

DIFUSÃO DE Al POR PACK-CEMENTATION EM SUBSTRATOS NÃO HOMOGÊNEOS

Edson Daniel Banak Varela

Ana Sofia C. M. d'Oliveira

Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

edsonvarela@ufpr.br, sofmat@ufpr.br

Resumo. Aluminização por pack-cementation foi aplicada em substratos de aço inoxidável AISI316 e AISI309 não homogêneos na temperatura de 850°C por tempos de até 6h. Substratos não homogêneos foram processados por aspersão térmica por chama convencional e por arco elétrico. O mecanismo de difusão do Al e a taxa de crescimento da camada aluminizada foram verificados em função dos diferentes teores de óxidos e porosidade impostos pelos revestimentos aspergidos. A formação da camada aluminizada envolveu a difusão simultânea do Al pelos caminhos preferenciais e em volume a partir da superfície externa. Contornos de lamela ofereceram um caminho de rápida difusão, permitindo que o Al difundisse longas distâncias com a formação de camadas aluminizadas no entorno de lamelas internas do revestimento aspergido. O acúmulo de Al nos vazios entre lamelas provocou delaminação do revestimento aluminizado. Partículas de óxido nos revestimentos aspergidos funcionaram como um caminho de alta difusividade para o Al, porém com menor intensidade do que os contornos de lamelas.

Palavras-chave: Aluminização. Pack-cementation. Aspersão térmica. Aço inoxidável

1. INTRODUÇÃO

Aspersão térmica é um processo usualmente utilizado para processar revestimentos em peças expostas ao desgaste ou corrosão. No entanto, revestimentos aspergidos podem apresentar resistência insuficiente à oxidação quando expostos a temperaturas elevadas, devido aos caminhos de difusão de espécies corrosivas impostas por sua microestrutura heterogênea. Diante disso, aluminização pode ser aplicada sobre revestimentos aspergidos para aumentar sua resistência à oxidação. Pack-cementation é um processo amplamente utilizado para aluminizar aços inoxidáveis. Nesse processo, Al é depositado na superfície do material, onde reage e difunde, formando camadas de aluminetos, como identificado por Bangaru e Krutenat, 1984. Recentemente (Lopez et al., 2015 e Majumdar et al, 2017) verificaram que as camadas atuam como um reservatório de Al para a formação de uma fina película protetora de Al_2O_3 . Outro trabalho (Bellucci et al. 2014) aluminizou aço inoxidável aspergido por HVOF e verificou a formação de uma camada contínua de aluminetos na superfície aspergida. Também (Mohammadi et al., 2016) verificou a resistência à oxidação das camadas aluminizadas sobre revestimentos HVOF.

Apesar dos estudos abordarem as características das superfícies tratadas por pack-cementation, pouco foi investigado da influência da microestrutura do substrato no mecanismo de formação do revestimento aluminizado. Portanto, esta pesquisa contribui para essa discussão investigando o impacto da microestrutura de aços inoxidáveis austeníticos aspergidos termicamente em superfícies aluminizadas. Particularmente, o estudo analisou como as características dos revestimentos aspergidos impostas pela técnica de processamento utilizada afeta a formação do revestimento de aluminetos por pack cementation.

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Revestimentos não uniformes de aço inoxidável austenítico AISI316 e AISI309 foram preparados pelos processos de aspersão térmica por chama convencional (FS) e arco elétrico (WAS), respectivamente. Para cada processo foram utilizados dois parâmetros com a finalidade de produzir revestimentos com diferentes características. A aspersão FS foi processada com duas distâncias de afastamento da tocha ao substrato (150 mm e 300 mm), sendo que a maior distância confere menor teor de porosidade à camada aspergida, como apontado por (Yao, 2014). A aspersão WAS foi processada com duas pressões de ar comprimido (45 psi e 60 psi), das quais a maior pressão resulta em um maior teor de oxidação da camada aspergida, conforme (Gedzevicius e Valiulis, 2006). As amostras aspergidas foram cortadas em dimensões 8x8x3 mm, lixadas com acabamento # 1200 grit, polidas com diamante em suspensão policristalino 3 µm e limpas em ultrassom com álcool isopropílico.

Revestimentos de Al por pack-cementation foram processados sobre os revestimentos aspergidos pelo procedimento in-the-pack, no qual as amostras são imersas na pack-mistura. A composição da pack-mistura foi, em peso, 10% Al puro (99,95%), 3% NH_4Cl como ativador e 87% Al_2O_3 como material de enchimento. As aluminizações foram realizadas a

850°C nos tempos de 1h, 2h, 4h e 6h. As seções transversais foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise química semiquantitativa (EDS) para identificar o mecanismo de difusão do Al nas camadas aspergidas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Durante a *pack-cementation*, Al é transportado pelo meio de transferência gasoso até a superfície do substrato, onde reage e deposita, criando um gradiente de composição que permite sua difusão no estado sólido para o substrato. Entretanto, em substratos aspergidos, as não homogeneidades fornecem diferentes caminhos aos quais o Al pode depositar e difundir. Esse processo envolve a difusão simultânea do Al em volume a partir da superfície externa, a difusão pelos contornos das lamelas e a difusão em volume dos contornos para dentro das lamelas adjacentes. Em função da importância relativa desses processos nas diferentes microestruturas aspergidas, observou-se diferentes cinéticas de crescimento do revestimento aluminizado, Fig. 1.

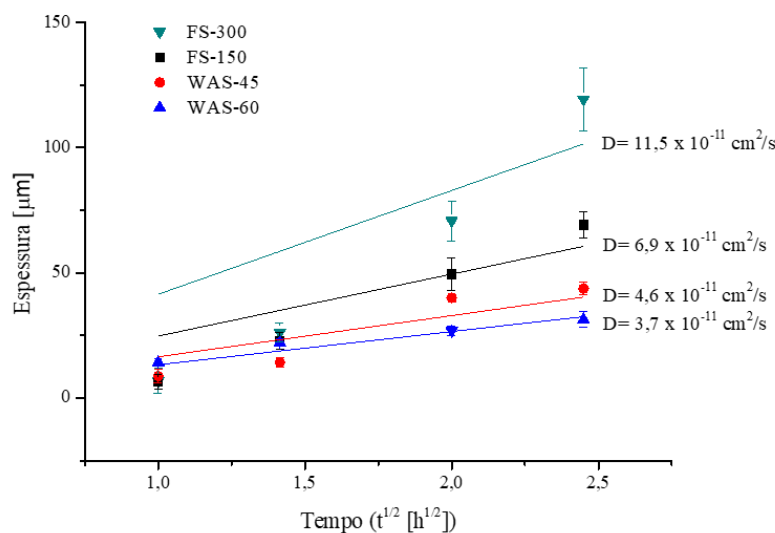


Figura 1. Cinética de crescimento do revestimento de difusão do Al

Para uma melhor compreensão da influência da estrutura lamelar na cinética de crescimento do revestimento aluminizado, avaliou-se as camadas aspergidas FS, que possuem larguras de contornos de lamela relativamente altas, resultando em um teor de porosidade de $7,7 \pm 1,9\%$ e $12,7 \pm 3,5\%$ nas camadas processadas por FS-300 e FS-150, respectivamente. Os contornos de lamela agem como caminhos preferenciais de difusão do Al, o que o permite se acumular nos espaços interlamelares e se difundir até alcançar a interface entre a camada aspergida e o substrato. Este fenômeno pode ser observado desde os estágios iniciais da aluminização, como é indicado na Fig. 2b para o tempo de aluminização de 1h.

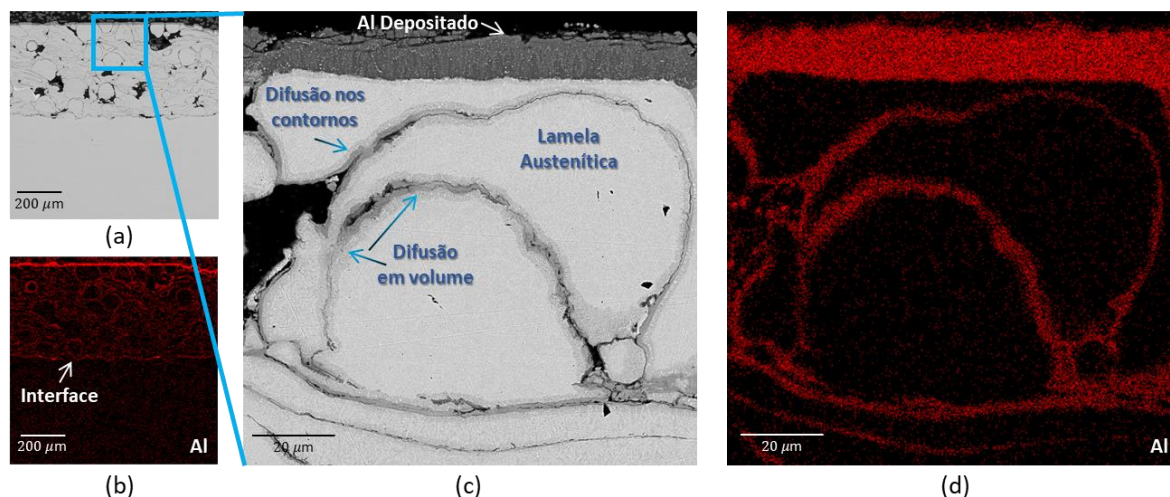


Figura 2. Seção transversal da camada FS-150 aluminizada por 850°C e 1h

Os parâmetros de aluminização selecionados favorecem a formação de um revestimento multicamadas, composto por uma camada externa de Fe_2Al_5 , uma camada intermediária de FeAl e uma camada interna de $\text{Fe-}\alpha$ com Al em solução sólida. Este comportamento foi identificado por (Majumdar et al., 2017), que aluminizou AISI316 por *pack-cementation* a 900°C e 6h, com uma *pack*-mistura composta por 10% de Al. Também (Lopez et al., 2015) aluminizou diferentes aços inoxidáveis austeníticos (AISI303, 304, 309, 310 e 316) a 850°C e tempos de 1 a 25h, encontrando Fe_2Al_5 na camada externa em todos os aços processados em condições similares às deste trabalho. Portanto, conclui-se que nessas condições de aluminização há a formação do revestimento multicamadas $\text{Fe}_2\text{Al}_5/\text{FeAl}/\text{Fe-}\alpha$.

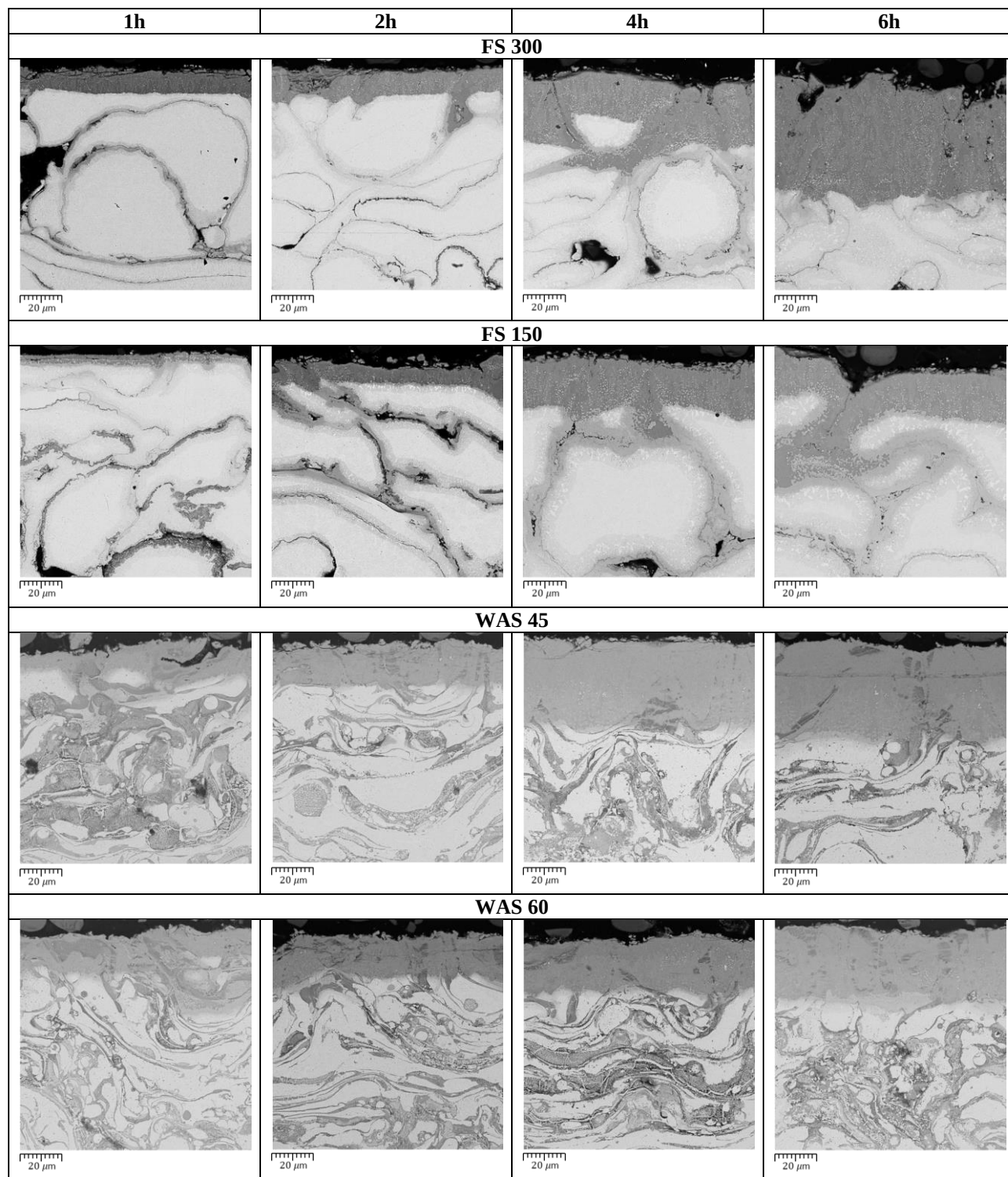


Figura 3. Seção transversal da camada FS-150 aluminizada por 850°C e 1h

As aluminizações processadas sobre FS resultaram no revestimento aluminizado com multicamadas. Uma camada externa contínua de Fe_2Al_5 se formou, evidenciando que durante a aluminização, a difusão do Al em volume a partir da superfície externa e a difusão lateral dos contornos para dentro das lamelas se sobrepõem para a formação da camada contínua. A partir da interface Fe_2Al_5 /aspergida, o Al difunde preferencialmente pelos contornos de lamela, se deposita nas paredes e difunde para dentro de cada lamela, formando no entorno do volume de cada lamela as camadas aluminizadas. A espessura da camada externa contínua e das camadas internas formadas no entorno das lamelas aumentam com o tempo de aluminização, Fig. 3.

A cinética de crescimento dos revestimentos aluminizados nas estruturas aspergidas foi avaliada através do aumento da espessura da camada externa contínua de Fe_2Al_5 com o tempo e a difusão do Al na estrutura aspergida. Nas aspersões FS, o acúmulo e formação dos aluminetos nos contornos das lamelas provocou delaminação do revestimento aluminizado.

Nas estruturas aspergidas FS houve acentuada delaminação do revestimento aluminizado comparado às estruturas aspergidas WAS. Portanto, é válido assumir que apresenta uma maior taxa de crescimento, entretanto a delaminação expõe o revestimento a diferentes gradientes de composição impostos pela deposição do Al nas superfícies recém-delaminadas. Observa-se também que a taxa de crescimento da estrutura FS-300, com menor porosidade, é maior do que na estrutura FS-150. Isso evidencia que o aumento da porosidade interconectada promove maior difusão do Al pelos contornos de lamela, o que reduz o gradiente de concentração do Al junto a superfície externa em contato com a pack mistura.

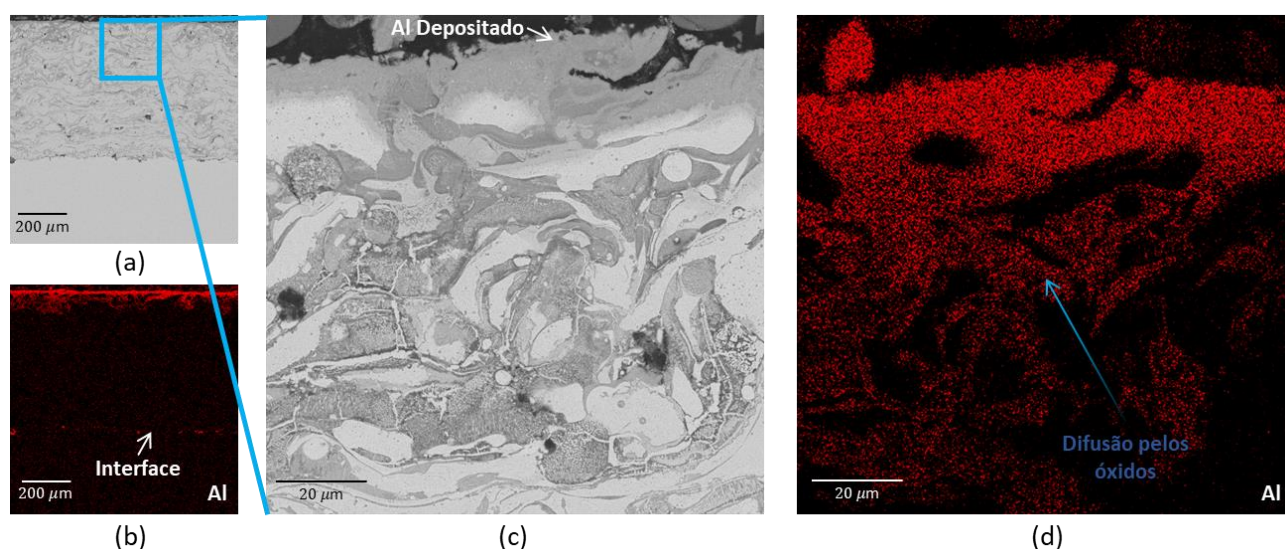


Figura 5. Seção transversal da camada WAS-45 aluminizada por 850°C e 1h

Os revestimentos aspergidos por WAS apresentaram estrutura mais densa, mas com maior quantidade de óxidos comparados aos revestimentos FS, Fig. 5, resultando em uma quantidade de óxidos de $32,3 \pm 2,8 \%$ e $39,7 \pm 2,8 \%$, nas camadas processadas por WAS-45 e WAS-60. Devido ao menor espaçamento nos contornos das lamelas, a difusão em volume do Al depositado na superfície externa é mais significativa do que a difusão pelos contornos de lamela para formação da camada externa de Fe_2Al_5 . Entretanto, observa-se que as fases de óxidos interconectadas entre as lamelas austeníticas oferecem um caminho de difusão preferencial de Al. Todavia, a taxa de difusão pelo óxido não é suficiente para o Al atingir a interface aspergida/substrato.

A espessura da camada externa aumenta com o tempo de aluminização, Fig. 3. Porém, a constante parabólica D de avanço da camada Fe_2Al_5 possui a mesma ordem de magnitude em ambos os revestimentos aspergidos WAS, indicando que há pouca variação na taxa de crescimento da camada aluminizada com a quantidade de óxidos dos revestimentos aspergidos utilizados neste trabalho.

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para a condições de teste utilizadas nesta pesquisa do impacto das não uniformidades do substrato na difusão do Al durante a pack cementation, é possível concluir:

- ❖ A aluminização produz uma camada contínua de aluminetos na superfície dos revestimentos aspergidos e a taxa de crescimento desta camada é em função da difusão simultânea do Al em volume a partir da superfície externa, da difusão preferencial pelos contornos das lamelas e da difusão em volume dos contornos para dentro das lamelas. A importância relativa de cada mecanismo de difusão depende da microestrutura do revestimento aspergido.

- ❖ Em revestimentos aspergidos com alto teor de porosidade, a difusão pelos contornos de lamela se torna mais relevante, permitindo a formação de camadas aluminizadas nas paredes das lamelas no interior do revestimento aspergido. Este processo leva a delaminação do revestimento aluminizado.
- ❖ Em revestimentos aspergidos com alto teor de oxidação e baixa porosidade, a difusão em volume do Al a partir da superfície externa se torna mais relevante do que pelos caminhos de alta difusividade. Apesar das partículas de óxidos favorecerem a difusão do Al, não é suficiente para aumentar a taxa de crescimento da camada aluminizada.

4. REFERÊNCIAS

- Bangaru, N. V.; Krutenat, R. C. "Diffusion coatings of steels: formation mechanism and microstructure of aluminized heat-resistant stainless steels". *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, v. 2, n. 4, 1984.
- Bellucci, A.; Bellini, S.; Pileggi, R.; Stocchi, D.; Tuorna, S. "Effect of Al Enrichment by Pack Cementation of FeCr Coatings Deposited by HVOF". *Journal of Thermal Spray Technology*, v. 24, n. 1–2, p. 244–251, 2014.
- Gedzevicius, I.; Valiulis, A. V. "Analysis of wire arc spraying process variables on coatings properties. *Journal of Materials Processing Technology*", v. 175, n. 1–3, p. 206–211, 2006.
- Lopez, C.; Kvryan, A.; Kasnakjian, S.; et al. "Effect of Austenite Stability on Pack Aluminizing of Austenitic Stainless Steels". *JOM*, v. 67, n. 1, p. 61–67, 2015.
- Majumdar, S.; Paul, B.; Kain, V.; Dey, G. K. "Formation of Al₂O₃ Fe-Al layers on SS 316 surface by pack aluminizing and heat treatment". *Materials Chemistry and Physics*, v. 190, 2017.
- Mohammadi, M.; Javadpour, S.; Jahromi, S. A. J.; Kobayashi, A. "Cyclic Oxidation and Hot Corrosion Behaviors of Gradient CoNiCrAlYSi Coatings Produced by HVOF and Diffusional Processes". *Oxidation of Metals*, v. 86, n. 3–4, p. 221–238, 2016.
- Yao, J. T.; Yang, G. J.; Li, C. X.; Li, C. J. "Fabrication of porous stainless steel by flame spraying of semimolten particles. *Materials and Manufacturing Processes*", v. 29, n. 10, p. 1253–1259, 2014.

5. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.

DIFFUSION OF Al BY PACK-CEMENTATION IN NON-HOMOGENEOUS SUBSTRATES

Edson Daniel Banak Varela

Ana Sofia C. M. d'Oliveira

Federal University of Paraná, Curitiba, Paraná, Brazil
edsonvarela@ufpr.br, sofmat@ufpr.br

Abstract. Aluminization by pack-cementation was applied to non-homogeneous AISI316 and AISI309 stainless steel substrates at a temperature of 850 ° C for up to 6 hours. Non-homogeneous substrates were processed by thermal spraying with conventional flame and electric arc spray. The Al diffusion mechanism and the growth rate of the aluminized layer were verified according to the different levels of oxides and porosity content imposed by the sprayed coatings. The mechanism formation of the aluminized layer involved the simultaneous diffusion of Al through the preferential paths and the volume diffusion from the external surface. Lamellae contours offered a fast diffusion path, allowing Al to diffuse long distances with the formation of aluminized layers around the internal lamellae of the sprayed coating. The accumulation of Al in the voids between lamellae caused delamination of the aluminized coating. Oxide particles in the sprayed coatings acted as a highly diffusive path for Al diffusion, but with less intensity than the lamellae contours.

Keywords: Aluminization. Pack-cementation. Thermal spray. Stainless steel.

RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.