Dias, A. A. M. "Étude des mécanismes de fatigue thermique et modélisation du phénomène dans les cas de matériaux pour cylindres de laminoirs à chaud, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 12 de Dezembro de 1985, Anexo 4, pág. 4.1 a 4.48
- [45] Van Vlack, L. H. "Propriedades dos materiais cerâmicos", Edgard Blutchter Ltda, 1973, pág. 130 a 155
- [46] Wang, H.  
Herman, H. "Thermomechanical properties of plasma-sprayed oxides in the MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system", Surface and Coatings Technology, nº 42, 1990, pág. 203 a 216
- [47] Perugini, G. "Special metal-ceramic coatings for metallic and non metallic surfaces at high temperature: aims, fields of application, and advantages", Advances in Ceramic Processing, Proceedings of the 3rd CIMTEC, 3rd International meeting on modern ceramics technologies, Rimini, 27 a 31 de Maio de 1976, pág. 212 a 227
- [48] Desplanches, G. "Study of plasma-sprayed coatings for use in internal combustion alternative engines", Renault, Direction Laboratoire Automobile, pág. 1 a 13
- [49] Mowbray, D. F.  
McConnelee, J. E. "Nonlinear Analysis of a Tapered Disk Thermal Fatigue Specimen", Thermal fatigue of materials and components, ASTM STP 612, 1976, pág. 10 a 29
- [50] Malm, S.  
Svensson, M.  
Tidlund, J. "Heat checking in hot work steels", Comunicação apresentada em Saint-Étienne em 2 de Dezembro de 1977, durante o colóquio: Les Aciers à Outils pour travail à chaud, pág. 339 a 363
- [51] Desplanches, G. "Rêvetements projetés plasma pour applications automobiles", Journée Rêvetements céramiques, CETIM, Seulis, 17 de Outubro de 1989, pág. 133 a 140
- [52] Hobbs, M. "Thermal barrier coatings for diesel engines", Surfacing Journal, vol.16, nº 4, 1985, pág. 101 a 108
- [53] Smithells, J. C. "Metals Reference Book", Butterworths, 1989, pág. 952 e 953, 1400 a 1403

- [54] Wu, Bo-Chen  
Chang, E  
Chang, Shih-Feng  
Tu, D "Degradation Mechanisms of  $ZrO_2 - 8wt\% Y_2O_3 / Ni-22Cr-10Al-1Y$  Thermal Barrier Coatings", Journal of the American Ceramic Society, vol. 72, nº 2, 1989, pág 212 a 218
- [55] Stevens, R. "Zirconia and zirconia ceramics", Magnesium Elektron Ltd, Julho de 1986, pág. 1 a 51
- [56] Clark, A. P. "An Update on Permanent Mold Casting", 1st International Conference on Austempered Ductile Iron: Your Means to Improved Performance, Productivity and Cost, Chicago, Illinois, 2 a 4 de Abril de 1984, pág. 215 a 225
- [57] Iguualador, I. "Colada en coquilla del hierro fundido", Fundicion, nº 141, Novembro de 1971, pág. 25 a 42
- [58] "Ceramic Molding", Metals Handbook, vol. 15, Casting, 9ª edição, ASM International, pág. 248 a 252
- [59] Ping, He Xiang "Precision Cast Dies Produced by a Ceramic Mould Process - a Review, Cast metals, vol. 2, nº 1, 1985, pág. 16 a 19
- [60] Desai, J. D.  
Heinen, J. T. "Ceramic Molding Casting", Encyclopedia of materials science and engineering, Pergamon Press, 1986, pág. 583 a 584
- [61] Alipandri, G.  
Barbolini, A.  
Lauro, P. P "Utilisation of Ceramic Plasma Spray Coatings in Aluminium Foundries", Industrial Ceramics, vol. 7, nº 4, 1987, pág. 215 a 216
- [62] "Surface treatment doubles life of foundry moulding tools", The foundryman, Outubro de 1990, pág. 448
- [63] Defrancq, M. C. "La coulée en coquille des métaux ferreux par gravité", Association pour la diffusion de la culture technique, 31 de Janeiro de 1984, pág. 23 a 26
- [64] ASM Handbook Committee "Metals Handbook", vol.8, Metallography, Structures and Phase Diagrams, ASM, 8ª edição, 1973, pág 262





FACULDADE DE ENGENHARIA  
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



0000019382