

ASPERSÃO TÉRMICA DE MATERIAIS NANOCRISTALINOS EM SUBSTRATOS
METÁLICOS

Leonardo Ajdelsztajn

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Fernando Luiz Bastian, Ph.D.

Prof. Enrique Jose Lavernia, Ph.D.

Prof. Luiz Paulo Mendonça Brandão, D.Sc.

Prof. Celio Albano da Costa Neto, Ph.D.

Prof. Sérgio Alvaro de Souza Camargo Jr., D. Sc.

Prof. Luís Marcelo Marques Tavares, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2002

AJDELSZTAJN, LEONARDO

Aspersão Térmica de Materiais
Nanocristalinos em Substratos Metálicos [Rio
de Janeiro] 2002

X, 208 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc.,
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2002)

Tese - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Materiais Nanocristalinos

2. Aspersão Térmica

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

A minha esposa Elena

They came and plundered everything: house,
belongings, job, friends, dignity, freedom, loved
ones, Torah.

But nobody can steal your wisdom, your
knowledge, and your education.

Eliezer Rosenwasser (Z"l)

Auschwitz survivor

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais pela minha educação, pelo apoio, pelo amor, por “tudo”...

A minha irmã pelo seu carinho.

Ao meu amigo e orientador Enrique J. Lavernia, pela orientação, pela calorosa recepção em seu grupo de pesquisa, pelas oportunidades geradas e por sempre me motivar e exigir profissionalismo, competência e ética durante a realização da tese.

Ao meu amigo e orientador Fernando Luiz Bastian, pela orientação, pelo apoio e incentivo frente aos desafios presentes durante a realização do trabalho.

A Tania e Bernardo pelo apoio, carinho e por sempre torcerem para que tudo desse certo.

Ao meu amigo Enrique Mariano por toda ajuda.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Materiais Compósitos e do Departamento de Engenharia Química e Ciência de Materiais de UC-Irvine, pela convivência e ajuda na realização da Tese.

A todos que de alguma forma colaboraram para a realização e conclusão desta tese.

A CAPES pela bolsa de doutorado e bolsa PDDE.

Ao Dr. Larry Kabacoff do Office of Naval Research (ONR) pelo apoio financeiro na parte experimental da tese.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

ASPERSÃO TÉRMICA DE MATERIAIS NANOCRISTALINOS EM SUBSTRATOS METÁLICOS

Leonardo Ajdelsztajn

Março/2002

Orientadores: Fernando Luiz Bastian

Enrique Jose Lavernia

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A pesquisa de tese de doutorado consistiu na produção e na caracterização de recobrimentos nanocristalinos produzidos por aspersão térmica em substratos metálicos. Também foi estudado o comportamento mecânico de materiais nanocristalinos produzidos por moagem mecânica utilizando-se técnicas não empregadas anteriormente para este fim, como, por exemplo, a nanoindentação em partículas de pó. O pó nanocristalino foi produzido por moagem mecânica em nitrogênio líquido. Os recobrimentos foram produzidos por aspersão térmica utilizando o processo conhecido como HVOF (“high velocity oxy-fuel spray”, ou oxi-combustível de alta velocidade). Os materiais estudados foram: Alumínio, Níquel, e liga de NiCrAlY. Os resultados experimentais demonstraram que é possível manter a nanocristalinidade do material mesmo após o processo de aspersão, e que a técnica de nanoindentação em partículas de pó e nos recobrimentos serviram para elucidar questões relacionadas ao comportamento mecânico de materiais nanocristalinos.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

THERMAL SPRAY OF NANOCRYSTALLINE MATERIALS ON METALLIC SUBSTRATES

Leonardo Ajdelsztajn

March/2002

Advisors: Fernando Luiz Bastian
 Enrique Jose Lavernia

Department: Metallurgical and Materials Engineering

An experimental study on the production and characterization of nanocrystalline coatings is presented. The mechanical behavior of nanocrystalline materials using nanoindentation techniques directly on powder samples was also studied. A ball milling process in a liquid nitrogen media was used to produce the nanocrystalline powder. The coatings were synthesized using the HVOF (high velocity oxy-fuel spray) spray process. The materials used in this study were Al, Ni and NiCrAlY alloy. According to the experimental results, one can conclude that it was possible to keep the nanostructure of the material after the spraying process. Also, the nanoindentation technique was successfully used to interrogate the mechanical behavior of nanocrystalline materials.

ÍNDICE

I- INTRODUÇÃO	1
II- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
II.1- ASPERSÃO TÉRMICA - “THERMAL SPRAY”	3
II.2- ESTRUTURA DE RECOBRIMENTOS PRODUZIDOS POR ASPERSÃO TÉRMICA	3
II.3- ASPERSÃO POR ARCO ELÉTRICO	5
II.4- ASPERSÃO POR PLASMA	5
II.5- ASPERSÃO POR COMBUSTÃO OU CHAMA	7
II.6- ASPERSÃO POR COMBUSTÃO A ALTA VELOCIDADE	8
II.6.1- “Detonation Gun” – Aspersão por Explosão ou Detonação	8
II.6.2- Aspersão por HVOF (“high velocity oxy-fuel spray”, ou oxi- combustível de alta velocidade)	8
II.7- DESCRIÇÃO E CARACTERÍSTICAS DA ASPERSÃO POR HVOF	9
II.7.1- Introdução	9
II.7.2- Parâmetros ajustáveis no processo HVOF	19
II.7.3- Materiais para HVOF	19
II.7.4- Resultados de simulações numéricas do processo HVOF	20
II.7.5- Mecanismos de Adesão na Aspersão por HVOF	25
II.7.5.1- Introdução	25
II.7.5.2- Mecanismos de Adesão	27
II.7.5.2a- Interações Físicas	27
II.7.5.2b- Interações Metalúrgicas	28
II.7.6- Tensões Residuais em Recobrimentos Aspergidos por HVOF	28
II.7.6.1- Tensões Residuais Tratativas	28

II.7.6.2- Tensões Residuais Compressivas	29
II.7.7- Mecanismos de Oxidação durante a Aspersão por HVOF	30
II.8- RECOBRIMENTOS PARA BARREIRAS TÉRMICAS	32
II.8.1- Introdução	32
II.8.2- Condutividade e Difusividade Térmica	36
II.8.3- Ductilidade de Recobrimentos para Barreiras Térmicas	37
II.8.4- Interface entre Recobrimentos Intermediários e Recobrimentos Cerâmicos Externos	39
II.9- MATERIAIS NANOCRISTALINOS	43
II.9.1- Introdução	43
II.9.2- Classificação	44
II.9.3- Características	44
II.9.4- Síntese	46
II.9.5- Determinação do Tamanho de Grão em Materiais Nanocristalinos	46
II.9.5.1- Determinação da Deformação da Rede Cristalina e do Tamanho de Grão por Difração de Raios-X	47
II.9.5.1a- Introdução	47
II.9.5.1b- Algumas Definições	48
II.9.5.1c- Alargamento do pico de difração devido ao Pequeno Tamanho do Cristalito	49
II.9.5.1d- Alargamento do pico de difração devido à Deformação	49
II.9.6- Síntese do Pó – Moagem Mecânica	52
II.9.6.1- Introdução	52
II.9.6.2- Equipamentos de Moagem	53
II.9.6.3- Contaminação	54
II.9.6.4- Moagem Criogênica	55
II.9.6.4- Parâmetros do Processo de Moagem	56

II.9.7- Estabilidade térmica: crescimento de grãos de materiais nanocristalinos fabricados por moagem criogênica	57
II.9.8- Propriedades dos Materiais Nanocristalinos	62
II.10- CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	66
II.10.1- Endentação e Microendentação	66
II.10.2- Nanoendentação	69
II.11- GRADIENTE DE DEFORMAÇÃO PLÁSTICA	76
III- MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	81
III.1- MOAGEM CRIOGÊNICA	81
III.2- EQUIPAMENTO DE ASPERSÃO POR HVOF	84
III.3- NANOENDENTADOR	87
IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
IV.1- ASPERSÃO DE RECOBRIMENTOS NiCrAlY NANOCRISTALINOS	89
IV.2- ASPERSÃO DE RECOBRIMENTOS DE Ni NANOCRISTALINO	90
IV.3- NANOENDENTAÇÃO EM INCONEL 625 NANOCRISTALINO	90
IV.4- NANOENDENTAÇÃO EM ALUMÍNIO NANOCRISTALINO	91
V- SUMÁRIO E CONCLUSÕES	93
VI- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	96
VII- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97
APÊNDICE A	111
APÊNDICE B	147
APÊNDICE C	184
APÊNDICE D	198

I – INTRODUÇÃO

A pesquisa de tese de doutorado consistiu na produção e na caracterização de recobrimentos nanocristalinos produzidos por aspersão térmica em substratos metálicos. Também foi estudado o comportamento mecânico de materiais nanocristalinos produzidos por moagem mecânica utilizando-se técnicas não empregadas anteriormente para este fim, como, por exemplo, a nanoindentação em partículas de pó. Existe um grande interesse por parte da indústria aeronáutica e a indústria em geral neste tipo de material (nanocristalino), que objetiva o aumento da eficiência dos recobrimentos e uma maior vida útil para seus componentes.

A presente tese consiste de uma, introdução, revisão bibliográfica, e capítulos de materiais e métodos, resultados e discussão, e conclusão redigidos em língua portuguesa, e cinco apêndices redigidos em língua inglesa. O formato adotado segue as normas estabelecidas pela legislação vigente, e de acordo com o Artigo 38 que prevê a possibilidade da inclusão de apêndices redigidos em Inglês ou Espanhol anexados ao corpo principal da tese em língua portuguesa. Os apêndices são formados por artigos publicados, aceitos ou submetidos para publicação em revista internacional especializada. Com o intuito de facilitar a leitura e compreensão da tese, face esta modificação de seu formato tradicional, o conteúdo de cada capítulo é brevemente descrito nesta introdução.

No capítulo de revisão bibliográfica foi feita uma breve revisão sobre recobrimentos produzidos por aspersão térmica, dando-se maior ênfase aos recobrimentos produzidos pelo processo de aspersão térmica conhecido como HVOF (“high velocity oxy-fuel spray”, ou oxi-combustível de alta velocidade), pois este é o processo de aspersão que foi adotado na pesquisa de tese. Também foi feita uma breve revisão sobre revestimentos utilizados com barreiras térmicas. Esse tipo de recobrimento é muito utilizado na indústria aeronáutica em geral, mas não se limita apenas a aplicações aeronáuticas e sim a todas as aplicações de engenharia que envolvem a proteção de componentes expostos a altas temperaturas. O material utilizado nesta tese para fabricação de recobrimentos para barreira térmica foi uma liga de NiCrAlY nanocristalina, e para entender o conceito de nanocristalinidade, descreve-se os materiais nanocristalinos em geral, suas classificações, características e síntese. Pontos importantes que servirão para aumentar o entendimento das experiências

realizadas na tese, como determinação do tamanho de grão nesses materiais, estabilidade térmica dos mesmos (fundamental para estudos de aspersão térmica), moagem a temperaturas criogênicas (técnica utilizada para produzir o pó nanocristalino que foi aspergido), propriedades mecânicas dos mesmos (dureza – conceito de Hall-Petch) também foram explorados. Temas como técnicas de endentação, em particular nanoindentação, para caracterização mecânica dos pós e dos recobrimentos são descritos na revisão bibliográfica. Finalmente, neste capítulo, o conceito de gradiente de deformação plástica é introduzido. A teoria de gradiente de deformação plástica foi usada em dois artigos incluídos como apêndices, com a finalidade de entender os mecanismos de deformação em materiais nanocristalinos.

O capítulo Materiais e Métodos é apresentado na dissertação de forma sintetizada, pois os materiais e as técnicas utilizadas na pesquisa de tese estão descritos em detalhe nos artigos. No entanto, algumas técnicas utilizadas, como o equipamento de moagem criogênica, o equipamento de aspersão térmica e o nanoindentador estão descritos de maneira mais detalhada, com o objetivo de familiarizar o leitor com estas técnicas que são muito específicas para a área de pesquisa e não são facilmente achadas em todos os centros de pesquisa de materiais.

De maneira similar ao capítulo anterior, o capítulo de Resultados e Discussão também é apresentado de maneira sintetizada pelos mesmos motivos mencionados anteriormente. Neste capítulo incluí-se os resumos e algumas explicações em português sobre os artigos apresentados em inglês na forma de apêndices. Finalmente apresenta-se as conclusões e os apêndices onde constam os artigos e o estado que se encontram em termos de publicação (publicados, aceitos, submetidos).

Espera-se que os resultados experimentais apresentados nesta tese de doutorado possam contribuir para o desenvolvimento científico na área de recobrimentos e de produção e pesquisa de materiais nanocristalinos.

II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 ASPERSÃO TÉRMICA - “THERMAL SPRAY”

A técnica de aspersão térmica já é conhecida há aproximadamente 70 anos, no entanto apenas recentemente sua utilização passou a ser empregada em larga escala como solução para problemas de desgaste, corrosão, calor, oxidação e outros muitos presentes na engenharia [1].

Em 1910 foi patenteado um processo de deposição de material metálico utilizando uma tocha de oxi-acetileno, começando assim o desenvolvimento da aspersão térmica. Os processos mais avançados de combustão e de aspersão por plasma foram desenvolvidos nos anos 60, e a partir desse momento, a indústria de recobrimento e aspersão térmica ganhou mercado em várias aplicações nas quais se mostrou necessária uma proteção extra para os materiais convencionais.

Aspersão térmica é um nome genérico envolvendo uma série de processos de recobrimento de superfície que trabalham segundo os conceitos apresentados na Figura 1. Um material a ser aspergido, que está na forma de pó ou cordão (arame), é introduzido em uma fonte de calor de forma precisa e controlada, e é conferido a este material energia térmica suficiente para mudar seu estado para uma forma mais plástica. Essa partícula, quase no ponto de fusão, é rapidamente acelerada para impactar contra um substrato.

O processo de aspersão térmica é sempre um balanço entre a energia térmica e cinética da partícula. O modo como a partícula se deforma e resfria é um fator fundamental nas características microestruturais do recobrimento e da adesão do mesmo no substrato.

II.2 ESTRUTURA DE RECOBRIMENTOS PRODUZIDOS POR ASPERSÃO TÉRMICA

A estrutura de um recobrimento pode ser dividida em três classes hierárquicas: estrutura de camadas; estrutura “inter-splat” ou interlamelar; e estrutura “intra-splat” ou intralamelar (Figura 2 [2]). Essas definições constituem três pontos de vista, do mais

macroscópico ao mais microscópico, e tratam de definir melhor a escala em que se está analisando o material.

Na estrutura de camadas temos um material de base denominado substrato, uma camada que irá fazer a ligação do substrato com a parte inferior do recobrimento e, finalmente, o topo do recobrimento. Esse tipo de estrutura é conhecida como material de gradiente funcional, em que suas propriedades variam ao longo de sua espessura. Podemos ter bicamadas ou multicamadas funcionais.

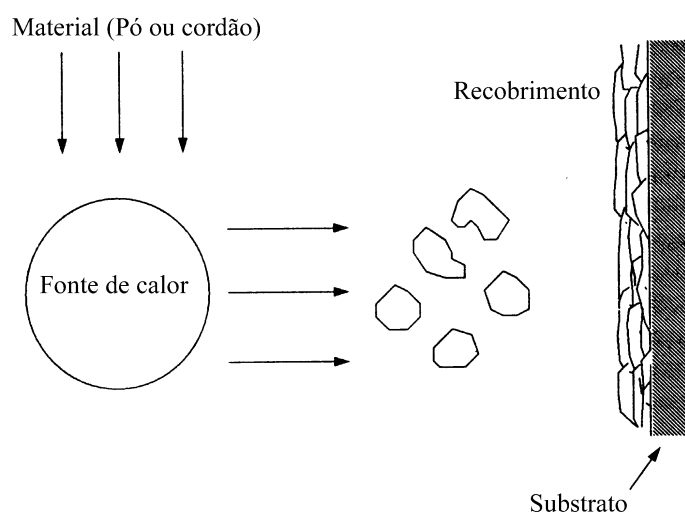


Figura 1. Princípio básico do processo de Aspersão Térmica. [1]

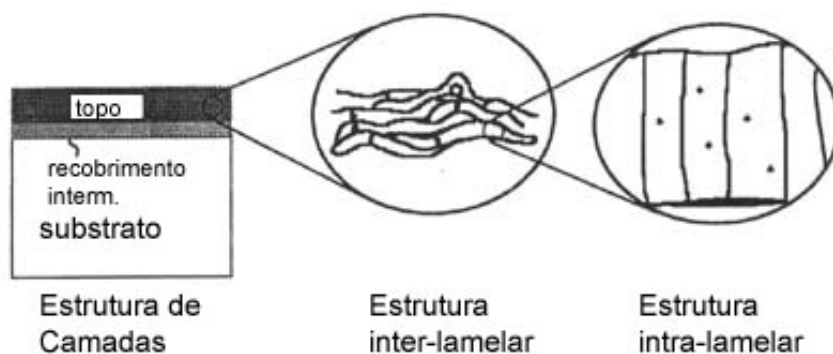


Figura 2. Classes hierárquicas: estrutura de camadas; inter-lamelar; e intra-lamelar.

No caso das estruturas interlamelares, estamos olhando o recobrimento como um material constituído de várias lamelas achatadas (discos) empilhadas. Quando estamos observando a esse nível, consideramos a existência de defeitos como porosidade, vazios interlamelares e micro trincas.

Já quando vamos para o nível intra-lamelar, consideramos a estrutura interna de cada lamela como a orientação da estrutura cristalina, o tamanho de grão e precipitados.

II.3 ASPERSÃO POR ARCO ELÉTRICO

Dois arames ou cordões metálicos, que servem como eletrodos, são forçados até um ponto onde encontram um gás. A diferença de potencial entre as duas pontas dos eletrodos geram um arco elétrico que funde as pontas destes. Um bocal direciona o gás (geralmente ar comprimido) através do arco, formando gotas de metal líquido (material proveniente do eletrodo) que são arremessadas contra um substrato (Figura 3 [3]).

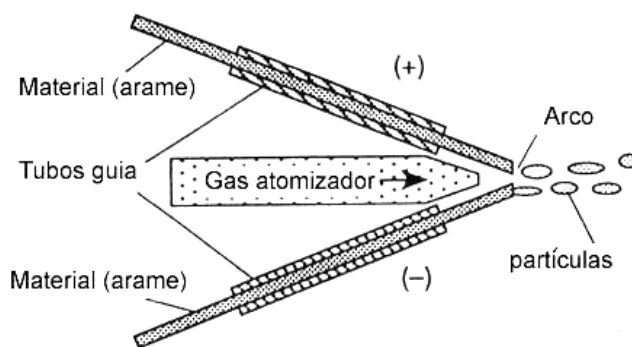


Figura 3. Aspersão por Arco Elétrico.

Um grande atrativo para este processo é a taxa de deposição considerada alta (pode chegar a 40 kg/h). Os únicos fatores que controlam a taxa de aspersão são a corrente elétrica empregada no sistema e a taxa de alimentação dos eletrodos para aproveitar essa corrente empregada. A ausência de uma chama de combustão faz com que não haja o aquecimento do substrato, fator este fundamental em alguns processos em que o substrato não deve ser aquecido [1, 3,4, 5, 6].

II.4 ASPERSÃO POR PLASMA

No final da década de 50 houve uma grande demanda, proveniente da indústria aeroespacial, por uma nova geração de recobrimentos que operassem em ambientes de alta temperatura envolvendo controle de corrosão/erosão e barreiras térmicas.

No processo convencional de aspersão por plasma, um arco de corrente contínua entre um catodo (tungstênio) e um anodo (bocal de cobre) é utilizado para aquecer um

fluxo de gás inerte (geralmente argônio). O gás é parcialmente ionizado e passa para o quarto estado conhecido da matéria, o plasma. Parte da energia armazenada na chama de plasma é liberada quando o gás “desioniza”, voltando ao seu estado natural e liberando grande quantidade de calor. O material de aspersão é injetado na região onde está o plasma e se aquece até fundir, quando é projetado contra o substrato (Figura 4 [3]).

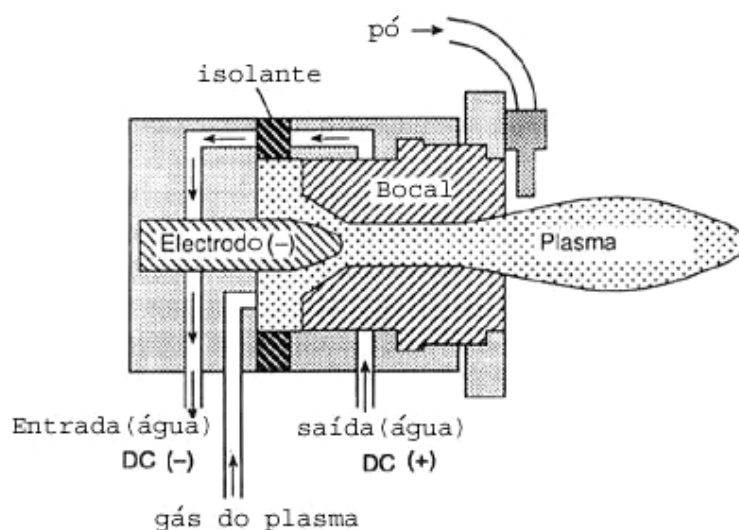


Figura 4. Aspersão por Plasma.

A voltagem do arco é função da relação geométrica entre o eletrodo e o bocal. Logo, existe um limite de corrente que pode ser aplicado para aumentar a energia disponível. Para contornar essa limitação, além de um gás inerte primário, adiciona-se um gás secundário, como o hidrogênio ou hélio, com o objetivo de aumentar a entalpia.

O processo de aspersão por plasma trabalha geralmente em condições atmosféricas normais (ar a pressão ambiente – APS [“Air Plasma Spray”]), mas pode ser usado em outros tipos de ambiente como o vácuo (VPS – “Vacuum Plasma Spray” ou Aspersão por Plasma em Vácuo) ou a baixas pressões (LPPS – “Low Pressure Plasma Spray” ou Aspersão por Plasma a Baixa Pressão). Os processos de recobrimento que trabalham em atmosferas controladas apresentam algumas vantagens em relação ao processo APS, como menor porosidade presente no recobrimento, maior densidade, não há inclusão de óxido, entre outras.

II.5 ASPERSÃO POR COMBUSTÃO OU CHAMA

No processo de aspersão por combustão ou chama, a energia química proveniente da combustão de oxigênio e combustível é usada para aquecer o material. O combustível mais usado nesse processo é o acetileno, pois a chama de oxigênio/acetileno pode chegar até 3100°C. Outros combustíveis bastante utilizados são o propano, o propileno e o hidrogênio. Na Figura 5 [5] podemos observar um desenho esquemático do processo de aspersão por combustão. Os gases são injetados axialmente (1); o pó pode ser injetado axial ou perpendicularmente à chama (2). Cordões ou arames também podem ser usados como forma de alimentar a chama com material de aspersão (Figura 6 [5]). As partículas são aquecidas na chama e aceleradas até o substrato.

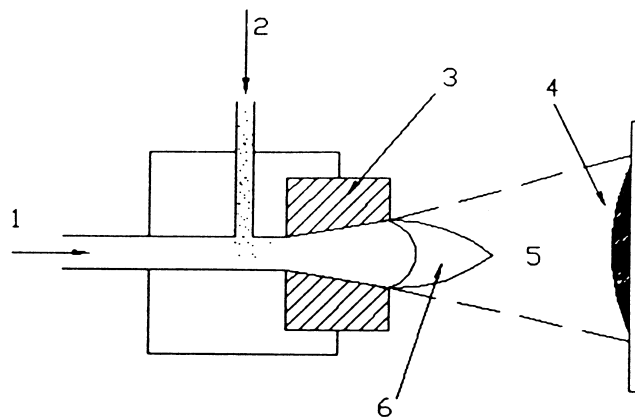


Figura 5. Aspersão por Combustão ou Chama (1. Combustível e oxigênio, 2. Pó de alimentação, 3. Bocal, 4. Recobrimento aspergido, 5. Partículas aspergidas, 6. Chama).

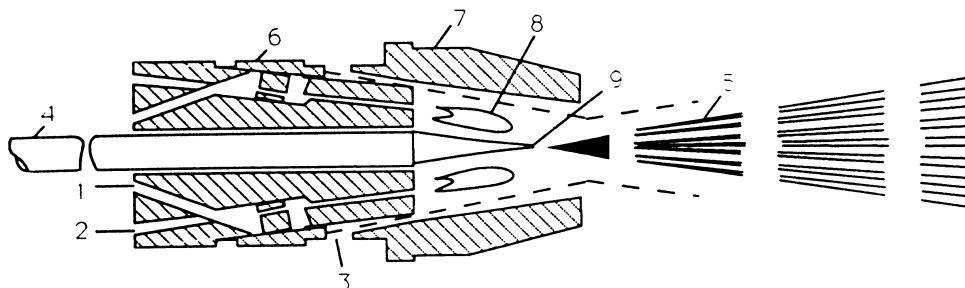


Figura 6. Aspersão por Combustão com alimentação por cordão (1. Oxigênio, 2. Combustível, 3. Ar comprimido, 4. Cordão de alimentação, 5. Partículas aspergidas derretidas, 6. Bocal, 7. Proteção do ar comprimido, 8. Chama, 9. Pontas derretidas do cordão).

II.6 ASPERSÃO POR COMBUSTÃO A ALTA VELOCIDADE

II.6.1 “Detonation Gun” – Aspersão por Explosão ou Detonação

Na Figura 7 [5] podemos observar um esquema do funcionamento do processo. O aparato consiste em um cilindro de diâmetro interno de 25 mm com um sistema de resfriamento por água. A alimentação do pó, como material de aspersão, é feita pela parte de trás e é axial ao cilindro, no qual é injetada uma mistura de oxigênio e acetileno. Uma vela de ignição fornece a centelha e ondas de detonação aceleram o pó a 750 m/s para fora do cilindro. Podem ocorrer, dependendo do ajuste no equipamento, cerca de 1 a 15 detonações por segundo com pulsos de injeção de nitrogênio entre elas.

A alta energia cinética das partículas aspergidas é transformada em calor durante o impacto no substrato, formando um recobrimento de alta densidade e com uma boa adesão recobrimento/substrato.

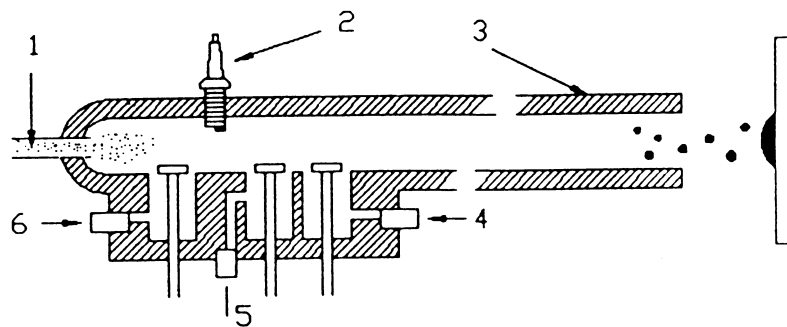


Figura 7. Aspersão por Detonação (1. Pó de alimentação, 2. Vela de ignição, 3. Cilindro, 4. Entrada de oxigênio, 5. Entrada de combustível, 6. Entrada de nitrogênio).

II.6.2 Aspersão por HVOF (“high velocity oxy-fuel spray”, ou oxi-combustível de alta velocidade)

O processo de aspersão térmica HVOF foi desenvolvido em meados da década de 80 [7] e caracteriza-se por altas velocidades de partícula e baixa energia térmica quando comparado à aspersão por plasma. As aplicações dessa técnica de aspersão se expandiram do uso inicial de camadas de carbetos de tungstênio para incluir camadas de diferentes materiais que promovem resistência ao desgaste ou erosão/corrosão, sendo hoje empregada em inúmeras aplicações diferentes (vide item II.7, onde se encontra uma descrição detalhada da técnica de aspersão por HVOF).

II.7 DESCRIÇÃO E CARACTERÍSTICAS DA ASPERSÃO POR HVOF

II.7.1 Introdução

O processo HVOF segue basicamente a idéia de um pequeno motor de foguete usando um jato de combustível de combustão interna (propileno, acetileno, propano e/ou gás hidrogênio), que, na combustão com o oxigênio, gera velocidades supersônicas de gás de 1830 m/s, mais de cinco vezes a velocidade do som. Quando queimados junto com oxigênio puro, esses combustíveis podem produzir uma temperatura nominal de gás superior a 3029 K. As partículas de pó são injetadas axialmente no jato de gás de combustão, sofrem um aquecimento, e são arremessadas sobre o substrato. Os recobrimentos produzidos têm a forma de agregados muito densos de lamelas, muito similares, em sua forma, a pequenas panquecas ou discos.

O superaquecimento ou a vaporização das partículas é prevenido com a relativamente baixa temperatura do gás de chama associadas aos sistemas de HVOF. A vantagem da inibição do superaquecimento das partículas está na obtenção de recobrimentos com elevada dureza, bastante densos e com boa aderência ao substrato, tais como o carbetos de tungstênio ou o carbetos de cromo.

O mesmo não acontece na aspersão por plasma, onde a temperatura das partículas é tão elevada (Figura 8 [2]) que pode causar certas reações metalúrgicas entre os seus constituintes.

Em essência, as vantagens do processo de HVOF sobre a aspersão por plasma convencional são: maior resistência e adesão das camadas superiores do recobrimento; menor conteúdo de óxido; e melhor resistência ao desgaste devido a uma distribuição homogênea de carbetos. Na Figura 9 [8] podemos ver uma representação esquemática do recobrimento produzido pelo processo de aspersão HVOF.

Os recobrimentos produzidos pelo processo de HVOF são similares aos produzidos pelo processo de aspersão por detonação mencionado anteriormente, apresentando baixas tensões residuais trativas, e em alguns casos, tensões residuais compressivas, o que permite a produção de recobrimentos de maior espessura.

Na Figura 10 [6] podemos ver um gráfico comparativo entre os processos de aspersão térmica apresentados neste trabalho. Nesse gráfico ficam bastante claras as vantagens dos processos de aspersão por combustão a alta velocidade. Vemos que os

processos por plasma são mais caros, e a temperatura da chama é muito alta, enquanto que nos processos de combustão a alta velocidade, como por exemplo, o HVOF, a temperatura da chama é bem inferior e a energia cinética das partículas aspergidas é tão elevada quanto na aspersão por plasma. Além disso, a relação custo/benefício também é melhor. Uma outra comparação pode ser vista na Figura 11 [9], onde as vantagens do processo de aspersão HVOF estão evidenciadas quando relacionamos qualidade e custo.

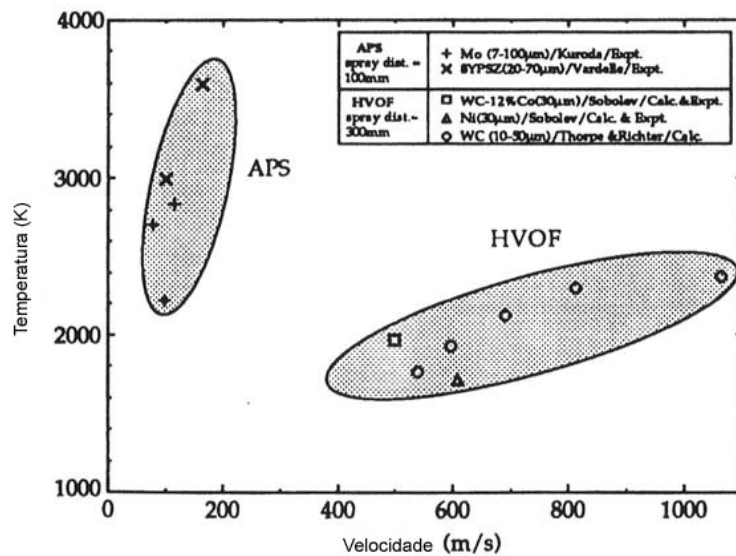


Figura 8. Comparação entre Aspersão por Plasma e HVOF (Temperatura vs. Velocidade).

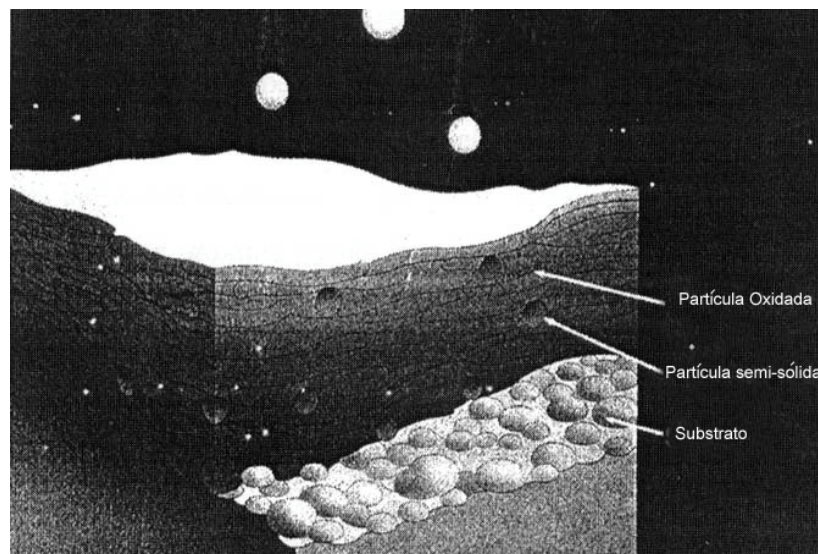


Figura 9. Representação esquemática de recobrimentos produzidos por HVOF.

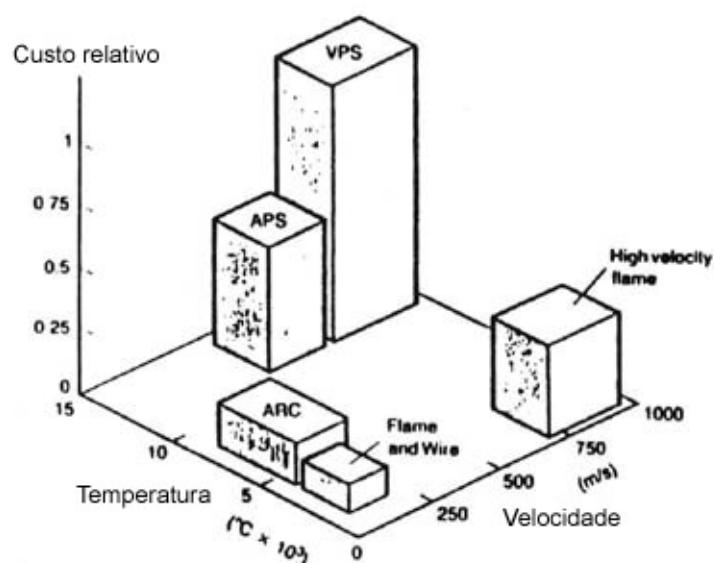


Figura 10. Comparação entre os processos de aspersão térmica.

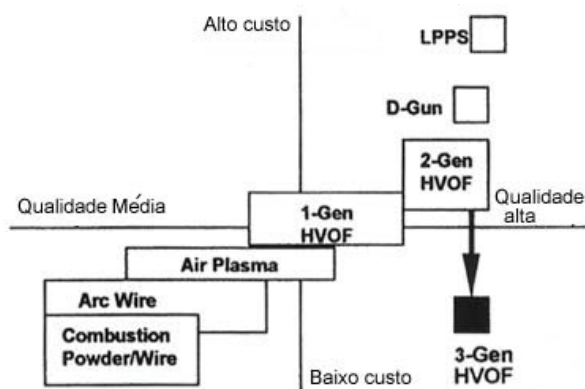


Figura 11. Custo vs qualidade do recobrimento (vantagens do HVOF).

Na Tabela 1 [8] podemos ver uma comparação entre os processos de aspersão por plasma, plasma de alta velocidade, detonação, e HVOF. Nessa tabela vemos que a velocidade das partículas alcançada no processo HVOF é superior as demais e que a temperatura da chama é próxima àquela do processo de detonação, que, por sua vez, é muito inferior aos processos por plasma. Vários trabalhos comparativos entre os processos de aspersão estão disponíveis na literatura. Liu et al. [10] comparam o processo HVOF com a aspersão por plasma no processamento de recobrimentos de $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{NiCr}$, muito utilizados na proteção de dutos contra processos corrosivos, e conclui que a microestrutura do recobrimento produzido por HVOF é mais densa que a do recobrimento produzido por aspersão por plasma. Tal observação é corroborada por Akasawa e Ai [11]. Além disso, os autores observaram que a resistência adesiva

também é superior no HVOF e que a porosidade final é menor do que no processo de aspersão por plasma.

Tabela 1: Comparação entre Processos de Aspersão na produção de recobrimentos com 88% de Carbetto de Tungstênio e 12% de Cobalto [8].

	HVOF	Detonação	Plasma	Plasma de alta velocidade
Temperatura de Chama (°C)	2760	2760	11100	11100
Velocidade dos Gases	Mach 4	Mach 3	Subsônica	Mach 1
DPH 300	1050	1050	750	950
Espessura Limite (mm)	1.52	0.72	0.63	0.38

Na Figura 12 [5] podemos ver diferentes carbeto produzidos por diferentes técnicas de aspersão. Nota-se que a dureza Vickers é maior para os recobrimentos produzidos por HVOF. Já na Figura 13 [12] temos uma comparação entre a dureza medida na seção transversal de um recobrimento produzido por aspersão por plasma e por HVOF. No caso do recobrimento produzido por HVOF, notamos um gradiente no valor da dureza medida ao longo de um caminho que vai desde a interface recobrimento/substrato até o interior do substrato. Isso não ocorre para os recobrimentos produzidos por aspersão por plasma, nos quais a dureza permanece praticamente invariável desde a interface recobrimento/substrato até o interior do substrato.

Por se tratar de um processo térmico, devemos considerar as perdas de calor para que possamos ter uma idéia de sua eficiência. Na Figura 14 [13] podemos observar um esquema que mostra a perda de energia nas várias etapas do processo. Da energia inicial disponível, observamos que apenas uma parte faz-se disponível para as partículas, o resto é perdido no processo de combustão (não ocorre a queima completa dos gases), nas paredes (sistema de resfriamento rouba calor da chama) e na troca de calor com a atmosfera.

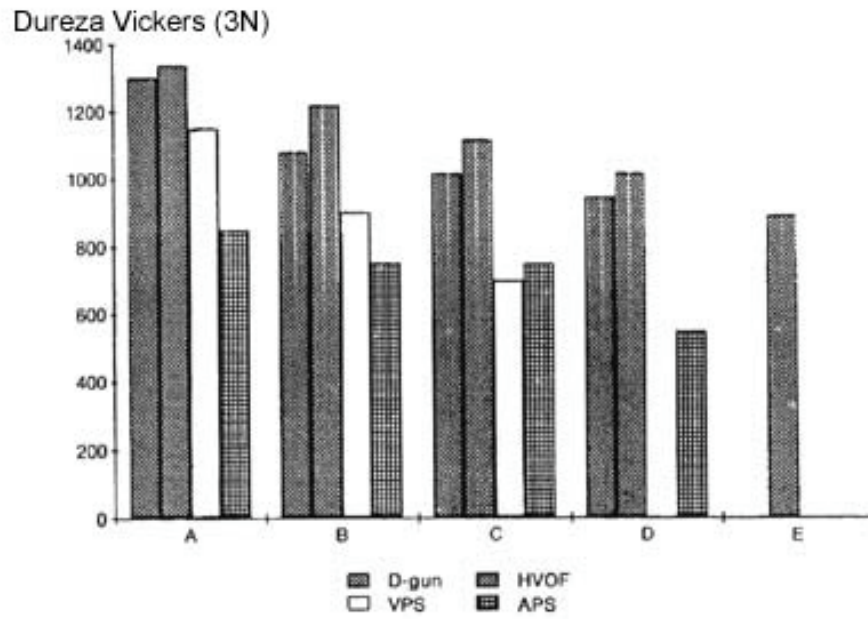


Figura 12. Valor da microdureza de recobrimentos de Carbetos aspergidos por diferentes técnicas.

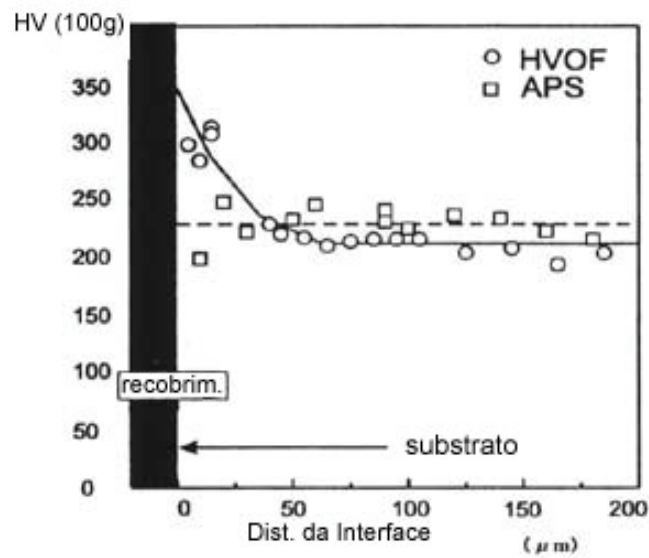


Figura 13. Perfil da microdureza ao longo da seção transversal do substrato (maior influência do HVOF).

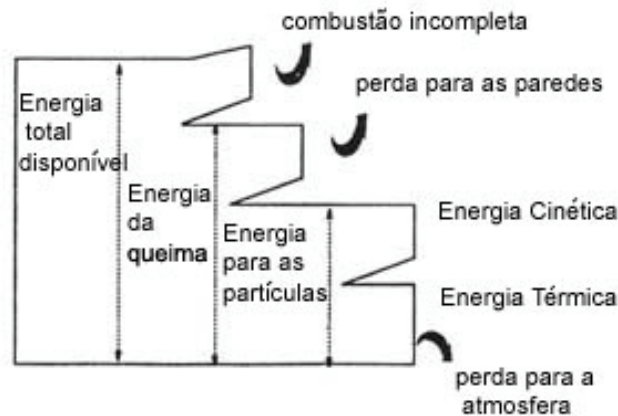


Figura 14. Balanço de energia no processo HVOF.

Existem vários tipos de pistolas de aspersão HVOF que utilizam diferentes métodos para atingir altas velocidades do jato (Figura 15) [14]. Em um dos métodos utiliza-se uma câmara de combustão resfriada com água a altas pressões. O combustível e o oxigênio são injetados nessa câmara, onde ocorre a combustão. Como consequência, uma chama de alta temperatura formada na combustão é direcionada para um bocal onde esta adquire alta velocidade. As partículas são injetadas, a alta pressão, axialmente dentro da câmara de combustão. Em outro método, também utilizado no processo de HVOF, o combustível e o oxigênio são injetados a alta pressão dentro do bocal e a combustão se dá fora deste, sendo que a chama é protegida por uma camada exterior de ar comprimido que resfria a pistola de HVOF.

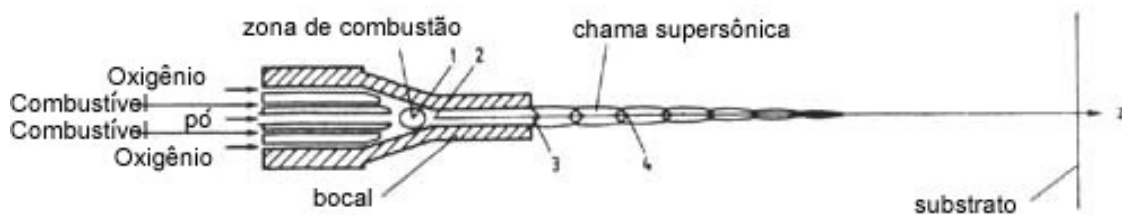


Figura 15. Aspersão por HVOF.

Schwetzke e Kreye [15] mostram em seu trabalho os diferentes resultados obtidos com diferentes sistemas de HVOF na produção de recobrimentos de WC-Co 83-17. A influência do tipo de combustível usado no processo também é demonstrada (Tabela 2 [15]).

Por se tratar de um bocal no qual os gases saem com velocidades supersônicas, um fenômeno conhecido como “diamantes de choque” pode ser observado. No núcleo do jato supersônico ocorre uma sequência de expansões e contrações de ondas de choque. Essas ondas de choque possuem regiões chamadas de “escuras”, onde existe um mínimo de pressão e temperatura, e regiões chamadas de “claras” (no centro do diamante), onde a velocidade é mínima e a temperatura é máxima. Na Figura 16 [14] podemos ver uma representação esquemática do fenômeno e na

Figura 17 podemos ver uma foto na qual os diamantes de são claramente observados [14].

Tabela 2: Parâmetros de aspersão de recobrimentos (WC-Co 83-17) produzidos por vários sistemas de HVOF com diferentes combustíveis.

Sistema HVOF	Combustível	Fluxo de Combustível (m³/h)	Fluxo de Oxigênio (m³/h)	Razão Oxigênio/ Comb.	Taxa de alimen. do pó (g/min)	VHN - 0,3kg	Desgaste abrasivo (mg/1200 DS)
Jet Kote	Hidrogênio	25.5	12.8	0.5	30-40	1080	4.0
	Propano	3.0	18.0	6.0	30-40	1200	3.3
	Propano	3.1	20.9	6.7	30-40	1190	3.3
	Propano	3.0	23.8	7.9	30-40	1200	3.3
	Etileno	4.8	28.4	5.9	30-40	1240	2.9
Top Gun	Hydrogênio	26.0	13.0	0.5	30-40	1080	8.4
	Propano	3.0	15.0	5.0	30-40	1240	3.8
	Etileno	4.7	14.1	3.0	30-40	1110	5.5
DJ Std	Propano	4.4	15.8	4.6	40-50	980	4.5
DJ 2600	Hidrogênio	39.2	12.8	0.45	60-70	1340	3.0
DJ 2700	Propano	4.1	14.5	4.6	60-70	1390	2.9
	Etileno	6.8	15.0	2.9	60-70	1400	3.5
JP – 5000	Querosene	20.8 l/h	53.6	4.3	80	1490	3.6

A geometria do bocal tem grande influência no resultado final. Sakaki et al. [16] demonstram em seu trabalho que com a diminuição do diâmetro do bocal aumenta o grau de partículas fundidas durante a aspersão e diminui levemente a eficiência de deposição. O uso de uma saída de bocal divergente, faz com que a velocidade de saída dos gases aumente consideravelmente, diminuindo a pressão, a densidade e a temperatura. Isso resulta numa maior velocidade das partículas e uma diminuição do número de partículas fundidas.

A pressão observada na câmara de combustão também parece afetar as propriedades finais do recobrimento [17].

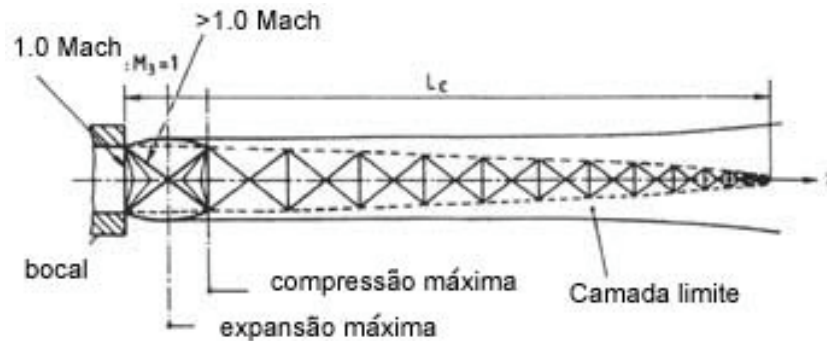


Figura 16. Formação dos diamantes de choque no bico de saída.

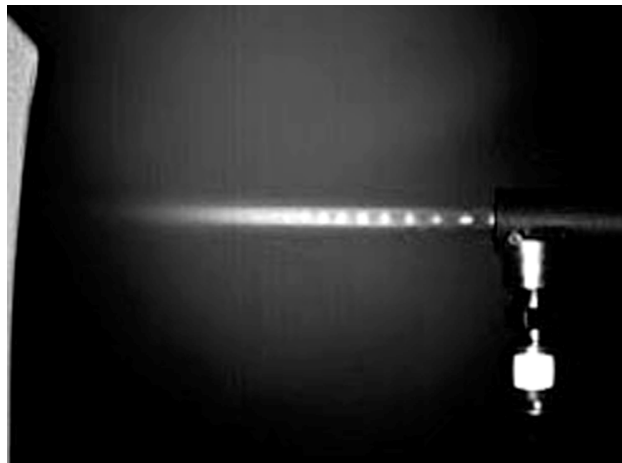


Figura 17. Diamantes de Choque.

Pershin et al. [18] demonstram que a utilização de nitrogênio como um gás protetor ao redor da chama de aspersão, na produção de recobrimentos de MCrAlY, reduz dramaticamente a quantidade de óxidos no recobrimento. No entanto, também reduz a velocidade das partículas e a temperatura média destas, embora em seu trabalho não tenha sido observada nenhuma mudança microestrutural no recobrimento.

A distância de aspersão exerce um papel importante nas propriedades físicas do recobrimento. Sobolev et al. [19] demonstram experimentalmente que a porosidade e a porcentagem de óxidos, presentes no recobrimento de aço inoxidável 316L, variam com a distância de aspersão (Tabela 3) [19].

Tabela 3: Dados experimentais de % de óxidos e porosidade de recobrimento de aço 316L.

Distância de Aspersão (m)	% de Óxidos	% de Poros
0.45	12.49	2.43
0.3	25.66	0.55

Os processos de aspersão térmica como o HVOF e o plasma podem ser usados na fabricação de componentes ou peças com multicamadas e com gradientes de propriedades ao longo da espessura (sem nenhum substrato, apenas o próprio recobrimento). Ou seja, essas técnicas podem ser usadas na fabricação de compósitos de matriz metálica ou cerâmica, que irão servir de componentes para aplicações muito específicas, em que se exijam materiais muito bem projetados, com um gradiente de propriedades determinado para resistir às condições de trabalho [20]. Na Figura 18 [21] podemos ver algumas peças fabricadas pelo processo de aspersão HVOF.

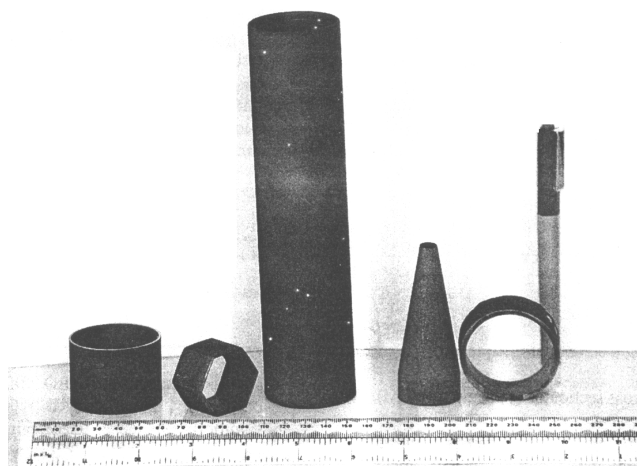


Figura 18. Peças e componentes fabricados pelo processo de aspersão HVOF.

A aspersão térmica não se restringe apenas à aspersão sobre ligas metálicas ou cerâmicos. Devido a um número crescente de componentes estruturais fabricados com compósitos poliméricos, surge a necessidade de aumentar a resistência ao desgaste na superfície dos mesmos. Isto pode ser atingido com a utilização de recobrimentos produzidos por aspersão térmica sobre esses materiais. O plasma, o HVOF e até mesmo a aspersão por detonação já começam a serem utilizados para esse fim [22]. Quando a aspersão é realizada sobre um compósito polimérico faz-se necessária a utilização de uma camada que promova a adesão entre o polímero e o material aspergido. Essa camada pode ser metálica ou mesmo de um polímero termoplástico (Figura 19 e Figura

20) [22]. No caso dos compósitos de fibra de vidro, não houve a necessidade de uma camada para promover a adesão do recobrimento no compósito (Figura 21) [22]).

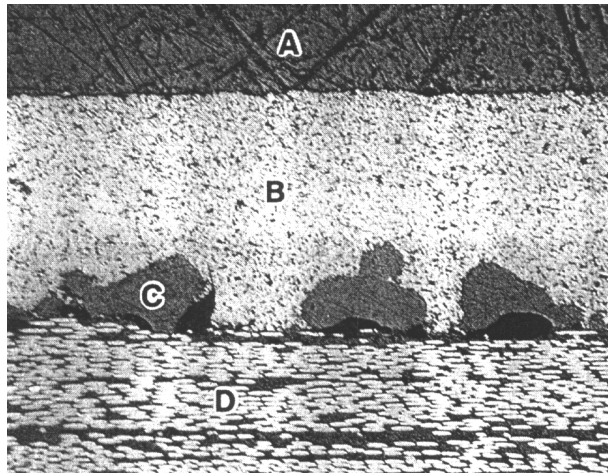


Figura 19. Recobrimento (aspersão por Plasma) de Óxido de Cromo (B) sobre um substrato de Epóxi reforçado com fibras de Carbono (D), com uma camada adesiva de PEEK (C). (A) é o Epóxi usado para embutir a amostra metalográfica. (75X)

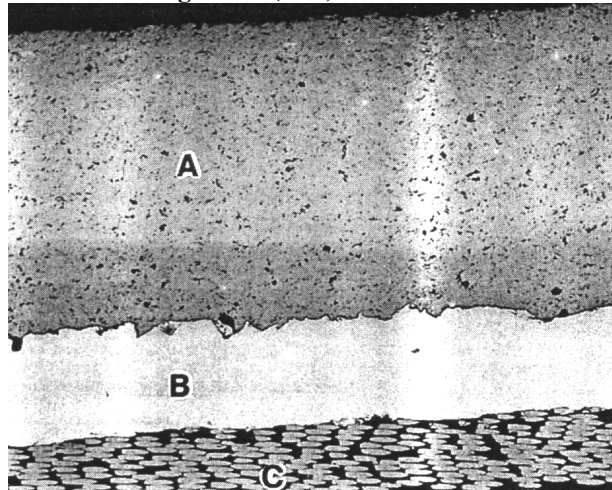


Figura 20. Recobrimento (aspersão por Plasma) de Óxido de Cromo (B) sobre um substrato de Epóxi reforçado com fibras de Carbono (C), com uma camada adesiva de Níquel eletrodepositado (B). (100X)

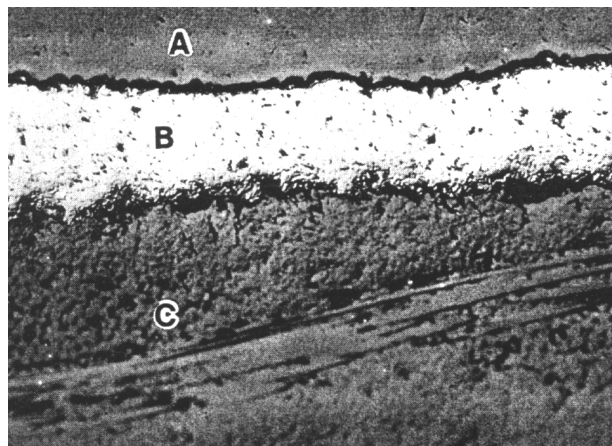


Figura 21. Recobrimento (aspersão por Plasma) de Óxido de Cromo (B) sobre um substrato de Epóxi reforçado com fibras de Vidro (C). (A) é o Epóxi usado para embutir a amostra metalográfica. (150X)

II.7.2 Parâmetros ajustáveis no processo HVOF

Para que possamos planejar um experimento no qual escolheremos um tipo de material de recobrimento, é importante conhecer os parâmetros operacionais que podem ser utilizados no planejamento e que influenciarão a qualidade do recobrimento produzido. Esses parâmetros serão de fundamental importância no desenho experimental a ser adotado no trabalho.

Podemos identificar no processo HVOF os seguintes parâmetros, considerando apenas o equipamento (sem considerar o tipo de material do recobrimento e do substrato, a superfície do substrato e a compatibilidade recobrimento/substrato):

- Tipo de combustível
- Fluxo de combustível - vazão e pressão de operação
- Fluxo de oxigênio - vazão e pressão de operação
- Gás de pressurização do pó de alimentação
- Fluxo do gás de pressurização do pó de alimentação - vazão e pressão de operação
- Dimensões do pó de alimentação
- Fluxo do pó de alimentação - vazão
- Bocal - diâmetro, comprimento e geometria
- Distância entre pistola e substrato
- Velocidade horizontal e vertical da pistola.

Como podemos observar, são muitos parâmetros de ajuste a vários níveis, sem levar em conta todas as variáveis envolvidas no processo. Com o intuito de lidar com tamanha quantidade de variáveis, é fundamental que seja feito um planejamento experimental utilizando desenhos experimentais que nos forneçam a influência de cada variável na resposta final com o menor número possível de ensaios. Essas técnicas de planejamento experimental serão discutidas posteriormente neste trabalho.

II.7.3 Materiais para HVOF

Vários são os materiais que podem ser utilizados na produção dos recobrimentos pelo método de aspersão HVOF. Na Tabela 4 [23] podemos observar alguns exemplos de materiais, na forma de pó já preparados e vendidos comercialmente, prontos para o processo.

Tabela 4: Alguns tipos de pó comerciais utilizados para aspersão por HVOF.

Pós	Propriedade e utilização do recobrimento
Cu 99% Esferoidal, Atomizado	Boa condutividade elétrica e térmica Usado na indústria de papel para resistir aos efeitos corrosivos de tintas Pode ser usado para reparos de peças de ligas de cobre
Co 28Mo 17Cr 3Si Atomizado	Excelente resistência ao desgaste combinado com boa resistência à corrosão até temperaturas de 800°C
Cr3C2 7(Ni 20Cr) Misturado	Altíssima resistência ao desgaste em altas temperaturas de trabalho.
Fe 17Cr 11Mo 3Ni 3Si 3Cu 4B Misturado	Boa resistência ao desgaste e à corrosão até 650°C
Ni 5Al Esferoidal, Atomizado	Proteção contra desgaste e oxidação
Ni 17Cr 4Fe 4Si 3.5B 1C Esferoidal, Atomizado	Recobrimentos densos, duros e livres de óxidos Aplicação: anéis sujeitos ao desgaste, exaustores ...
Ni 19Cr 18Fe 3Mo 1Co 1Ti (Similar ao Inconel® 718*)	Pó de super liga para reparar componentes feitos de Inconel® 718
WC 12Co Sinterizado	Alta resistência à abrasão e erosão abaixo de 500°C (meios não corrosivos)
W2C/WC 12Co Fundido	Resistência à abrasão e erosão Boa resistência ao desgaste Os recobrimentos são duros, bastante densos e com boa adesão
WC 10Co 4Cr Sinterizado e triturado	Resistência à abrasão e erosão Recomendável para utilização em soluções aquosas. Usado na indústria de papel para proteger o equipamento contra o desgaste e a corrosão.
WC 12Co 25(Ni Super liga)	Excelente resistência à corrosão e fadiga.
(WC 12Co) 33Ni 9Cr 3.5Fe 2Si 2B 0.5C	Os recobrimentos são densos e apresentam boa resistência ao desgaste por grão abrasivos
WC 12Co 35(Cr3C2/20(Ni 20Cr)) Misturado	Excelente resistência à corrosão Muito usado em válvulas na indústria petroquímica

II.7.4 Resultados de simulações numéricas do processo HVOF

Vários estudos têm sido feitos com o objetivo de modelar matematicamente o processo de HVOF [24]. Essa modelagem tem como objetivo compreender todos os

processos físicos presentes durante a fabricação do recobrimento, para que se possa otimizar o processo, a fim de se obter o melhor recobrimento para uma aplicação específica.

Por se tratar de um processo dinâmico no qual estão presentes vários processos físicos simultâneos, sua modelagem envolve um equacionamento matemático complexo. Os processos dinâmicos presentes podem ser divididos em:

- dinâmica da combustão
- dinâmica dos gases
- comportamento mecânico das partículas durante o voo
- comportamento térmico das partículas durante o voo
- achatamento ou planificação da gota ou partícula quando esta impacta sobre o substrato (“droplet flattening”).

Nos itens acima mencionados estão presentes alguns pontos que devem ser compreendidos para que se possa modelar o problema da forma mais abrangente possível. Estes são: comportamento do fluido dentro e fora da pistola; interação fluido-partícula; forma e morfologia da partícula; condução de calor interno das partículas; transferência de massa em partículas compósitas (dissolução, difusão, etc); aquecimento, fusão, resfriamento e solidificação das partículas; rugosidade superficial; solidificação dos discos ou lamelas; e perda de massa da fase líquida da gota durante o impacto e achatamento ou planificação.

Com o intuito de tornar possível um controle automatizado inteligente que possa verificar durante o processo de recobrimento se todas as condições ótimas de fabricação estão sendo cumpridas, alguns pesquisadores vêm tentando obter um modelo teórico que seja capaz de prever todos os processos físicos presentes durante a aspersão [14]. Em um trabalho de revisão recente, Sobolev e Guilemany [14] mostram um modelo matemático desenvolvido por eles e o comparam a resultados experimentais. Alguns resultados se mostram bem interessantes em relação a parâmetros que afetam a qualidade final do recobrimento. Na Figura 22 [14] podemos ver como o diâmetro da partícula aspergida influencia a velocidade de voo desta.

Em outro trabalho interessante, Lau, Gupta e Lavernia [25] desenvolveram um modelo teórico para descrever o comportamento de partículas de Ni nanocristalino durante a aspersão por HVOF. O material para a aspersão foi sintetizado por moagem mecânica produzindo um aglomerado na forma de flocos com um tamanho médio de grão menor que 100 nm. Dois meios diferentes foram usados para a moagem mecânica

do Ni: o nitrogênio líquido e o metanol. Os resultados podem ser vistos na Figura 23 e na Figura 24 [25] onde podemos observar as relações da velocidade das partículas aspergidas e a temperatura destas com a distância ao longo do bocal de aspersão. Notamos que existe uma forte influência do tamanho médio das partículas aspergidas no resultado.

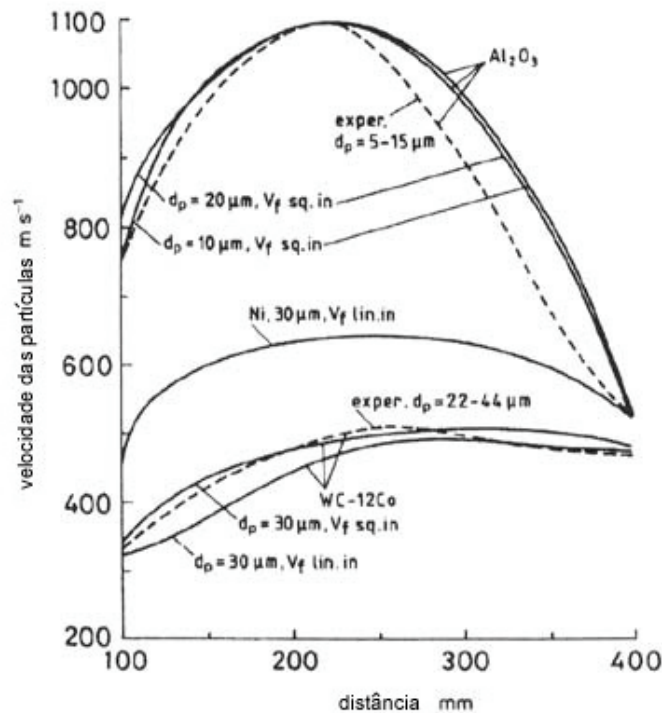


Figura 22. Influência do diâmetro das partículas aspergidas na velocidade de voo.

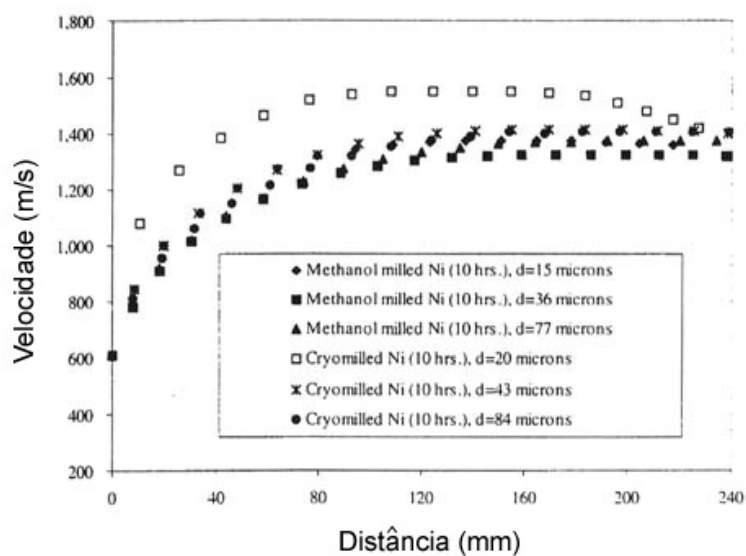


Figura 23. Perfil das velocidades das partículas ao longo do bocal de aspersão (HVOF) para dois tipos de moagem mecânica.

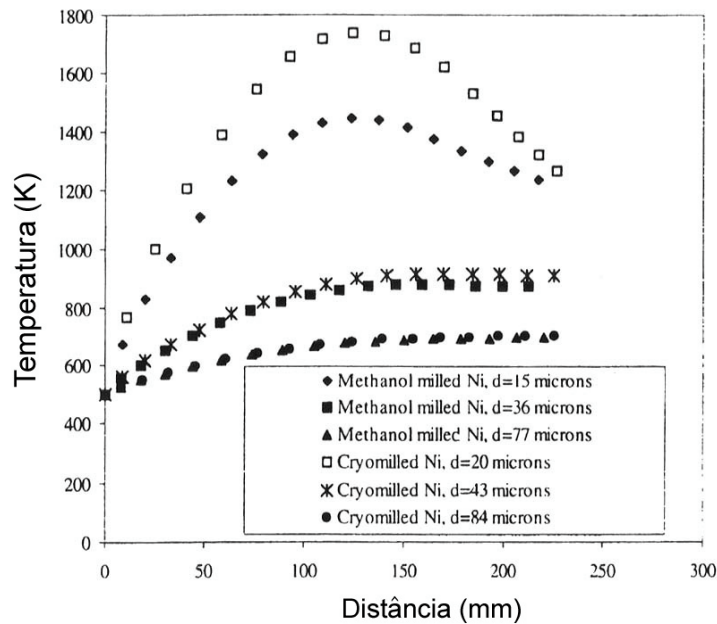


Figura 24. Perfil das temperaturas das partículas ao longo do bocal de aspersão (HVOF) para dois tipos de moagem mecânica.

Em um estudo mais recente Cheng *et al.* [26, 27, 28] demonstra o comportamento dos gases (Figura 25 e Figura 26) e das partículas durante a aspersão por HVOF, indicando o perfil de temperatura e velocidade. Além de demonstrar a dependência do tamanho da partícula na sua temperatura e velocidade durante o voo, onde nota-se que existe uma forte influência do tamanho médio das partículas aspergidas no resultado (vide Figura 27), Cheng [27] introduz o fator de razão de aspecto da partícula aspergida no resultado (vide Figura 28 ; $E = 1$ esfera perfeita; $E = 0.01$ forma de disco). Este resultado é fundamental para a aspersão de partículas ou pós que passam por um processo mecânico anteriormente a aspersão, como moagem mecânica (partículas irregulares não esferoidais).

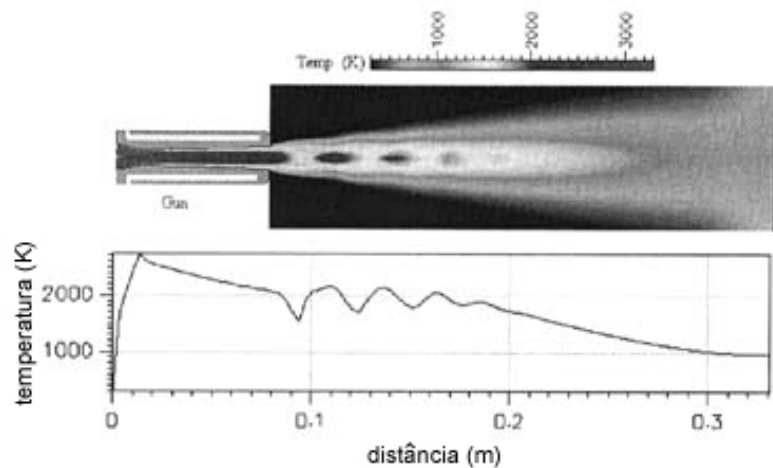


Figura 25. Perfil da temperaturas dos gases desde o bocal ate o substrato na aspersão por HVOF.

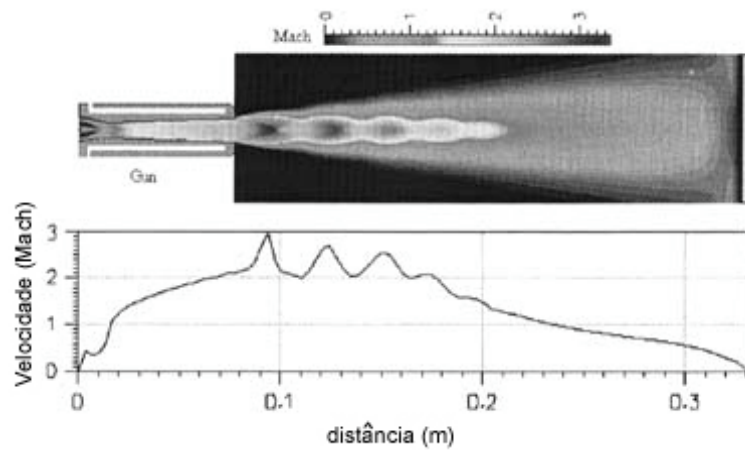


Figura 26. Perfil da velocidade dos gases desde o bocal ate o substrato na aspersão por HVOF.

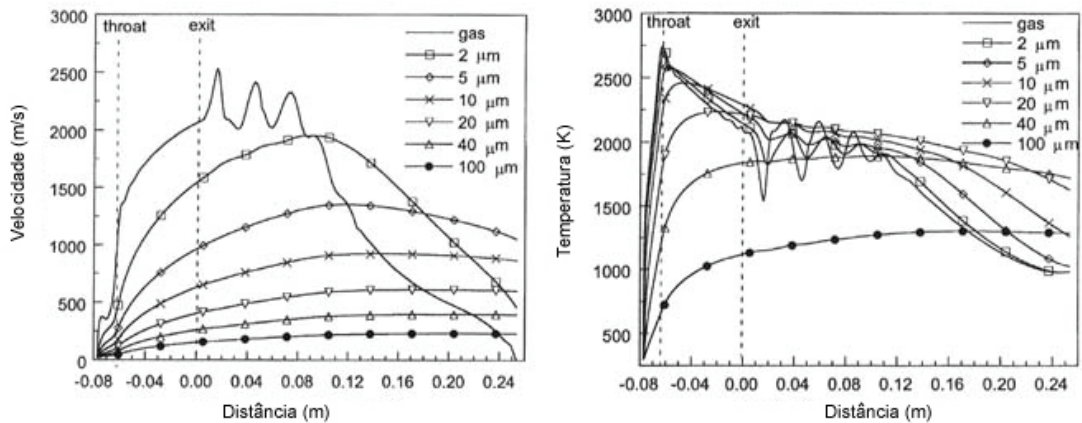


Figura 27. Perfil das temperaturas e velocidades das partículas ao longo da distância de voo na aspersão por HVOF dependendo do seu diâmetro.

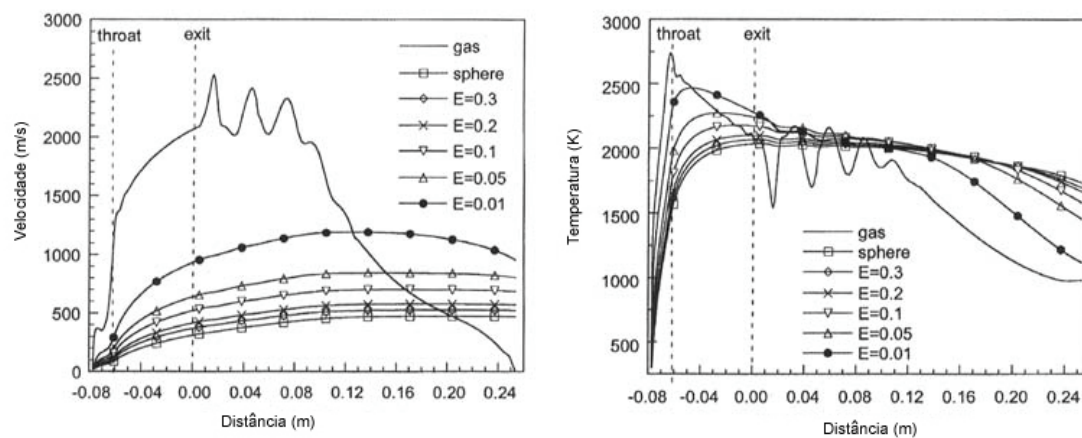


Figura 28. Perfil das temperaturas e velocidades das partículas ao longo da distância de voo na aspersão por HVOF dependendo da sua razão de aspecto ($E=1$ -esfera perfeita).

II.7.5 Mecanismos de Adesão na Aspersão por HVOF

II.7.5.1 Introdução

Segundo a ASTM, a definição de adesão é “o estado em que duas superfícies estão unidas por forças interfaciais que podem ser forças de valência ou de ancoragem ou ambas”. A natureza dessas forças de união pode ser de Van der Waals, eletrostáticas e/ou químicas. A faixa de energia aproximada de cada tipo de ligação pode ser vista na Figura 29 [29]. Uma importante distinção deve ser feita entre adesão básica (AB - máximo valor possível) e adesão experimental (AE - resistência medida ou obtida mediante ensaios experimentais). A relação entre AB e AE é dada pela equação a seguir:

$$AE = f(AB, \text{outros fatores}), \quad (1)$$

onde $AE \ll AB$ pela influência de outros fatores no teste, o que inclui tensões residuais no recobrimento e a técnica utilizada para medir a resistência de adesão. É praticamente impossível obter um valor de AB, pois são muitos os erros associados à técnica experimental.

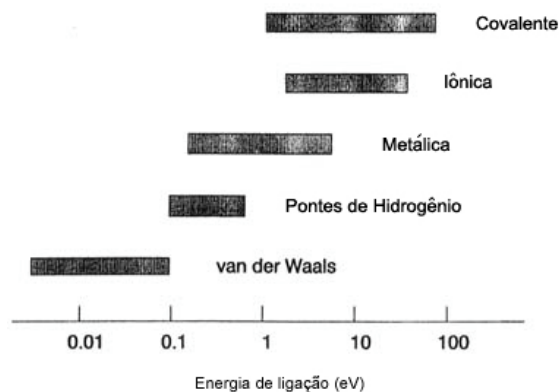


Figura 29. Faixa de energia aproximada de cada tipo de ligação adesiva.

A adesão experimental (AE) pode ser obtida através de duas abordagens distintas, uma em termos de força e outra em termos energéticos: a) definindo a força de adesão como a máxima força por unidade de área exercida para separar duas superfícies; b) definindo o trabalho de adesão como o trabalho realizado na separação de duas superfícies.

O trabalho realizado para separar o recobrimento (A) do substrato (B) é dado pelo critério energético:

$$W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}, \quad (2)$$

onde γ_A e γ_B são as energias livres específicas dos componentes A e B e γ_{AB} é a energia livre da interface. Na prática, não é possível determinar o verdadeiro trabalho de adesão, pois sempre ocorrerá alguma plasticidade durante o processo de remoção do recobrimento, e um termo extra γ_p deve ser acrescentado à equação acima.

A força total de adesão F_{AB} pode ser relacionada com o trabalho de adesão W_{AB} pela equação abaixo:

$$dW_{AB} = F_{AB}(x)dx. \quad (3)$$

Essa relação é baseada na mudança da força de adesão com a variação da distância recobrimento/substrato (x), onde x é geralmente da ordem de dimensões atômicas.

Se ocorrer ruptura ou separação na interface AB , então a falha é adesiva, se ocorrer em A ou em B , a falha é chamada de coesiva. Na Figura 30 [29] podemos ver falhas compressivas e trativas relacionadas à separação do recobrimento/substrato. Os mecanismos de decoesão dependem da ductilidade do recobrimento e do substrato.

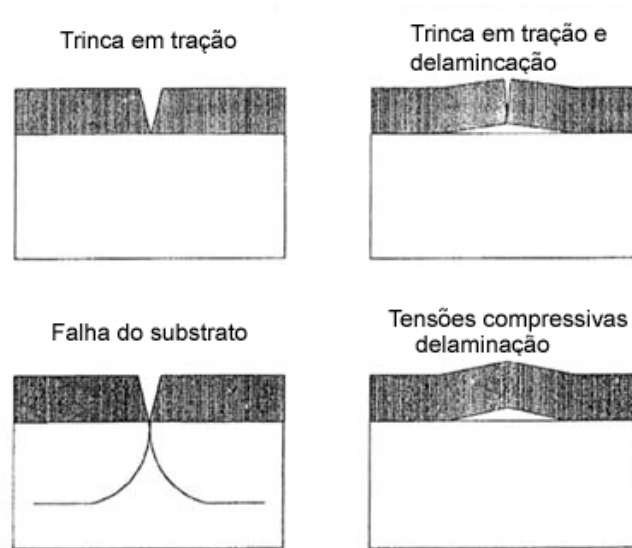


Figura 30. Falhas compressivas e trativas relacionadas ao descolamento do recobrimento.

Outro fator importante no modo de falha do sistema recobrimento/substrato é a própria natureza da interface [4]. Embora assumamos que exista uma interface ou fronteira plana entre o recobrimento e o substrato, a interface é geralmente rugosa e pode conter diferentes fases e camadas. Todos esses fatores irão influenciar os tipos de falha observados nos testes de adesão. Por esse motivo, é importante caracterizar os modos de falha associados com qualquer teste de adesão.

II.7.5.2 *Mecanismos de Adesão [5]*

No item anterior, comentamos sobre a adesão recobrimento/substrato de um modo geral. Vamos agora detalhar melhor os mecanismos de adesão existentes nos recobrimentos produzidos por aspersão térmica.

Como já foi visto anteriormente, as partículas aspergidas, ao impactarem no substrato, formam lamelas em forma de discos que aderem a este. Na maioria dos casos, essas lamelas estão ligadas ao substrato por forças resultantes da contração delas próprias durante o resfriamento na superfície rugosa (Figura 31 [5]).

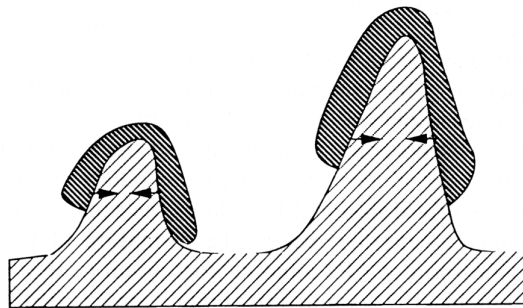


Figura 31. Ancoragem mecânica das lamelas nas irregularidades do substrato.

Nenhuma lamela está em contato com o substrato em toda sua superfície inferior. As áreas que estão em contato são chamadas de pontos de solda ou união, ou “zonas ativas”, e correspondem de 20% a 30% da área total da lamela. A adesão do recobrimento melhora com o aumento dessa área de contato.

Dentro de cada “zona ativa”, entre as lamelas e o substrato, a adesão é resultado de alguns mecanismos presentes:

- Interações físicas
- Interações metalúrgicas
- Outras interações (por exemplo, Epitaxialidade)

O terceiro mecanismo, que envolve principalmente epitaxialidade, é um mecanismo muito particular que está presente apenas quando existe uma mesma estrutura cristalográfica do recobrimento e do substrato e não é facilmente encontrado em recobrimento aspergidos pelo método HVOF. Logo, vai-se abordar a seguir os dois primeiros que são mais facilmente encontrados.

II.7.5.2a *Interações Físicas*

A interação física entre os átomos da lamela e os do substrato resulta da presença de forças de Van der Waals e pode ocorrer apenas se existir um contato próximo e constante entre os constituintes. As superfícies devem se aproximar uma da outra para chegar ao nível de haver atração atômica, isto é, algo em torno de 0.5 nm. As condições para que ocorra a interação física são: superfícies limpas e livres de impurezas, superfícies em alto estado energético (ex: deformação plástica), e superfícies em contato próximo (isso ocorre mais facilmente quando a lamela está em estado líquido).

II.7.5.2b *Interações Metalúrgicas*

Existem dois possíveis mecanismos de interação metalúrgica entre o recobrimento e o substrato: a difusão e a reação química entre a lamela e o substrato.

O processo de difusão ocorre principalmente pela grande concentração da quantidade de vazios ou lacunas presentes nas lamelas devido à rápida solidificação destas. A difusão é um processo termicamente ativo, ou seja, a alta temperatura de contato entre a lamela e o substrato irá aumentar a probabilidade da ocorrência desse fenômeno.

A formação de ligações químicas entre o material aspergido e o substrato resulta em ligações metalúrgicas muito fortes. A formação de fases intermetálicas é comum e já foi observada por muitos pesquisadores. Por exemplo, a formação de FeMo, Fe₂Mo, Fe₂W e Fe₇W₆, quando pó de Mo e W são aspergidos em substratos de aço doce. [29]

II.7.6 Tensões Residuais em Recobrimentos Aspergidos por HVOF [23]

A tensão residual presente nos recobrimentos produzidos pelos processos de aspersão térmica, particularmente pela aspersão por HVOF, pode ser considerada um acúmulo de tensões de cada partícula individualmente. Essas tensões podem ser trativas, compressivas ou neutras e, como resultado, dependendo da aplicação, podem influenciar a performance dos recobrimentos.

II.7.6.1 *Tensões Residuais Trativas*

As tensões residuais trativas são resultado da contração das partículas durante o resfriamento, sendo mais comuns quando as partículas aspergidas estão no estado de fusão (Figura 32). Tensões residuais são mais facilmente observadas em recobrimentos sobre substratos planos e finos, que podem fletir de acordo com as tensões presentes, tal fenômeno; alivia o estado de tensão do recobrimento. Já em substratos mais espessos e rígidos que não fletem, altos níveis de tensão se fazem presentes, tanto no recobrimento quanto na interface recobrimento/substrato.

Materiais com alto coeficiente de expansão térmica sofrerão maior contração quando comparados aos de baixo coeficiente, produzindo maiores níveis de tensão. Altos níveis de tensão trativa podem gerar trincas superficiais se excederem a resistência à tração do material de recobrimento.

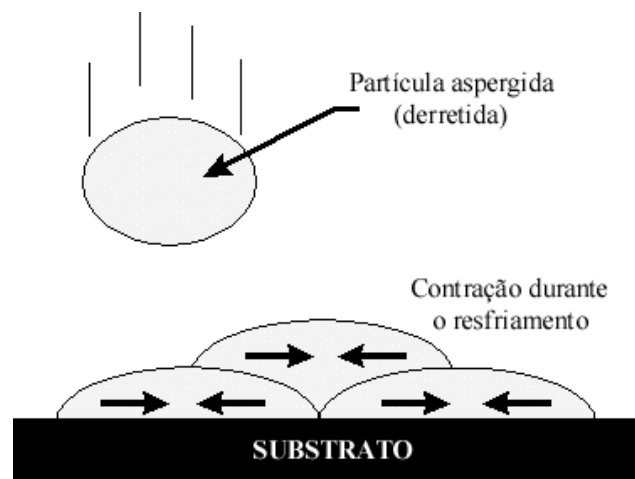


Figura 32. Tensões residuais trativas.

II.7.6.2 *Tensões Residuais Compressivas*

As tensões residuais compressivas são resultado do impacto de partículas sólidas ou semi-sólidas no substrato. Essas partículas comprimem o material de baixo durante o impacto, empurrando e abrindo espaço para si na camada inferior. Partículas muito sólidas e frias irão produzir maiores tensões compressivas com menor eficiência de deposição (Figura 33). Um recobrimento com tensões compressivas também irá fletir o substrato (dependendo da espessura) no sentido oposto ao recobrimento com tensões trativas.

Altos níveis de tensões compressivas também podem afetar a ligação do recobrimento com o substrato, produzindo tensões cisalhantes na interface. Essa tensão

cisalhante pode aparecer tanto em casos de compressão quanto em casos em que o campo de tensões é trativo, contribuindo para a ocorrência de falhas na interface recobrimento/substrato.

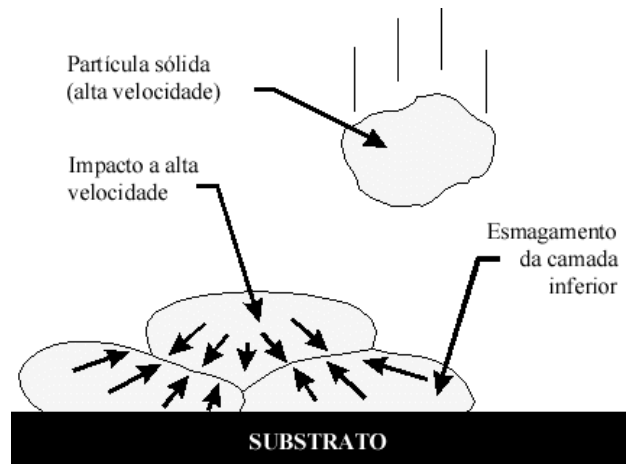


Figura 33. Tensões residuais compressivas.

A temperatura do substrato durante o processo de aspersão afeta diretamente o valor das tensões residuais. Se um material que se contrai muito depois de resfriado, é aspergido e aplicado sobre um substrato frio, ele irá contrair e o substrato não. Logo, produzirá um alto nível de tensões no recobrimento e na interface. No entanto, se pré-aquecermos o substrato, este irá expandir e no momento em que o recobrimento resfriar e contrair o substrato fará o mesmo, diminuindo, assim, os níveis de tensões presentes.

Para a maioria das aplicações, o melhor estado de tensões residuais é o neutro ou muito pouco compressivo. Essa condição produz pouca ou nenhuma tensão na interface, diminuindo as chances de falha. Para que isso ocorra, as partículas aspergidas devem impactar o substrato num estado semi-sólido ou plástico (estado sólido muito próximo do ponto de fusão).

II.7.7 Mecanismos de Oxidação durante a Aspersão por HVOF

Assumindo que a partícula aspergida experimenta completo derretimento durante o voo até o substrato, seguida de solidificação após o impacto, a formação de óxidos durante o voo da fase gás-sólido pode ser considerada insignificante em comparação a formação de óxidos na fase gás-líquido. O tempo aproximado para as partículas chegarem à temperatura de fusão é aproximadamente 2.5×10^{-5} s (oito vezes

mais curto que o tempo em que as partículas em estado líquido levam para impactar no substrato). Neste caso, a taxa de oxidação durante o vôo depende: da taxa de transferência de massa de oxigênio da fase gasosa para a superfície das partículas; da taxa de oxidação das partículas (reação química); e da difusão de oxigênio da camada exterior, onde ocorre a reação química, para o interior da partícula. [30]. A taxa de transferência de massa de oxigênio para a partícula pode ser expressa pela seguinte equação [30, 31]:

$$N_{O_2} = k_d C_{gas} (X_{O,b} - X_{O,s}) \quad (4)$$

Onde, k_d = coeficiente de transferência de massa ($\text{g}/\text{cm}^2 \text{ s}$),

C_{gas} = densidade molar do gás (mol/cm^3),

$X_{O,b}$ = concentração parcial de oxigênio na fase gasosa em volta da partícula e

$X_{O,s}$ = concentração parcial de oxigênio na superfície da partícula.

Estudos sobre a oxidação de Níquel podem ser encontrados na literatura [32]. Este metal tem a vantagem de produzir apenas um óxido (NiO) sob condições normais de temperatura e pressão, o que facilita o estudo da cinética de oxidação do mesmo. Atkinson [32] estudou a cinética de oxidação de Ni submetido a várias pressões parciais de oxigênio. Os resultados sugerem que a taxa parabólica constante de oxidação e o coeficiente de difusão de Ni em NiO variam com a pressão de oxigênio a qual o material está exposto [33]. Num estudo de absorção de oxigênio em partículas líquidas de Ni, a cinética de oxidação foi limitada pela difusão de oxigênio na interface gás/líquido inicialmente [34]. A concentração em equilíbrio de oxigênio pode ser determinada pela energia livre da reação química na interface Ni-O [30, 31]:



Lau [39] estimou que a concentração de oxigênio em equilíbrio utilizando o diagrama de fases Ni-O [35] é 0.0585. A taxa de absorção de oxigênio em Ni líquido foi determinada como $8 \text{ cm}^3 \text{ O}_2/(\text{cm}^2 \text{ Ni})\cdot\text{s}$ à temperatura de 1873 K [34]. Assumindo que a concentração parcial de oxigênio na interface ($X_{O,s}$) é 0.252, e a densidade molar do gás sendo $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{cm}^3$, a taxa de oxidação de Ni pode ser determinada como $0.00218 \text{ g Ni}/(\text{cm}^2 \text{ Ni})\cdot\text{s}$. Então podemos dizer que a quantidade de oxigênio absorvida durante o vôo (1×10^{-4} a $2 \times 10^{-4} \text{ s}$) varia de 3.4×10^{-12} a $5.1 \times 10^{-12} \text{ g}$. Logo, a espessura da camada de óxido formada sobre a partícula de Ni é estimada em torno de 0.37 a 0.75

nm. O estudo conclui que a quantidade de óxido formado durante o vôo é muito pequena.

A equação de Wagner pode ser encontrada na literatura como a mais utilizada para determinar a espessura da camada de oxido formada após do impacto da partícula com o substrato (assumindo que a partícula impacte o substrato em sua forma líquida) [30, 33, 36].

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{k'}{x} \quad (6)$$

onde, x é a espessura da camada de oxido (m), t é o tempo (s) e k' é coeficiente quadrático constante ($\text{m}^2 \cdot \text{s}$). Este coeficiente para a oxidação de Ni depende a temperatura e é proporcional à pressão parcial de oxigênio ($P_{\text{O}}^{-1/4}$), e foi determinado experimentalmente como $10^{-7} \text{ (g O}_2\text{)/cm}^4$ a 2073 K [34]. O tempo de achatamento (t_s) da partícula líquida, depois do impacto com o substrato, pode ser calculado de acordo com a seguinte equação [30, 37, 38]:

$$t_s = 0.62 \left(\frac{d}{u} \right) \text{Re}^{0.2} \quad (7)$$

onde, d é o diâmetro da partícula (m), u é a velocidade de impacto e Re é o numero de Reynolds. Para o pó de Ni utilizado no trabalho de Lau [39], aspergido após o processo de moagem mecânica a temperaturas criogênicas ($d = 28$ a $50 \text{ } \mu\text{m}$), t_s foi estimado como 10^{-7} s . A espessura da camada de óxido de Níquel varia então de 250 a 500 nm. Finalmente, o trabalho conclui que o fenômeno de oxidação é dominante durante a formação das lamelas após o impacto com o substrato e não durante o vôo.

II.8 RECOBRIMENTOS PARA BARREIRAS TÉRMICAS

II.8.1 Introdução

Os recobrimentos para barreiras térmicas são utilizados na indústria para melhorar ou aumentar a eficiência térmica de algum sistema (turbina a gás, motores, etc) ou para proteger materiais que estão expostos a ambientes de alta temperatura (por exemplo, reentrada de componentes de artefatos espaciais na atmosfera) [40].

Barreiras térmicas estão cada vez mais sendo utilizadas na indústria de motores e turbinas. Uma amostra dessa tendência pode ser vista na Figura 34 [40], na qual vemos

o aumento do consumo de Zircônia (material bastante utilizado nesse tipo de aplicação) da Volvo Aero Corporation. De apenas 1000 kg em 1987, o consumo subiu para 8700 kg em 1997.

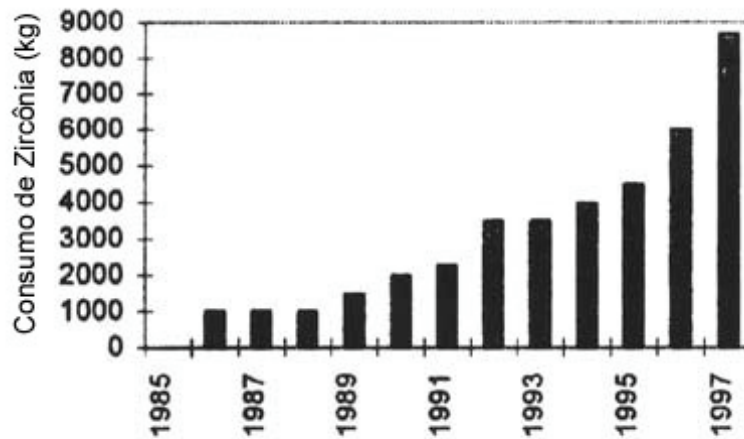


Figura 34. Consumo de Zircônia da Volvo Aero Corporation de 1985 até 1997.

O recobrimento para barreira térmica tem um papel fundamental no isolamento térmico dos componentes de uma turbina, como palhetas, câmara de combustão e todas as peças sujeitas a altas temperaturas. Junto com métodos de resfriamento, a barreira térmica vem revolucionando a capacidade de turbinas para suportar altas temperaturas de trabalho (Figura 35) [40].

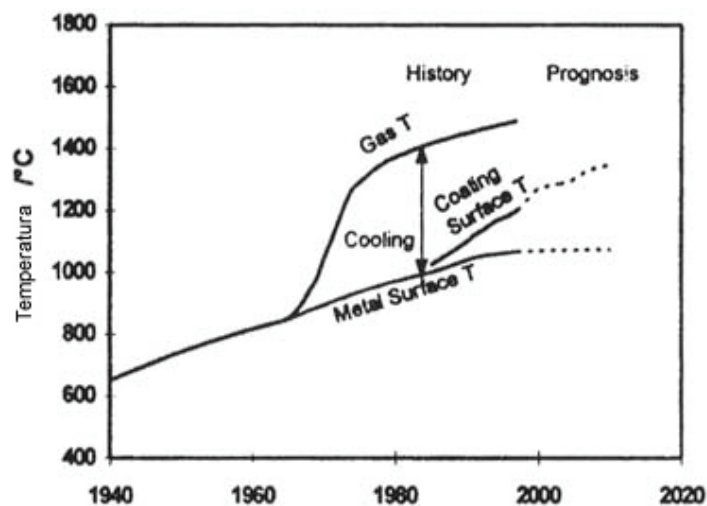


Figura 35. Aumento da temperatura de operação de turbinas a gás ao longo dos anos.

A idéia básica é aplicar um recobrimento com uma condutividade e difusividade térmica, que provocará um gradiente de temperatura muito acentuado, isolando o substrato (Figura 36) [40].

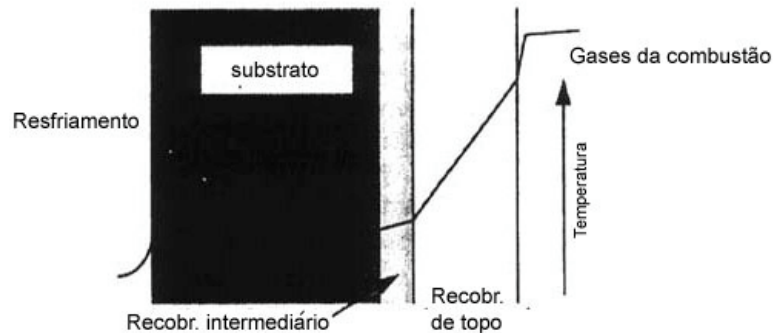


Figura 36. Princípios de uma barreira térmica (gradiente de temperatura).

Os benefícios desse tipo de recobrimento podem ser utilizados de várias formas:

- Aumentar a vida útil dos componentes
- Aumentar a eficiência da turbina
- Aumentar a temperatura de combustão
- Diminuir o fluxo de ar para resfriamento
- Reduzir as tensões geradas durante o transiente de temperatura.

Em geral, o aumento da vida útil é obtido pela diminuição da temperatura de trabalho do substrato recoberto. O aumento da eficiência é obtido pelo aumento da temperatura de entrada da turbina e pela razão de pressão, e esta é a tendência no projeto de turbinas mostrada na Figura 37 [40].

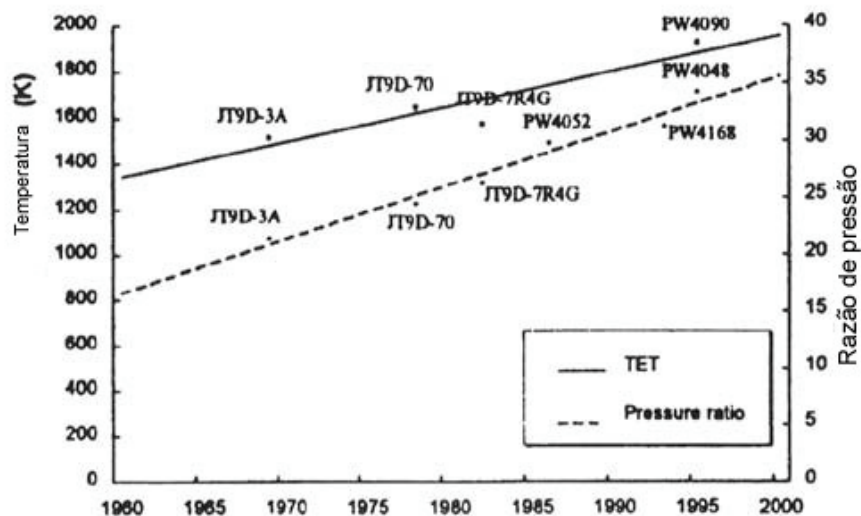


Figura 37. Tendências de aumento da temperatura de entrada da turbina e razão de pressão.

Quando as paredes internas dos componentes da turbina expostos à chama de combustão são resfriadas, geram localmente uma diminuição da temperatura do fluxo de gases quentes, o que, do ponto de vista de emissão de gases, não é desejável, pois aumenta a emissão de HC e CO. Com o desenvolvimento de novos materiais e o aperfeiçoamento das técnicas de resfriamento ocorre um aumento da temperatura de combustão, que gera maiores temperaturas nas paredes expostas e diminui a emissão desses gases (Figura 38) [40]. Existe uma grande demanda por recobrimentos para barreiras térmicas que possuam uma boa performance na questão do isolamento térmico, protegendo o substrato sem aumentar a emissão dos gases de combustão.

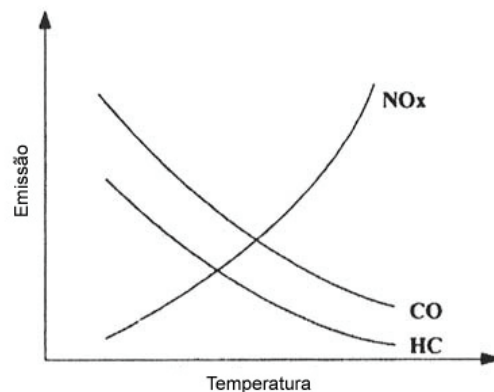


Figura 38. Emissão de gases vs. Temperatura de chama.

Os benefícios gerados na diminuição do fluxo de ar para o resfriamento estão relacionados diretamente à eficiência da turbina, onde o ar pode ser utilizado para otimizar a combustão em vez de resfriar os componentes a ela expostos.

Já o benefício da redução das tensões geradas durante o transiente de temperatura, ou choque térmico, pode ser visto na Figura 39 [40], onde a temperatura de pico é significativamente reduzida.

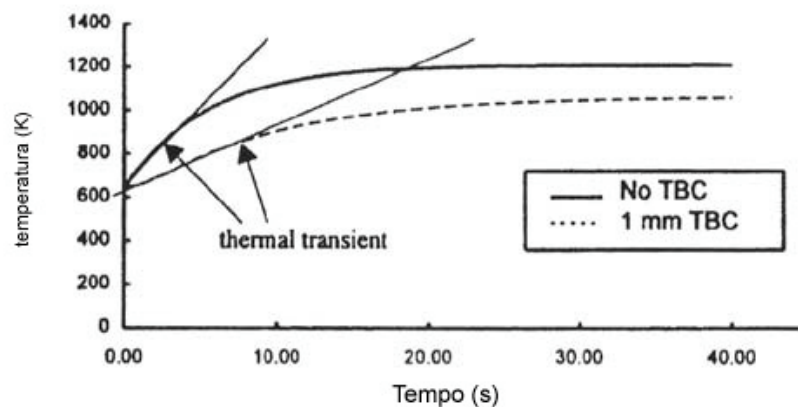


Figura 39. Efeito da barreira térmica durante o choque térmico.

II.8.2 Condutividade e Difusividade Térmica

A condutividade e a difusividade térmica são propriedades fundamentais na escolha do material a ser empregado como barreira térmica. A influência dessas duas propriedades pode ser entendida na equação do calor descrita a seguir:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \quad (8)$$

onde

T = Temperatura

$a = \lambda / \rho c_p$ = Difusividade Térmica

λ = Condutividade Térmica

c_p = Calor Específico

Para um estado transiente, a difusividade térmica controla o fluxo de calor. Já para condições estacionárias onde o termo $\frac{\partial T}{\partial t}$ é igual a zero, o fluxo de calor através da barreira térmica em uma dimensão pode ser descrito da seguinte maneira:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \text{constante} = - \frac{\varphi}{\lambda A}, \quad (9)$$

onde φ é o fluxo de calor e A é a área da superfície exposta. Resumindo, para condições estacionárias a condutividade térmica determina o gradiente de temperatura e, para condições transientes, isso é feito pela difusividade térmica.

Na Figura 40 [41] podemos ver um substrato de aço com um recobrimento de Zircônia e camadas intermediárias entre o aço e o cerâmico. A camada de ligação é, no caso, formada por CoCrAlY, e além dela existem duas camadas intermediárias entre a camada de ligação e o recobrimento cerâmico. Uma delas, mais próxima da camada de CoCrAlY é composta por 40% de Zircônia e 60% de CoCrAlY, e a outra, mais próxima ao recobrimento cerâmico, é composta por 85% de Zircônia e 15% de CoCrAlY. O objetivo desse arranjo é formar um gradiente de material que vai desde o substrato metálico (aço) até o recobrimento externo cerâmico (Zircônia), com a finalidade de distribuir mais suavemente as tensões térmicas geradas no aquecimento. O perfil de distribuição da temperatura ao longo da espessura pode ser visto na Figura 41 [41].

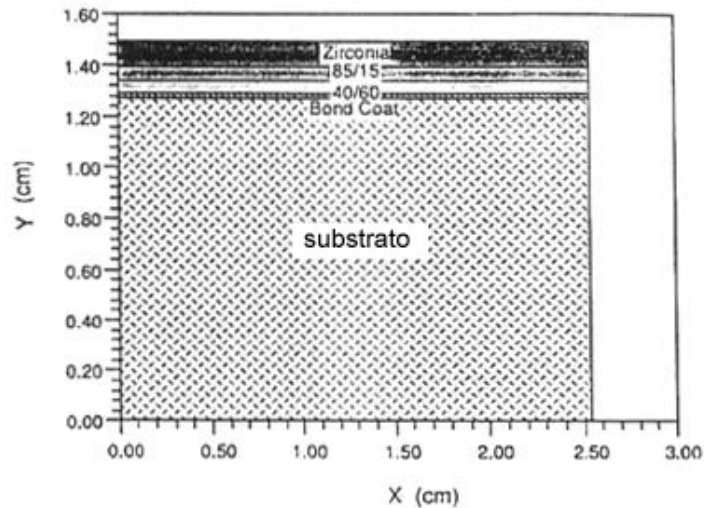


Figura 40. Substrato de aço com um recobrimento de Zircônia e camadas intermediárias entre o aço e o cerâmico.

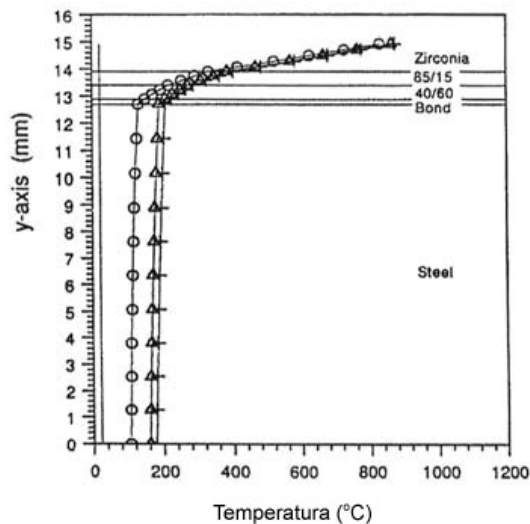


Figura 41. Distribuição de temperatura no corpo de prova para diferentes tempos. (0 s, 50 s, 100s, 150 s).

II.8.3 Ductilidade de Recobrimentos para Barreiras Térmicas

A habilidade dos recobrimentos em tolerar deformações durante expansão térmica e carregamentos mecânicos é essencial para manter a integridade do sistema recobrimento/substrato. Esta característica é usualmente descrita em termos da temperatura de transição dúctil-frágil, determinada experimentalmente utilizando um critério de deformação até o trincamento. Os fatores que influenciam o comportamento dúctil-frágil são a composição do recobrimento, o processo de recobrimento empregado, a espessura do recobrimento, o acabamento superficial, e a taxa de deformação [42, 43].

Na Figura 42 [44] podemos ver um gráfico comparativo entre materiais para recobrimentos utilizados em barreiras térmicas. Barreiras tipo MCrAlY apresentam uma temperatura de transição inferior a de recobrimentos de NiAl e CoAl. Na Figura 43 [45] podemos ver o mesmo gráfico, só que a comparação é feita entre os tipos de MCrAlY utilizados para esse mesmo fim.

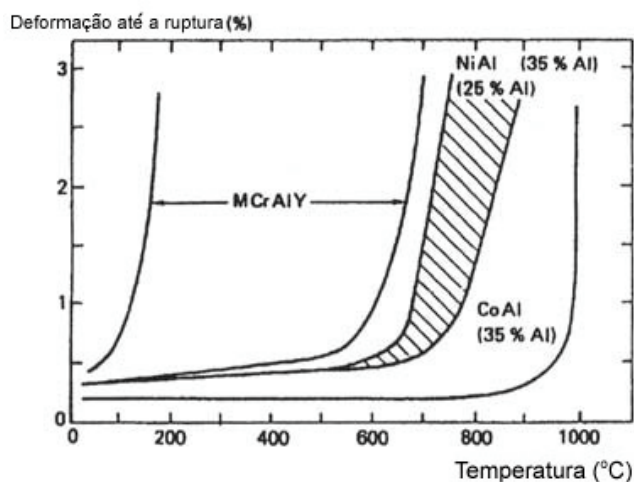


Figura 42. Temperatura de transição dútil - frágil de recobrimentos tipo MCrAlY comparados com recobrimentos a base de alumínio (CoAl, NiAl, etc.).

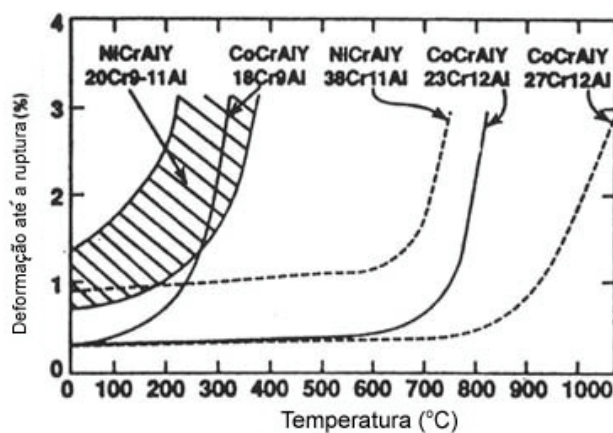


Figura 43. Efeito da composição química de recobrimentos tipo MCrAlY na temperatura de transição dútil - frágil.

Os recobrimentos, para trabalharem como barreiras térmicas, exigem certos mecanismos que atrasem sua falha ou permitam uma melhor acomodação de defeitos o que acaba tendo uma consequência positiva na vida útil da barreira. É o caso das microtrincas transversais que permitem expansões térmicas sem que haja o descolamento ou a falha da camada em serviço [46].

Khor et al. [42] utilizam recobrimentos de duas camadas para proteções térmicas fabricadas por aspersão por plasma. Esses tipos de recobrimento são conhecidos como

materiais de gradiente funcional, onde procura-se projetar um material de recobrimento com mais de uma camada, havendo uma diferença de propriedades entre elas. No caso, o recobrimento é formado por uma camada de um compósito de $\text{ZrO}_2/\text{NiCoCrAlY}$ (em vez de uma camada convencional de NiCoCrAlY sem ZrO_2) e outra apenas de ZrO_2 . Por se tratar de uma segunda camada que tem grande compatibilidade com a primeira, não foi identificada uma interface clara e definida entre as duas camadas, e a dureza apresenta uma mudança gradual ao longo da espessura do recobrimento. A resistência adesiva observada foi duas vezes superior em comparação a um recobrimento de duas camadas convencionais (ausência de uma camada compósita). Esse fato pode estar ligado à menor tensão residual presente quando se utiliza uma segunda camada com componentes presentes na primeira ($\text{ZrO}_2/\text{NiCoCrAlY}$ e ZrO_2).

II.8.4 Interface entre Recobrimentos Intermediários e Recobrimentos Cerâmicos Externos

Os recobrimentos de barreira térmica (RBTs) convencionais, que são utilizados em motores navais (diesel), em aeronaves comerciais e militares e em componentes de motores de turbinas a gás estacionárias, consistem em uma estrutura duplex constituída por um recobrimento intermediário metálico de MCrAlY (em que M pode ser Co, Ni ou Fe) e um recobrimento cerâmico externo de YPSZ (zircônia estabilizada parcialmente por ítria). O problema de trincamento que ocorre ao longo ou próximo da interface do recobrimento intermediário/recobrimento cerâmico externo após um número limitado de ciclos de operação do motor ainda é considerado um desafio tecnológico. Este trincamento interfacial, que com frequência leva à ocorrência de falhas prematuras do recobrimento, por romper a interface do recobrimento cerâmico externo com o recobrimento intermediário, foi amplamente demonstrado a partir de evidências microestruturais que foram obtidas da degradação em serviço de recobrimentos e, também, de experiências conduzidas em laboratório. [47, 48].

A fina camada de óxido, que cresce na parte externa do recobrimento intermediário, na interface do recobrimento intermediário/recobrimento cerâmico externo, desempenha um papel fundamental no trincamento da interface. É evidente que este problema de trincamento gera um impacto negativo na performance do recobrimento ao reduzir tanto a eficiência do motor (pois a temperatura do motor em operação é mantida abaixo de sua temperatura ótima) quanto na vida útil dos

componentes do motor. Conseqüentemente, isto afeta enormemente a confiabilidade e a eficiência de todo o sistema do motor. Resumindo, as falhas de recobrimento na interface têm limitado enormemente o uso de recobrimentos de barreira térmica de zircônia estabilizada parcialmente por ítria tanto em aplicações civis quanto em militares. [49].

Os RBTs, que são utilizados para proteger os componentes da região quente da turbina, são depositados em substratos de superligas de níquel, onde inicialmente deposita-se um recobrimento intermediário de MCrAlY e, em seguida, deposita-se o YPSZ como recobrimento cerâmico externo. A espessura típica dos recobrimentos de aderência e de acabamento externo é de 100-150 μ m e 150-250 μ m, respectivamente. Dois processos de aspersão térmica diferentes são utilizados convencionalmente para depositar o recobrimento de acabamento do RBT: um é o processo de deposição física de vapor assistida por feixe de elétrons (EB-PVD) e o outro é o processo de aspersão por plasma atmosférico (APS); o recobrimento intermediário metálico geralmente é depositado por aspersão por plasma a vácuo (VPS), por APS e, mais recentemente, por HVOF (Oxi-Combustível de Alta Velocidade) [50, 51, 52].

A superfície do recobrimento intermediário, onde o recobrimento cerâmico externo de YPSZ é depositado, possui uma camada fina inicial de óxido que é constituída, em sua maioria, por vários óxidos (NiO, Ni(Cr,Al)₂O₄, Cr₂O₃, Y₂O₃, e Al₂O₃). A presença desta camada fina inicial de óxido propicia a adesão entre o recobrimento intermediário metálico e o recobrimento cerâmico externo [53, 54]. Entretanto, durante a operação do motor, outra camada de óxido é formada além do óxido inicial. Esta segunda camada, também composta de alumina em sua maior parte, é normalmente referida como óxido desenvolvido termicamente (ODT) e cresce lentamente quando exposta a temperaturas elevadas. [55, 56, 57].

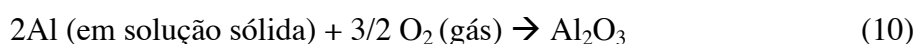
Os óxidos interfaciais, em particular a camada de ODT, desempenham um papel central no processo de trincamento. Acredita-se que o crescimento da camada de ODT leva a um aumento na concentração de tensões na região da interface, entre a camada de ODT e o recobrimento cerâmico externo. Estas tensões são causadas principalmente pelos dois fatores a seguir: (1) a incompatibilidade de expansão térmica e de deformação mecânica inadequada entre o recobrimento intermediário metálico e o recobrimento cerâmico externo de cerâmica; e, (2) uma expansão volumétrica na região de interface resultante da formação da camada de ODT. Sendo assim, é razoável pressupor que a nucleação de trincas e sua subsequente propagação ocorrem quando as

tensões na interface atingem um valor crítico. Isto é, quando a espessura da camada de ODT aumenta até alcançar um valor crítico. Outros mecanismos propostos que contribuem para o trincamento de interfaces podem ser encontrados na literatura. Alguns pesquisadores, por exemplo, sugeriram que um fator de contribuição poderia ser a distribuição não-homogênea de óxidos na interface; outros levantaram a hipótese de que o crescimento de ODT pode gerar danos interfaciais que levam ao surgimento de microtrincas e que a falha final é causada pela coalescência destas microtrincas [58]. Outro mecanismo proposto sugere, ainda, que a oxidação severa do recobrimento intermediário diminui significativamente a adesão e a energia de fraturas entre os recobrimentos [59].

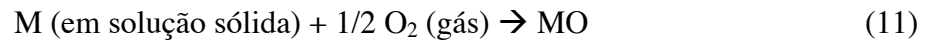
A morfologia e a composição da camada de ODT externa são cruciais para a performance dos recobrimentos RBT. Ainda que a oxidação de Y, Al e Cr tenham causado um aumento no volume do recobrimento intermediário, o desencadeamento do crescimento de NiO e de fases de tipo espinélio ($\text{Ni}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$) é mais prejudicial porque possuem uma taxa de crescimento muito elevada, o que aumenta rapidamente o volume do recobrimento intermediário e consequentemente a concentração de tensões na interface entre os dois recobrimentos [60]. Além disso, o NiO é um óxido que cresce para fora. Sendo assim, o aumento em volume do recobrimento intermediário, especialmente aquele relacionado ao crescimento de NiO e ($\text{Ni}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$) para dentro do recobrimento de barreira térmica YPSZ, causam tensões na ZrO_2 que podem ser sobrepostas às tensões induzidas termicamente decorrentes dos ciclos térmicos em serviço. Estas tensões contribuem em última instância para o início da falha da barreira térmica próxima à interface do recobrimento intermediário/recobrimento cerâmico externo [60, 61].

Um dos métodos mais eficazes para desenvolver resistência à oxidação em ligas e recobrimentos a temperaturas acima de 900 °C é formar camadas contínuas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ através de oxidação seletiva. O transporte de reagentes, isto é, Ni, Cr, Al e O, através de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é lento se comparado ao transporte através da maioria dos outros óxidos [62].

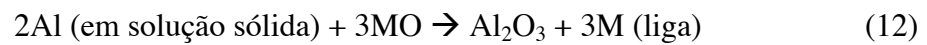
Para que uma camada de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ seja formada, as condições termodinâmicas devem ser tais de modo que a seguinte reação seja favorável na superfície do metal:



O fornecimento inicial de oxigênio é tal que os outros óxidos além do Al_2O_3 também são formados através de reações deste tipo,



onde M indica outros elementos metálicos. Para que o Al_2O_3 se desenvolva como uma camada contínua e uniforme, a seguinte reação adicional deve ser favorável:

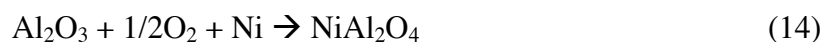


Normalmente, o Al_2O_3 desenvolve continuidade sob alguns dos MOs; este processo é denominado oxidação transitória. A quantidade de oxidação transitória depende da composição das ligas, da estabilidade dos óxidos que são formados, da taxa de crescimento do óxido transitório e da difusão do alumínio para a interface liga-óxido. Para que a Equação 12 ocorra para a direita, a energia livre de formação de Al_2O_3 deve ser mais negativa do que a do MO e a atividade ou transporte de alumínio na interface metal-óxido deve ser a maior possível comparada à atividade de M. Em ligas de níquel, cobalto e ferro as energias livres de formação dos vários óxidos favorecem fortemente a formação de Al_2O_3 , e pequenas concentrações de alumínio (por exemplo, ~ 10 at.%) são suficientes para a formação de uma camada contínua e uniforme de Al_2O_3 . [62, 63].

Todavia, quando o recobrimento sofre uma forte depauperização ou perda de Al, conhecida como “falha química intrínseca” (InCF) [64, 65], a camada de alumina se torna termodinamicamente instável em relação ao recobrimento metálico adjacente. Neste estágio, será mais favorável a formação de outros óxidos, e não alumina, através de algumas das reações exemplificadas a seguir:



ou



dependendo da composição da liga metálica e da concentração de seus componentes sob a camada de alumina [66].

II.9 MATERIAIS NANOCRISTALINOS

II.9.1 Introdução

Existe um grande interesse no campo dos nanocristais (também descritos como nanoestruturais ou nanofásicos). Estes são materiais nos quais o tamanho de grão normalmente está na faixa de 1-100 nm. Mais de 50% de volume de átomos em materiais nanocristalinos podem ser associados com contornos de grão ou limites interfaciais quando os grãos possuem dimensões suficientemente pequenas. Assim, uma quantidade significativa de componentes interfaciais entre átomos vizinhos associados com contornos de grão contribui para as propriedades físicas de materiais nanocristalinos [67].

O entusiasmo nessa área de pesquisa não está relacionado somente com as excelentes propriedades que podem ser obtidas em tais materiais, mas também com a comprovação de que o ceticismo inicial sobre a possibilidade de produção de pós de nanocristais de alta qualidade era infundado. As potenciais aplicações vão desde camadas de barreiras térmicas para palhetas de turbinas até peças rotativas de alto desgaste por atrito [67].

Várias técnicas são empregadas para produzir nanocristais, tais como: condensação de gás, moagem mecânica, cristalização de ligas amorfas, precipitação química, deposição de vapor e eletrodeposição, entre outras.

Uma questão fundamental em todos os métodos usados para a fabricação do material nanocristalino é a capacidade de fornecer energia ao material até que ele se apresente em um estado de alto “não-equilíbrio” ou instabilidade (metaestável) através de evaporação, fusão, irradiação, pressão aplicada, energia mecânica, etc. [67]. O material é então levado a um estado mais baixo de metaestabilidade por resfriamento ou outro processo relacionado ao método empregado, fornecendo, assim, amplas possibilidades para modificar sua estrutura cristalina e sua microestrutura.

Uma nova maneira de transformar o material em um material em estado metaestável é reduzindo o tamanho dos grãos para valores muito pequenos da ordem de nanômetros (nm), em que a quantidade de átomos nos contornos de grão é equivalente ou superior ao número de átomos no interior do grão. Esses materiais apresentam propriedades superiores aos materiais policristalinos de tamanhos de grão convencionais ($>10\ \mu\text{m}$).

II.9.2 Classificação

Materiais nanocristalinos são policristais monofásicos ou multifásicos, em que o tamanho dos cristais é da ordem de poucos nanômetros (1-100 nm) em pelo menos uma dimensão (Figura 44) [67], isto é, podem ser cristais equiaxiais nanoestruturais (nanoestrutura tridimensional - 3D), ter a forma de estrutura lamelar (nanoestrutura em camadas unidimensionais - 1D), ou se apresentar na forma de filamentos (nanoestruturas bidimensionais - 2D). Alguns autores consideram inclusões como nanoestruturas de dimensão zero ou pontuais. Os materiais nanocristalinos podem conter fases cristalinas, quase cristalinas ou amorfas, podendo ser metálicos, cerâmicos ou compósitos.

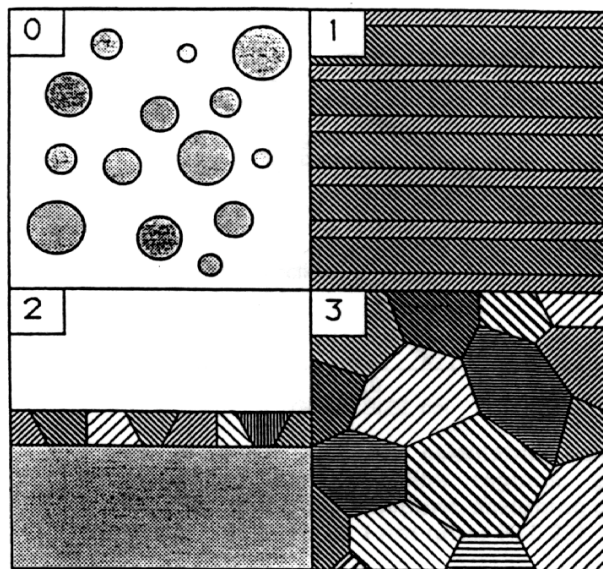


Figura 44. Representação esquemática dos quatro tipos de materiais nanocristalinos.

II.9.3 Características

Na Figura 45 [67] podemos ver uma representação esquemática de um modelo de esferas para um metal nanocristalino. Dois tipos de átomos podem ser observados: átomos associados com o interior do grão e átomos que fazem parte do contorno de grão. Um material nanocristalino típico possui um grande número de interfaces (aproximadamente $6 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ para grãos de 10 nm), com orientações aleatórias em relação aos seus vizinhos e consequentemente, uma grande quantidade de átomos presentes nas interfaces dos grãos.

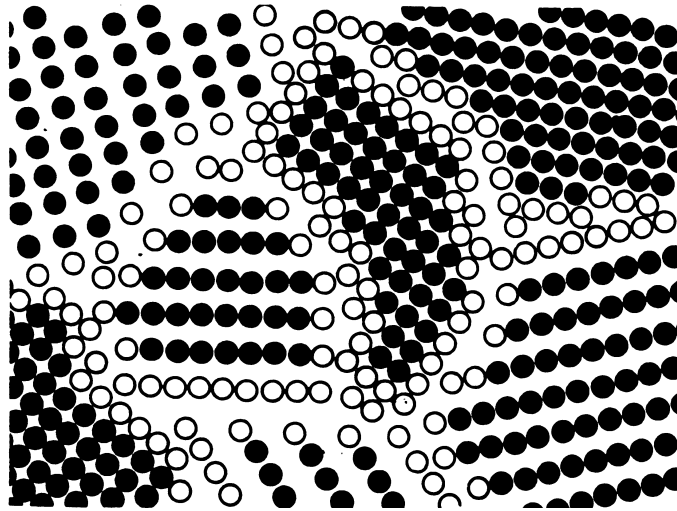


Figura 45. Representação esquemática de um modelo de esferas para um metal nanocristalino. Dois tipos de átomos podem ser observados: átomos associados com o interior do grão (•) e átomos que fazem parte do contorno de grão (○).

Assumindo um modelo em que os grãos têm forma de esferas ou cubos, o volume de materiais nanocristalinos associados com os contornos ou interfaces entre grãos pode ser calculado pela equação 15:

$$C=3\Delta/d, \quad (15)$$

onde Δ é a espessura média do contorno de grão e d , o diâmetro médio do grão. Logo, a fração de átomos nos contornos de grão pode ser de até 50% para grãos de 5 nm e decresce, quando aumentamos o tamanho de grão, 30% para grãos de 10 nm e 3% para grãos de 100 nm.

A região intercrystalina é de grande importância quando os tamanhos de grãos são pequenos. Essa região consiste de contornos de grão e de juntas triplas (linhas de intercessão de três ou mais cristais próximos), que por sua vez têm um papel fundamental na microestrutura destes materiais. O modelo de formas para grãos adotado acima não permite considerar essas juntas triplas, pois existe uma limitação geométrica do cubo e da esfera, que não formam esse tipo de região intercrystalina com juntas triplas. Logo, outro modelo é adotado [67], no qual considera-se que o grão possui 14 lados na forma de um tetracadeaedro, com as faces hexagonais representando os contornos de grão e as arestas formando as juntas triplas. Na Figura 46 [67] podemos ver uma representação gráfica das frações de volume das juntas triplas e dos contornos de grão, que, somados, formam a região intercrystalina. A figura nos mostra que para grãos extremamente pequenos, da ordem de 2 a 3 nm, os valores das frações de volume dos contornos de grãos e das juntas triplas podem chegar a 70% ou 80%.

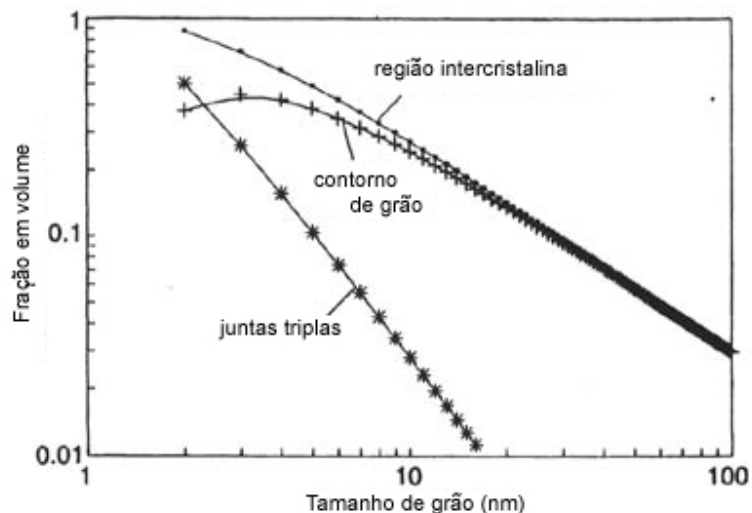


Figura 46. Efeito do tamanho de grão no volume calculado de regiões intercrystalinas (contornos de grão e juntas triplas).

II.9.4 Síntese

Na Tabela 5 [67] podemos observar os diferentes métodos de síntese de materiais nanocrystalinos e as diferentes fases ou estados (sólido, líquido e gasoso) que podem ser usados em cada método.

Tabela 5: Métodos empregados para a síntese de materiais nanocrystalinos.

Estado	Técnica
Vapor	Condensação de gás inerte Plasma Deposição química de vapor Deposição física de vapor
Líquido	Eletro – deposição Solidificação rápida
Sólido	Moagem mecânica Desgaste Erosão

II.9.5 Determinação do Tamanho de Grão em Materiais Nanocrystalinos

Por se tratar de um material onde o tamanho de grão é da ordem de nanômetros, técnicas metalográficas convencionais não podem ser utilizadas para determinar o tamanho de grão. Técnicas como metalografia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV) não são adequadas para uma determinação precisa do tamanho de

grão. Então a solução mais apropriada para esse problema é a microscopia eletrônica de transmissão (MET). No entanto, as amostras muitas vezes de difícil preparação juntamente com o alto custo do equipamento tornam a técnica pouco atraente. Um alternativa relativamente simples e que pode ser empregada em larga escala é a difração de Raios-X.

II.9.5.1 *Determinação da Deformação da Rede Cristalina e do Tamanho de Grão por Difração de Raios-X [68, 69, 70, 71]*

II.9.5.1a *Introdução*

Na derivação da lei de Bragg, assume-se que condições ideais são mantidas durante a difração. Estas condições são que o cristal é perfeito e que o raio incidente é composto de radiação perfeitamente paralela e estritamente monocromática (comprimento de onda único). Estas condições nunca existem na realidade. Na verdade, apenas um cristal infinito seria perfeito. O tamanho finito de um cristal perfeito, já poderia ser considerado uma imperfeição do cristal.

O tamanho de grão “ideal” para difração, de uma amostra de pó, depende da perfeição relativa do material policristalino, mas é normalmente de 500 nm (0.5 μm) a 10000 nm (10 μm). Se os cristalitos são menores, o número de planos paralelos disponíveis é muito pequeno para que uma difração concentrada se forme, e os picos no perfil de difração se tornam mais largos.

O alargamento de picos de difração do raio-x é facilmente visível em padrões obtidos com difratômetros, e esta informação pode ser diretamente quantificada. No entanto, é importante salientar que o alargamento de picos de difração acontece devido a três fatores principais:

1. Efeitos instrumentais: Estes efeitos incluem focalização imperfeita, picos α_1 e α_2 indeterminados, ou largura finita dos picos α_1 e α_2 nos casos em que os picos são determinados. Estas causas estranhas ao processo podem acarretar em um alargamento dos picos de difração. Por isso, a forma ideal do pico – um pico sem largura perceptível (Figura 47a)- se transforma na Figura 47(b) devido aos efeitos instrumentais.

2. Tamanho do Cristalito: Cristalitos pequenos introduzem um alargamento adicional aos picos de difração; portanto, na presença de efeitos instrumentais, o tamanho do cristalito alarga o pico como na Figura 47(c).
3. Deformação da rede cristalina: Se todos os efeitos mencionados estiverem presentes simultaneamente no corpo de prova, o pico será muito largo, como mostrado na Figura 47(d). No entanto, é possível separar os efeitos de alargamento individuais seguindo procedimentos simples, descritos a seguir.

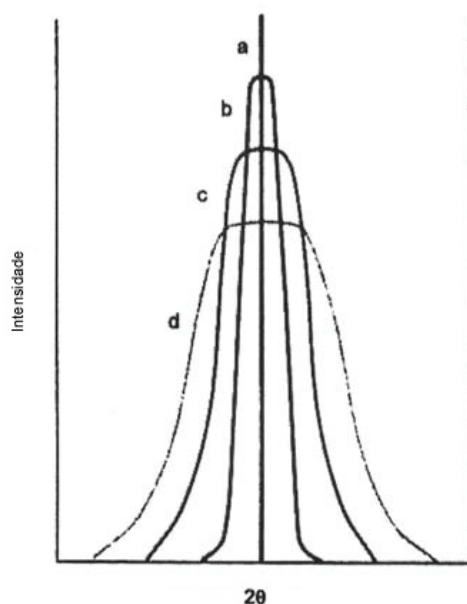


Figura 47. Larguras de pico de difração de raio-x: (a) ideal, (b) devido a efeitos instrumentais, (c) superposição de efeitos instrumentais e de tamanho do cristalito, e (d) efeitos da combinação de efeitos instrumentais, tamanho do cristalito e deformação da rede cristalina (desenho fora de escala).

II.9.5.1b *Algumas Definições*

Alguns termos encontrados na literatura sobre efeitos de alargamento de pico são tamanho do domínio, tamanho do cristalito, e tamanho do grão. Um breve esclarecimento do significado de cada termo se faz necessário. Um domínio é a parte do corpo de prova que difrata o feixe de raio-x coerentemente, e é algumas vezes chamado de domínio de difração coerente. Os domínios formam uma subestrutura, que pode ocorrer em monocristais e em materiais policristalinos. Cada domínio é ligeiramente

desorientado (normalmente $<1^\circ$) em relação aos outros, e são menores que o tamanho do grão do material. Por exemplo, os grãos podem ser divididos por contornos de grão com baixo ângulo (um arranjo planar de discordâncias individuais). Um metal deformado a frio (completamente ou parcialmente recuperado), por exemplo, tem domínios chamados de subgrãos ou células separadas por contornos de grão de baixo ângulo. Um metal recozido não tem domínios (subgrãos), mas tem grãos.

II.9.5.1c *Alargamento do pico de difração devido ao Pequeno Tamanho do Cristalito*

Scherrer derivou uma expressão para cálculo do alargamento do pico de difração do raio-x causada pelo tamanho pequeno do cristalito:

$$B_{crystallite} = \frac{k\lambda}{L \cos \theta} \quad (16)$$

onde, λ é o comprimento de onda do raio-x usado, θ é o ângulo de Bragg, L é o tamanho “médio” do cristalito medido perpendicularmente em relação à superfície do corpo de prova, e k é uma constante. A equação 16 é conhecida comumente como a equação de Scherrer e foi derivada assumindo que os perfis dos picos de difração podem ser aproximados por funções de Cauchy e de Gauss e que os cristais são cúbicos de tamanho uniforme (para os quais $k = 0.94$). No entanto, esta equação é agora freqüentemente usada para estimar o tamanho de cristalitos tanto para materiais cúbicos como não-cúbicos. Determinou-se que a constante k na equação 16 varia entre 0.89 e 1.39, mas é normalmente tomada como próxima de 1.0. Como a precisão da análise do tamanho do cristalito por este método é, no melhor dos casos, aproximadamente $\pm 10\%$, a suposição que $k=1.0$ é geralmente aceitável.

II.9.5.1d *Alargamento do pico de difração devido à Deformação*

A deformação da rede cristalina do material também causa o alargamento dos picos de difração, que pode ser representado pela relação

$$B_{strain} = \eta \tan \theta \quad (17)$$

onde η é a deformação do material.

A partir das equações 16 e 17 fica claro que o alargamento do pico devido ao tamanho do cristalito e à deformação da rede cristalina aumenta rapidamente quando θ cresce, mas a separação entre estes dois efeitos fica mais clara para valores menores de θ , como mostrado na Figura 48. Como materiais podem conter tanto cristalitos de tamanho pequeno como deformações da rede cristalina, é desejável usar picos com ângulos de difração pequenos para separar estes dois efeitos.

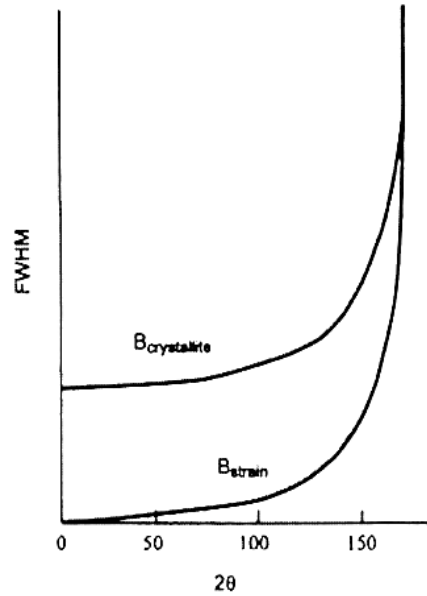


Figura 48. Dependência do FWHM (“largura à meia altura do pico”) causado pelo tamanho do cristalito e deformação da rede cristalina no ângulo de difração. Apesar de ambas as larguras crescerem rapidamente com o ângulo de difração, a separação entre eles é grande para pequenos ângulos de difração.

A largura, B_r , do pico de difração depois de subtrair o efeito instrumental pode agora ser considerada como a soma dos alargamentos devido ao tamanho do cristalito e às deformações da rede cristalina:

$$B_r = B_{crystallite} + B_{strain} \quad (18)$$

e, das equações 16 e 17, obtemos

$$B_r = \frac{k\lambda}{L \cos \theta} + \eta \tan \theta \quad (19)$$

Multiplicando a equação 19 por $\cos \theta$, obtemos

$$B_r \cos \theta = \frac{k\lambda}{L} + \eta \sin \theta \quad (20)$$

Assim, fica claro que quando plotamos $B_r \cos \theta$ versus $\sin \theta$ obtemos uma linha reta com inclinação η e ponto de interseção $k\lambda/L$, como na Figura 49a. O tamanho L do

cristalito pode ser calculado a partir do ponto de interseção utilizando valores apropriados de k (geralmente considerado = 1.0) e λ . A equação 20 sugere que quanto maior o ponto de interseção menor o tamanho do cristalito e que para tamanhos de cristalitos suficientemente grandes (que não causam alargamento dos picos de difração), a linha reta passa pela origem. Quanto menor o valor de η , menor a inclinação da linha reta, e consequentemente menor é a quantidade de deformação no material. Estas variações são mostradas esquematicamente na Figura 49(b).

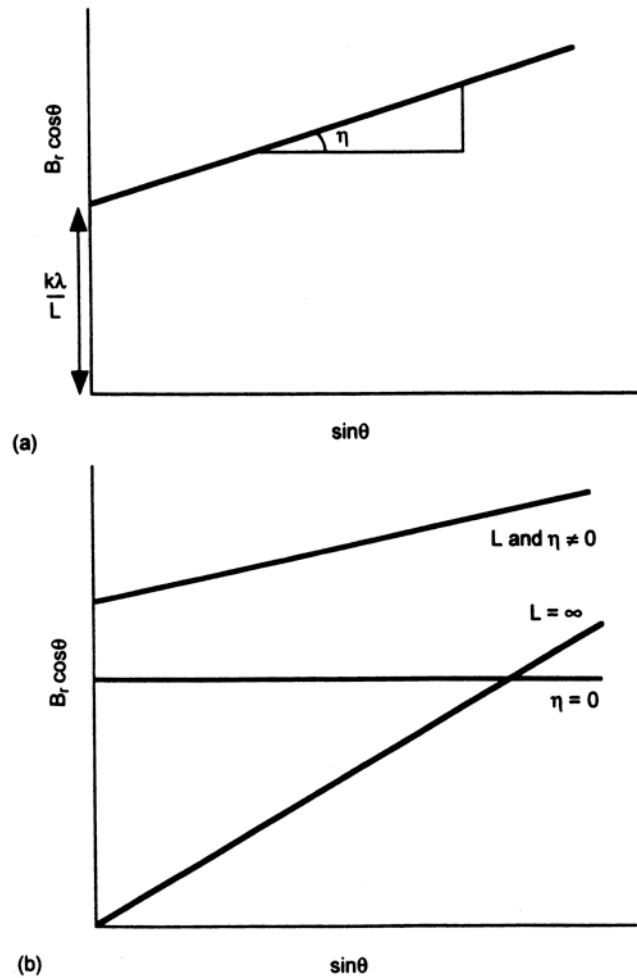


Figura 49. (a) Gráfico de $Br \cos q$ versus $\sin q$, indicando que o ponto de interseção (kl/L) e a inclinação (η) podem ser usados para calcular o tamanho do cristalito (L) e a deformação da rede cristalina (h) respectivamente. (b) Gráficos típicos que mostram a posição relativa da linha reta para tamanhos muito grandes de cristalito ($L = \infty$), nenhuma deformação ($h = 0$), e quando a deformação da rede cristalina juntamente com o tamanho do cristalito contribuem para o alargamento dos picos.

II.9.6 Síntese do Pó – Moagem Mecânica

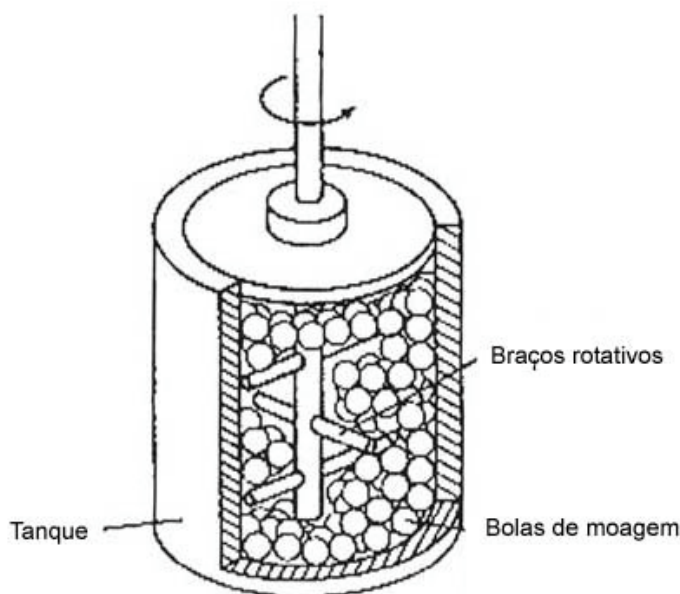
II.9.6.1 *Introdução*

Moagem mecânica é um processo de moagem de alta energia utilizando esferas de aço ou cerâmica, no qual uma mistura de pós elementares é submetida a um contínuo processo de soldagem e fratura para obtenção de uma nova liga metálica [72]. Adicionalmente, pós de ligas pré-ligadas e óxidos ou nitretos podem ser utilizados para obter ligas ou compostos com microestruturas desejadas [72]. Esta técnica de processamento em não equilíbrio foi desenvolvida pela primeira vez por Benjamin et al. [73], em 1966, no Inco Paul D. Merica Research Laboratory, para a produção de superligas complexas de Ni e de Fe reforçadas por dispersão de óxidos, e revestimento para ligas metálicas a alta temperatura [74]. Durante os últimos 25 anos, a moagem mecânica evoluiu como uma técnica viável de processamento em estado sólido para produção de várias fases e ligas em equilíbrio e em não equilíbrio. Adicionalmente, esta técnica tem produzido ligas de soluções sólidas e amorfas, que são difíceis de serem sintetizadas por processos de solidificação rápida [72]. As altas tensões cisalhantes induzidas nas partículas do pó pela colisão das esferas durante o processo de moagem criam um efeito similar ao da compressão do pó a alta pressão [75]. Hoje a moagem mecânica tem sido extensamente usada para sintetizar ligas amorfas, compostos intermetálicos e materiais nanocristalinos [74, 76, 77].

Através do processo de moagem mecânica foi possível fabricar vários pós elementares como Cr, Fe, Nb, W, Hf, Zr, Co, Ni e Ag nanocristalinos [72]. Os pós são deformados continuamente, o que resulta em geração de discordâncias; multiplicação e subsequente anulação e rearranjo das mesmas, o que leva a um refinamento de grão. Quando os tamanhos dos grãos se tornam nanométricos, os mesmos não sustentam mais discordâncias em seu interior. Desse modo, as discordâncias migram para os contornos do grão e geram deformações na estrutura da rede cristalina local [78]. O tamanho mínimo de grão dos pós elementares produzidos por moagem de alta energia utilizando esferas é inversamente proporcional ao ponto de fusão dos elementos com estrutura cúbica de face centrada (Al, Ag, Cu, e Ni). Quanto mais alto o ponto de fusão menor o tamanho mínimo de grão. No entanto, o mesmo não é verdade para materiais com estrutura cúbica de corpo centrado e hexagonal compacta [72, 79], onde a mesma regra muitas vezes não pode ser aplicada.

II.9.6.2 *Equipamentos de Moagem*

A moagem mecânica pode ser realizada em diversos tipos de equipamentos que utilizam esferas e são capazes de gerar forças de impacto compressivo de alta energia cinética, tais como “tumbler ball mills”, “planetary ball mills”, “attritor grinding mills”, “vibrating ball mills”, and “shaker mills” [74]. Estes moinhos consistem de uma câmara rotativa contendo o meio de moagem e o material precursor. O eixo de rotação horizontal faz com que o meio de moagem (esferas ou bastões) role pela superfície da câmara ou caia livremente criando um impacto entre o pó e o meio de moagem debaixo dele [74]. Um experimento típico de moagem com esferas utiliza uma razão de massa entre a esfera e o pó variando de 3:1 a 50:1 [73]. Moinhos vibratórios, como o “Spex shaker Mill” (Modelo 8000-D), são freqüentemente usados para produzir pequenas quantidades (menos de 10 gramas) apropriadas para escala de pesquisa laboratorial [73, 80, 81]. Moinhos com esferas de grande diâmetro, tais como “attritor grinding mills”, tem capacidade de carga intermediária e baixa densidade de energia cinética quando comparados aos “shaker mills” [82]. Portanto, moagem por atrito necessita um tempo maior para completar o processamento quando comparada a moagem por vibração [77]. O moinho tipo Szegvari (modelo 01-HD, vide Figura 50 [83]) é freqüentemente usado para produzir maiores quantidades do que o “shaker mill” (1 a 20kg contra 135g). A velocidade rotacional do impulsor pode variar de 50 a 600 rpm [82].



(a)

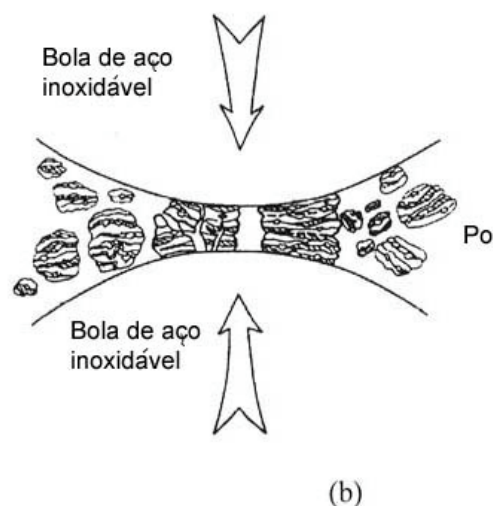


Figura 50. (a) Representação esquemática de um moinho Szegvari e (b) o conceito do processo de fratura e soldagem do pó durante a moagem [83].

II.9.6.3 Contaminação

Apesar da técnica de moagem mecânica vir sendo extensamente utilizada para produzir grandes quantidades de materiais nanocristalinos, a contaminação devido ao desgaste das esferas de moagem e a oxidação tem sido reportadas particularmente como problemática. Contaminação por óxido durante a moagem de metais reativos tem sido associada à presença de impurezas [74]. Estudos por Gilman e Nix [84] em moagem de compósitos de partículas Al-Al₂O₃ usando um moinho Spex mostrou que a concentração de óxido triplicou no pó de alumínio depois de apenas 3 horas de moagem [74]. Expor o pó ao ar depois do processamento também contribui para o crescimento significativo da concentração de oxigênio. A superfície achatada das partículas de Al, que criam maior área superficial, submetidas à moagem são expostas ao ar e reagem formando Al₂O₃ [84]. No entanto, os efeitos do oxigênio introduzidos durante a moagem são responsáveis pela produção de dispersóides estáveis dentro da microestrutura do material. Estudos sobre o efeito do oxigênio por Koch [85] revelaram que o oxigênio acelera a taxa de amorfização.

Contaminação ocasionada pelo desgaste do meio de moagem também pode criar problemas durante a moagem mecânica, particularmente quando o processo é submetido a longos períodos de tempo [74]. Esta contaminação pode mudar a composição química e a distribuição de fases dos pós precursores iniciais. Poeira/fragmentos resultantes do desgaste também podem reagir quimicamente e afetar a termodinâmica do processo tal

como amorfização e aumento da solubilidade do soluto durante a moagem mecânica [86]. Por exemplo, um estudo recente por Perez et al. [87] sobre a síntese do nanocristalino $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ em moinho Spex mostrou que a contaminação devido ao desgaste dos meios de moagem (esferas de aço inoxidável) e fragmentos da parede do tanque de aço inoxidável contribuíram para um aumento na deformação da rede cristalina com tempo de moagem de mais de 128 horas. Courtney e Wang [86] investigaram os efeitos do desgaste do meio de moagem do Fe durante a moagem da liga de Ni-W num moinho Spex. Identificou-se uma correlação entre a taxa de desgaste (em mg de desgaste da esfera por grama de esfera/hora de moagem) e a fração de volume de W cristalino no pó inicial. Os resultados deste estudo sugeriram que a fase W poderia causar o desgaste abrasivo [86].

Moagem com esferas a alta energia cinética tem sido comumente usada para sintetizar intermetálicos e nanocompósitos *in situ* [72]. Em um estudo recente, o nanocompósito $\text{Al}_3\text{Nb-NbC}$ foi produzido moendo mecanicamente pós puros de Al e Nb em metanol, sendo que o NbC foi formado pela reação do Nb com o metanol durante o processo de moagem. [88, 89].

II.9.6.4 Moagem Criogênica

Moagem criogênica é uma técnica na qual nitrogênio líquido (77K) é introduzido continuamente ao processo de moagem criando uma espécie de “lama criogênica”. Esta técnica foi empregada pela primeira vez por Luton et al. [90] na moagem de alumínio puro e ligas de alumínio; as ligas sintetizadas com esta técnica resultaram em ligas reforçadas por partículas de alumina e nitreto de alumínio (2-10 nm em diâmetro com espaçamento médio de 50-100 nm). Os dispersoides são formados *in situ* durante a moagem criogênica por co-absorção do nitrogênio e oxigênio nas superfícies limpas do alumínio. Whittenberger et al. [91] utilizaram moagem criogênica para dispersar Y_2O_3 em matriz de NiAl pré-ligado, e reportaram que os dispersoides de AlN formados durante a moagem criogênica acarretaram uma maior tensão de ruptura do NiAl do que somente o reforço de partículas Y_2O_3 .

As vantagens da moagem criogênica, quando comparadas à moagem convencional, incluem: reduzida contaminação com oxigênio da atmosfera e, minimização do calor gerado durante o processo de moagem, o que favorece à fratura

em vez da soldagem dos materiais mais dúcteis (como Alumínio) durante o processo de moagem.

O aumento observado na estabilidade térmica de pós de Fe-Al moídos criogenicamente foi atribuído em parte às partículas de óxidos e nitretos formadas durante a moagem criogênica [92, 93, 94, 95]. A estabilidade térmica dos pós Fe- 10 wt.% Al moídos em nitrogênio líquido, por exemplo, pode resultar da formação de γ - Al_2O_3 e partículas de AlN durante a moagem criogênica e não das partículas de Fe_3O_4 [96]. Portanto, a presença de Al é importante para manter a estabilidade térmica de estruturas nanocristalinas em pós de Fe moídos criogenicamente [96]. Outros estudos também mostraram que moagem criogênica pode prover estabilidade do tamanho do grão em outras composições de ligas como Ni-Al [97] e Al-Mg [98, 99].

II.9.6.5 *Parâmetros do Processo de Moagem*

Vários fatores influenciam o processo de moagem mecânica incluindo tempo de moagem, proporção da carga, ambiente de moagem, e os mecanismos internos específicos de cada moinho. Maurice e Courtney [100] mostraram os efeitos de diferentes proporções de carga (a proporção do peso da esfera em relação ao peso do pó) no tempo de moagem tanto em um moinho Spex como num “attritor grinding mill”. Além disso, o tempo de moagem necessário para obter uma certa microestrutura pode ser de várias ordens de magnitude maior se a moagem for feita em um moinho de atrito em vez de um shaker mill de alta energia cinética. Uma diminuição na proporção da carga resulta em um aumento no tempo de moagem para ambos os moinhos afim de atingir uma mesma microestrutura (tamanho de grão). He et al. [101] mostraram a influência do tempo de moagem no tamanho final de grão (Figura 51). Aikin *et al*, [102] investigaram como o tempo de moagem afetava os eventos de coalescência e fraturamento durante a moagem mecânica. Tempos de moagem maiores diminuiram a probabilidade de soldagem a frio das partículas do pó. Na Tabela 6 podemos ver a influencia do tempo de moagem criogênica na porcentagem em peso da contaminação de oxigênio e de nitrogênio no pó compósito Cr_3O_2 – NiCr [101]. Isso afeta a quantidade de nitretos e óxidos presentes no material após o processo e, consequentemente sua estabilidade térmica e comportamento mecânico.

Tabela 6: Contaminação de oxigênio e nitrogênio em função do tempo de moagem [101].

Tempo de moagem (h)	O % wt	N % wt
0	0.20	0.21
8	0.38	1.11
20	0.51	1.93

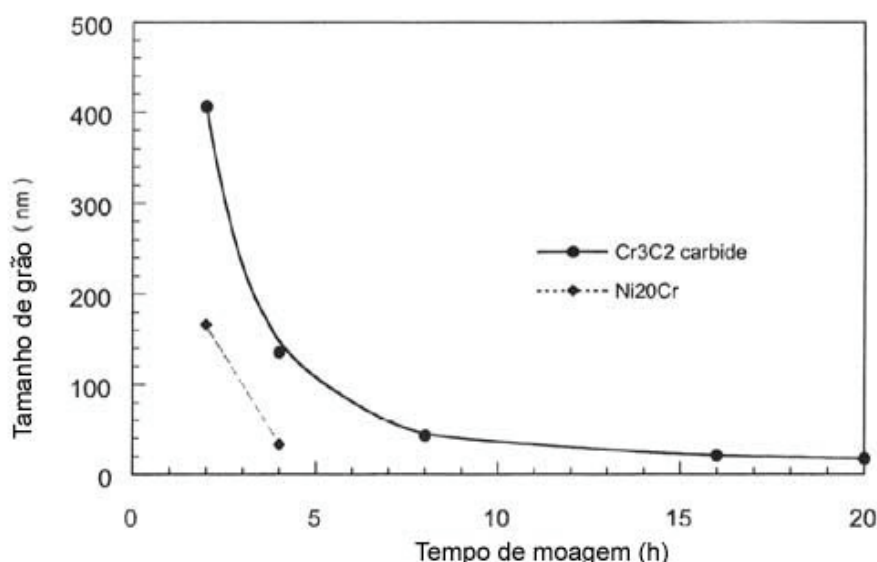


Figura 51. Diminuição do tamanho de grão com o tempo de moagem do composto $\text{Cr}_3\text{O}_2 - \text{NiCr}$ [101].

II.9.7 Estabilidade térmica: crescimento de grãos de materiais nanocristalinos fabricados por moagem criogênica

O crescimento de grãos em materiais policristalinos ocorre para diminuir a energia de interface e baixar a energia total do sistema, buscando um equilíbrio a níveis energeticamente mais baixos. Como os materiais nanocristalinos possuem um grande volume de interfaces (alto nível energético), a força que rege o crescimento de grãos é grande, mas, no entanto, observações experimentais mostram que, para praticamente todos os métodos de obtenção de nanocristais, o crescimento de grão é muito pequeno e na maioria dos casos desprezível até temperaturas relativamente altas [67].

Em moagem criogênica utilizada para fabricar materiais nanocristalinos, as reações entre os pós e o oxigênio ou nitrogênio do ambiente levam à formação *in-situ* de partículas ultrafinas, como óxidos, nitretos e oxi-nitretos. Luton *et al.* [90] relataram a formação de partículas de oxi-nitreto em escala nanométrica de 2~10 nm de diâmetro durante a moagem a temperaturas criogênicas. Descobriu-se que a presença destas

outras partículas estáveis estabilizam eficazmente os grãos de alumínio contra o crescimento ativado termicamente. Além disso, em pós de Fe-Al moídos a temperaturas criogênicas, Perez *et al.* [93] também mostraram a estabilidade térmica acentuada da estrutura nanocristalina, que foi atribuída a óxidos de ferro ou alumínio presentes no material em forma de dispersóides; e a partículas de nitreto de alumínio formadas durante a moagem a temperaturas criogênicas. Recentemente, foi demonstrada a alta estabilidade do grão nas estruturas nanocristalinas de pós moídos a temperaturas criogênicas em vários sistemas de ligas, como, por exemplo, em super-ligas de Ni [103], Al puro [104] e TiAl [105].

Lee *et al.* [106] estudaram o crescimento de grão de Ni nanocristalino produzido por moagem criogênica. Para investigar o comportamento de crescimento de grão dos pós efetuou-se o recozimento isotérmico a quatro temperaturas diferentes (773, 873, 973 e 1073 K) por períodos de tempo variados. Durante a moagem a temperaturas criogênicas, a evolução microestrutural se seguiu às etapas bastante conhecidas de um processo de moagem mecânica: deformação, fratura e soldagem dos materiais constituintes [107]. A grande quantidade de área de superfície de pós recém moídos a temperatura criogênicas resultou em uma reatividade extremamente alta. A Figura 52 mostra o tamanho de grão como uma função do tempo de recozimento a várias temperaturas. Descobriu-se que os pós de Ni nanocristalino moídos a temperaturas criogênicas apresentaram uma estabilidade térmica significativamente alta, se comparados aos grãos das amostras de Ni nanocristalino eletrodepositados com um tamanho inicial de grão igual a 10 nm, em que se observou que o tamanho de grão situou-se entre 400 e 800 nm após recozimento por 30 min a 693 K [108].

No estudo de Lee *et al.* [106], descobriu-se que as partículas ultrafinas de NiO e Ni₃N, de aproximadamente 5 nm, estavam distribuídas pelos pós moídos. As Partículas de Ni₃N não são termicamente estáveis e se decompõe durante o recozimento a 773 K, logo, pode ser que o oxigênio presente nos pós moídos a temperaturas criogênicas tenha formado uma fase de óxido através da combinação com o Ni. A fração volumétrica das partículas de NiO calculada por esta aproximação é de 3,1 % ao considerar que todos os átomos de oxigênio estão presentes como óxidos. A eficácia em potencial das partículas de NiO como pontos de ancoramento de contorno de grão pode ser avaliada através da teoria de ancoramento de Zener [109], que relaciona o raio de curvatura do contorno de grão (R) ao raio da partícula (r) e à fração volumétrica (f), ou seja:

$$R = \frac{4}{3} \frac{r}{f} \quad (21)$$

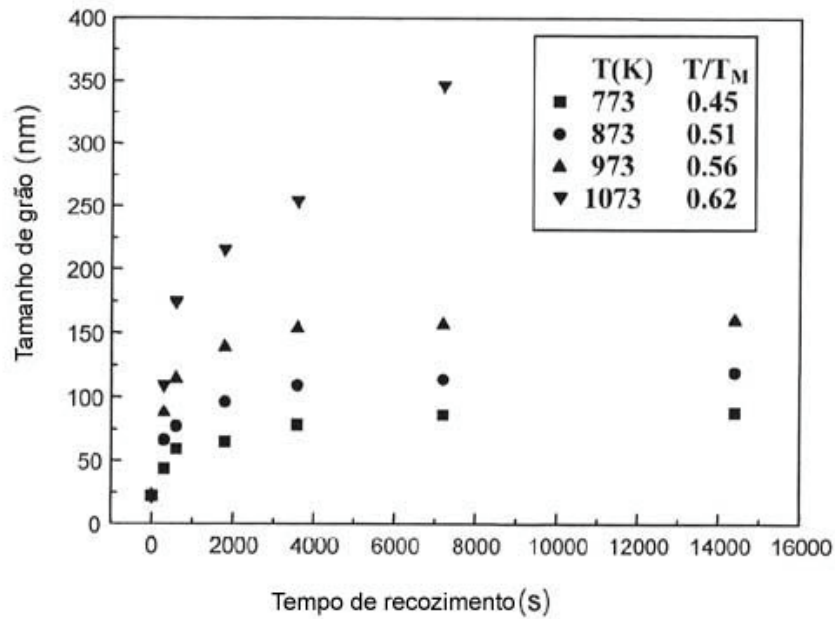


Figura 52. Variação do tamanho de grão de Ni nanocristalino submetido a um recozimento isotérmico.

Pressupondo que o raio de curvatura médio do segmento do contorno de grão seja aproximadamente igual ao tamanho de grão (D), a Equação 21 pode ser demonstrada como [110]:

$$D = \frac{2}{3} \frac{\phi}{f} \quad (22)$$

onde ϕ é o tamanho da partícula. De acordo com a Equação 22, o tamanho do grão pode ser relacionado ao tamanho e fração volumétrica das partículas que agem de modo a fixar os contornos. O tamanho do grão deduzido, utilizando a equação acima, foi de aproximadamente 108 nm, o que sustenta fortemente a possibilidade do ancoramento de grão por partículas ultrafinas ser a fonte principal de estabilização neste estudo. Aqui, excluimos o efeito do crescimento em volume das partículas de óxido uma vez que as partículas de NiO são bastante estáveis a 1173 K [105]. Uma vez que a força de ancoramento das partículas é independente de D , a taxa de crescimento decresce com o aumento do tamanho do grão até atingir um valor estável. Conforme mencionado acima, ao efetuar-se o recozimento de pós de Ni a 1073 K, o tamanho do grão cresce rapidamente e em ritmo regular até a região submicrométrica, o que se pode atribuir ao

triunfo da mobilidade acentuada do contorno de grão em temperatura elevada sobre a força de ancoramento [111]. Sendo assim, é razoável pressupor que 973 K representa a temperatura crítica em que as partículas de NiO ultrafinas conseguem inibir o crescimento de grão de Ni nanocristalino.

Além disso, a força de ancoramento que surge da segregação de impurezas do contorno de grão, que são praticamente impossíveis de serem evitadas na amostra de Ni moído a temperaturas criogênicas, também pode contribuir para a alta estabilidade de tamanho de grão observada. Recentemente, descobriu-se em uma amostra de Al moído a temperaturas criogênicas que a segregação de impurezas poderia manter o tamanho de grão médio em escala nano (abaixo de 100 nm) até mesmo em temperaturas extremamente altas, como $0,78 \ T/T_M$ [104]. No caso em estudo, foi detectada uma considerável contaminação de Fe e Cr nas amostras de Ni moídas a temperaturas criogênicas. Estas substâncias substitutivas podem isolar-se junto ao contorno de grão enquanto o crescimento de grão continua ocorrendo, levando a um aumento significativo das concentrações e ao subsequente arrastamento de impurezas devido ao ancoramento [93].

As primeiras considerações teóricas sobre a cinética de crescimento de grão isotérmica [112, 113] consideravam que, para o crescimento de grão normal, a variação de tamanho de grão em relação ao tempo deveria obedecer a cinética parabólica, isto é:

$$D^2 - D_o^2 = kt \quad (23)$$

onde, D é o tamanho de grão no tempo t , D_o é o tamanho de grão inicial e k é a constante da taxa que depende da temperatura. Contudo, as tentativas de se verificar a Equação 23 experimentalmente tiveram pouco sucesso, exceto quanto a metais de alta pureza a temperaturas homólogas elevadas. Estas discrepâncias levaram ao ajuste dos dados de crescimento de grão a uma forma generalizada da Equação 23, onde permite-se que a constante n se desvie do valor 0,5 [112, 113]:

$$D^{1/n} - D_o^{1/n} = k't \quad (24)$$

onde $n (\leq 0,5)$ é uma constante de tempo empírica determinada experimentalmente. Foram sugeridas várias explicações para que ocorresse o valor $n \neq 0,5$, desde a presença de impurezas ou outras partículas, até o efeito de espessura da amostra não considerado na Equação 23 [114].

Ajustando a curva do gráfico tamanho de grão versus tempo de recozimento dos pós de Ni nanocristalino pode-se determinar os valores de D_o , k , e n que melhor se adaptam a Equação 24 (manter). Os valores de n determinados por este procedimento estão indicados na Figura 53 como uma função de temperatura de recozimento normalizada, T/T_M . O valor de n foi de $0,16 \sim 0,32$ para a variação de temperatura entre $0,45$ e $0,62 T/T_M$ e se aproxima de $0,5$ à medida que T/T_M aumenta. O fato de que o n deduzido da Equação 24 é diferente de $0,5$ sugere que as forças de ancoramento de contorno de grão estão operantes. Sendo assim, a Equação 24 precisa ser modificada para refletir o fato de que tais forças de ancoramento impedem a migração de contorno de grão [113]:

$$\frac{D_o - D}{D_m} + \ln \left[\frac{D_m - D_o}{D_m - D} \right] = kt \quad (25)$$

onde, D_m é o tamanho de grão máximo resultante devido à força de ancoramento. A Equação 25 foi derivada supondo-se uma dependência linear de ancoramento de contorno de grão em relação ao tamanho do grão. Esta hipótese é razoável para este estudo, em que a fonte de ancoramento de contorno de grão independe do tamanho de grão. A constante k , na Equação 25, pode ser expressa por uma equação do tipo Arrhenius:

$$k = k_o \exp \left[\frac{-Q_{gg}}{RT} \right] \quad (26)$$

onde Q_{gg} é a energia de ativação para crescimento de grão, k_o é uma constante, e R é a constante dos gases. A energia de ativação, Q_{gg} é usada com frequência para determinar o mecanismo microscópico que domina o crescimento de grão. O procedimento de ajuste envolveu o isolamento do tempo na Equação 25 e o ajuste dos parâmetros D_m e k para minimizar a diferença entre os tempos de recozimento experimental e calculado. A energia de ativação que foi deduzida de um gráfico de Arrhenius foi de aproximadamente 113 kJ/mol , um valor bem próximo da energia de ativação para a auto-difusão de contorno de grão em Ni policristalino (115 kJ/mol) [115]. Isto sugere que o crescimento de grão em pós de Ni nanocristalino moídos a temperaturas criogênicas é um processo controlado por auto-difusão de contorno de grão. Contudo, em relação às temperaturas elevadas ($0,45$ a $0,62 T/T_M$), a força de ancoramento deve ser operante, contribuindo para o Q_{gg} aferido. No entanto, espera-se um valor mais

baixo de energia de ativação para a difusão de contorno de grão (Q_{gb}) em Ni nanocristalino em comparação ao do Ni de tamanho de grão convencional. Esta possibilidade se baseia em dados de difusão disponíveis referentes ao Cu nanocristalino [116], em que o Q_{gb} (em torno de 67 kJ/mol) para o Cu nanocristalino foi menor que o Q_{gg} (83 e 101 kJ/mol) para o Cu de tamanho de grão convencional.

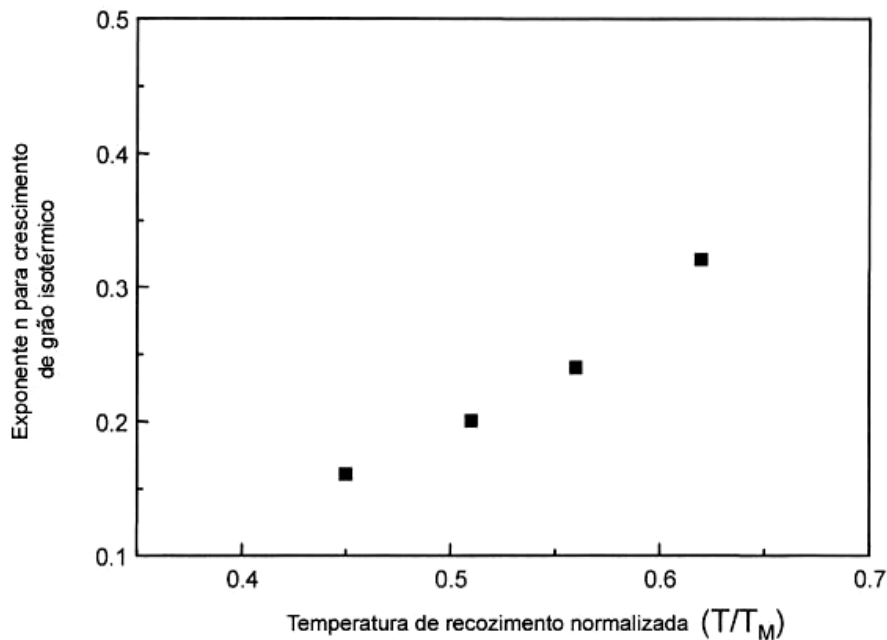


Figura 53. Variação do expoente n para crescimento de grão em condições isotérmicas versus temperatura de recozimento normalizada em relação a temperatura de fusão.

II.9.8 Propriedades dos Materiais Nanocristalinos

Por apresentarem uma estrutura tão particular, os materiais nanocristalinos possuem propriedades diferentes e geralmente superiores aos materiais policristalinos convencionais. Essas diferenças estão listadas a seguir [67]:

- aumento de resistência e dureza
- melhoramento da difusividade
- aumento de ductilidade/tenacidade
- diminuição da densidade
- redução do módulo de elasticidade
- maior resistência elétrica

- maior coeficiente de expansão térmica
- menor condutividade térmica.

Com relação aos materiais nanocristalinos, podemos dizer que, diminuindo o tamanho de grão para dimensões nanométricas, metais tradicionalmente macios e dúcteis podem se tornar duros e frágeis, e cerâmicas convencionais frágeis podem se deformar plasticamente como metais.

A mudança mais significativa resultante da redução do tamanho de grão ao nível nanométrico é o aumento de 4-5 vezes no valor de dureza ou limite de escoamento sobre o material de tamanho de grão convencional. Esta é também a área menos compreendida e mais controversa. Enquanto que o limite de escoamento (0.2% de deformação) de uma amostra de Pd com tamanho de grão de 14 nm foi reportada como sendo de 250 MN/m², a de uma amostra com tamanho de grão de 50 μm foi de apenas 52 MN/m² [117]. Resultados semelhantes foram reportados por outros em Pd [118] e em outros metais puros como Cu [119, 120]; Ni [120, 121, 122], Fe [120, 123], Ti [124], e, Ag [125], em compostos intermetálicos como Nb₃Sn, Ni₃Al, TiAl, Ti₃Al, Al₃Nb, Ni-P, Fe-B-Si, Fe-Mo-Si-B, e em amostras de TiO₂ [67, 126]. A redução na dureza com a diminuição do tamanho de grão foi, no entanto, reportada para amostras de Cu e Pd por Chokshi *et al.* [119] e para Ni-P por Lu *et al.* [127].

A relação de Hall-Petch [128, 129] para materiais policristalinos de tamanho de grão convencional sugere que o limite de escoamento (ou dureza) de um material cresce com a diminuição do tamanho de grão de acordo com a seguinte relação:

$$\sigma = \sigma_0 + k_H d^n \quad (27)$$

onde d é o tamanho do grão, σ é o limite de escoamento tomado a 0.2% de deformação (ou dureza), σ_0 a força de atrito da rede cristalina para mover uma discordância (ou a dureza de um corpo de prova monocristalino, $d \rightarrow \infty$), n o expoente do tamanho de grão (em geral -1/2), e k_H uma constante, chamada de parâmetro de intensidade de Hall-Petch. Da mesma forma, espera-se que materiais nanocristalinos apresentem um limite de escoamento muito maior do que materiais de tamanho de grão convencional de mesma composição. No entanto, deve-se entender que a equação acima possui algumas limitações. Em primeiro lugar, o valor do limite de escoamento não pode crescer indefinidamente para além do limite de resistência teórico. Em segundo lugar, qualquer processo de relaxamento que se passe no contorno de grão (por causa do tamanho muito

pequeno do grão) pode levar a uma diminuição do limite de escoamento e, assim, resultar numa relação inversa de Hall-Petch (decréscimo do limite de escoamento com a diminuição do tamanho do grão) abaixo de um tamanho crítico de grão. Em terceiro lugar, a relação de Hall-Petch foi derivada com base no aumento do limite de escoamento resultante do acúmulo ou empilhamento de discordâncias em obstáculos dentro do material, como contornos de grão. Em materiais com tamanhos de grãos extremamente pequenos, e.x. no regime nanométrico, os grãos individuais não podem suportar mais de uma discordância; e assim, a relação de Hall-Petch pode não ser mais válida. Dessa forma, é lógico esperar que o mecanismo de endurecimento e amaciamento observado em materiais nanocristalinos possa ser fundamentalmente diferente do observado em metais de tamanho de grão convencional.

Há um debate ativo na literatura sobre a origem do alto limite de escoamento dos materiais nanocristalinos, e estão sendo feitas tentativas para modificar a relação de Hall-Petch de forma a explicar os resultados observados. Antes de discutir estas modificações, será útil sumarizar os resultados da variação da dureza (existem muito poucos relatórios de medição de limite de escoamento em materiais com tamanho de grão < 100 nm) com o tamanho do grão:

1. Em geral, a dureza aumenta com a diminuição do tamanho do grão
2. Para tamanhos de grão muito pequenos, a dureza diminui com a diminuição do tamanho do grão, referido como relação de Hall-Petch inversa. O tamanho crítico de grão no qual ocorre a inversão depende do material. Em alguns materiais, a dureza aumenta linearmente com $d^{1/2}$ e então alcança um patamar horizontal para tamanhos pequenos de grão.
3. A inclinação $d^{1/2}$ de Hall-Petch é muito menor no nível nanométrico do que se observa em tamanhos mais normais de grão.

Considere agora as possíveis razões para o desvio da relação de Hall-Petch nos materiais nanocristalinos. A relação Hall-Petch foi derivada usando o conceito de acúmulo ou empilhamento de discordâncias em grãos individuais [130]. No entanto, em materiais nanocristalinos, empilhamentos de discordâncias não podem se formar quando o tamanho do grão é menor do que um valor crítico d_c [131]. Esta impossibilidade, gera o que podemos chamar de amolecimento do material, e leva a uma diminuição da dureza com a diminuição do tamanho do grão, i.e. um valor negativo da inclinação k_H [132]. O valor de d_c pode ser calculado igualando a força repulsiva entre duas discordâncias e a tensão aplicada ao material usando a relação:

$$d_c = \frac{3Gb}{\pi(1-\nu)H} \quad (28)$$

onde, G é o módulo de cisalhamento, b o vetor de Burgers, ν a razão de Poisson, e H a dureza.

O modelo acima poderia explicar a reversão na dureza com o tamanho de grão em Cu e Pd nanocristalinos. A inclinação negativa em Ni-P tem sido explicada com base no endurecimento da precipitação devido a formação de Ni_3P durante o tratamento térmico. No entanto, este raciocínio não explica todos os resultados [133]. Uma explicação mais convincente para a inclinação negativa pode ser fornecida levando em consideração a fração do volume das juntas triplas, [122, 133, 134] uma vez que foi reportado anteriormente que um aumento na fração do volume de junta tripla leva a um amaciamento e um aumento da ductilidade nos materiais policristalinos.

Muitos pesquisadores já aceitam que existe um tamanho crítico de grão nos materiais nanocristalinos acima do qual a inclinação Hall-Petch é positiva e abaixo do qual é negativa; diferentes razões foram apresentadas para sua presença. De acordo com Palumbo et al. [134] a transição de inclinação positiva para negativa ocorre quando as juntas triplas na microestrutura começam a compreender uma fração de volume significativa do valor total do corpo de prova. Fougere et al. [118, 135] e Liu et al. [136] observaram que o endurecimento ou amaciamento dos materiais nanocristalinos pode depender do método usado para alterar o tamanho do grão. Por exemplo, amostras de um material originalmente nanocristalino, após tratamento térmico para aumentar o tamanho de grão, apresentou valores de dureza mais altos do que amostras convencionais produzidas com tamanho de grão similar.

Considerando todas as propriedades incluindo estabilidade térmica e aumento de dureza, alguns trabalhos recentes evidenciam as vantagens do uso de materiais nanocristalinos na produção de recobrimentos por técnicas de aspersão térmica. Dent et al. [137] conseguem, com sucesso, aspergir pelo processo de HVOF uma liga nanocristalina de NiCrMoB. Em outro trabalho, Jiang et al. [138] utilizam a técnica de aspersão por HVOF para produzir recobrimento de Inconel 718 e Ni nanocristalinos. Nesse trabalho é estudada a estabilidade térmica do recobrimento. O material nanocristalino foi fabricado por moagem a temperaturas criogênicas e, depois de aspergido, foi feito um controle da mudança do tamanho dos grãos com um tratamento térmico de aquecimento. Para o Inconel nanocristalino 718 a estabilidade térmica foi

conseguida até 1273K, já para o Ni nanocristalino essa estabilidade chegou a apenas 573K.

II.10 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

II.10.1 Endentação e Microendentação

A endentação e a microendentalção são técnicas largamente difundidas nos meios de pesquisa e na indústria de uma maneira geral, pois se trata de um método relativamente simples e de fácil preparo de corpos de prova. Uma das propriedades mais usualmente medida com os métodos de endentalção é a dureza.

A dureza é uma das propriedades mais amplamente usadas na especificação de materiais em engenharia. O motivo está na simplicidade do ensaio e do equipamento para realizá-lo. Os métodos mais usados para se determinar a dureza de um material são os ensaios mecânicos por risco, penetração e choque [139].

Os ensaios mecânicos por risco consistem na possibilidade de um material riscar outro. Esse método possibilitou a criação da escala mais antiga de dureza de que se tem conhecimento, a escala MOHS. Esta é constituída por 10 minerais padrões que estão dispostos em ordem crescente da possibilidade de serem riscados pelo mineral seguinte. O material 1 da lista é o talco, que pode ser riscado por todos os outros, e o material 10 é o diamante, o que significa que este pode riscar todos os outros minerais da lista e não é riscado por nenhum, portanto possui maior dureza [139].

No caso de ensaios de dureza por choque, o que se tem é um processo dinâmico que produz a impressão no corpo de prova por meio de um penetrador que bate na superfície da amostra. O choque é produzido por meio de um pêndulo que impacta o material ou por queda livre de um êmbolo [139].

A forma mais utilizada para se determinar a dureza de um material é a resistência à penetração de uma ponta esférica, piramidal ou cônica. Dessa maneira, relaciona-se a carga aplicada com a impressão deixada pelo endentador no material, obtendo-se um número que expressa a dureza do material. Sendo assim, a dureza é definida como [140]:

$$H = P/A \quad (29)$$

onde, P é a carga aplicada e A é a área de impressão deixada no material. Essa área dependerá da geometria do endentador. Vários são os tipos de endentadores para medição da dureza. Existem penetradores que são capazes de determinar a microdureza de um material. É o caso do ensaio de microdureza Knoop, HK, onde o penetrador é uma pirâmide de diamante, e a dureza é expressa pela razão entre a carga aplicada e a maior diagonal do penetrador:

$$HK = \frac{P}{A} = \frac{14.2P}{D_m^2}, \quad (30)$$

onde D_m é a maior diagonal do penetrador e P é a carga aplicada.

Um outro ensaio de microdureza por penetração é o ensaio de dureza Vickers (HV), onde o penetrador é uma pirâmide de diamante de base quadrada com ângulo de 136° entre as faces opostas. A projeção da forma de impressão é um losango regular. A dureza HV é obtida mediante a média L de suas diagonais:

$$HV = \frac{P}{A} = \frac{2P \sin \frac{136^\circ}{2}}{D^2} = \frac{1,854P}{L^2}. \quad (31)$$

Com o desenvolvimento de materiais extremamente finos que recobrem outros materiais, surgiu a necessidade do desenvolvimento de um equipamento capaz de medir as propriedades desses recobrimentos. Surge então a técnica da nanoindentação. O método consiste em fazer penetrar uma ponta de diamante do tipo Berkovich, que possui uma geometria piramidal de três lados, onde cada lado forma um ângulo de 65.3° com o plano normal a base. A dureza é obtida da seguinte maneira:

$$H_{Nano} = \frac{P}{A} = \frac{P}{24.5(h_c^2)}, \quad (32)$$

onde P é a carga e h_c é a profundidade de contato obtida a partir das análises feitas nas curvas de carregamento e descarregamento. Na Tabela 7 [139] é apresentado um resumo com as formas de medição de dureza mais utilizadas, suas respectivas geometrias de penetradores e fórmulas. A técnica de nanoindentação será descrita com mais detalhes posteriormente.

Assim como a dureza, podemos determinar o módulo de elasticidade de recobrimentos através de ensaios de indentação. Wallace e Llavsky [141] utilizam um endentador de ponta esférica para determinar o módulo de elasticidade de recobrimentos

de $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ aspergido por plasma. Em seu trabalho, um equipamento comercial de endentação é modificado para que se possa obter a medida de carga e a penetração. Através das curvas de carregamento e descarregamento, é possível verificar o comportamento elástico ou plástico do material. O módulo de elasticidade aparente E^* é dado pela equação abaixo:

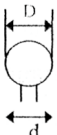
$$E^* = (9/16)^{1/2} P h^{-3/2} R^{-1/2}, \quad (33)$$

onde h é a profundidade da penetração elástica do endentador esférico, P é a carga aplicada (da ordem de mN) e R é o raio da ponta do endentador. O verdadeiro módulo de Elasticidade do material (E_m) pode ser calculado através do módulo aparente, levando-se em conta as propriedades elásticas do endentador esférico:

$$E_m = \frac{1 - \nu_m^2}{(1 - E^*) - [(1 - \nu_i^2) / E_i]}, \quad (34)$$

onde E_i é o módulo de Elasticidade do endentador e ν_m e ν_i são o coeficiente de Poisson do material e do endentador, respectivamente.

Tabela 7: Formas de medição de Dureza.

<i>Teste</i>	<i>Penetrador</i>	<i>Vista Lateral do penetrador</i>	<i>Vista de Topo da impressão</i>	<i>Carga</i>	<i>Equação</i>
Brinell	Esfera de aço 10mm de diâmetro			P	$BHN = 2P / \pi D [D - \sqrt{D^2 - d^2}]^{-1}$
Vickers	Ponta de diamante Piramidal			P	$HV = 1,8544P / L^2$
Knoop	Ponta de diamante Piramidal			P	$HK = 14,2 P / D_m^2$
Nanoindentação	Ponta de diamante Piramidal			P	$H_{\text{Nanoindentação}} = P / 24,5 h_c^2$

II.10.2 Nanoindentação

O ensaio de penetração em escala nanométrica, ou nanoindentação, é uma técnica utilizada para medir propriedades mecânicas de filmes finos, recobrimentos e materiais com superfície modificada. Essa técnica consiste em fazer penetrar na amostra uma ponta de diamante, que pode ser esférica, cônica ou piramidal, controlando simultaneamente a carga aplicada e a profundidade de penetração [142, 143, 144, 145].

Da mesma forma que os métodos convencionais, essa técnica pode determinar as propriedades mecânicas dos materiais ensaiados através da relação entre carga, deslocamento e tempo. Os dados de carga *vs.* deslocamento são bem similares a um ensaio de compressão; a maior diferença entre os dois ensaios está na geometria do contato entre o sistema de carga e o corpo de prova. No ensaio de compressão de uma amostra cilíndrica, a área de contato permanece a mesma durante todo o ensaio, enquanto que, no caso da nanoindentação, a área de contato varia continuamente quando o penetrador é introduzido ou retirado da amostra, o que dificulta a análise dos resultados. Utilizando uma ponta plana não mais estaríamos sujeitos a esse problema de interpretação dos resultados, no entanto sua utilização é raramente encontrada na prática, pois, para alcançar um alto grau de resolução espacial, é desejável uma área de contato que seja a menor possível, e isso só se consegue com penetradores pontiagudos. Além disso, é difícil assegurar um contato uniforme entre o corpo de prova e um penetrador com extremidade plana, pois existem problemas de alinhamento e rugosidade da superfície da amostra.

Por essas razões o penetrador mais frequentemente utilizado nos ensaios de nanoindentação é o de ponta de diamante Berkovich, já mencionado anteriormente nos ensaios de dureza.

As duas propriedades mecânicas mais frequentemente medidas pelo ensaio de nanoindentação são a dureza (H) e o módulo de elasticidade (E). Esses valores são obtidos mediante um ciclo completo de carregamento e descarregamento do nanoindentador. Na Figura 54 [146] podemos ver uma representação esquemática de uma seção transversal de um corpo de prova em dois momentos de uma endentação, mostrando a superfície sob o carregamento e após a retirada da carga. Na Figura 55 [146] podemos observar um gráfico de carga *vs.* deslocamento de um ciclo de carregamento e descarregamento em um ensaio de nanoindentação em uma amostra de vidro alcalino.

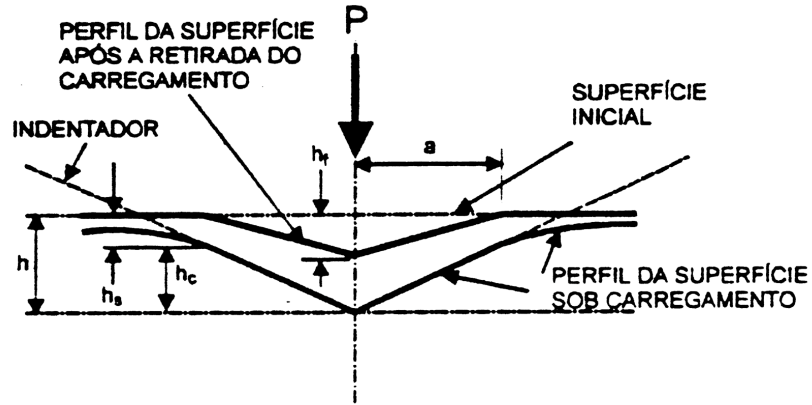


Figura 54. Representação esquemática de uma seção transversal na nanoindentação.

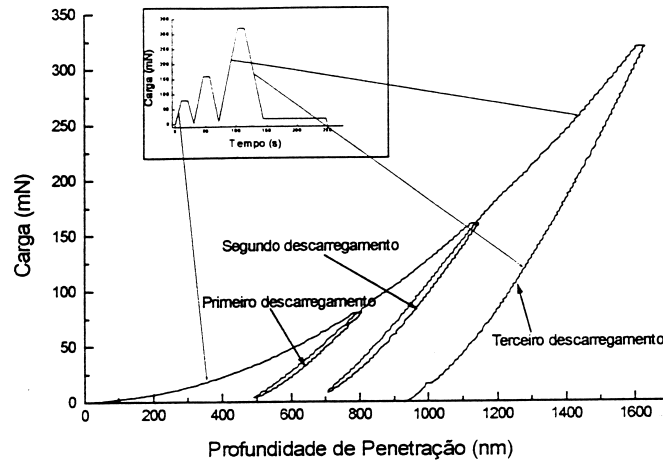


Figura 55. Curva típica de carregamento e descarregamento em um ensaio de nanoindentação de uma amostra de vidro alcalino.

Em qualquer instante durante o carregamento, o deslocamento total do penetrador (h) é dado por:

$$h = h_c + h_s, \quad (35)$$

onde h_c é a profundidade de contato e h_s é o deslocamento da superfície no perímetro de contato. Para a carga máxima, a carga e o deslocamento são dados por P_{max} e h_{max} , respectivamente. Durante o descarregamento as deformações elásticas h_e são recuperadas e, quando o penetrador está totalmente fora da amostra, a profundidade da impressão residual é h_f . Temos então:

$$h_{max} = h_c + h_s = h_f + h_e. \quad (36)$$

A relação entre carga e deslocamento durante o carregamento pode ser expressa pela seguinte equação:

$$P = \alpha h_e^m, \quad (37)$$

onde α e m são constantes que dependem do material testado.

Na Figura 56 [139] observamos um desenho esquemático da carga aplicada em função da profundidade de penetração. Nesse esquema vemos três tipos distintos de comportamento sob endentação totalmente plástico, elastoplástico e totalmente elástico.

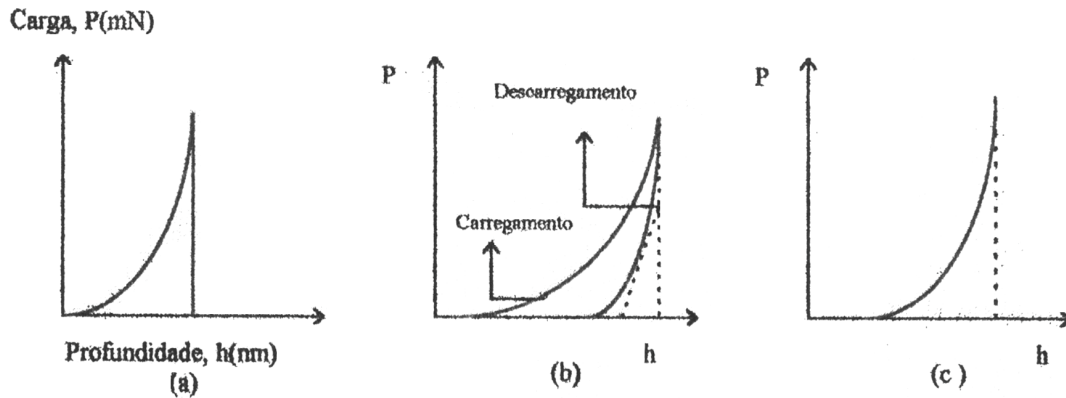


Figura 56. Carga aplicada vs. profundidade de penetração para três comportamentos distintos: a) totalmente plástico; b) elastoplástico; c) totalmente elástico.

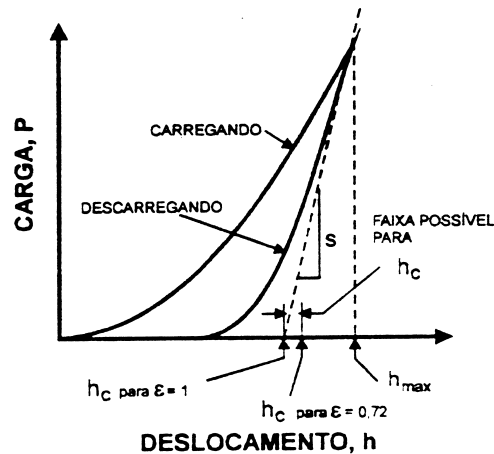


Figura 57. Representação esquemática da carga aplicada vs. profundidade de penetração do indentedor.

Os efeitos de penetradores não rígidos no comportamento da curva carga vs. deslocamento podem ser levados em conta pela definição de um módulo de elasticidade reduzido (E_r) definido na equação (13) [146]:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i}, \quad (38)$$

onde E e ν são os módulos de elasticidade e o coeficiente de Poisson do corpo de prova, respectivamente, e E_i e ν_i são os mesmos parâmetros, só que do endentador. Definindo a rigidez (S) como a derivada da curva de descarregamento no ponto de carga máxima (Figura 57 [146]):

$$S = \frac{dP}{dh}, \quad (39)$$

foi demonstrado [146] que:

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A}, \quad (40)$$

onde A é a área de contato projetada para a carga máxima. Se admitirmos que o penetrador não se deforma significativamente, essa área é descrita pela relação:

$$A = F(h_c), \quad (41)$$

onde $F(h_c)$ é uma função matemática obtida durante a calibragem da ponta, que no caso de um penetrador Berkovich ideal, é:

$$A = 24,5 h_c^2. \quad (42)$$

A profundidade de contato (h_c) (Figura 54) é dada por:

$$h_c = h_{max} - h_s, \quad (43)$$

onde h_s é determinado pela relação:

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{max}}{S}, \quad (44)$$

onde ε é uma constante que depende da geometria da ponta do penetrador e pode assumir os valores 1.0, 0.75, ou 0.72. Portanto, determina-se o módulo de elasticidade do material a partir da sua rigidez (S).

Os equipamentos de nanoindentação são projetados para monitorar o movimento do penetrador sob uma dada carga, assim como as mudanças de carga a partir de uma profundidade preestabelecida em função do tempo [147]. Logo, estes equipamentos são capazes de medir a fluência e a relaxação de tensão de materiais.

As técnicas de nanoendentação também podem ser usadas para determinar a tenacidade à fratura em superfícies cerâmicas [146]. A tenacidade à fratura pode ser vista como a resistência à propagação de trincas em um material. Na maioria dos materiais frágeis, como cerâmicas, trincas são criadas durante uma endentação, e os comprimentos dessas trincas podem ser relacionados com a tenacidade do material. A tenacidade pode ser descrita, no caso de trincas do tipo mediana ou “half penny” (Figura 58 [148]), como [146, 149]:

$$K_{cr} = \alpha \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \left(\frac{F}{c^{3/2}} \right), \quad (45)$$

onde α é uma constante que depende da geometria do endentador (Vickers - $\alpha = 0.016$) [149], E é o módulo de elasticidade do material, H é a dureza, F é a carga aplicada e c é o comprimento da trinca gerada pela endentação [146]. Já para trincas mais superficiais, chamadas de Palmqvist [150] (Figura 59 [148]), o cáculo da tenacidade leva em conta o comprimento da trinca superficial (l), a fórmula é um pouco modificada em rela o   equação acima. Na literatura podemos encontrar várias versões da equação acima com diferentes constantes que variam de acordo com os resultados experimentais [148].

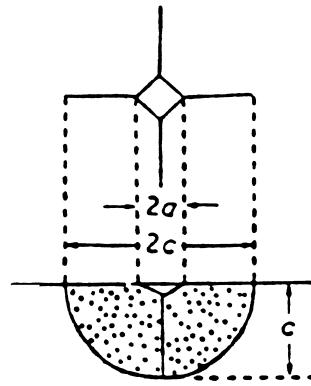


Figura 58. Trinca tipo mediana conseqüente de uma endentação.

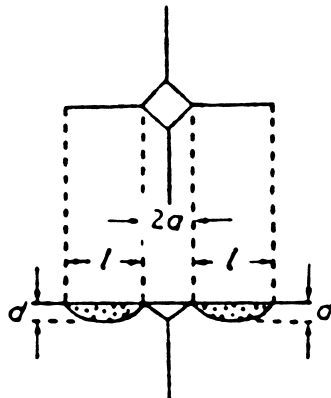


Figura 59. Trinca superficial tipo Palmqvist conseqüente de uma endentação.

Embora a equação 45 seja adequada para o estudo da tenacidade à fratura pelo método da endentação, as cargas requeridas para a formação da trinca são geralmente da ordem de 1 kg, e os comprimentos das trincas geradas são da ordem de 100 µm, sendo ambos inaceitáveis para a técnica de nanoindentação. Esse problema foi contornado pela troca da ponta de Berkovich por um indentedor de ponta cúbica, o que diminui a carga de “threshold”, ou carga mínima para a propagação de trincas [151 ,152]. Assim, o método de nanoindentação pode ser usado para obter valores de tenacidade de cerâmicos, recobrimentos e filmes [153].

Xiaodong et al. [154] utilizam a técnica de nanoindentação para medir a tenacidade de filmes de carbono amorfo de 0.4 µm de espessura em substratos de silício. A carga máxima no ensaio de nanoindentação chega a 200 mN e o módulo de elasticidade medido chega 300 GPa. Dependendo da técnica de produção dos filmes, a tenacidade pode variar de 4.9 a 10.9 MPa m^{1/2}.

Quando aplicamos as técnicas de nanoindentação a fim de caracterizar recobrimentos produzidos por aspersão térmica, devemos levar em consideração alguns aspectos importantes. As técnicas de nanoindentação medem, essencialmente, propriedades submicrométricas, o que faz com que essas medições excluam a maioria dos fatores microestruturais que influenciam as propriedades numa escala macro [155].

A nanoindentação não era um método muito popular na determinação das propriedades mecânicas de recobrimentos aspergidos termicamente pois, por estes serem relativamente espessos (≈ 30 µm), não parecia existir nenhum benefício na utilização de um método que medisse propriedades muito superficiais com penetrações submicrométricas. No entanto, para que possamos entender claramente o comportamento mecânico desse tipo de recobrimento, é necessário o uso de técnicas que permitam a obtenção das propriedades mecânicas das lamelas que formam a estrutura básica do recobrimento [155].

Na Figura 60 [155] podemos ver gráficos comparativos de valores de propriedades obtidas através do gráfico de carga vs. deslocamento do ensaio de nanoindentação, para vários recobrimentos aspergidos termicamente. Dentre os quais, vemos um gráfico com o valor de %R, que é definido por:

$$\%R = \frac{(\delta_L - \delta_R) \times 100}{\delta_L} . \quad (46)$$

O valor de $\%R$ (Figura 61 [155]) é um índice que mostra o comportamento elástico e plástico do material. Se $\%R$ é 0%, significa que o material tem um comportamento idealmente plástico, e se $\%R$ é 100%, significa que o material tem um comportamento idealmente elástico.

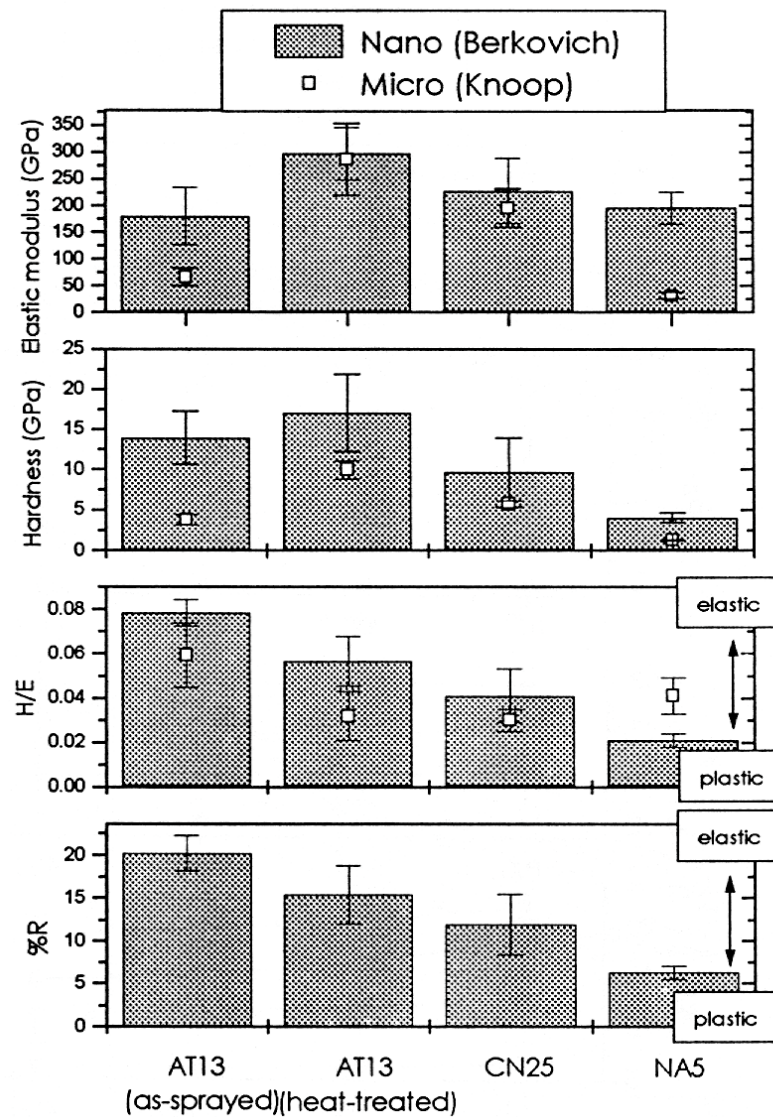


Figura 60. Gráficos comparativos de valores de propriedades obtidas através do gráfico de carga vs. deslocamento do ensaio de nanoindentação, para vários recobrimentos aspergidos termicamente.

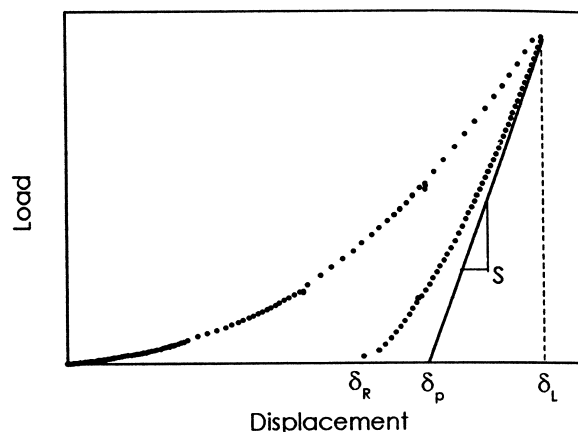


Figura 61. Gráfico carga vs. deslocamento no ensaio de nanoindentação.

II.11 GRADIENTE DE DEFORMAÇÃO PLÁSTICA

Dados experimentais recentes obtidos de experimentos em escalas micrométricas, como micro torção de arames, micro flexão de vigas, micro e nanoindentação ou compósitos de matriz metálica reforçado por pequenas partículas, sugerem que materiais metálicos apresentam o que podemos chamar de efeito dimensão ou escala de comprimento. Por exemplo: Fleck et al. [156] observaram que a tensão cisalhante, medida durante a torção de arames de cobre, aumenta quando variamos a espessura do arame de 170 a 12 μm . O mesmo efeito não é observado em teste de tração pura. Outro exemplo interessante é a indentação de materiais metálicos, onde o valor de dureza medido pode dobrar quando diminuimos a profundidade de penetração do indentador de 10 para 1 μm [157, 158, 159, 160, 161, 162].

Tais resultados experimentais não podem ser explicados por teorias clássicas de plasticidade, o que motivou o aparecimento de teorias baseadas em discordâncias necessárias geometricamente para acomodar o gradiente de deformação plástica em pequenas distancias ou dimensões.

Com o aumento e o desenvolvimento da indústria de filmes finos (espessuras $\leq 1 \mu\text{m}$), sensores e atuadores micro-métricos, e, sistemas micro-eletromecânicos (MEMS), onde o tamanho total de todo o sistema pode ser menor que 10 μm , a necessidade de uma teoria de deformação plástica que levasse em conta o efeito das dimensões críticas do material no seu comportamento sob deformação plástica tornou-se ainda mais importante.

Quando um material é deformado, discordâncias são geradas, movimentadas e estocadas. O estoque ou acúmulo de discordâncias no material fazem com que ele encrue e são causados por dois principais fatores: as discordâncias se acumulam e enovelam umas as outras de maneira aleatória; ou sua estocagem é necessária para acomodar e compatibilizar a deformação plástica em varias partes do material. No primeiro caso, as discordâncias são chamadas de discordâncias estatisticamente estocadas ou acumuladas [163], e no segundo caso são chamadas de discordâncias necessárias geometricamente, as quais estão relacionadas ao gradiente de deformação plástica presente no material [163, 164, 165]. Um perfil não uniforme de carregamento ou uma não homogeneidade no material podem ser responsáveis pelo aparecimento de um gradientes de deformação plástica, como por exemplo no caso da nanoindentacao (Figura 62).

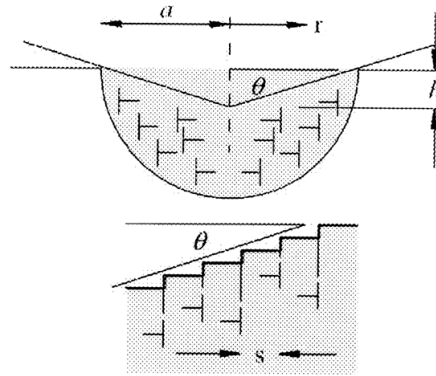


Figura 62. Discordâncias necessárias geometricamente para acomodar a deformação plástica do material.

O conceito de um parâmetro de dimensão ou comprimento foi introduzido por Fleck e Hutchinson [156, 166] na teoria de gradiente de deformação plástica. Esta dimensão ou comprimento está relacionado a uma dimensão ou comprimento no interior do material relacionada às discordâncias necessárias geometricamente. A contribuição do gradiente de deformação pode ser simbolicamente representado por $l \, d\epsilon/dx \sim \epsilon \, (l/D)$ [156], onde, D representa o comprimento característico do campo de deformação, que é usualmente a menor dimensão da geometria do material ou corpo de prova (espessura de uma micro-viga em balanço, diâmetro de um micro arame ou profundidade de penetração de uma micro ou nanoindentação). Quando D é muito maior do que l (dimensão ou comprimento característico do material), o gradiente de deformação pode ser desconsiderado. No entanto, se D se torna comparável a l (como nos experimentos

citados acima), o efeito do gradiente de deformação plástica passa a ter grande importância durante a deformação do material.

Análises recentes de endentações [167] ajudaram a demonstrar o conceito de dimensão ou comprimento do material introduzido por Fleck e Hutchinson [166], e evidências experimentais necessárias para explicar o conceito de gradiente de deformação plástica. Considerando o conceito de Taylor, onde a tensão cizalhante é relacionada com a densidade de discordâncias no material:

$$\tau = \alpha \mu b \sqrt{\rho_T} = \alpha \mu b \sqrt{\rho_s + \rho_G} \quad (47)$$

onde, ρ_T é a densidade total de discordâncias, ρ_s é densidade de discordâncias acumuladas ou estocadas, e ρ_G é a densidade de discordâncias necessárias geometricamente, μ é módulo de cisalhamento do material, b é o vetor de Burgers e α é uma constante empírica que usualmente varia de 0.2 a 0.5. Um gradiente no campo de deformação é acomodado por discordâncias necessárias geometricamente, logo o gradiente de deformação efetivo (η) pode ser expresso por:

$$\eta = \rho_G b. \quad (48)$$

Esta expressão permite que η seja interpretado como, por exemplo, o componente de deformação relacionado com a curvatura em uma viga em flexão ou o componente de deformação θ em coordenadas cilíndricas em um arame em torção.

Se usarmos a regra de von Mises, a tensão uniaxial de escoamento pode ser expressa por:

$$\sigma = \sqrt{3}\tau = \sqrt{3}\alpha \mu b \sqrt{\rho_s + \eta / b} \quad (49)$$

Na ausência do termo referente ao gradiente de deformação, a expressão acima se transforma, no caso simples da lei de tensão-deformação uniaxial:

$$\sigma = \sqrt{3}\tau = \sqrt{3}\alpha \mu b \sqrt{\rho_s} = \sigma_Y f(\varepsilon) \quad (50)$$

Por conveniência, definimos o estado de escoamento plástico como:

$$\sigma = \sigma_Y, \quad \varepsilon = \varepsilon_Y, \quad f(\varepsilon_Y) = 1 \quad (51)$$

onde ε_Y é usualmente identificado como 0.2% para metais dúcteis. Combinando as equações 49 e 50, uma lei para o gradiente de deformação plástica pode ser definida:

$$\sigma = \sigma_Y \sqrt{f^2(\epsilon) + l\eta} \quad (52)$$

onde,

$$l = 3\alpha^2 \left(\frac{\mu}{\sigma_Y} \right)^2 b \quad (53)$$

é identificado como a dimensão ou comprimento do material introduzido anteriormente por Fleck e Hutchinson [166]. Em termos de propriedades macroscópicas do material, o valor da razão entre μ e σ_Y é tipicamente da ordem de 100, o que sugere que o valor l é da ordem de $10^4 b$. Este valor é da ordem de microns e está de acordo com as estimativas sugeridas por Fleck et al. [156] em experimentos com arames finos de cobre e, Bergley e Hutchinson [168] em nanoindentações ($l = 0.22$ a $0.6 \mu\text{m}$).

Nix e Gao [167] desenvolveram um modelo para estimar a densidade de discordâncias necessárias, geometricamente, sob um indentador cônico, e descobriram que a lei de gradiente de deformação postulada na equação 49 implica na seguinte relação para a dureza (H) medida por indentação:

$$\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}} \quad (54)$$

onde H é a dureza para uma dada profundidade de penetração do indentador (h), H_0 é a dureza na ausência de um efeito de gradiente de deformação e h^* é um comprimento ou dimensão característico que depende da geometria do indentador, do módulo de cisalhamento do material (μ) e de H_0 . h^* pode ser definido pela seguinte expressão:

$$h^* = \frac{81}{2} b \alpha^2 \tan^2 \theta \left(\frac{\mu}{H_0} \right)^2 \quad (55)$$

onde, θ é o ângulo entre a superfície do indentador e a superfície do material sendo indentado. Na Figura 63 podemos ver os resultados experimentais de Ma e Clarke [160], onde indentações em um monocristal de cobre foram usadas para validar o modelo descrito acima. Podemos notar que a dureza cresce à medida em que a profundidade de penetração diminui, como previsto pelo modelo. Se considerássemos a teoria clássica de deformação plástica, sem o gradiente de deformação presente em nanoindentações, a dureza não deveria aumentar quando diminuíssemos a profundidade de indentação (linha reta paralela ao eixo x na Figura 63).

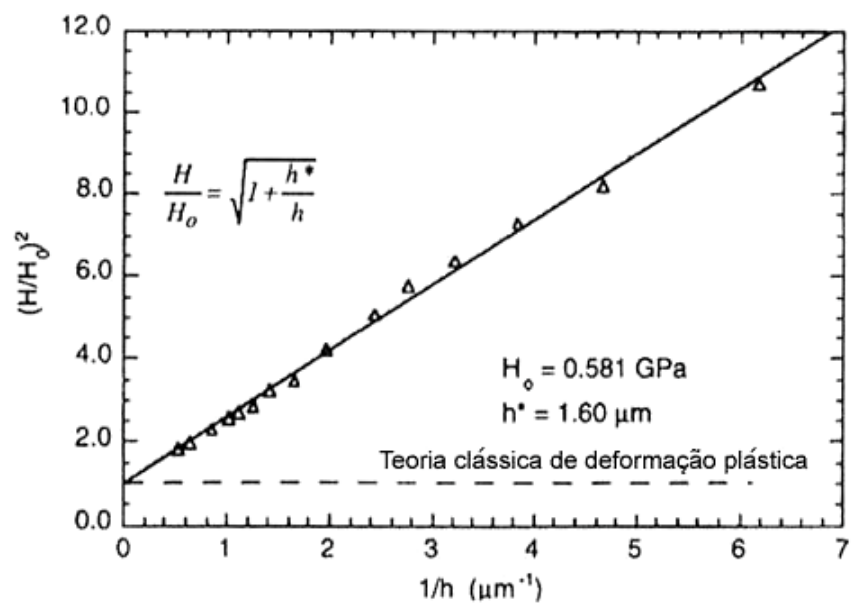


Figura 63. Resultados experimentais de endentações em um monocristal de Cu [160].

III – MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Conforme descrito no Capítulo I (Introdução), os métodos experimentais e as técnicas utilizadas durante a pesquisa de tese estão descritos em detalhes nos apêndices onde se encontram os artigos publicados ou em vias de publicação em revistas científicas internacionais. Todavia, com a finalidade de permitir um maior entendimento por parte do leitor, algumas das técnicas utilizadas durante a pesquisa de tese de doutorado estão descritas em mais detalhes neste capítulo. Estas são: moagem criogênica utilizada na produção dos pós metálicos com estrutura nanocristalina; equipamento de aspersão por HVOF utilizado para sintetizar os recobrimentos nanocristalinos e, finalmente, o nanoindentador, instrumento amplamente utilizado nesta tese tanto para a caracterização dos recobrimentos como para a caracterização do comportamento mecânico do material nanocristalino em sua forma original de pó.

III.1 MOAGEM CRIOGÊNICA

O moinho tipo Szegvari (modelo 01-HD) foi usado para produzir os pós metálicos nanocristalinos estudados e aspergidos neste trabalho. Os parâmetros como temperatura e tempo de moagem (t) estão descritos nos respectivos artigos ($8 < t < 12$ h). A razão de massa entre a esfera e o pó variaram de 20:1 a 50:1. A velocidade rotacional do impulsor foi fixada em 180 rpm. As esferas de aço utilizadas com meio de moagem podem ser vistas na Figura 64. O equipamento de moagem com seus componentes está mostrado na Figura 65. O pó, após a moagem, é retirado do moinho pela válvula de escape, juntamente com o nitrogênio líquido remanescente no tanque de moagem (Figura 66). A mistura é então transportada em um recipiente até uma câmara fechada de ambiente composto por gás inerte (nitrogênio) para evitar a oxidação do material Figura 67.

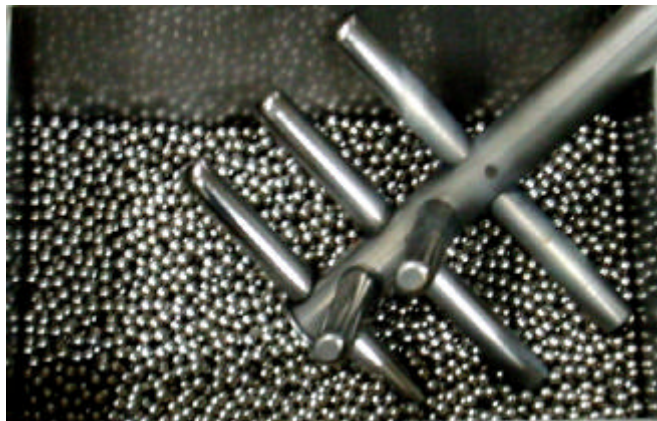


Figura 64. Esferas de aço inoxidável usadas como meio de moagem.

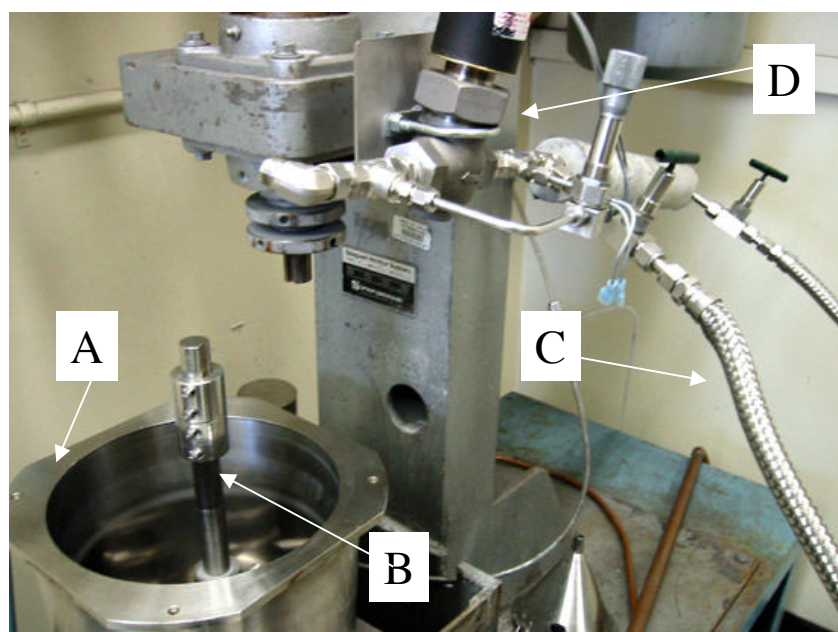


Figura 65. Equipamento de moagem criogênica. Tanque de aço inoxidável (A); pá de moagem que é ligada ao rotor durante o processo (B); linhas de alimentação de nitrogênio líquido (C); e válvula automática de controle do fluxo de nitrogênio líquido introduzido no tanque de moagem (D).

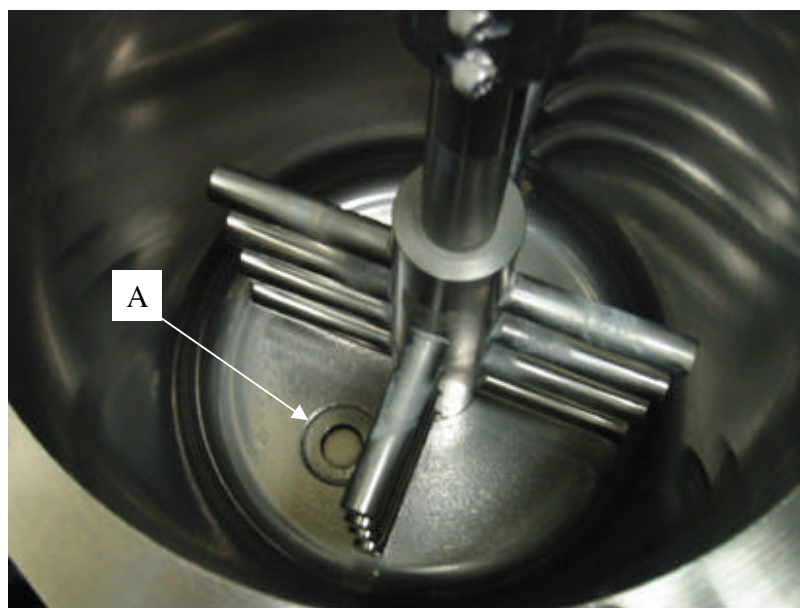


Figura 66. Tanque de moagem. Válvula de escape por onde é retirado o pó misturado com o nitrogênio líquido (A).



Figura 67. Câmara de ambiente controlado (gás inerte – nitrogênio) para onde o pó é levado e armazenado após o processo de moagem criogênica.

III.2 EQUIPAMENTO DE ASPERSÃO POR HVOF

Um equipamento Diamond Jet DJ 2700 de aspersão térmica por HVOF, fabricado pela Sulzer Metco Inc., foi usado para a aspersão térmica dos recobrimentos apresentados nos artigos incluídos nos Apêndices. Os parâmetros de aspersão utilizados nos diferentes artigos são apresentados, resumidamente, na Tabela 8.

Tabela 8: Parâmetros de aspersão usados para produzir os recobrimentos.

Gás	Pressão (MPa)	LMF*	FPG **	Parâmetros	Valor
Ar	0,69	Especificado em cada artigo	Especificado em cada artigo	Taxa de alimentação do pó	0,315 g/s
Combustível (Propileno ou Hidrogênio)	0,69	Especificado em cada artigo	Especificado em cada artigo	X-Y velocidade transversal	1,1016 m/s
Oxigênio	1,034	Especificado em cada artigo	Especificado em cada artigo	Distância de aspersão	0,230 m

* LMF = leitura métrica do fluxo; ** FPG: fluxo padrão de gás (mm^3/s)

Na Figura 68 podemos ver os diversos componentes que constituem o equipamento de aspersão. Começamos pela pistola de aspersão, onde o pó é introduzido e aspergido contra um substrato. A pistola é constituída de um bocal convergente-divergente onde os gases do sistema e o pó se encontram e são acelerados para fora do mesmo. As várias conexões de entrada dos gases bem como o sistema de refrigeração da pistola estão mostrados na Figura 69. O sistema de controle, onde pode-se controlar a entrada de ar, oxigênio, e combustível é mostrado na Figura 70. E finalmente, o sistema de alimentação do pó, no qual podemos controlar o fluxo de material dirigido até a pistola de aspersão, pode ser visto na Figura 71.

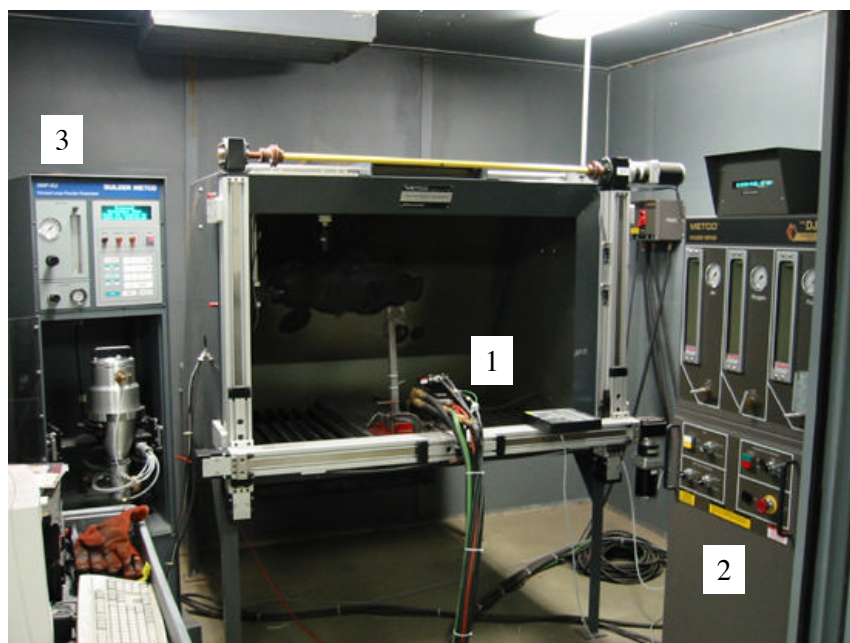


Figura 68. Equipamento de aspersão térmica HVOF. Pistola de aspersão (1); unidade de controle dos gases introduzidos na pistola; unidade de alimentação do pó (3).

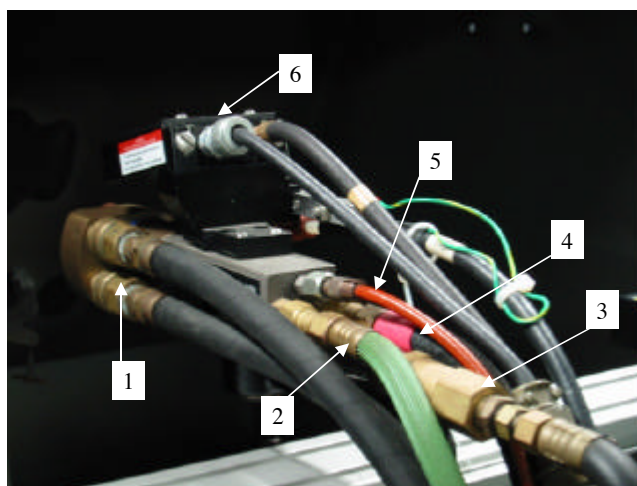


Figura 69. Pistola de aspersão. Sistema de resfriamento por água (1); entrada de oxigênio para a câmara de combustão (2); entrada de ar comprimido (3); entrada de combustível (4); alimentação do pó (5); e detector de chama (sistema de segurança do equipamento) (6).



Figura 70. Unidade de controle de fluxo e pressão dos gases conduzidos até a pistola de aspersão.



Figura 71. Sistema de alimentação do pó, no qual podemos controlar o fluxo de material dirigido até a pistola de aspersão.

III.3 NANOENDENTADOR

Em um ensaio completo de nanoindentação, a ponta do indentedor segue os seguintes passos: aproximação até que o contato com a amostra seja detectado, aplicação de carga a uma taxa constante, parada do indentedor no ponto de maior deslocamento para a carga selecionada, retirada da carga a uma taxa constante.

Amostras de pó para os ensaios de nanoindentação foram preparadas misturando o pó metálico a ser estudado com um composto polimérico condutor Buehler ProbemetTM (permite observações no microscópio eletrônico de varredura sem a necessidade de recobrir a amostra com ouro). Depois, as amostras foram lixadas (até 1200 grit) e polidas (pasta de diamante de 6; 3; 1; 0,1 μm e partículas de sílica coloidal de 0,05 μm) (vide Figura 72). Já as amostras dos recobrimentos, foram seccionadas, lixadas e polidas na seção transversal (mesmo acabamento utilizado nas amostras de pó).

Testes de nanoindentação foram realizados com um MTS Nano-indenter[®] XP (indentedor Berkovich) (Figura 73) na seção transversal das amostras de pó e dos recobrimentos. O método usado para determinar as medidas de dureza e módulo de elasticidade a partir dos testes de indentação é descrito no Capítulo II (Revisão Bibliográfica).

Foram escolhidas diversas profundidades de indentação (100 a 2000 nm) para analisar o efeito do tamanho da indentação. Escolhendo o limite máximo de profundidade em cada teste, e não a carga máxima, foi a maneira mais apropriada para indentar as amostras de pó e de recobrimentos pois em ambos, as dimensões da marca deixada pelo indentedor são fundamentais para a análise dos resultados, sendo mais fácil controlar a mesma através da profundidade de indentação. Para cada amostra, foram feitas no mínimo 20 medidas para cada profundidade de indentação e os valores médios foram reportados.

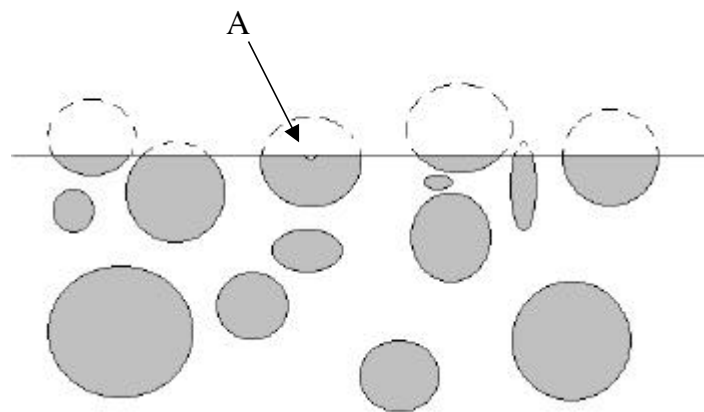


Figura 72. Endentação na seção transversal das partículas de pó (A).

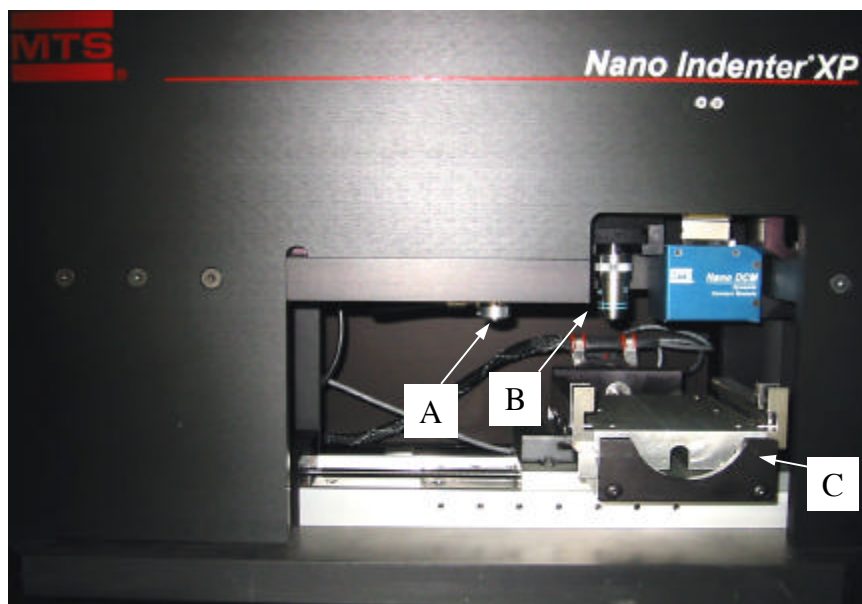


Figura 73. Nanoindentador MTS Nano-indenter[®] XP. Ponta do indentador Berkovich (A); microscópio óptico para localizar e escolher o local a ser endentado (B); e base móvel onde as amostras são fixadas (C).

IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo é feito um breve resumo de cada artigo aceito ou submetido para publicação, anexados à tese em forma de apêndices, conforme já mencionado no Capítulo I (Introdução). Para cada artigo, a apresentação do resumo e de algumas explicações extras em português, facilita a compreensão dos respectivos conteúdos, apresentados em inglês nos apêndices. Cada apêndice está propriamente referenciado neste capítulo junto ao resumo ou explicação do mesmo.

IV.1 ASPERSÃO DE RECOBRIMENTOS DE NiCrAlY NANOCRISTALINOS

No **Apêndice A**, se encontra o artigo a ser publicado (dados de publicação especificados no Apêndice). Este artigo descreve os últimos progressos obtidos na pesquisa desenvolvida para melhorar o comportamento de oxidação do revestimento intermediário utilizando-se um revestimento de NiCrAlY nanoestruturado aspergido por HVOF. O pó de NiCrAlY disponível comercialmente foi moído mecanicamente a temperaturas criogênicas e aspergido por HVOF sobre uma liga de níquel para formar um revestimento nanocristalino intermediário entre o substrato (liga a base de Ni) e o revestimento cerâmico superior (YPSZ). As estruturas do pó e do revestimento foram caracterizadas por DRX, MEV e MET. Foram executadas experiências de oxidação no revestimento para formar a camada de óxido desenvolvido termicamente (ODT). Após tratamento térmico a 1000°C por 24 horas e 95 horas, uma camada de α -Al₂O₃ homogênea se formou na camada externa do revestimento intermediário. A camada de óxido foi analisada e comparada com o revestimento aspergido utilizando o pó exatamente como foi recebido (sem alterações e sem passar pelo processo de moagem). Conforme evidenciado nos resultados, as características nanoestruturais do revestimento e a presença de Al₂O₃ nos pós moídos mecanicamente a temperaturas criogênicas (a oxidação ocorreu durante o processo de moagem mecânica a temperaturas criogênicas) parecem afetar a nucleação da camada de alumina na camada externa do revestimento. A formação de uma camada de ODT contínua protege o revestimento de outras oxidações e previne a formação de protuberâncias de óxidos mistos, como aquelas presentes no revestimento aspergido utilizando o pó exatamente como recebido.

IV.2 ASPERSÃO DE RECOBRIMENTOS DE Ni NANOCRISTALINO

No presente trabalho (**Apêndice B**), a técnica de nanoendentação foi usada para estudar o comportamento de recobrimentos de Ni nanocristalino. Dois tipos diferentes de recobrimentos de Ni foram sintetizados. Um dos recobrimentos foi preparado com um pó de Ni de tamanho de grão quasi-nanocristalino (como recebido), e o segundo recobrimento foi obtido pela aspersão do mesmo pó, depois de ter sido moído mecanicamente em nitrogênio líquido por 15 horas (nanocristalino). Foram usados os mesmos parâmetros de aspersão (HVOF) para os dois tipos de recobrimento. A concentração de oxigênio em cada recobrimento foi analisada. A microestrutura e propriedades dos pós moídos e dos recobrimentos foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e nanoendentação. O tamanho médio de grão do pó recebido foi de 140 ± 52 nm, e o dos pós moídos foi de 15.7 ± 5.1 nm. A microestrutura do recobrimento quasi-nanocristalino era composta de grãos com tamanho médio de 280 ± 39 nm, e o recobrimento nanocristalino era composto de grãos nanocristalinos com tamanho de grão médio de 92 ± 41 nm. A técnica de nanoendentação foi aplicada para determinar a dureza do recobrimento sob diferentes profundidades de penetração. O efeito do tamanho da endentação (ou ISE) tem sido observado e correlacionado com a microestrutura dos recobrimentos. Os resultados mostram que a suposição de discordâncias necessárias geometricamente é válida para este estudo. Uma profundidade de endentação crítica foi identificada onde mede-se as propriedades intrínsecas do material constituinte do recobrimento (≤ 500 nm).

IV.3 NANOENDENTAÇÃO EM INCONEL 625 NANOCRISTALINO

Este trabalho (**Apêndice C**) relata a bem sucedida síntese e caracterização mecânica do pó da liga Inconel 625 nanocristalino por moagem criogênica de alta energia com esferas de aço. As características dos pós moídos, i.e., morfologia, tamanho da partícula do pó, tamanho do grão, e microestrutura foram analisadas usando difração de raio-X, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). As propriedades mecânicas do material foram analisadas usando técnicas de nanoendentação.

O objetivo deste trabalho foi pesquisar as alterações no comportamento mecânico do Inconel 625 nanocristalino comparadas com as do pó convencional (tamanho de grão convencional) e do nanocristalino tratado termicamente sob diferentes temperaturas por 4 horas. Para atingir este objetivo, foi efetuada uma caracterização do material usando a técnica de nanoindentação diretamente na seção transversal do pó, imediatamente antes e depois da moagem criogênica e depois do tratamento térmico às diferentes temperaturas.

A vantagem de medir as propriedades mecânicas do pó é que se pode ter não só uma idéia clara de como a estrutura nanocristalina influencia a resposta mecânica do material como, também, pode-se obter informações úteis para os processos de consolidação, que envolvem temperatura e conseqüentemente crescimento do grão. Os resultados do ensaio de nanoindentação demonstram que esta técnica pode ser usada com sucesso para analisar o comportamento do pó nanocristalino.

IV.4 NANOENDENTAÇÃO EM ALUMÍNIO NANOCRISTALINO

Neste artigo (**Apêndice D**), investigamos o fenômeno ISE em amostras de alumínio nanocristalino e de alumínio policristalino de tamanho de grão convencional.

Técnicas de endentação são particularmente atrativas para medir as propriedades mecânicas de materiais nanocristalinos devido ao problema usual de limitação do tamanho do corpo de prova. Na última década, o desenvolvimento de novas técnicas de endentação instrumentadas, como a nanoindentação, tornaram possível o estudo das propriedades mecânicas de corpos de prova muito pequenos, até mesmo de uma única partícula de pó depois de ter sido moída criogenicamente.

No entanto, cuidados extras são necessários na interpretação de propriedades medidas em uma profundidade de endentação muito pequena. Dados experimentais sugerem um aumento da dureza com a diminuição da profundidade de endentação ou carga, descrita na literatura como efeito do tamanho da endentação (ISE). Existem diferentes explicações propostas para este fenômeno. Alguns autores descrevem ISE como uma conseqüência de inadequada capacidade de medição ou presença de óxidos na superfície a ser indentada. Outros, o explicam pelo gradiente de deformação plástica sob endentações superficiais de pequena profundidade usando a teoria de discordâncias necessárias geometricamente. Em outros estudos podem-se encontrar alguns autores que explicam o ISE como devido ao encruamento que ocorre durante o polimento mecânico

das superfícies da amostra, o qual está relacionado a uma fina camada ou zona deformada que afeta as medidas de dureza em endentação de pequena profundidade.

Concluimos que a técnica de nanoindentação foi usada com sucesso para medir a dureza na seção transversal de pó de Al nanocristalino produzido por moagem criogênica. O efeito do tamanho da endentação observado em Al policristalino foi explicado usando a teoria de discordâncias necessárias geometricamente. O mesmo fenômeno não foi observado na amostra nanocristalina e isto está aparentemente relacionado à reduzida atividade das discordâncias durante a deformação plástica.

V – SUMÁRIO E CONCLUSÕES

No presente trabalho de tese foram abordadas várias questões relacionadas à síntese e caracterização do comportamento mecânico de materiais nanocristalinos na forma original de pó e na forma de recobrimentos. Os resultados obtidos demonstram a importância da microestrutura nanocristalina do material no seu comportamento mecânico.

Com relação ao trabalho desenvolvido com a liga de NiCrAlY, podemos concluir que:

- O refinamento do tamanho do grão obtido pelo processo de moagem mecânica a temperaturas criogênicas foi usado para produzir pó de NiCrAlY nanocristalino e subsequentes recobrimentos intermediários nanoestruturados através do processo de aspersão por HVOF.
- O comportamento de oxidação do recobrimento de NiCrAlY nanoestruturado aspergido por HVOF foi examinado a 1000°C. A presença de partículas de óxido de Al_2O_3 nos pós moídos mecanicamente a temperaturas criogênicas e a difusão intensificada de alumínio pelos contornos do grão favorecem a formação de uma camada de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ contínua na parte externa do recobrimento, o que reduz a taxa de oxidação do mesmo.
- Para o recobrimento de NiCrAlY convencional, após as experiências de oxidação, ocorre a formação de camada de alumina descontínua. Isto leva à formação de protuberâncias de óxido na parte externa do recobrimento, constituídas basicamente de espinélios de NiO e $\text{Ni}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$. A presença destes óxidos aumenta o volume da camada de ODT, o que é prejudicial para a vida em serviço do recobrimento RBT. A formação da camada de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de crescimento lento, e estável termodinamicamente, sugere que os recobrimentos por HVOF nanoestruturados irão exibir um comportamento de oxidação melhorado e que esta técnica poderia ser uma alternativa para os

métodos de depósito convencional de recobrimentos de aderência de NiCrAlY.

No trabalho desenvolvido com recobrimento de Níquel concluímos que:

- O pó de Ni nanocristalino preparado por moagem mecânica a temperaturas criogênicas e o pó de Ni quase nanocristalino sem alterações foram aspergidos por oxi-combustível de alta velocidade sob condições idênticas. O tamanho de grão médio do pó quase nanocristalino sem alterações foi de 140 ± 52 nm e o tamanho de grão médio do pó moído a temperaturas criogênicas foi de $15,7 \pm 5,1$ nm. O recobrimento preparado a partir do pó precursor nanocristalino foi composto por grãos nanocristalinos de tamanho médio igual a $92,5 \pm 41,6$ nm (foram retidas as características nanoestruturais) e por partículas de NiO de aproximadamente 5 nm, extremamente finas, distribuídas homogeneamente dentro dos grãos. Além disso, o recobrimento preparado a partir do pó sem alterações apresentou um tamanho de grão médio igual a 280 ± 39 nm e partículas de óxido maiores (dezenas de nanômetros) distribuídas de forma não homogênea. Conforme foi observado, o Ni nanocristalino mostrou um crescimento de grão mais intenso (aproximadamente seis vezes maior do que seu tamanho original) do que o Ni quase nanocristalino (duas vezes maior) após o processo de aspersão.
- O efeito do tamanho de endentação (ETE ou “ISE”) mostrou-se crucial para as aferições de dureza em recobrimentos aspergidos termicamente. O recobrimento nanocristalino apresentou valores maiores de dureza para todas as diferentes profundidades de penetração de endentação. A diferença em dureza nos dois recobrimentos foi mais acentuada em relação às indentações rasas ($<1\mu\text{m}$). Atribui-se este comportamento à estrutura mais fina do grão e à maior concentração de óxido. Para as indentações mais profundas ($\geq 1\mu\text{m}$) a diferença não foi tão acentuada, contudo o recobrimento nanocristalino ainda apresentou valores mais altos, o que pode ser explicado pela menor

porosidade e por apresentar menos defeitos interlamelares em comparação ao recobrimento quase nanocristalino. Além disso, pode-se considerar um determinado valor limite ou profundidade de endentação crítica, onde a endentação reflete as propriedades do material constituinte (intralamelar) ou as propriedades do recobrimento (interlamelar). Este valor crítico da profundidade de endentação ficou em torno de 0,5 μm para os recobrimentos testados neste trabalho.

No trabalho de medição de propriedades mecânicas diretamente na seção transversal dos pós concluímos que:

- A técnica de nanoindentação foi utilizada com sucesso na medição da dureza na seção transversal de amostras de pó de Inconel 625 e alumínio nanocristalino produzido por moagem criogênica.
- O efeito do tamanho da endentação, observado em amostras de alumínio policristalino, foi explicado utilizando a teoria de discordâncias necessárias geometricamente. O fenômeno não foi observado nas amostras nanocristalinas e está aparentemente relacionado com a ausência ou pequena atividade de discordâncias durante a deformação plástica do material.

VI – SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Recobrimentos de NiCrAlY:

Realização de ensaios de oxidação em recobrimentos previamente oxidados (1000°C por 24 horas) onde a estrutura não é mais nanocristalina (crescimento de grão durante o experimento) para verificar se a oxidação preferencial de uma camada homogênea de Al_2O_3 é consequência da microestrutura do material (nanocristalina) ou se é consequência da presença de Al_2O_3 proveniente do processo de moagem, que serviria de pontos de nucleação para a camada de Al_2O_3 .

Aspergir uma camada de Zircônia sobre o recobrimento com o objetivo de investigar o processo de oxidação simulando a configuração final de uma palheta de turbina em serviço e verificar se os resultados obtidos sem a camada cerâmica podem ser corroborados.

Recobrimentos de Ni:

Submeter os recobrimentos de Ni a diferentes temperaturas com o objetivo de produzir recobrimentos com diferentes tamanhos de grão e realizar os mesmos experimentos de nanoindentação para verificar a influência do tamanho de grão na dureza dos recobrimentos.

Nanoindentação do pó (Inconel 625 e Al):

Testar sistemas com estrutura bcc e hcp para verificar se o comportamento é similar a estruturas de fcc.

Produzir mais corpos de prova de Inconel 625 com tamanhos de grão no intervalo de 30 a 100 nm com o objetivo de investigar e determinar o ponto em que a relação de Hall-Petch não pode ser mais usada para determinar o aumento de dureza pelo refino da microestrutura do material.

VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HARRISON, K. A. “Thermal Spraying: an Overview”. In: Burnell-Gray, J. S., Datta, P. K. (eds), *Surface Engineering Casebook*, 1 ed., chapter 4, Cambridge, England, Woodhead Publishing Limited, 1996.
- [2] KURODA, S. “Properties and Characterization of Thermal Sprayed Coatings – A Review of Recent Research Progress”. *15th International Thermal Spray Conference*, pp. 539-550, Nice, France, May. 1998
- [3] HERMAN, H., SAMPATH, S. “Thermal Spray Coatings”. In: Stern, K. H. (ed.), *Metallurgical and Protective Coatings*, 1 ed., chapter 10, New York, Chapman & Hall, 1996.
- [4] KREPSKI, R. P., *Thermal Spray Coating Applications in the Chemical Process Industries*. USA, NACE International, 1993.
- [5] PAWLOWSKI, L., *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*. New York, John Wiley & Sons, 1995.
- [6] RICKERBY, D. S., MATHEWS, A., *Advanced Surface Coatings: a Handbook of Surface Engineering*. 1 ed. New York, Chapman & Hall, 1991.
- [7] SRIVATSAN, T. S., SUDARSHAN, T. S., LAVERNIA, E. J. “Processing of Discontinuously-Reinforced Metal Matrix Composites by Rapid Solidification”. *Progress in Material Science*, v. 39, pp. 317-409, 1995.
- [8] PARKER, D. W., KUTNER, G. L. “HVOF-Spray Technology - Poised for Growth”, *Advanced Materials & Processes*, v. 4, pp. 68-74, Apr. 1991.
- [9] HEATH, G. R., DUMOLA, R. J., “Practical Experience with the New Generation of Low-Cost, Portable HVOFs”. *15th International Thermal Spray Conference*, pp. 1495-1500, Nice, France, May. 1998
- [10] LIU, M., WANG, D., WANG, J., et al. “Study on the Spray Processes and Characteristics of Cr₃C₂/NiCr Coating”. *15th International Thermal Spray Conference*, pp. 683-685, Nice, France, May. 1998
- [11] AKASAWA, T. “Wear Properties of WC/Co Coatings with Plasma and High Velocity Oxyfuel Spraying”. *15th International Thermal Spray Conference*, pp. 281-286, Nice, France, May. 1998
- [12] KURODA, S., TASHIRO, Y., YUMOTO, H., et al. “Measurement of Stress Development during HVOF Thermal Spray”. *Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances*, pp. 805-811, Ohio, USA, 1997.
- [13] GOURLAOUEN, V., VERNA, E., SATTONNET, J. “Comparison of Different Fuel Gases in HVOF”. *15th International Thermal Spray Conference*, pp. 861-866, Nice, France, May. 1998

- [14] SOBOLEV, V. V., GUILMANY, J. M. "Dynamic Process During High Velocity Oxyfuel Spray", *International Materials Reviews*, v. 41, n. 1, pp. 13-32, 1996.
- [15] SCHWETZKE, R., KREYE, H. "Microstructure and Properties of Tungsten Carbide Coatings Sprayed with Various HVOF Spray systems". *15th International Thermal Spray Conference*, pp.187-192, Nice, France, May. 1998.
- [16] SAKAKI, K., SHIMIZU, Y., GOUDA, Y., et al. "Effects of Gun Nozzle Geometry on High Velocity Oxygen-Fuel (HVOF) Thermal Spraying Process". *15th International Thermal Spray Conference*, pp. 445-450, Nice, France, May. 1998
- [17] KURODA, S., TASHIRO, Y., YUMOTO, H., et al. "Peening Action and Residual Stresses in HVOF Thermal Spraying of 316L Stainless Steel". *15th International Thermal Spray Conference*, pp. 569-574, Nice, France, May. 1998
- [18] PERSHIN, V., MOSTAGHIMI, J., CHANDRA, S., et al. "A Gas Shroud Nozzle for HVOF Spray Deposition". *15th International Thermal Spray Conference*, pp. 1305-1308, Nice, France, May. 1998
- [19] SOBOLEV, V. V., GUILMANY, J. M., MARTIN, A. J. "Influence of Mechanical and Thermal Behaviour of Stainless Steel Powder Particles During High Velocity Oxy-Fuel (HVOF) Spraying on Properties of Coatings". *15th International Thermal Spray Conference*, pp. 503-506, Nice, France, May. 1998
- [20] BLEIN, F., FRESLON, A. "Plasma Spray Forming of Free Standing W-Al Functionally Graded Materials". *15th International Thermal Spray Conference*, pp. 1259-1263, Nice, France, May. 1998
- [21] GUILMANY, J. M., DE PACO, J. M., MIGUEL, J. R., et al. "Obtention and Development of Blends of Powder to Obtain Free-Standing Components Produced by HVOF Spray-Forming". *15th International Thermal Spray Conference*, pp. 1155-1160, Nice, France, May. 1998.
- [22] ASHARI, A. A., TUCKER, R. C. "Thermal Spray Coatings for Fiber Reinforced Polymer Composites". *15th International Thermal Spray Conference*, pp. 1255-1258, Nice, France, May. 1998.
- [23] Homepage www.sulzermetco.com – Sulzer Metco Company.
- [24] YANG, Y. M., CODDET, C., IMBERT, M. "Numerical Modeling and Simulation of Particle Behaviors in an HVOF Supersonic Flow". *15th International Thermal Spray Conference*, pp. 431-438, Nice, France, May. 1998
- [25] LAU, M. L., GUPTA, V. V., LAVERNIA, E. J. "Mathematical Modeling of Particle Behaviour of Nanocrystalline Ni During High Velocity Oxy-Fuel Thermal Spray". *Nanostructured Materials*, v. 10, n. 5, pp. 715-722, 1998.

- [26] CHENG, D., G. TRAPAGA, J.W. MCKELLIGET, E.J. LAVERNIA, "Mathematical modeling of high velocity oxygen fuel thermal spraying: An overview". *Key Engineering Materials*, 197, pp. 1-25, 2001.
- [27] CHENG, D., Q. XU, G. TRAPAGA, AND E.J. LAVERNIA, "The effect of particle size and morphology on the in-flight behavior of particles during high-velocity oxyfuel thermal spraying", *Metallurgical and Materials Transactions B*, 32B(3), pp. 525-535, 2001.
- [28] CHENG, D., Q. XU, G. TRAPAGA, AND E.J. LAVERNIA, "A numerical study of high-velocity oxygen fuel thermal spraying process. Part I: gas phase dynamics". *Metallurgical and Materials Transactions A*, 32A(7), pp. 1609-1620, 2001.
- [29] RICKERBY, D. S. "Measurement of Coating Adhesion". In: Stern, K. H. (ed), *Metallurgical and Protective Coatings*, 1 ed., chapter 12, New York, Chapman & Hall, 1996.
- [30] VARDELLE A., FACHAIS P., THEMELIS N.J., "Oxidation of Metal Droplets in Plasma Sprays", *Advanced in Thermal Spray Science & Technology*, C.C. Berndt and S. Sampath, eds., ASM International: Materials Park, Ohio, pp.175, 1995.
- [31] THEMELIS N.J., *Transport and Chemical Rate Phenomena*, London: Gordon Branch Pub., 1995
- [32] ATKINSON A., TAYLOR R.I., GOODE P.D., *Oxidation of Metals*, v. 13, pp. 519-543, 1979.
- [33] BIRKS N., MEIER G.H., *Introduction To High Temperature Oxidation Of Metals*, London: Edward Arnold, pp. 31, 1983.
- [34] RADZILOWSKI R.H., PEHLKE R.D., "Absorption of gaseous oxygen by liquid cobalt, copper, iron and nickel", *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 9B, pp. 129-137, (1978).
- [35] BRANDES E.A., BROOK G.B., *Smithells Metals Reference Book*, Oxford: Butterworth-Heinemann Ltd., pp. 823, 1992.
- [36] SMITH M.F., DYKHUIZEN R.C. NEISER R.A., "Oxidation in HVOF-sprayed steel", *Thermal spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances*, C.C. Berndt, ed., ASM International: Materials Park, Ohio, pp. 885, 1997.
- [37] LIU H., LAVERNIA E.J., RANGEL R.H., "Numerical Simulation of Substrate Impact and Freezing of Multiple Droplets in Plasma Spray Processes", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 26, pp. 1900-1908, 1993.
- [38] LIU H., LAVERNIA E.J., RANGEL R.H., "Numerical Simulation of Impingement of Molten Ti, Ni and W Droplets on a Flat Substrate", *Journal of Thermal Spray Technology*, v. 2(4), pp. 369-378, 1994.

- [39] LAU M.L., *Thermal Spray of Nanocrystalline Materials*. Ph.D. dissertation, University of California at Irvine, Irvine, California, USA, 2000.
- [40] WIGREN J., PEJRYD, L., “Thermal Barrier Coatings – Why, How, Where and Where To”. *15th International Thermal Spray Conference*, pp. 1531-1541, Nice, France, May. 1998.
- [41] KOKINI K., CHOULES B. D., TAKEUCHI Y. R., “Thermal Fracture Mechanisms in Ceramic Thermal Barrier Coatings”, *Journal of Thermal Spray Technology*, v. 6, n. 1, pp. 43-49, Mar. 1997.
- [42] KHOR K. A., GU Y. W., DONG Z. L., “Plasma Spraying of Functionally Graded ZrO₂/NiCoCrAlY Coating System Using Composite Powders”. *15th International Thermal Spray Conference*, pp. 1543-1547, Nice, France, May. 1998
- [43] DURHAM S., MEIER S. M., GUPTA D. K., *et al.*, “Ceramic Thermal Barrier Coatings”. In: Koul, A. K., Parameswaran, V. R., Immarigeon, J-P., *et al.* (eds), *Advances in High Temperature Structural Materials and Protective Coatings*, 1 ed., chapter 11, Ontario, Canada, National Research Council of Canada, 1994.
- [44] BOUDOT A., MONCEAU D., PIERAGGI B., *et al.*, “Thermo-Mechanical Characterizations of Plasma-Sprayed MCrAlY Coatings for HP Turbines”. *15th International Thermal Spray Conference*, pp. 993-998, Nice, France, May. 1998.
- [45] SPRAGUE, J. A., COCKING J. L., “M-Cr-Al-X Coatings for Superalloys”. In: Koul, A. K., Parameswaran, V. R., Immarigeon, J-P., *et al.* (eds), *Advances in High Temperature Structural Materials and Protective Coatings*, 1 ed., chapter 10, Ontario, Canada, National Research Council of Canada, 1994.
- [46] KAMEDA J., BLOOMER T. E., SAKURAI S., “In-Service Mechanical Property Degradation of CoCrAlY Coatings in Land-Based Gas Turbine Blades”. *15th International Thermal Spray Conference*, pp. 981-986, Nice, France, May. 1998
- [47] DEMASI J.T., SHEFFLER K.D., BOSE S., “Mechanisms of Degradation and Failure in a Plasma-Deposited Thermal Barrier Coating”, *ASME Journal of Engineering for Gas Turbine Engines and Power*, v. 112, pp. 521-526, 1990.
- [48] HILLERY R.V., PILSNER B.H., MCKNIGHT R.L., COOK T.S., HARTLE M.S., “Thermal Barrier Coating Life Prediction Model Development”, *Final Report*, NASA CR 180807, NASA, Washington, DC, Nov. 1988.
- [49] Private communications with Kelly Air-Force Base (2000).
- [50] BRANDL W., TOMA D., KRUGER J., GRABKE H.J., MATTHAUS G., “The oxidation behavior of HVOF thermal-sprayed MCrAlY coatings”, *Surface and Coatings Technology*, v. 94-95, pp. 21-26, 1997.

- [51] TOMA D., BRANDL W., KOSTER U., "Studies on the transient stage of oxidation of VPS and HVOF sprayed MCrAlY coatings", *Surface and Coatings Technology*, v. 120, pp. 8-15, 1999.
- [52] LUGSCHEIDER E., HERBST C., ZHAO L., "Parameter studies on high-velocity oxy-fuel spraying of MCrAlY coatings", *Surface and Coatings Technology*, v. 108-109, pp. 16-23, 1998.
- [53] JAFFEE R.I., STRINGER J., High-Temperature Oxidation and Corrosion of Superalloys in the Gas Turbine, *High Temperatures-High Pressures*, v. 3, pp. 26-29, 1971.
- [54] LEE E.Y., SISSON R.D.JR., "The Effect of Bond Coat Oxidation on the Failure of Thermal Barrier Coatings", *7th National Conference On Thermal Spray*, Boston, Massachusetts, pp. 55-59, 1994.
- [55] YASLIER Y., ALPERINE S., "EB-PVD Thermal Barrier Coatings: Comparative Evaluation and Competing Deposition Technologies", *AGARD Report 823, Thermal Barrier Coatings*, pp. 8-10, 1998.
- [56] HAYNES J.A., FERBER M.K., PORTER W.D., "Thermal Cycling Behavior of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings with Various MCrAlX Bond Coatings", *Journal of Thermal Spray Technology*, v. 9 (1), pp. 38-48, 2000.
- [57] He Y., Lee K.N., Tewari S., Miller R.A., "Development of Refractory Silicate-Yttria-Stabilized Zirconia Dual-Layer Thermal Barrier Coatings", *Journal of Thermal Spray Technology*, v. 9 (1), pp. 59-67, 2000.
- [58] SODEVKA S., SAZAKI M., UENO K., "Effects of high-pressure plasma spraying for yttria-stabilized zirconia coating", *Journal of Thermal Spray Technology*, v. 5(3), pp. 277-282, 1996.
- [59] BUSSO E.P., LIN J., SAKURAI S., "A mechanistic study of oxidation-induced degradation in a plasma-sprayed thermal barrier coating system". *Acta Materialia*, v. 49(9), pp. 1515-1536, 2001.
- [60] MAIER R.D., SCHEUERMANN C.M., ANDREWS C.W., "Degradation of a two-layer thermal barrier coating under thermal cycling", *American Ceramic Society Bulletin*, v. 60(5), pp. 555-560, 1981.
- [61] LEE C.H., KIM H.K., CHOI H.S., AHN H.S., "Phase transformation and bond coat oxidation behavior of plasma-sprayed zirconia thermal barrier coating", *Surface and Coatings Technology*, v. 124, pp. 1-12, 2000.
- [62] BIRKS N., MEIER G.H., PETTIT F.S., "Forming Continuous Alumina Scales to Protect Superalloys", *JOM*, pp. 42-46, 1994.
- [63] *Lange's Handbook of Chemistry*, 14th edition. Editor: John A. Dean. McGraw-Hill, Inc. 1992.

- [64] EVANS H.E., TAYLOR M.P., "Diffusion Cells and Chemical Failure of MCrAlY Bond Coats in Thermal-Barrier Coatings Systems", *Oxidation of Metals*, v. 55 (1-2), pp. 17-34, 2001.
- [65] NIRANATLUMPONG P., PONTON C.B., EVANS H.E., "The Failure of Protective Oxides on Plasma-Sprayed NiCrAlY Overlay Coatings", *Oxidation of Metals*, v. 53(3-4), pp. 241-258, 2000.
- [66] GOWARD G. W., "Protective coatings for high temperature gas turbine alloys. A review of the state of technology", *NATO ASI Ser., Ser. E, 85(Surf. Eng.)*, pp. 408-426, 1984.
- [67] SURYNARAYANA, C. "Nanocrystalline Materials", *International Materials Reviews*, v. 40(2), pp.41-64, 1995.
- [68] H.P. KLUG, L.E. ALEXANDER, *Xray Diffraction Procedures*, Jhon Wiley & Sons, New York, pp. 643, 1974.
- [69] C.N.J. WAGNER, E.N. AQUA, *Advances in Xray Analysis*, Plenum Press, New York, v. 7, pp. 46, 1964.
- [70] JIANG, H.G., M. RUHLE, AND E.J. LAVERNIA, "On the applicability of the x-ray diffraction line profile analysis in extracting grain size and microstrain in nanocrystalline materials", *Journal of Materials Research*, v. 14(2), pp. 549-559, 1999.
- [71] Suryanarayana, C. and M.G. Norton, *X-ray diffraction: a practical approach by D. L. Dorset.*, Plenum Press: New York, NY. pp. 207, 1998.
- [72] MURTY B.S., RANGANATHAN S., "Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling", *International Materials Review*, v. 43, pp. 101-141, 1999.
- [73] BENJAMIN J.S., "Fundamentals of mechanical alloying", *Materials Science Forum*, 88-90, pp. 1-17, 1992.
- [74] KOCH C.C., "Materials synthesis by mechanical alloying", *Annual review of material science*, v. 19, pp. 121-143, Palo Alto, CA, USA, 1989.
- [75] SCHULZ R., HUOT J., LIANG G., BOILY S., LALANDE G, DENIS M.C., DODELET J.P, "Recent developments in the applications of nanocrystalline materials to hydrogen technologies", *Materials Science & Engineering A*, v. A267, pp. 240-245, 1999.
- [76] GAFFET E., MALHOUROUX N., ABDELLAOUI M., "Far from equilibrium phase transition induced by solid-state reaction in the Fe-Si system" *Journal of Alloys and Compounds*, v. 194, n. 2, pp. 339-360 , 1993.
- [77] KOCH C.C., "The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: a review", *Nanostructured Materials*, v. 2(2), pp. 109-129 , 1993.

- [78] RAWERS J., COOK D., "Influence of attrition milling on nano-grain boundaries", *Nanostructured Materials*, v. 11(3), pp. 331-342, 1999.
- [79] KOCH C.C., "Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities", *Nanostructured Materials*, v. 9(1-8), pp. 13-22, 1997.
- [80] GILMAN P.S., BENJAMIN J.S., "Mechanical Alloying," in *Annual Review of Materials Science*, R. A. Huggins, R. H. Bube and D. A. Vermilyea, eds., Annual Reviews: Palo Alto, CA, 279, 1983.
- [81] KOCH C.C., "Mechanical Milling and Alloying", *Materials Science and Technology, A Comprehensive treatment*, R. W. Cahn, ed., VCH: Weinheim, 194, 1991.
- [82] COOK T.M., COURTNEY T.H., "The effects of ball size distribution on attritor efficiency", *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 26A (9), 2389-2397, 1995.
- [83] ICE M., *Bulk Synthesis and Properties of Nanocrystalline Materials*, Ph.D. dissertation, University of California at Irvine, Irvine, California, USA, 2000.
- [84] GILMAN P.S., NIX W.D. "The structure and properties of aluminium alloys produced by mechanical alloying: powder processing and resultant powder structures", *Metallurgical Transactions A*, 12A(5), 813-824, 1981.
- [85] KOCH C.C., "Research on metastable structures using high energy ball milling at North Carolina State University", *Materials Transactions, JIM*, v. 36(2), pp. 85-95, 1995.
- [86] COURTNEY T.H., WANG Z., "Grinding media wear during mechanical alloying of Ni-W alloys in a spex mill", *Scripta Metallurgica et Materialia*, v.27, (6), pp.777-782, 1992.
- [87] PEREZ R., HUANG B., CRAWFORD P., SHARIF A, LAVERNIA E.J., "Synthesis of Nanocrystalline $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ by Mechanical Alloying", *Materials Science and Engineering A*, v. A204, pp. 217-221, 1995.
- [88] KANEYOSHI T., TAKAHASHI T., HAYASHI Y., MOTAYAMA M., "Preparation of Al_3Nb and niobium aluminide-niobium carbide composite by mechanical alloying". in *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, Metal Powder Industries Federation: Princeton, NJ, pp. 421-429, 1992.
- [89] KANEYOSHI T., TAKAHASHI T., MOTAYAMA M, "Reaction of niobium with hexane and methanol by mechanical grinding", *Scripta Metallurgica et Materialia*, v.29(2), pp. 1547-1551, 1993.
- [90] LUTON M. J., JAYANTH C. S., DISCO M. M., MATRAS S., VALLONE J., in *Multicomponent Ultrafine Microstructures*, edited by L. E. McCandlish, B. H. Kear, D. E. Polk and R. W. Siegel, Materials Research Society, Pittsburgh, PA, pp. 79-86, 1989.

- [91] J.D. WHITTENBERGER AND M.J. LUTON, "Elevated temperature creep properties of NiAl cryomilled with and without Y_2O_3 ", *Journal of Materials Research*, v. 10(5), pp. 1171-1186, 1995.
- [92] PEREZ R.J., HUANG B., LAVERNIA E.J., "The Synthesis of Nanocrystalline Fe-B-Si Powders", *NanoStructured Materials*, v. 7(1-2), pp. 47-56, 1996.
- [93] PEREZ R.J., JIANG H.G., DOGAN C.P., LAVERNIA E.J., "Grain Growth of Nanocrystalline Cryomilled Fe-AL Powders", *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 29A, pp. 2469-2475, 1998.
- [94] J.C. RAWERS, "Study of mechanically alloyed nanocrystalline iron powder", *Journal of Materials Synthesis and Processing*, v.3(1), pp.69-79, 1995.
- [95] K. FARRELL AND P.R. MUNROE, "Grain growth in Fe-30 at.%Al", *Scripta Materialia*, v.35(5), pp.615-621, 1996.
- [96] HUANG B., PEREZ R.J., LAVERNIA E.J., "Grain growth of nanocrystalline Fe-Al alloys produced by cryomilling in liquid argon and nitrogen", *Materials Science and Engineering A*, v. A255, pp. 124-132, 1998.
- [97] B. HUANG, J. VALLONE AND M.J. LUTON, "Formation of nanocrystalline B2 NiAl through cryomilling of Ni-50 at.% Al at 87 K", *Nanostructured Materials*, v.5(4), pp. 411-424, 1995.
- [98] TEILKAMP V.L., LAVERNIA E.J., "Consolidation and Mechanical Properties of a Nanostructured 5083 Al Alloy", *P/M Science & Technology Briefs*, v. 1, No. 2, pp. 22-25, 1999.
- [99] HAYES R.W., TELLKAMP V., LAVERNIA E.J., "A Preliminary Creep Study of a Bulk Nanocrystalline Al-Mg Alloy", *Scripta Materialia*, v. 41, n. 7, pp. 743-748, 1999.
- [100] MAURICE D.R., COURTNEY T.H., "The physics of mechanical alloying: a first report", *Metallurgical Transactions A*, v. 21A(2), pp. 289-303, 1990.
- [101] HE J., ICE, M., LAVERNIA E.J., Synthesis and Characterization of Nanostructured Cr_3C_2 -NiCr, *Nanostructured Materials*, v.. 10, n. 8, pp. 1271-1283, 1998.
- [102] B.J.M. AIKIN, T.H. COURTNEY, D.R. MAURICE, "Reaction rates during mechanical alloying", *Materials Science & Engineering A*, v. A147(2), pp. 229-237, 1991.
- [103] CHUNG K. H., LEE J., RODRIGUEZ R., LAVERNIA E.J., "Grain Growth Behavior of Cryomilled Inconel 625 Powder during Isothermal Heat Treatment *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2001 (in press).

- [104] ZHOU F., LEE J., LAVERNIA E. J., “Grain Growth Kintetics of a Mechanically Milled Nanocrystalline Al”, *Scripta Materialia*, v. 44(8-9), pp. 2013-2017, 2001.
- [105] KAMBARA M., UENISHI K., KOBAYASHI K. F., “Nano-structured intermetallic compound TiAl obtained by crystallization of mechanically alloyed amorphous TiAl, and its subsequent grain growth”, *Journal of Materials Science*, v.35(11), pp. 2897-2905, 2000.
- [106] LEE J., ZHOU F., CHUNG K.H., KIM N.J., LAVERNIA E.J., “Grain Growth of Nanocrystalline Ni Powders Prepared by Cryomilling”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2001 (in press).
- [107] GILMAN P. S., BENJAMIN J. S., “Mechanical alloying”, *Annual review of materials science*, v. 13, pp. 279-300, Palo Alto, CA, USA, 1983
- [108] KLEMENT U., ERB U., EL-SHERIK A. M., AUST K. T., “Thermal stability of nanocrystalline Ni”, *Materials Science & Engineering A*, v. 203, pp. 177-186, 1995.
- [109] SMITH C. S., “Grains, phases, and interfaces - An interpretation of microstructure”, *Transactions of The American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, v. 175, pp. 15-51, 1948.
- [110] MORRIS D. G., M. A. MORRIS, “Microstructure and strength of nanocrystalline copper alloy prepared by mechanical alloying”, *Acta Metallurgica et Materialia*, v. 39(8), pp.1763-1770, 1991.
- [111] DOGAN Ö. N., MICHAL G. M., KWON H. W., “Pinning of austenite grain boundaries by AlN precipitates and abnormal grain growth”, *Metallurgical Transactions A*, v. 23A(8), pp. 2121-2129, 1992.
- [112] BECK P.A., KREMER J.C., DEMER L.J., HOLZWORTH M.L., “Grain growth in high-purity aluminum and in an aluminummagnesium alloy”, *Transactions of The American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, v. 175, pp. 372-400, 1948.
- [113] BURKE J. E., “Some factors affecting the rate of grain growth in metals”, *Transactions of The American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, v. 180, pp. 73-91, 1949.
- [114] VANDERMEER R. A., HU H., “On the grain growth exponent of pure iron”, *Acta Metallurgica et Materialia*, v. 42(9), pp.3071-3075, 1994.
- [115] FROST H. J., ASHBY M. F., *Deformation-Mechanism Maps: The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics*, Pergamon Press, London, 1982.
- [116] DICKENSCHIED W., BIRRINGER R., GLEITER H., KANERT O., MICHEL B., GÜNTHER B., “Investigation of self-diffusion in nanocrystalline copper by NMR”, *Solid State Communications*, v. 79(8), pp. 683-686, 1991.

- [117] NIEMAN G. W., WEERTMAN J. R., SIEGEL R. W., “Tensile strength and creep properties of nanocrystalline palladium”, *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 24(1), 145-150, 1990.
- [118] FOUGERE G. E., WEERTMAN J. R., SIEGEL R. W., KIM S., “Grain-size dependent hardening and softening of nanocrystalline Cu and Pd”, *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 26(12), 1879-1883, 1992.
- [119] NIEMAN G. W., WEERTMAN J. R., SIEGEL R. W., “Mechanical behavior of nanocrystalline Cu and Pd”, *Journal of Materials Research*, v. 6(5), pp. 1012-1027, 1991.
- [120] LE BRUN, P.; GAFFET, E.; FROYEN, L.; DELAEY, L., “Structure and properties of copper, nickel and iron powders milled in a planetary ball mill”, *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 26(11), pp. 1743-1748, 1992.
- [121] HUGHES G. D., SMITH S. D., PANDE C. S., JOHNSON H. R., ARMSTRONG R. W., “Hall-Petch strengthening for the microhardness of twelve nanometer grain diameter electrodeposited nickel”, *Scripta Metallurgica*, v.20(1), pp. 93-97, 1986.
- [122] EL-SHERIK A. M., ERB U., PALUMBO G., AUST K. T., “Deviations from Hall-Petch behaviour in as-prepared nanocrystalline nickel”, *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 27(9), pp. 1185-1188, 1992.
- [123] JANG J. S. C., KOCH C. C., “The Hall-Petch relationship in nanocrystalline iron produced by ball milling”, *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 24(8), pp. 1599-1604, 1990.
- [124] WANG K. Y., SHEN T. D., QUAN M. X., WEI W. K., “Hall-Petch relationship in nanocrystalline titanium produced by ball-milling”, *Journal of Materials Science Letters*, v. 12(23), pp. 1818-1820, 1993.
- [125] NIEMAN G. W., WEERTMAN J. R., SIEGEL R. W., “Mechanical behaviour of nanocrystalline Cu, Pd and Ag samples”, *120th Annual Meeting of the Minerals, Metals and Materials Society*, New Orleans, LA, USA, 17-21 Feb., pp. 15-25, 1991.
- [126] HOFER H. J., AVERBACK R. S., “Grain growth in nanocrystalline TiO₂ and its relation to Vickers hardness and fracture toughness”, *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 24(12), pp. 2401-2406, 1990.
- [127] LU K., WEI W. D., WANG J. T., “Microhardness and fracture properties of nanocrystalline Ni-P alloy”, *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 24(12), pp. 2319-2323, 1990.
- [128] HALL E. O., “The Deformation and ageing of mild steel. 3. Discussion of results”, *Proceedings of the Physical Society (London)*, v. B64(381), pp. 747-753, 1951.
- [129] PETCH N. J., “The cleavage strength of polycrystals”, *Journal of Iron and Steel*

Insitute, v. 174(1), pp. 25-28, 1953.

[130] ARMSTRONG R. W., *Yield, flow and fracture of polycrystals*, T. N. Baker ed., Applied Science Pub., London, 1983.

[131] GRYAZNOV V. G., SOLOVEV V. A., TRUSOV L. I., “The peculiarities of initial stages of deformation in nanocrystalline materials (NCMs)”, *Scripta Metallurgica et Materialia*, v.24(8), pp.1529-1534, 1990.

[132] NIEH T. G., WADSWORTH J. “Hall-Petch relation in nanocrystalline solids”, *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 25(4), pp. 955-958, 1991.

[133] SURYANARAYANA C., MUKHOPADHYAY D., PATANKAR S. N., FROES F. H., “Grain size effects in nanocrystalline materials”, *Journal of Materials Research*, v. 7(8), pp. 2114-2118, 1992.

[134] PALUMBO G., ERB U., AUST K. T., “Triple line disclination effects on the mechanical behaviour of materials”, *Scripta Metallurgica et Materialia*, v.24, pp. 2347-2350. 1990,

[135] FOUGERE G. E., WEERTMAN J. R., SIEGEL A. W., “On the hardening and softening of nanocrystalline materials” *Nanostructured Materials*, v. 3(1-8), pp. 379-384, 1993.

[136] LIU X. D., WANG J. T., DING B. Z., “Preparation and properties of nanocrystalline $(\text{Fe}_{0.99}\text{Mo}_{0.001})_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloys”, *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 28(1), pp.59-64, 1993.

[137] DENT, A. H., HORLOCK, A. J., HARRIS, S. J., et al. “Microstructure and Corrosion Behaviour of HVOF Sprayed Nickel-Based Amorphous/ Nanocrystalline Alloys”. *15th International Thermal Spray Conference*, pp. 665-670, Nice, France, May. 1998.

[138] JIANG, H. G., LAU, M. L., LAVERNIA, E. J. “Thermal Stability of Nanocrystalline Inconel 718 and Ni Prepared by High Velocity Oxy-Fuel (HVOF) Thermal Spraying”, *15th International Thermal Spray Conference*, pp. 1265-1269, Nice, France, May. 1998.

[139] NASCIMENTO, F. C., *Nanoindentação em superfícies de ferro e aço endurecido por implantação de nitrogênio e pós-bombardeadas com Argônio*. Tese de M. Sc., Departamento de Física, UFRP, Curitiba, PR, Brasil, 1999.

[140] SHACKELFORD, J. F., *Introduction to Materials Science for Engineers*. 4ed. New Jersy, Meg Weist, 1996.

[141] WALLACE, J. S., ILAVSKY, J. “Elastic Modulus Measurements in Plasma Sprayed Deposits”, *Journal of Thermal Spray Technology*, v. 7, n. 4, pp. 521-526, Dec. 1998.

- [142] ANDERSSON, R., TOTH, G., GAN, L., et al. "Indentation Response and Cracking of Sub-Micron Silica Films on a Polymeric Substrate", *Engineering Fracture Mechanics*, v. 61, pp. 93-105, 1998.
- [143] KARIMI, A., SHOJAEI, O. R., KRUML, T., et al. "Characterization of TiN Thin Films Using the Bulge Test and The Nanoindentation Technique", *Thin Solids Films*, v. 308-309, pp. 334-339, 1997.
- [144] WITTLING M., BENDAVID, A., MARTIN P. J., et al. "Influence of Thickness and Substrate on the Hardness and Deformation of TiN Films", *Thin Solids Films*, v. 270, pp. 283-288, 1995.
- [145] POLLOCK, H. M., "Nanoindentation". In: *ASM Handbook*, v. 18: Friction Lubrication, and Wear Technology, ASM International, Ohio, pp. 419-429, 1992.
- [146] BROTZEN, F. R., PHARR, G., LEPIENSKI, C. M. "Propriedades Nanomecânicas de Superfícies, Filmes Finos e Revestimentos", Curso Proferido no 13º CBECIMAT-VI SEMEL, Curitiba, PR, Brasil, 7-9 Dezembro, 1998.
- [147] BROTZEN, F. R. "Mechanical testing of Thin Films", *International Materials Reviews*, v. 39, n. 1, pp. 24-45, 1994.
- [148] LIANG, K. M., ORANGE, G., FANTOZZI, G. "Evaluation by Indentation of Fracture Toughness of Ceramic Materials", *Journal of Materials Science*, v. 25, pp. 207-214, 1990.
- [149] WEPPELMANN, E. R., HU, X. Z., SWAIN, M. V. "Observations and Simple Fracture Mechanics Analysis of Indentation Fracture Delamination of TiN Films on Silicon", *Journal of Adhesion Science and Technology*, v. 8, n. 6, pp. 611-624, 1994.
- [150] COOK, R. F., PHARR, G. M. "Direct Observation and Analysis of Indentation Cracking in Glasses and Ceramics", *Journal of American Ceramic Society*, v. 73, n. 4, pp. 787-817, 1990.
- [151] HARDING, D. S., OLIVER W. C., PHARR, G. M. "Cracking During Nanoindentation and Its Use in the Measurement of Fracture Toughness". In: *Mat. Res. Soc. Symp. Proceedings*, v. 356, pp. 663-668, 1995.
- [152] PHARR, G. M., HARDING, D. S., OLIVIER, W. C. "Measurement of Fracture Toughness in Thin Films and Small Volumes Using Nanoindentation Methods", In: Nastasi, M., et al. (eds), *Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultra-Fine Microstructure*, pp. 449-461, Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 1993.
- [153] ODO, G. Y., NOGUEIRA, L. N., LEPIENSKI, C. M. "Ionic Migration effects on the Mechanical Properties of Glass Surface", *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 247, pp. 232-236, 1999.

- [154] LI, X., DIAO, D., BHUSHAN, B. "Fracture Mechanism of Thin Amorphous Carbon Films in Nanoindentation", *Acta Metallurgica et Materialia*, v. 45, n. 11, pp. 4453-4461, 1997.
- [155] LEIGH, S. H., BERNDT, C. C., FEBER, M. K., et al.. "Nanoindentation Study of Thermal Spray Deposits". In: *Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances*, pp. 723-729, Ohio, USA, 1997.
- [156] FLECK, N.A., MULLER, G.M., ASHBY, M.F., HUTCHINSON, J.W., "Strain gradient plasticity: theory and experiment", *Acta Metallurgica et Materialia*, v. 42, pp. 475-487, 1994.
- [157] NIX, W.D., "Mechanical properties of thin films", *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 20A, 2217-2245, 1989.
- [158] DE GUZMAN MS., NEWBAUER G., FLINN P., NIX W.D., "The role of indentation depth on the measured hardness of materials", *Materials Research Symposium Proceedings*, v. 308, pp. 613-618, 1993.
- [159] STELMASHENKO N.A., WALLS M.G., BROWN L.M., MILMAN Y.V., "Microindentation on W and Mo oriented single crystals: an STM study", *Acta Metallurgica et Materialia*, v. 41, 2855-2865, 1993.
- [160] MA, Q., CLARKE, DR., "Size dependent hardness in silver single crystals", *Journal of Materials Research*, v. 10, pp. 853-863, 1995.
- [161] POOLE, W.J., ASHBY, M.F., FLECK, NA., "Microhardness of annealed and work-hardened copper polycrystals", *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 34, pp. 559-564, 1996.
- [162] MCELHANEY, K.W., VLASSAK, J.J., NIX, W.D., "Determination of indenter tip geometry and indentation contact area for depth-sensing indentation experiments", *J. Materials Research*, v. 13, pp. 1300-1306, 1998.
- [163] ASHBY, M.F., "The deformation of plastically non-homogeneous alloys", *Philosophy Magazine*, v. 21, pp. 399-424, 1970.
- [164] NYE, J.F., "Some geometrical relations in dislocated crystal", *Acta Metallurgica et Materialia*, v. 1, 153-162, 1953.
- [165] COTTRELL, A.H., In: *The Mechanical Properties of Materials*, Wiley, New York, pp. 277, 1964.
- [166] FLECK, N.A., HUTCHINSON, J.W., "A phenomenological theory for strain gradient effects in plasticity", *Journal Mechanics and Physics of Solids*, v. 41, pp. 1825-1857, 1993.

- [167] NIX, W.D., GAO, H., “Indentation size effects in crystalline materials: a law for strain gradient plasticity”, *Journal Mechanics and Physics of Solids*, v. 46, pp. 411-425, 1998.
- [168] BEGLEY, M.R., HUTCHINSON, J.W., 1998. “The mechanics of size-dependent indentation”, *Journal Mechanics and Physics of Solids*, in press.

APÊNDICE B

Artigo aceito para publicação em *Metallurgical and Materials*

Transactions A

("in press")

Synthesis and Nanoindentation Study of HVOF Thermal Sprayed Nanocrystalline and Near-nanocrystalline Ni Coatings

L. Ajdelsztajn^{a,b}, J. Lee^a, K. Chung^a, F.L. Bastian^b and E.J. Lavernia^a

^a Department of Chemical and Biochemical Engineering and Materials Science,
University of California, Irvine, Irvine, CA 92697-2575, USA

^b Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM), COPPE
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Caixa Postal 68505, Brazil

Keywords: HVOF; nanocrystalline coating; nanoindentation; indentation size effect

Abstract

In the present work, the nanoindentation technique was used to study the behavior of nanocrystalline Ni coatings. Two different types of Ni coatings were synthesized. One of the coatings was prepared with a commercial-grade Ni powder (as-received, near-nanocrystalline) and the second coating was sprayed with the same powder, after having been mechanically milled in liquid nitrogen for 15 hr (nanocrystalline). Identical HVOF spray parameters were used for both types of coatings. The oxide phase content in each coating was analyzed. The microstructure and properties of the milled powders and as-sprayed coatings were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and nanoindentation. The average grain size of the as-received powder was 140 ± 52 nm, and that of the as milled powders was 15.7 ± 5.1 nm. The near-nanocrystalline coating microstructure was composed of grains with an average grain size of 280 ± 39 nm, and the nanocrystalline coating was composed of

nanocrystalline grains with an average grain size of 92 ± 41 nm. The Nanoindentation technique was applied to characterize the coating hardness under different penetration depths. The indentation size effect (or ISE) has been observed and correlated to the microstructure of the coatings. The results show that the assumption of geometric necessary dislocations was valid for this study. A critical indentation depth was identified for measuring the intrinsic properties of the constituent material of the coating ($\lesssim 500$ nm).

I. INTRODUCTION

High velocity oxy-fuel (HVOF) spraying, characterized by high particle velocity and relatively low temperatures [~ 2000 K] compared to other plasma based thermal spray techniques, has been successfully used as a means of producing nanocrystalline coatings [1-2]. The extremely brief exposure of the precursor nanocrystalline particles to the high temperatures of the HVOF process, and the intrinsic thermal stability of the powders, are important factors that help to preserve the nanocrystalline structure in most of the particles deposited on the substrate. Thermal spraying of nanoscale materials has generated coatings with properties reportedly superior to those of micron-sized counterparts [3-8]. In a recent study, the effect of grain size reduction on the wear resistance of electrodeposited nanocrystalline pure nickel coatings was investigated quantitatively by the Taber abrasive wear test, a standard test often applied in industrial testing. The nanocrystalline coating (grain size - 13 nm) was approximately 100% more resistant to abrasive wear than the conventional polycrystalline coating (grain size 90 μm) [9].

Depth-sensing nanoindentation techniques have been widely used for probing the

mechanical response of materials such as thin films, nanomaterials and ultra fine structures on a submicrometer scale [10-13]. A limited number of nanoindentation studies on thermal spray coatings have been reported [14]. To date, nanoindentation has not been a popular method of determining mechanical properties of thermal spray coatings since, being relatively thick ($> 30 \mu\text{m}$), there does not seem to be any benefit for a method which relies on a shallow penetration depth (submicrometer scale) of indentation. However, in order to clearly understand the mechanical behavior of thermal spray coatings, the submicrometer scale mechanical properties of individual splats need to be evaluated, since splats are the very basic structural unit of thermal spray deposits [15]. This is particularly important for the investigation of nanocrystalline coatings where, despite the fact that basic lamellar structure is similar to that of conventional coatings, the intrinsic properties and the microstructure are quite different.

In view of the above discussion, the objective of the present study is to investigate the microstructure and properties of nanocrystalline and near-nanocrystalline Ni coatings generated using HVOF spraying, paying particular attention to the influence of the indentation size effects on the hardness of the coatings and the intrinsic differences between the two types of coatings.

II. EXPERIMENTAL PROCEDURES

Commercially available pure Ni (99.5 wt.% purity) powders (Sulzer Metco (US) Inc.) with a nominal particle size of $45 \pm 11 \mu\text{m}$ were used in the present study. The powders were mechanically milled at the rate of 180 rpm in a modified Union Process 01-ST attritor mill for 15 hours under a liquid nitrogen environment, which was continuously introduced into the mill during milling to ensure complete immersion of the powders

(the process is known as cryomilling or cryogenic milling) [1]. The temperature was maintained in the range of 93 K to 103 K. Stainless steel balls with 6.4 mm diameter were used as the grinding media and the ball-to powder weight ratio was 30:1.

A Sulzer Metco Diamond Jet DJ 2600 HVOF thermal spray facility was used for thermal spraying of the cryomilled Ni powders. The main constituents of this facility are described in detail elsewhere [16]. The spraying parameters are summarized in Table I.

The X-ray diffraction (XRD) measurements were carried out with Siemens D5000 diffractometer equipped with a graphite monochromator using Cu K α ($\lambda = 0.15406$ nm) radiation for phase identification.

The chemical analysis of the as-received and as-milled powders and coatings were conducted on the basis of ASTM E1019 and ASTM E1097 standards (by Luvak Inc., Boylston, MA).

The microstructures of the milled powders and coatings were observed by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). SEM observations were performed on a Philips XL30 FEG scanning electron microscope. Coating samples for SEM were sectioned from a transverse section of the coatings and then prepared by standard metallographic techniques. For TEM studies of the milled powders, the mixture of the powder and epoxy was placed in a stainless steel tube of 3 mm in diameter and then cured for 10 min at 100 °C. The tube was then sectioned into thin slices (< 500 μm), polished, and dimpled to a thickness of 30 μm . The dimpled disc was then ion-milled in a dual ion-beam miller at room temperature with an energy of 4

keV and a thinning angle of 14°. Coating samples for TEM observation were prepared by cutting out a section of the coating that has been mechanically removed from the substrate, and then polished, dimpled, and ion-milled like the powder sample. TEM was accomplished with a Philips CM20 microscope operated at 200 kV.

A nanoindentation technique was applied to measure the hardness of the coatings. The approach used to determine those values from the indentation tests are described in detail elsewhere [13, 15]. Nanoindentation tests were performed with a MTS Nano-indenter[®] XP on the cross section of the coatings. Nine indentations depths were chosen (0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.5, 1, 2, 5 and 10 μm) to analyze the indentation size effect. For each sample, at least fifteen measurements for each indentation depth were taken and the average values were reported. The nanoindentation system used in this work has the advantage of being capable of performing a large range of indentation depths, avoiding the necessity of changing to a microhardness system to perform deeper indentation and also avoiding the change of the indenter geometry from Berkovich to Vickers. Keeping the same indenter geometry for all the indentations depths is preferable for comparison purposes, where one can avoid the influence of geometry on the results.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. *Microstructure of as-received and as-milled powders*

Figures 1(a) and (b) show the morphological differences between the as-received and cryomilled powders, respectively. As shown in Figure 1(b), cryomilling of the as-received powders produced irregular, flake-shaped powders, which is attributed to the continuous welding and fracturing of the powder particles caused by the collision

between the powders and the milling media. The average size of the cryomilled Ni powders was 47.4 μm and 90% of the powders were under 81.2 μm .

Figure 2 shows XRD spectra of the as-received and cryomilled powders. The initially sharp diffraction lines of the fcc structure of Ni are significantly broadened after 15 hr of cryomilling. In general, the peak broadening in XRD spectrum is attributed to two primary sources, grain size refinement, and atomic level microstrain [17]. There are various equations that have been formulated in an effort quantify the extent of grain size refinement to XRD peak broadening, as described in the literature [17]. The Scherrer equation, for example, is widely used, as a result of its inherent simplicity. The Scherrer analysis, however, does not differentiate between grain size and microstrain effects, which preclude its application to cryomilled powders, in which both phenomena are present. Alternatively, one may use the Integral Breadth analysis. The Integral Breadth analysis, which assumes that the size broadening and strain broadening profiles can be approximately by a Cauchy and a Gaussian functions, respectively [17]. On the basis of the results obtained by XRD using the Integral Breadth analysis, the microstrain was 0.73 % and the grain size of Ni powder is calculated to be 13-17 nm after cryomilling for 15 hours.

Table II shows the concentrations of oxygen and nitrogen in the as-received and cryomilled powder, determined by chemical analysis. The significant concentration of oxygen in the cryomilled powder has been related to the presence of air and condensed moisture, admitted to the milling chamber through exhaust vents on the cover.

To provide further insight into the microstructure of the as-received and the cryomilled powders, the powders were investigated by TEM. The bright-field micrograph of the as-received Ni powder is shown in Figure 3. The sample presented elongated grains and the average grain size was 140 ± 52 nm. Figures 4(a) and (b) show dark-field image of Ni after 15 hr of cryomilling and the corresponding selected area diffraction (SAD) pattern, respectively. Typical grains observed in the sample were equiaxed-like and the average grain size was 15.7 ± 5.1 nm, which agrees with the XRD observations result presented earlier. As shown in Figure 4(b), SAD pattern of the grains shows a ring pattern, which indicates that the individual grains are separated by high-angle grain boundaries and have a random orientation with neighboring grains. It is interesting that TEM dark-field image for the milled powders in Figure 4(a) shows ultra fine particles with a size less than 5 nm as well as Ni nanograins. These fine particles were identified as NiO and Ni₃N according to the SAD patterns. It is difficult to produce dark field images exclusively from the reflections from the oxide and nitride particles because of the close spacing of the ring patterns. During cryomilling the microstructural evolution closely followed the well-known stages of mechanical alloying process: flattening, fracturing, and welding of constituent materials [18]. The possible mechanisms for formation of nanocrystalline microstructure by mechanical milling have been studied and it has been suggested that the total strain introduced by milling is responsible for determining the nanocrystalline grain size [19-20]. During mechanical milling, the metal powder particles are subjected to severe mechanical deformation from collisions with the milling balls. Consequently, plastic deformation at high strain rates occurs within the particles and the average grain size is reduced. The processes leading to grain size reduction include three basic stages. First, the deformation is located in shear bands consisting of high density dislocations. Second, at a certain strain level, these

dislocations annihilate and recombine as small angle grain boundaries. Finally, the small angle boundaries change their orientation under further deformation and randomly oriented nanometer-scale grains are formed. Recently, Zhou *et al.* [21] reported that the milling time needed to reach the final stage was relatively shorter for cryomilling as compared with the milling at ambient temperature, which was attributed to the suppression of recovery effect by cryogenic temperature.

The fine particle size and pure metal surface of the freshly cryomilled powders result in an extremely high reactivity. Furthermore, the high surface area associated with the cryomilled powders is likely to enhance chemical reactions that occur during cryomilling [8]. Therefore, in this study, the fine oxide and nitride particles distributed in the powders were apparently formed as a result of interaction between Ni, N from the milling slurry, and O from the surrounding environment under the energetic milling conditions. So far, numerous studies reported the formation of fine particles during cryomilling, such as oxides, nitrides, and oxy-nitrides [22-24]. For example, Huang *et al.* [23] reported the presence of nanometer-scale particles composed of γ -Al₂O₃, Fe₃O₄ and AlN in nanocrystalline Fe-10 wt.%Al alloy produced by cryomilling in liquid nitrogen. It was noted that the formation enthalpy of the Ni₃N phase is very small as shown in Table III [25-26]. The decomposition of Ni₃N phase was studied by Juza *et al.* [27], who found a pronounced decomposition at 440 °C of a sample heated at 5 °C/min. Maya *et al.* [28] also reported that heating Ni₃N/AlN nanocomposite to 500 °C at a rate of 10 °C/min caused selective decomposition of the Ni₃N, leaving the aluminum nitride unaffected. These results indicate that Ni₃N phase is thermally unstable.

B. *Microstructure of the coatings*

Backscattered electron SEM images of the cross-sections of the coatings sprayed using the as-received and the cryomilled powders are shown in Figures 5(a) and (b), respectively. The volume fraction of the pores in near-nanocrystalline coating (4.7 vol. %) was much higher than that in the nanocrystalline coating (2.8 vol. %). The porosity was measured on the cross section of the coatings (400X magnification) using image analysis software, and the average value was taken from five different micrographs.

Liu *et al.* [29] performed a numerical study of the interaction between flattening droplets on a non-flat surface. They reported that pore formation at inter-lamellar boundaries is attributed to the presence of unmelted or partially melted particles in thermal spraying. These unmelted or partially melted particles hinder the spreading and flow of subsequent droplets. Therefore, some of the voids in the vicinity of these particles cannot be completely filled by liquid due to flow stagnation, leading to the formation of the pores at inter-lamellar boundaries. A fraction of unmelted or partially melted particles strongly depends on particle temperature during flight. Cheng *et al.* [30] developed a numerical model simulating the particle size and morphology on the in-flight behavior during HVOF thermal spraying. On the basis of the numerical results, one concludes that the particle morphology influences the velocity field. Accordingly, the nanocrystalline powder, with an irregular morphology, will attain a higher velocity, relative to a spherical powder. This factor would lead to an increase in density for the nanocrystalline coating observed in the micrographs (Figure 5).

Transmission electron microscopy (TEM) analysis performed on the nanocrystalline coating indicates the presence of nanocrystalline grains with an average grain size of

92.5 ± 41.6 nm, as shown in Figure 6. In addition to the nanocrystalline grains, extremely fine NiO particles of ~5 nm homogeneously distributed were observed inside the grains. It was noted that Ni₃N phase was not found in the ring pattern of the coating, indicating that it decomposed during HVOF thermal spraying.

In Figure 7 one can see the TEM micrographs showing the grain structure of near-nanocrystalline Ni coating. The grain size is around 280 ± 39 nm, which is two times larger than the grain size of near-nanocrystalline Ni powder. The result of indexing the ring pattern reveals the existence of NiO. As shown in Figure 7, the sizes of oxide particles are tens of nanometers and they are neither uniformly nor homogeneously distributed.

Table IV shows the concentration of oxygen in the two coatings. Comparing Table II and IV, the difference in the oxygen concentration in the coatings compared to the precursor powders can be analyzed. In both cases, the considerable increase in the oxygen content was evident and it is attributed to the spray process. Powder particles moving in an HVOF jet can be subjected to oxidation due to the presence of the oxygen in the entrained air and/or the excess oxygen in combustion products during HVOF spraying [31]. Therefore, the particles can be oxidized in flight and also after their impingement in the process of flattening and solidification. Lau *et al.* [32] reported that the oxidation of molten particles is dominant during splat formation after the particle impact on the substrate. Turbulent mixing of the liquid portion of the particle or splat destroys the oxide layer formed on the surface of the particle or splat by oxidation in flight or after impingement and renders the oxides more uniformly distributed through the bulk volume [33-34]. The oxidation of unmelted particles during HVOF spraying is

related to a diffusion-controlled oxidation mechanism [32]. The concentration of oxygen in the near-nanocrystalline coating was 0.40 wt.% higher than that of the as-received powder and the concentration in the nanocrystalline coatings was 0.53 wt% higher than that of the cryomilled powder. The powder after cryomilling experiences an increase in particle surface area [8], therefore there is more surface area available for oxidation reactions with the surrounding environment, which explains the higher oxygen content difference before and after spraying.

C. *Indentation results*

The Hardness vs. Log of the Indentation Depth for both coatings is shown in Figure 8. The hardness of the nanocrystalline coating is higher than the near-nanocrystalline coating for all indentation depths. The increase in hardness for the nanocrystalline sample compared to the near-nanocrystalline one was between 20 to 28 % for the submicrometric indentation depths (0.1, 0.15, 0.2, 0.3 and 0.5 μm) and 10 to 21% for the micrometric indentation depths (1, 2, 5 and 10 μm).

The difference in hardness for the two samples can be attributed to three primary factors: the difference in grain size [35-37], the difference in porosity and the difference in oxide content (hard phase) presented above. Depending on the indentation depth, which is discussed later, a single factor is expected to dominate the hardness response. According to the graph in Figure 8, the coating with less porosity and much higher oxide content (nanocrystalline coating) presented the highest hardness for the entire range of indentation depths studied.

Also in Figure 8, one can note that the hardness values decrease exponentially with the increase in the indentation depth. This behavior is reported and discussed in some recent studies in conventional and nanocrystalline bulk materials [38-39]. It is widely reported [40-44] that materials exhibit a size dependence of the hardness even when the indenter geometry is self-similar and when there is no obvious evidence for the presence of a hard or soft layer at the surface. This behavior is known as indentation size effect (ISE). The ISE for metals wherein the hardness is observed to increase with decreasing indentation size, especially in the sub-micrometer depth regime [42, 45-47], can be understood by noting that large strain gradients inherent in small indentations lead to geometrically necessary dislocations that cause enhanced hardening. Ma and Clarke [42] used the same physical description and recognized its connection to strain gradient plasticity. In these descriptions, statistically stored dislocations, which are created by homogeneous strain, and geometrically necessary dislocations, which are related to the curvature of the crystal lattice or to strain gradients, both contribute to the flow stress or hardness of the material. Nix and Gao [48] showed that the indentation size effect for crystalline materials can be accurately modeled using the same concept of geometrical necessary dislocations. In their model the hardness can be related to the indentation depth by:

$$\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}} \quad , \quad (1)$$

where H is the hardness for a given indentation depth (h), H_0 is the hardness in the limit of infinite depth and h^* is a characteristic length that depends on the shape of the indenter, the shear modulus and the H_0 . Indentation experiments on copper (single crystal and polycrystalline) and on single crystalline silver showed that the Equation 2 describes the ISE observed on these metals. The same equation can be rewritten as [39]:

$$H^2 = 27\alpha^2 b^2 \mu^2 \rho_s + (40.5b\alpha^2 \mu^2 \tan^2 \theta) \frac{1}{h} \quad (2)$$

where a is a constant, μ the shear modulus, b the Burgers vector, ρ_s the density of statistically stored dislocations and θ the indenter angle. The first term here represents hardening due to the statistically stored dislocations and the second term is due to the geometrically necessary dislocations created during indentation.

In the case of thermal spray coatings, the hardness change with the indentation depth (ISE) is not related only to the intrinsic properties of the material itself, but also to some feature in their lamellar microstructure. For instance, the presence of inter-lamellar defects, such as inter-lamellar cracks or porosity has a strong influence on the hardness of the coatings. Figure 9 shows a micrograph of an indent mark (10 μm depth) on the cross section of the near-nanocrystalline coating. The presence of inter-particles or inter-lamellar cracks and defects is apparently responsible for the low hardness observed in these indents. Figure 10 shows another indent mark on the same coating but in a much smaller penetration depth (500 nm), where the inter-lamellar defects are not presented. Furthermore, when the indentation depth decreases, one can argue that the hardness measurement is more related to near intrinsic property of the constituent material of the coating (intra-lamellar properties) [15].

If we plot H^2 vs. $1/h$ according to the Equations 2 and 3, the relation between H^2 and $1/h$ should be linear [48] (see Figure 11). Some important observation should be addressed from this graph. First, the data for the shallow indentation depths (≤ 500 nm) fit a straight line, which indicates that the relationship presented above (Equations 2 and 3) could be used to describe the ISE for the nanocrystalline Ni used in this work. Second, the deeper indents (≥ 1 μm) promptly deviate from the straight line suggesting that this

data do not represent the intrinsic property of the material, but it show the influence of the coating features (lamellar structure with inter-lamellar defects, porous, cracks...) on the hardness measurements. In the case of bulk, fully dense and isotropic samples, the hardness in the limit of infinite depth (deep indentation depths), should be the square root of the intersection of the fit line and the y-axis for both samples [39].

From the graph we can assume that the critical value to measure the intrinsic properties of the constituent material of the coatings should be around 500nm. Moreover, the relatively similar behavior of the two samples for shallow indents (≤ 500 nm) is an indication that the model is a reasonable assumption for the ISE phenomena.

The constants in the second term of Equation 3, which are responsible for slope of the straight lines plotted in Figure 11, are not dependent on grain size, so they should not change from the nanocrystalline to the near-nanocrystalline sample. This explains the similar slope of the two samples. And the other term of the Equation 2, which corresponds to H_0^2 from Equation 1, is responsible for the drifting of the line in the y direction (H^2 when $1/h \rightarrow 0$). This term is related to the shear modulus and the density of statistically stored dislocations density (ρ_s).

Considering the difference in hardness between the two coatings, one should also consider the grain boundary strengthening effect and the oxide contents in each coating. The increase in hardness with the refinement of the grain structure is well documented and can be rationalized on the basis of the Hall-Petch relationship for conventional polycrystalline materials [35-37]:

$$\sigma = \sigma_0 + k_H d^n \quad (3)$$

where d is the grain size, σ is the 0.2% yield strength (or hardness), σ_0 is the lattice friction stress to move individual dislocations (or hardness of a single crystal specimen at $d \rightarrow \infty$), n the grain size exponent (generally, 0.5), and k_H a constant called the Hall-Petch intensity parameter. It should be realized that the above Hall-Petch relationship has certain limitations. For a very fine grain structure (nanocrystalline regime) one can have an inverse Hall-Petch relationship (decrease in strength with a decrease in grain size) resulting from a grain boundary relaxation [37]. However, for the grain sizes measured in the present work, the authors believe that the Hall-Petch assumption is still valid and we are not working in the regime of inverse Hall-Petch relationship.

Miyahara *et al.* [49], in a recent work, reported the influence of the indentation size (indentation size = the height of the base triangle of the triangular pyramidal indenter) on the hardness measurements of fine and coarse-grained ferritic steel (30 and 1.2 μm respectively). The authors observed that it is important to take into consideration the grain size in relation to the indentation size when analyzing the results. If the indenter is smaller than one grain (the plastic deformation is limited to one grain) the hardness should not be influenced by the grain boundary. They concluded that a minimal amount of grains should be plastically deformed for the grain size strengthening effect to take place. The grain size strengthening effect was observed when the indentation size was larger than 1 μm and was very significant for indentation larger than 10 μm . Moreover, the ratio indentation size over the grain size was approximately 8.3 for the fine-grained ferritic steel. In the case of the coatings tested in the present work, the grain size is relatively small compared to the indent size defined by Miyahara *et al.* [49]. For the Berkovich indenter, the indentation size is approximately 6 times larger than the indentation depth, so one can assume that even for the small indentations depths

(smaller than 500 nm) a considerable amount of grain are deformed during the indentation on the nano and near- nanocrystalline coatings. Also the ratio indentation size over the grain size in the coatings work was somewhere between 6 and 10. So one can assume that the grain boundary strengthening effect is in the same range as Miyahara *et al.* [49] observed and it is also reasonably to assume that the grain boundary strengthening effect is playing a role in the difference on hardness for the two coatings.

The oxide content influence on the hardness measurements, as discussed before, should also be considered. Nevertheless, this effect is related not just to the oxide content, but also, to the oxide particles size and spatial distribution in the material. For example, depending on the particle sizes and their distribution (i.e. transgranular or intergranular), the increment in yield strength by Orowan strengthening mechanism can also be effective on the mechanical behavior of the material [50]. The oxide content in the nanocrystalline coating is higher than that of the near-nanocrystalline one (Table IV) and the oxide phase distribution and size are also different for both samples. The nanocrystalline coating originated from the cryomilled powder, has a much finer particles and are more homogeneous distributed throughout the material microstructure. This could be another reason for the hardness results showed in Figure 8 and 11, however, it is difficult to separate this effect from the grain boundary strengthening discussed earlier.

For the reasons presented above, the difference in hardness in the two types of coatings shown in the graph of Figure 8 is more accentuated for indentations depths smaller than a micron (inter-lamellar properties), where the grain size and the oxide content are

playing an important role. Moreover, for indentation depths greater than one micron, the porosity and the inter-lamellar defects overcome the grain structure and oxide phase effects on the hardness measurements. It is important to mention that the hardness value obtained through nanoindentation should be used as a comparison between the two types of coating and not as an absolute value of the mechanical behavior. Doing so, one can avoid any error or misinterpretation of the results when trying to compare them to conventional standard microhardness results.

IV. CONCLUSIONS

Nanocrystalline Ni powder prepared by mechanical cryomilling and as-received near-nanocrystalline Ni powder were sprayed by high velocity oxygen fuel spraying under identical conditions. The average grain size of the as-received near-nanocrystalline powder was 140 ± 52 nm and the average grain size of the cryomilled powder was 15.7 ± 5.1 nm. The coating prepared from the nanocrystalline precursor powder was composed of nanocrystalline grains with an average size of 92.5 ± 41.6 nm (nanostructured was retained) and extremely fine NiO particles of ~ 5 nm distributed homogeneously inside the grains. Moreover, the coating prepared from the as-received powder presented an average grain size of 280 ± 39 nm and larger oxide particles (tens of nanometers) not homogeneously distributed. As observed, the nanocrystalline Ni exhibited a more severe grain growth (approximately six times larger than its original size) than the near-nanocrystalline Ni (two times larger) after the spraying process.

The indentation size effect (ISE) proved to be very critical to the hardness measurements in thermal sprayed coating. The microstructure features play an important role on the hardness measurement. The nanocrystalline coating presented

higher hardness values for all different indent penetration depths. The difference in hardness for the two coatings were more pronounced for the shallow indents ($<1\mu\text{m}$). This behavior is attributed to the finer grain structure and higher oxide content. For deeper indentations ($\geq 1\mu\text{m}$) the difference was not so pronounced, however the nanocrystalline coating still presented higher values, which can be explained by the lower porosity content and less inter-lamellar defects compared to the near-nanocrystalline coating. Furthermore, one can consider a certain limit or critical indentation depth, where the indentation reflects the constituent material properties (intra-lamellar) or the coating properties (inter-lamellar). This critical value for the indentation depth was somewhere around $0.5\mu\text{m}$.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors also gratefully acknowledge financial support provided by the Office of Naval Research under grants N00014-94-1-0017 and N00014-01-1-0882, National Science Foundation under the grant DMR-9803045, and CAPES for the scholarship of the first author.

REFERENCES

1. H.G. Jiang, M.L. Lau, V.L. Tellkamp, and E.J. Lavernia: *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology: Synthesis and Processing*, H. S. Nalwa, Ed., Academic Press, 2000, pp. 159-213.
2. H.G. Jiang, M.L. Lau and E.J. Lavernia: *Nanostructured Materials*, 1998, vol. 10, (no.2), pp. 169-178.
3. V.L. Tellkamp, M.L. Lau, A. Fabel and E.J. Lavernia: *Nanostructured Materials*, vol.9, (no.1-8), 1997, pp. 489-492.

4. H.G. Jiang, M.L. Lau and E.J. Lavernia, *J. Thermal Spray Tech.*, 1998, vol. 7, pp. 435.
5. H.G. Jiang, M.L. Lau and E.J. Lavernia, *Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century: Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference*, ed. C. Coddet, ASM International, Nice, France, 1998, pp. 1265-1269.
6. M.L. Lau, H.G. Jiang and E.J. Lavernia: *Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century, Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference*, ed. C. Coddet, ASM International, Nice, France, 1998, pp. 379-384.
7. B.H. Kear and P.R. Strutt: *Naval Research Reviews*, 1994, vol.46, (no.4), pp. 4-13.
8. M.L. Lau, H.G. Jiang, W. Nuchter, and E. J. Lavernia: *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1998, vol. 166, pp. 257-268.
9. D.H. Jeong, F. Gonzales, G. Palumbo, K.T. Aust and U. Erb: *Scripta Mater*, 2001, vol. 44, pp. 493-499.
10. W.C. Oliver, B.N. Lucas and G.M. Pharr: *Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultra-fine Microstructures*, Eds. M. Nastasi, D.M. Parkin and H. Gleiter, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 1992, pp. 417-428.
11. T.J. Bell, J.S. Field and M.V. Swain: *Materials Forum*, 1993, vol. 17, pp. 127-138.
12. P.J. Blau, J.R. Keiser and RL. Jackson: *Mater. Characterization.*, 1993, vol. 30, pp. 287-293.
13. W.C. Oliver and G.M. Pharr: *J. Mater. Res.*, 1992, vol. 7 [6], pp. 1564-1583.
14. A.W. Ruff: *Effect of Surface Coatings and Treatments on Wear*, ASTM STP 1278, Ed. S. Bahadur, American Society for Testing and Materials, 1996, pp. 124-146.
15. S.H. Leigh, C.C. Berndt, M.K. Ferber and L. Riester: *Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances, Proceedings of the 14th*

- International Thermal Spray Conference*, ed. C.C. Berndt, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 1997, pp. 723-729.
16. J. He, M. Ice, S. Dallek, and E. J. Lavernia: *Metall. Mater. Trans. A*, 2000, vol. 31A, pp. 541-553.
 17. C. Suryanarayana and H. G. Norton, *X-Ray Diffraction; A Practical Approach*, Plenum Press, New York, NY, 1998, pp. 207.
 18. P. S. Gilman and J. S. Benjamin: *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 1983, vol. 13, pp. 279-300.
 19. F.H. Froes, C. Suryanarayana, K. Russel and C.G. Li: *Mater. Sci. & Eng. A*, vol. A192-A193, (3rd International Conference on High Temperature Intermetallics, San Diego, CA, USA, 16-19 May 1994.) 28 Feb. 1995. p.612-23.
 20. D.L. Zhang, T.B. Massalski, and M.R. Paruchuri: *Metall. Mater. Trans. A*, 1994, vol. 25A, (no.1), pp.73-79.
 21. F. Zhou, K. H. Chung and E. J. Lavernia: *Powder Metall. Alloys Part. Mater. Ind. Appl., Proc. Symp. TMS Fall Meet.*, 2000, pp. 167-177.
 22. M.J. Luton, C.S. Jayanth, M.M. Disko, S. Matras, and J. Vallone, Multicompositional Ultrafine Microstructures, in *Materials Research Society Symposium Proceedings*, L. E. McCandlish, D.E. Polk, R.W. Siegel, and B.H. Kear, Ed., Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1989, pp. 79-86.
 23. B. Huang, R.J. Perez, and E.J. Lavernia: *Mater. Sci. Eng.*, 1998, vol. A255, pp. 124-132.
 24. B.J.M. Aikin, R.M. Dickerson, D.T. Jayne, S. Farmer and J.D. Whittenberger: *Scripta Metall. Mater.*, 1994, vol. 30, pp. 119-122.
 25. C.J. Smithells: *Metals Reference Book*, 5th ed., Butterworths, London, 1976, pp. 207.

26. K.Y. Wang, T.D. Shen, H.G. Jiang, M.X. Quan, and W.D. Wei: *Mater. Sci. Eng.*, 1994, vol. A179, pp. 215-219.
27. R. Juza and W.Z. Sachsze: *Inorg. Chem.*, 1943, vol. 251, pp. 201.
28. L. Maya, T. Thundat, J.R. Thompson, and R. J. Stevenson: *Appl. Phys. Lett.*, 1995, vol. 67, pp. 3034-3036.
29. H. Liu, E.J. Lavernia, and R.H. Rangel: *Acta Metall. Mater.*, 1995, vol. 43, pp. 2053-2072.
30. D. Cheng, Q. Xu, G. Trapaga and E.J. Lavernia: *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2001, vol. 32B, pp. 525-535.
31. V.V. Sobolev, J.M. Guilemany, J. Nutting, and J.R. Miquel: *Int. Mater. Rev.*, 1997, vol. 42, pp. 117-136.
32. M.L. Lau and E.J. Lavernia: *Mater. Sci. Eng.*, 1999, vol. A272, pp. 222-229.
33. V.V. Sobolev and J.M. Guilemany: *Mater. Lett.*, 1998, vol. 37, pp. 231-235.
34. V.V. Sobolev and J.M. Guilemany: *J. Thermal Spray Tech*, 1999, vol.8, pp.523-530.
35. E.O. Hall: *Proc. Phys. Soc.*, (London), 1951, vol. B64, pp. 747-753.
36. N.J. Petch: *J. Iron. Steel Inst.*, 1953, vol. 174, pp.25-28.
37. C. Suryanarayana: *Int. Mat. Rev.*, 1995, vol. 40 (2), pp. 41-64.
38. A.A. Elmustafa, J.A. Eastman, M.N. Rittner, J.R. Weertman, and D.S. Stone: *Scripta. Mater.*, 2000, vol. 43, pp. 951-955.
39. Y. Liu and A.H.W. Ngan: *Scripta. Mater.*, 2001, vol. 44, pp. 237-241.
40. G. Farges, and D. Degout: *Thin Solid Films*, 1989, vol.181, pp.365-74.
41. M. Atkinson: *J. Mater. Sci.*, 1998, vol.33, (no.11), pp.2937-2947.
42. Q. Ma and D.R. Clarke: *J. Mater. Res.*, 1995, vol. 10 (no.4), pp.853-863.
43. P.M. Sargent: *J. Mater. Sci. Lett.*, 1989, vol. 8 (no.10), pp.1139-1140.

44. K. Radhakrishna, S. Seshan, and M. R. Seshadri: *Trans. Indian Inst. Met.*, 1981, vol. 34, pp. 169-171.
45. N.A. Fleck, G.M. Muller, M.F. Ashby and J.W. Hutchinson: *Acta Metall. Mater.*, 1994, vol.42 (no.2), pp. 475-487.
46. N.A. Stelmashenko, M.G. Walls, L.M. Brown and Y.V. Milman: *Acta Metall. Mater.*, 1993, vol.41 (no.10), pp.2855-2865.
47. M.S. De Guzman, G. Neubauer, P. Flinn and W.D. Nix: *Materials Research Symposium Proceedings*, 1993, vol. 308, pp. 613-618.
48. W.D. Nix and H. Gao: *J. Mech. Phys. Solids*, 1998, vol. 46, no. 3, pp. 411-425.
49. K. Miyahara, S. Matsuoka and T. Hayashi: *Metall. Mater. Trans.*, 2001, vol. 32A, pp. 761-768.
50. J.W.Martin, *Micromechanisms in Particle Hardened Alloys*, Cambridge University Press, Cambridge, 1980, p. 62.

Table I: Spraying parameters used to produce nanocrystalline Ni coatings

Gas	Pressure (MPa)	GSFR*	Parameter	Setting
		H ₂ /O ₂ (2.7)		
O ₂	1.17	4231	Powder feed rate	0.315 (g/sec)
H ₂	0.96	11405	X-Y traverse speed	1.016 (m/sec)
N ₂	1.03	220	Spraying distance	0.20 (m)
Air	0.69	6182	Number of passes	15

*GSFR: gas standard flow rate (cm³/sec)

Table II: Chemical analysis of as received and cryomilled (after 15 hours) Ni powder.

Powder	Concentration (wt.%)	
	Oxygen	Nitrogen
As-received	0.23	0.018
Cryomilled	0.51	0.19

Table III: Formation enthalpies of NiO and Ni₃N

Compound	$-\Delta H_{298}$ (kJ/mol)
NiO	240.7
Ni ₃ N	0.28

Table IV: Concentration of oxygen in the coatings

Sample	Oxygen (wt.%)
Near-nanocrystalline coating	0.63
Nanocrystalline coating	1.04

Figure Captions:

Figure 1. Morphological difference between the as received (a) and cryomilled (b) powders.

Figure 2. XRD spectra of the cryomilled (a) and as-received (b) powders.

Figure 3. Bright-field image of Ni as received powder.

Figure 4. (a) Dark-field image of Ni after 15 hr of cryomilling and (b) the corresponding selected area diffraction (SAD) pattern.

Figure 5. Backscatter electron SEM images of the cross-sections of the coatings sprayed using the as received (a) and the cryomilled (b) powder.

Figure 6. Transmission electron microscopy (TEM) micrograph of the nanocrystalline Figure coating.

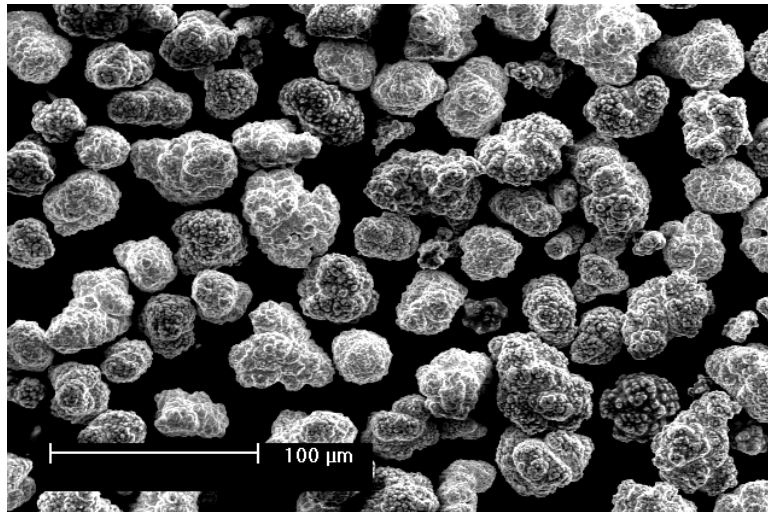
Figure 7. Transmission electron microscopy (TEM) micrographs showing the grain structure of near-nanocrystalline Ni coating.

Figure 8. Hardness vs. Log of the Indentation Depth graph for both coatings.

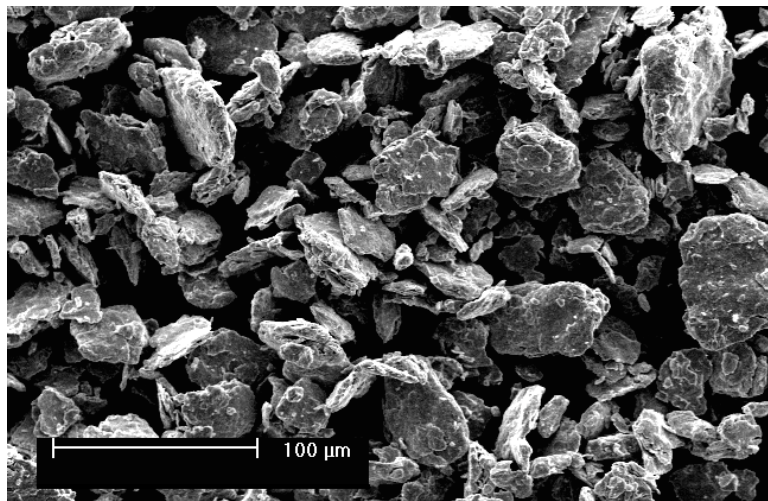
Figure 9. SEM micrograph of an indent mark (10 μm depth) on the cross section of the near-nanocrystalline coating.

Figure 10. SEM micrograph of an indent mark (500 nm depth) on the cross section of the near-nanocrystalline coating.

Figure 11. Average values of Hardness Square (H^2) vs. the inverse of indentation depth ($1/h$) for the nanocrystalline and near-nanocrystalline coating.



(a)



(b)

Figure 1: Morphological difference between the as received (a) and cryomilled (b) powders.

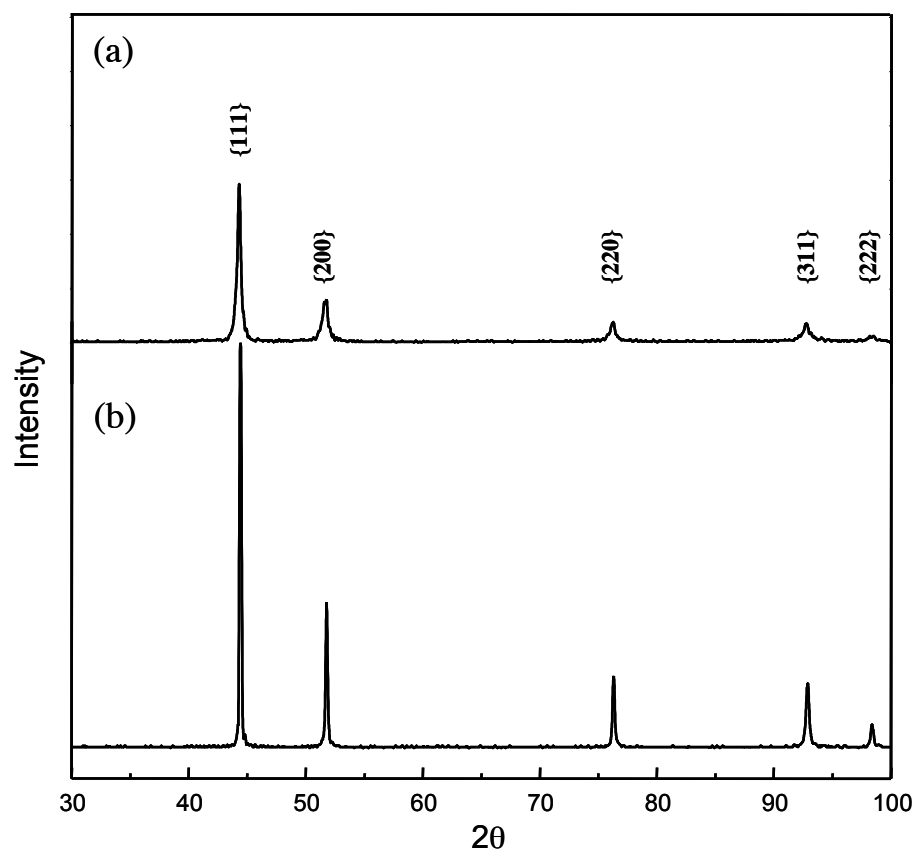
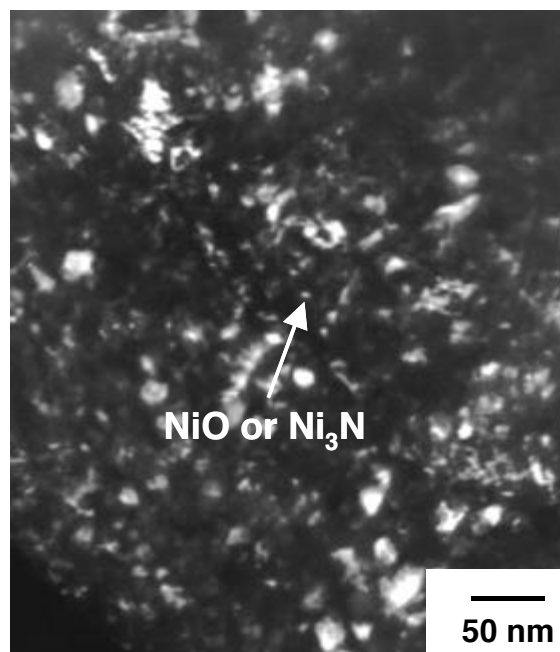


Figure 2: XRD spectra of the cryomilled (a) and as-received (b) powders.



Figure 3: Bright-field image of Ni as received powder.

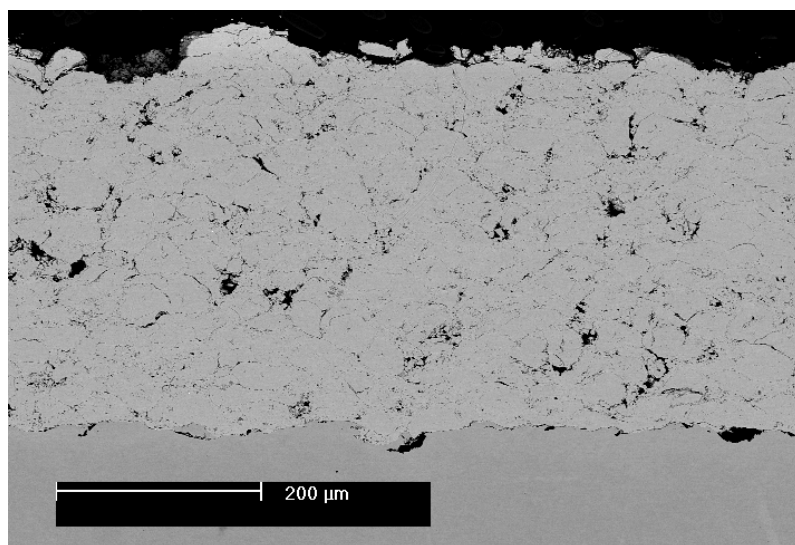


(a)

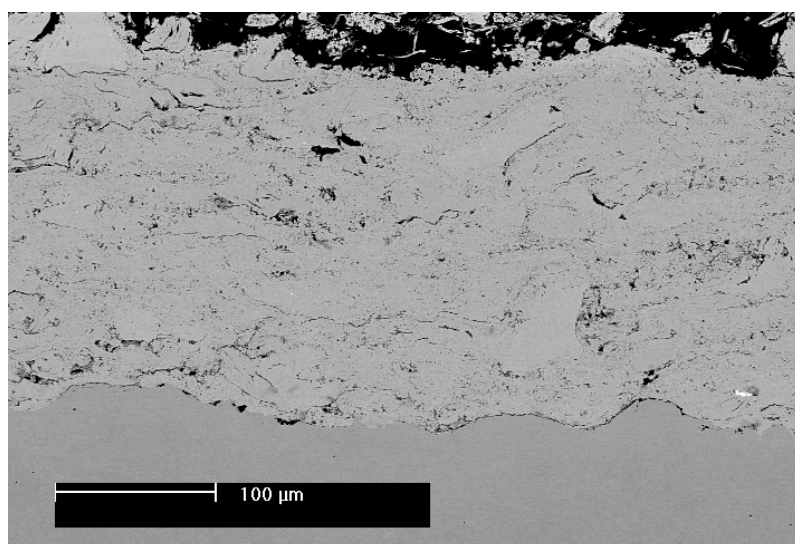


(b)

Figure 4: (a) Dark-field image of Ni after 15 hr of cryomilling and (b) the corresponding selected area diffraction (SAD) pattern.



(a)



(b)

Figure 5: Backscatter electron SEM images of the cross-sections of the coatings sprayed using the as received (a) and the cryomilled (b) powder.

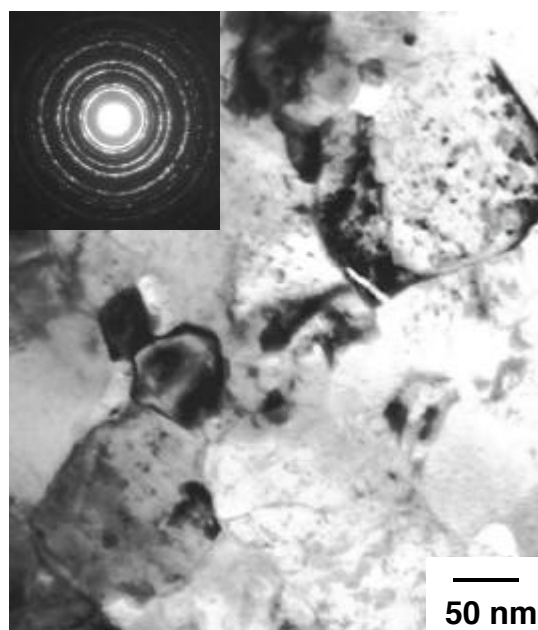


Figure 6: Transmission electron microscopy (TEM) micrograph of the nanocrystalline coating.

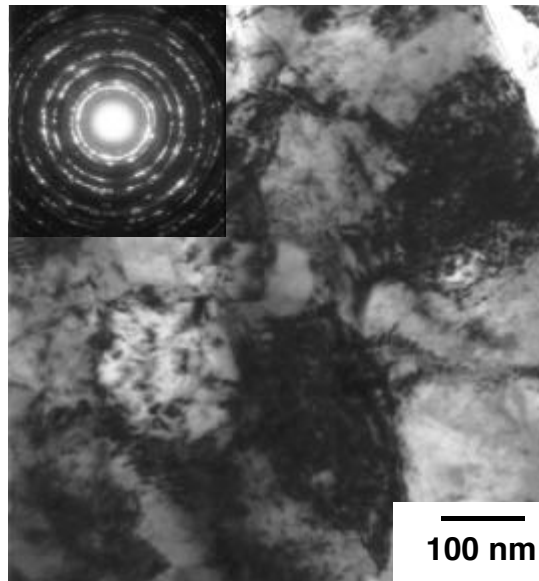


Figure 7: Transmission electron microscopy (TEM) micrographs showing the grain structure of near-nanocrystalline Ni coating.

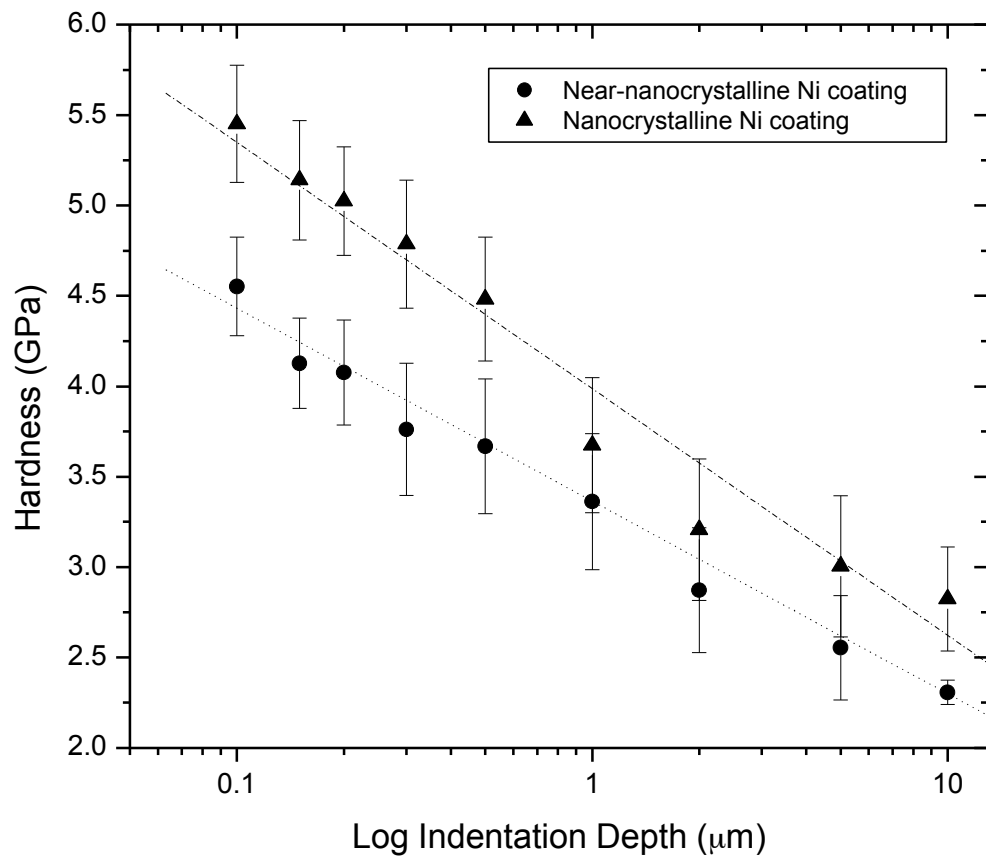


Figure 8: Hardness vs. Log of the Indentation Depth graph for both coatings.

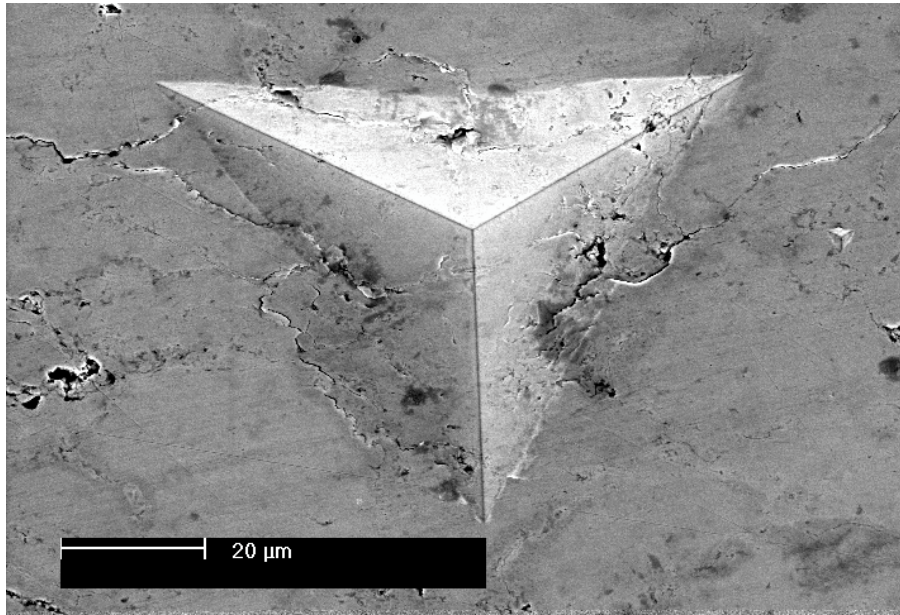


Figure 9: SEM micrograph of an indent mark (10 μm depth) on the cross section of the near-nanocrystalline coating.

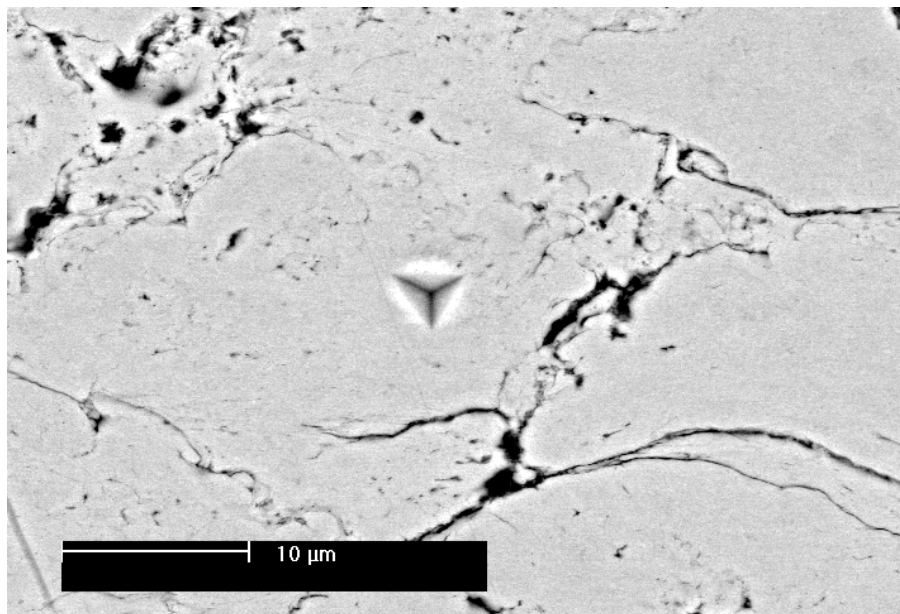


Figure 10: SEM micrograph of an indent mark (500 nm depth) on the cross section of the near-nanocrystalline coating.

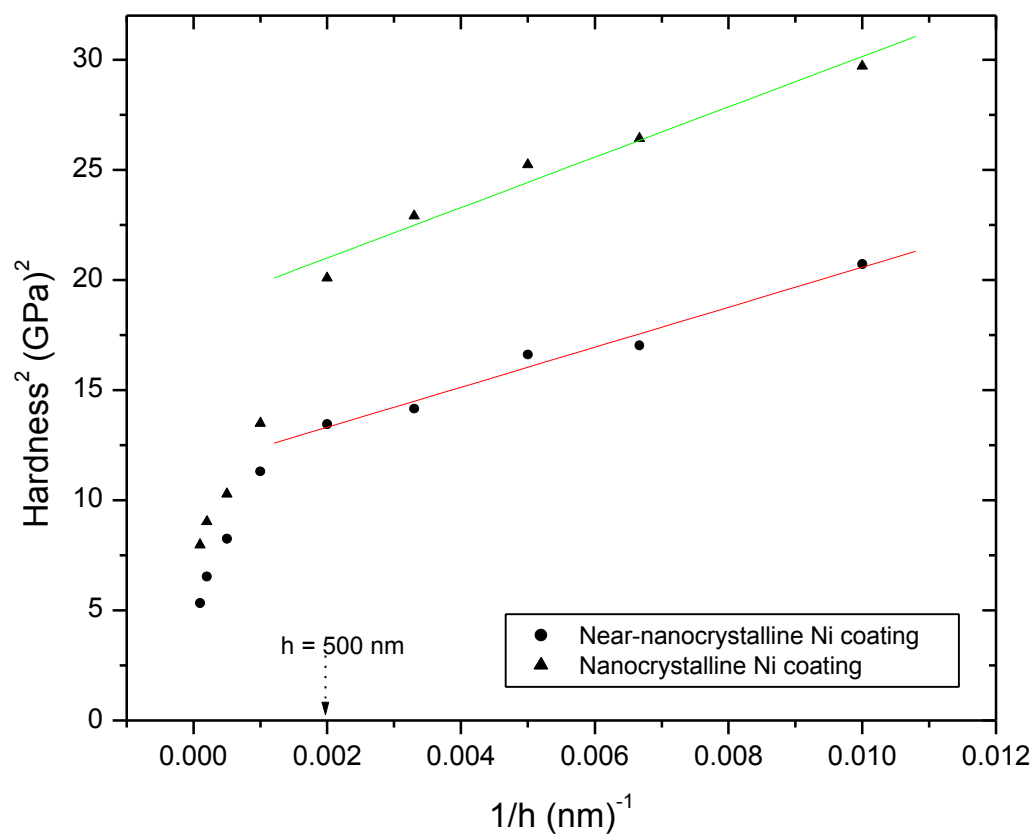


Figure 11: Average values of Hardness Square (H^2) vs. the inverse of indentation depth ($1/h$) for the nanocrystalline and near-nanocrystalline coating.

APÊNDICE C

Artigo publicado em *Powder Metallurgy Science and Technology Briefs*,
v.2(5), pp. 5-9, 2000.

Nanoindentation on Nanocrystalline Inconel 625 Powder

L. Ajdelsztajn^a, R. Rodriguez^b, F.L. Bastian^a, E. J. Lavernia^{b*}

^aPrograma de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM)

COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, C.P. 68505, RJ, Brasil

^bDepartment of Chemical and Biochemical Engineering and Materials Science

University of California Irvine, Irvine, CA 92697-2575

Abstract

The present paper reports on the successful synthesis and mechanical characterization of nanocrystalline Inconel 625 powders by cryogenic high-energy ball milling (cryomilling). The characteristics of the milled powders, i.e., morphology, powder particle size, grain size, and microstructure structure were analyzed using X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM). The mechanical properties of the material were analyzed using nanoindentation techniques. The nanoindentation results demonstrate that this technique can be successfully used to interrogate the behavior of nanocrystalline powder.

Introduction

Significant interest has been generated recently in the field of nanostructured (also described as nanocrystalline, nanophase, or nanoscale) materials, in which the grain size is usually in the range of 1-100 nm. More than 50 volume percent of all atoms in nanocrystalline materials is associated with grain boundaries or interfacial boundaries, when the grain size is small enough (<10 nm). Thus, a significant amount of interfacial components between neighboring atoms associated with grain boundaries

contribute to the physical properties of nanocrystalline materials, resulting in the unusual properties such as increased hardness, strength, and ductility [1]. There are literally dozens of synthesis methods utilized by over 60 companies involved in nanocrystalline materials in the United States alone, some of which are now fully commercialized [2].

A wide range of preparation methods has been developed for the fabrication of nanocrystalline materials [3]. However, the majority may be described as two-step processes in which nanocrystalline material is first synthesized in powder form and subsequently consolidated into bulk form. As the first step, mechanical alloying (MA) has been widely used to generate nanocrystalline powders due to the proven capability of the process to economically produce significant quantities of nanocrystalline powders. Mechanical alloying is a high-energy ball milling process in which the microstructure of elemental or pre-alloyed powder particles is modified by repeated welding and fracture events. This has been observed to result in metastable microstructures including nanocrystalline grain sizes, supersaturated solid solutions, and amorphous structures [4, 5]. MA was first applied to a number of high melting metals with bcc and hcp crystal structures [6]. Metals with the fcc structure are inherently more ductile and often exhibit a stronger tendency to adhere to the container walls and to sinter to larger particles often several millimeters in diameters during milling process. With the introduction of cryogenic liquid media into the milling process, originally developed by Luton *et al.* [7], the application of mechanical milling has been extended to include ductile materials, such as Al [7], Ni-Al [8], Fe-Al [9], Ni [10], and Inconel [11] alloys. Along with the development of nanomaterials, novel techniques such as nanoindentation have been used for their mechanical characterization.

The Nanoindentation technique was developed over the last decade to obtain the mechanical properties of materials at very small scales [12]. It is now used routinely in the mechanical characterization of thin films and thin surface layers. This technique is based on the use of high resolution sensors and actuators that continuously control and monitor the loads and displacements on an indenter as it is driven into and withdrawn from a material [13]. The great advantages of the technique is that many mechanical properties can be determined by analyses of the indentation load-displacement data alone, thereby avoiding the need to image the hardness impression and facilitating property measurement at the sub-micron scale, and the sample preparation is extremely easy compared to other mechanical tests. A variety of techniques have been developed to measure mechanical properties with the nanoindentation, which can be classified broadly according to the type of indenter used in the measurement. In general, sharp, geometrically similar indenters such as the Berkovich triangular pyramid are useful when one wishes to probe properties at the smallest possible scale [12]. Among the properties routinely measured with the Berkovich indenter are the hardness and elastic modulus and fracture toughness.

The objective of this paper is to investigate the changes on the mechanical response of nanocrystalline Inconel 625 compared with those of conventional and the nanocrystalline heat treated under different temperatures for four hours. To achieve this goal, the authors propose to characterize the material using nanoindentation technique on the powder form, just before and after cryomilling, and after different heat treatment temperatures. The advantage in measuring the mechanical properties of the powder is that one can have not only a clear idea on how the nanocrystalline structure is influencing the mechanical response of the material, but also can provide some useful information for the consolidation processes, which involve temperature and

consequently a grain growth processes. To measure the mechanical properties of the powder, a nanoindentation technique was used and is described later on in this paper.

Experimental Procedure

Commercial Inconel 625 powders were chosen for this study. The powders were ball milled in a liquid nitrogen medium with a modified Szegvari attritor model B at a rate of 180 rpm in a stainless steel tank with stainless steel balls. The charge ratio for this study was 20:1. The cryomilling process is detailed elsewhere [14,15]. The powders were isothermally annealed in an inert gas atmosphere (Argon) for 4 hours.

The powder morphology was observed using a Philips XL 30 FEG scanning electron microscope (SEM). A Coulter LS Particle Size Analyzer determined the particle size and particle size distribution. X-ray diffraction (XRD) measurements were conducted using a Siemens D5000 diffractometer equipped with a graphite monochromator using Cu K α ($\lambda=0.15406$ nm) radiation. General scans with a step size of 0.01° and a step time of 1 second were conducted for phase identification; and detailed scans with a step size of 0.01° and a step time of 5 seconds were conducted for grain size measurement. The full-width at half maximum (FWHM) of the peaks was corrected for K α 2 and instrumental broadening. The grain size measurements by X-ray diffraction were compared with Transmission Electron Microscopy (TEM) images (Phillips CM 20 operated at 200 kV).

Metallography powder samples for nanoindentation were prepared by mixing the Inconel powder with a Buehler ProbemetTM conductive molding compound. Then the metallography samples were ground and polished to a final roughness of $0.1\text{ }\mu\text{m}$.

Nanoindentation techniques were applied to measure the hardness, elastic modulus, and the elastoplastic behavior of the Inconel 625 powder before and after Cryomilling. Nanoindentation was performed on the polished surface of the powders with a MTS Nano Indenter[®] XP. The indents were made to a depth of 500 nm.

Results and Discussion

Assuming that the physical origin of the XRD peak broadening is due to the small grain size alone, the relationship between grain size (D) and the full width at half maximum of the diffraction peak, FWHM ($\delta 2\theta$), in radians is given by the Scherrer equation [16]:

$$D = 0.9\lambda / \delta 2\theta \cos \theta \quad (1)$$

where λ is the wave length of the X-ray radiation, and θ is the diffraction angle. The grain size obtained from this equation is the volume-averaged grain size in the direction perpendicular to the plane of diffraction. It has been demonstrated that this method can provide considerable accuracy in establishing the grain size of nanocrystalline materials [17]. The grain size for the cryomilled powder was approximately 30 nm.

XRD spectrums of powders as received and for 8 hours milling time are shown in Figure 1 with the TEM micrograph. The TEM results agree well with the X-ray measurements on the nanocrystalline grain size (about 30nm). Figure 1 indicates that the as-received Inconel powder is a single-phase Ni-base solution with a face-centered cubic structure. With 8 hours milling time, XRD peaks broaden and decrease drastically. The XRD grain size results for the different annealing temperature (600, 700, 800°C) is summarized in Table I.

In Figure 2 one can see a schematic diagram of the cross section of the powder mounted on the conductive molding compound. For conventional, nanocrystalline and heat treated powders, ten indentations were performed, each one in a different particle of the powder samples. This diagram suggests that depending on the location of the plane A-A that cut the powder, we could have different results. Measuring properties near the surface of the particle could be different than in the center. However as one can see latter the standard deviations of the results were relatively small and provided enough information on the mechanical behavior of the Inconel powder. Figure 2 also shows the indent mark on the surface of the powder particle in a high magnification micrograph on both powders (conventional - left and nanocrystalline – right). It is clearly evident the presence of the slip planes marks on the surface next to the indentation on the conventional powder, however this was not observed on the nanocrystalline powder. This, suggest that the plastic deformation on the nanocrystalline powder are quite different from the conventional. And also, it is clear that a “pile-up” (plastically displaced material tends to flow up to the faces of the indenter due to the incompressibility of the plastic deformation) occurred on the nanocrystalline powder. This behavior during indentation is characteristic of low-strain-hardening alloys [18].

The graphs load vs. depth are shown in Figure 3. To the same depth the nanocrystalline powder shows a higher load during the indentation. According to the indentation curves, we can conclude that the nanocrystalline Inconel 625 is harder than the conventional one. Moreover, if the load to achieve the same depth on the conventional powder was almost 60% of the load achieved by the nanocrystalline, and the plastic work on the conventional sample is higher than the nanocrystalline sample, it suggests that Yield stress of the nanocrystalline is much higher than the conventional

powder. This information is extremely important when the main goal is to understand the mechanical behavior of nanocrystalline materials.

The Hardness and the Elastic Modulus results are summarized in Table I. The way to calculate these values are described elsewhere [19]. The Hardness values show a very low Standard Deviation when compared to the Elastic Modulus, which can be considered invariable for the different samples.

Another interesting information, which we can extract from the loading and unloading curve, is the total work during the indentation or it's plastic component. The total work (W_t) is obtained by the area under the loading portion of the loading curve. W_t can be decomposed into elastic and plastic parts: $W_t = W_e + W_p$, which are elastic and plastic energy components respectively. And $W_p / W_t = h_r / h_{max}$, where h_r is the residual depth and h_{max} is the penetration during the maximum indentation load, provides a quantitative value of the plastic work [18]. The results are summarized in Table I.

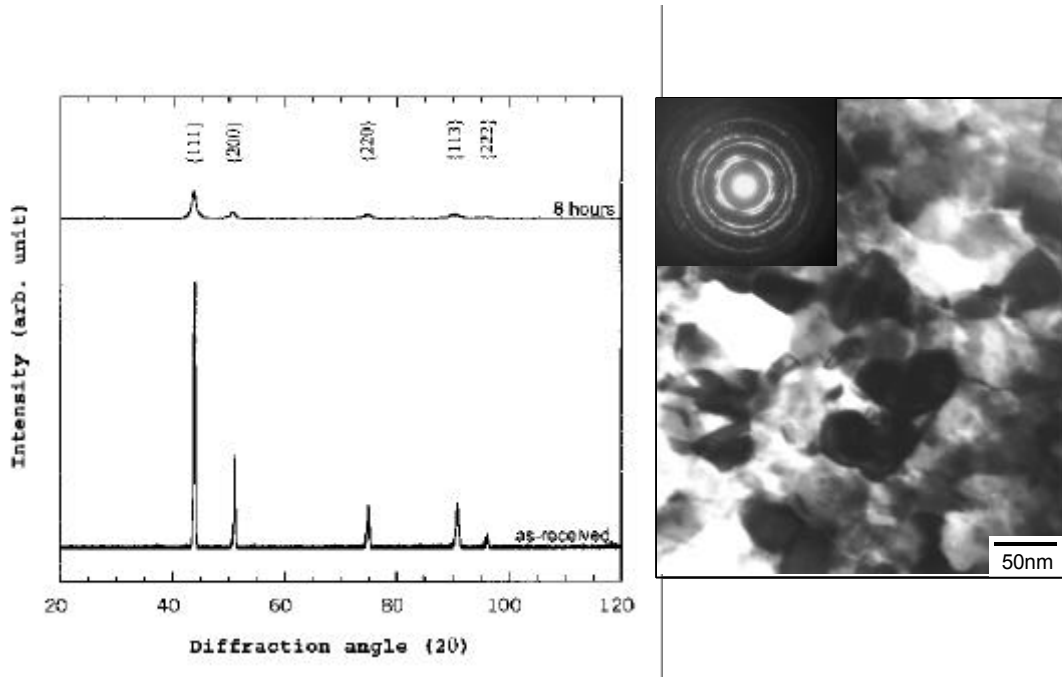


Figure 1. X-ray diffraction spectrum of the powders (conventional and as milled for 8h) and TEM image form the nanocrystalline Inconel 625 (Grain Size ~ 30 nm).

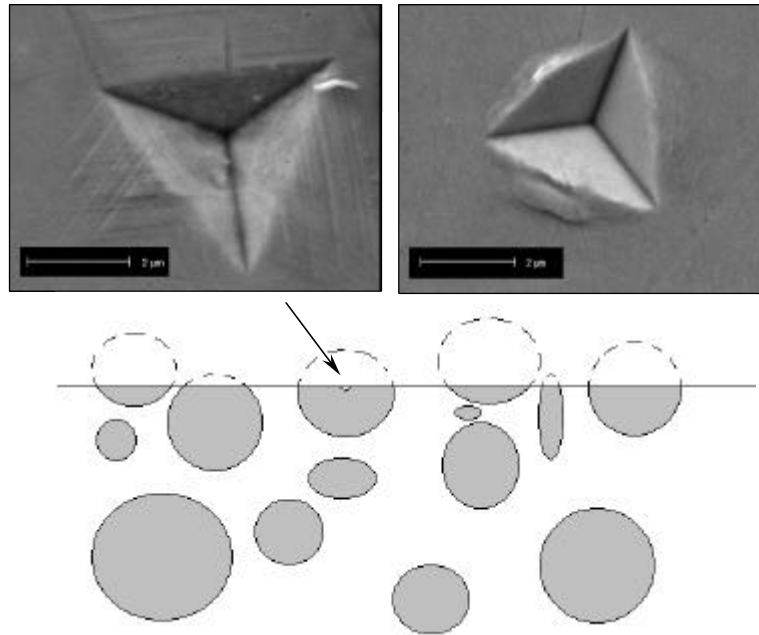


Figure 2. Schematic draw of the cross section of the mounted powder and two SEM micrographs image of the surface of the conventional and nanocrystalline powder, that shows the slip planes observed on the edges of the indent mark (conventional-left) and no slip planes and pile-up appearance (nanocrystalline-right).

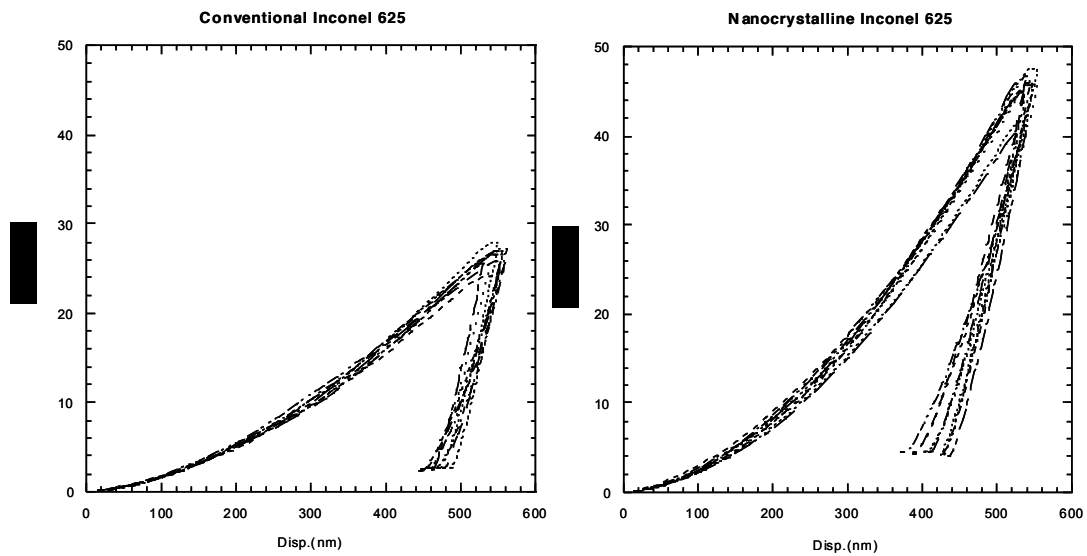


Figure 3. Indentation result: Load vs. Depth plot of conventional and nanocrystalline powder. Each of them shows 10 curves of 10 different indents.

Table I. Grain Size, Hardness, Elastic Modulus and Plastic Work results.

	Grain Size (nm)	Hardness (GPa)	Elastic Modulus (GPa)	$W_p / W_T \times 100$
Conventional	3670	4.25 ± 0.34	149.2 ± 31.5	84.35 ± 2.64
Nanocrystalline	23.4	8.38 ± 0.55	162.4 ± 19.9	75.21 ± 4.28
Nanocrystalline (600°C for 4 hrs)	103.4	8.32 ± 0.85	138.5 ± 22.1	73.73 ± 3.25
Nanocrystalline (700°C for 4 hrs)	160.9	6.80 ± 0.31	135.6 ± 12.9	76.06 ± 1.77
Nanocrystalline (800°C for 4 hrs)	241.4	6.08 ± 0.68	123.2 ± 10.6	75.9 ± 1.77

The effect on the hardness, of the powder grain size can be seen in Figure 4 (a), which shows the graph hardness vs. grain size. There is not too much difference between the as milled powder (grain size ≈ 30 nm) and the annealed powder at 600°C (grain size ≈ 100 nm). This phenomenon could be related to the fact that there is limited dislocation activity as consequence of small grain size, but more in-depth studies are necessary to clarify this behavior. The relation between Elastic Modulus and Grain Size is not expected to change. The authors believe that this small difference observed is due to intrinsic error on the measurement technique. And finally, Figure 4 (b) shows the linear relation between W_p/W_T and the grain size. The value of the plastic work increase linearly with grain size, showing that the nanosize grains provides less plastic deformation compared with sub micron and micro grain, which is again related to restricted dislocation movement.

The results can be analyzed as the mechanical behavior of a bulk material if we consider the size of the powder extremely large compared to the size of the indentation (60 μm and 500 nm respectively). These values also play an important role on the choice of the temperature and the parameters for the consolidation process.

The objective for the use of this technique is to have a quantitative value that can be used as a source of comparison between the different powders of the same material but with different microstructures. The authors are not concerned about the absolute value of hardness and Elastic Modulus obtained by the nanoindentation. However, the results are representative enough to provide more understanding on the real difference in mechanical properties of conventional and nanocrystalline Inconel 625 alloy.

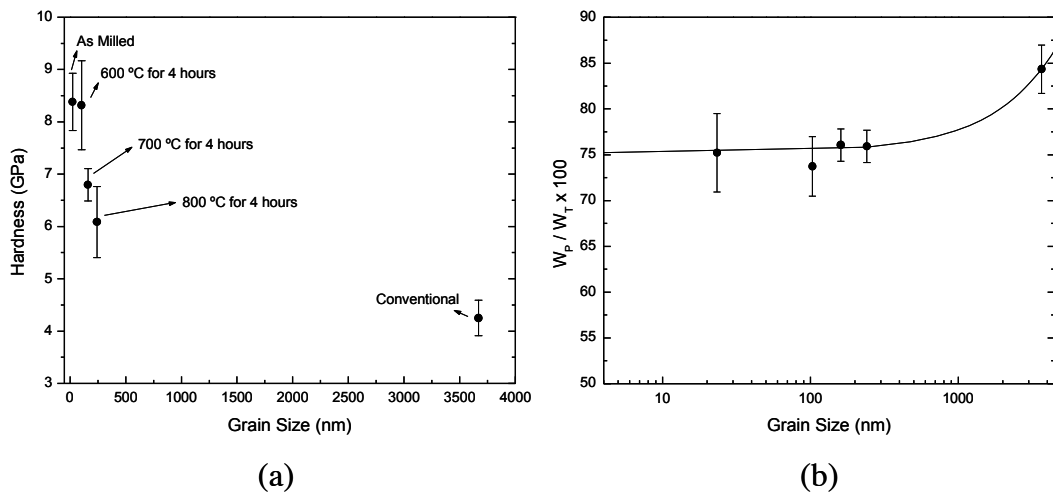


Figure 4. (a) Relation between Hardness and Grain Size. (b) $W_p / W_T \times 100$ vs. Grain Size (Linear relation).

Conclusions

The hardness results were useful to understand the changes on the mechanical behavior of the material after the cryomilling process and suggest that this technique can be applied for powder characterization.

The nanocrystalline Inconel 625 is harder than the conventional one. The load to achieve the same depth on the conventional powder was almost 60% of the load achieved by the nanocrystalline, and the plastic work on the conventional was higher than on the nanocrystalline.

The annealed samples provided information about the change on the mechanical behavior as a function of grain growth. Like it was expected for a fine grain material, smaller is the grain, bigger is the hardness. The Plastic Work over the Total Work during the indentation, provided by observation of load and unload curve, follow a linear trend, which increases with the grain size.

Acknowledgements

The authors would like to thank the financial support provided by the Office of Naval Research (Grant No. N0014-00-1-0109) and CAPES for the scholarship of the first author.

References

1. R. Birringer, *Mat. Sci. & Engr.*, A117 (1989), pp. 33-43.
2. C. Cheung, D. Wood, and U. Erb, *Processing and Properties of Nanocrystalline Materials*, ed. C. Suryanarayana, J. Singh, and F. H. Froes (Warrendale, PA: The Minerals, Metals and Materials Society, 1996), pp. 479-489.
3. C. Suryanarayana, *International Materials Reviews*, 40 (1995), pp. 41-64.
4. P.S. Gilman and J.S. Benjamin, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 13 (1983), pp. 279-300.
5. C.C. Koch, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 19 (1989), pp. 121-143.
6. H.J. Fecht et al., *Metall. Trans.*, A21 (1990), pp. 2333-2337.
7. M.J. Luton et al., *Multicomponent Ultrafine Microstructures*, ed. L.E. McCandlish, et al. (Pittsburgh, PA: Materials Research Society Symposium Proceedings, 1989), pp. 79-86.
8. B. Huang, J. Vallone, and M.J. Luton, *NanoStruct. Mater.*, 5 (1995), pp. 411-424.
9. R. Perez, B. Huang, and E.J. Lavernia, *NanoStruct. Mater.*, 7 (5) (1996), pp. 565-572.
10. H.G. Jiang, M.L. Lau and E.J. Lavernia, *NanoStruct. Mater.*, 10 (2) (1998), pp. 169-178.
11. V. L. Tellkamp, M. L. Lau, A. Fabel, and E. J. Lavernia, *NanoStruct. Mater.*, 9 (1997), pp. 489-492.
12. G.M. Pharr, *Mat. Sci. & Engr.*, A253 (1998), pp. 151-159.
13. J.L. Loubet, J.M. Georges, O. Marchesini, G. Meille, *J. Tribology*, 106 (1984), pp. 43-48.

14. B. Huang, R. Perez, and E.J. Lavernia, *Mater. Sci. and Eng.*, A255 (1998), pp. 124-132.
15. R. Perez, H.G. Jiang, C.P. Dogan, and E.J. Lavernia, *Metall. And Mater. Trans. A*, 29A (1998), pp. 2469-2475.
16. H. P. Klug, and L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures*, John Wiley & Sons, New York, NY, 1974, pp. 643.
17. H. Jiang, M. Rühle and E.J. Lavernia, *J. Mater. Res.*, 14 (2) (1999), pp. 549-559.
18. A.E. Giannakopoulos, and S. Suresh. *Scripta Materialia*, 40 (10) (1999), pp. 1191-1198.
19. W.C. Oliver, and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.*, 7 (6) (1992), pp. 1564- 1583.

APÊNDICE D

Artigo submetido para publicação em *Scripta Materialia*

(“Accepted with revision –suggested changes in the conclusions”)

INDENTATION STUDY OF NANOCRYSTALLINE ALUMINUM

L. Ajdelsztajn^{a,b}, F. Zhou^a, F.L. Bastian^b E.J. Lavernia^a

^a *Department of Chemical Engineering and Materials Science, University of California, Irvine, CA 92697-2575, USA.*

^b *Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM), COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Caixa Postal 68505, Brasil.*

Abstract

A Nanoindentation study was conducted on the cross section of a nanocrystalline Al powder sample, which was synthesized by the cryomilling process. The indentation size effect (ISE) phenomenon was analyzed and the results were compared to those of a coarse-grained poly-crystalline sample.

Keywords: Nanocrystalline Al; Nanoindentation; Indentation Size Effect (ISE)

Introduction

Significant interest has been generated recently in the field of nanostructured (also described as nanocrystalline, nanophase, or nanoscale) materials, in which the grain size is usually in the range of 1-100 nm. In these systems, a large amount of atoms is associated with grain boundaries or interfacial boundaries. Thus, a significant amount of interfacial components between neighboring atoms associated with grain boundaries

contribute to the physical properties of nanocrystalline materials, resulting in unusual properties such as increased hardness, strength, and ductility [1]. Indentation techniques are particularly attractive when measuring the mechanical properties of nanocrystalline materials due to the common problem of specimen size limitation. In the last decade, the development of new instrumented indentation techniques, like nanoindentation, offer the possibility of studying the mechanical properties of very small specimens, even in a single powder particle after being cryomilled [2].

Nevertheless, extra care is needed when interpreting measured properties at a very small indentation depth. Experimental data suggests an increase in hardness with the reduction of the indentation depth or load [3-6], described in the literature as indentation size effect (ISE) [7]. There are a number of different proposed explanations for this phenomenon. Some authors describe the ISE as a consequence of inadequate measurement capability or presence of oxides on the surfaces to be indented [8], others, explain it by the strain gradient plasticity beneath shallow indentation using the geometric necessary dislocation theory [7]. In other studies one can find some authors that rationalize the ISE due to the work hardening that occurs during mechanical polishing of the samples surfaces, which is related to a thin layer of deformation zone that affect the hardness measurements in small indentation depths [6].

In view of the above discussion, the objective of the present work is to investigate the ISE phenomenon on nanocrystalline aluminum samples and compare them to those of coarse poly-crystalline aluminum. Also we propose that nanoindentation techniques can be used to study the mechanical properties of powder samples following cryomilling.

Experimental Procedures

High purity Al powder (99.99%) was selected to be cryomilled in order to obtain a grain size refinement in a nanometer range. The powders were ball milled in a liquid nitrogen medium with a modified Szegvari attritor model B at a rate of 180 rpm for 12 hours in a stainless steel tank with stainless steel balls. The charge ratio for this study was 50:1. The cryomilling process is detailed elsewhere [9, 10].

Powder samples for nanoindentation were prepared by mixing the Al powder with a conductive molding compound. Then the samples were ground (down to 1200 grit) and polished (6, 3, 1, 0.1 μm diamond slurry and 0.05 μm colloidal silica particles).

The powder morphology and cross section was observed using a Philips XL 30 FEG scanning electron microscope (SEM). X-ray diffraction (XRD) measurements were conducted using a Siemens D5000 diffractometer equipped with a graphite monochromator using Cu K α ($\lambda=0.15406$ nm) radiation. The grain size measurements by X-ray diffraction were compared with Transmission Electron Microscopy (TEM) images (Phillips CM 20 operated at 200 kV).

Nanoindentation tests were performed with a MTS Nano-indenter[®] XP (Berkovich indenter) on the cross section of the Al powder samples. The approach used to determine the hardness measurements from the indentation tests is described in the literature [11]. Different indentations depths were chosen (100 to 2000 nm) to analyze the indentation size effect. For each sample, at least twenty measurements for each indentation depth were taken and the average values were reported. Bulk coarse-grain 1100 Al alloy (12 μm grain size), polished to the same surface finish, was used for comparison purpose.

Results and Discussion

The microstructure of the cryomilled Al powder is shown in Fig. 1. The grains size distribution is also presented. The average grain size is approximately 26 nm. This value is in good agreement with the XRD measurements using the Integral Breadth analysis [12], which yields a 25 nm grain size value for the same sample.

Fig. 2 shows the morphology of the cryomilled powder and an image of one indentation mark in the center of the cross section of one powder sample. It is important to note that the indentation size or depth should be small compared to the particle size in order to avoid boundary effects on the hardness measurements. The average particle size after 12 hours cryomilling was 146 μm , which can be considered large enough to allow the measured mechanical properties be related to the material (bulk properties) without the influence of the boundary effect. In other words, the deformation of the material, as a consequence of the indentation, close to the particle boundaries tends to zero. Numerical simulation of the plastic deformation profile beneath a Berkovich indenter suggests that the statement above is a reasonable assumption [13].

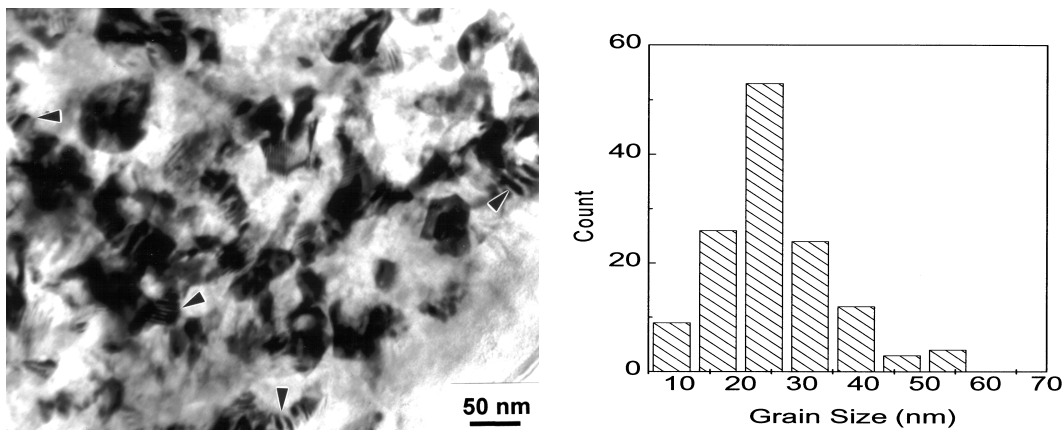


Figure 1. Microstructure of the cryomilled Al powder and the grains size distribution.

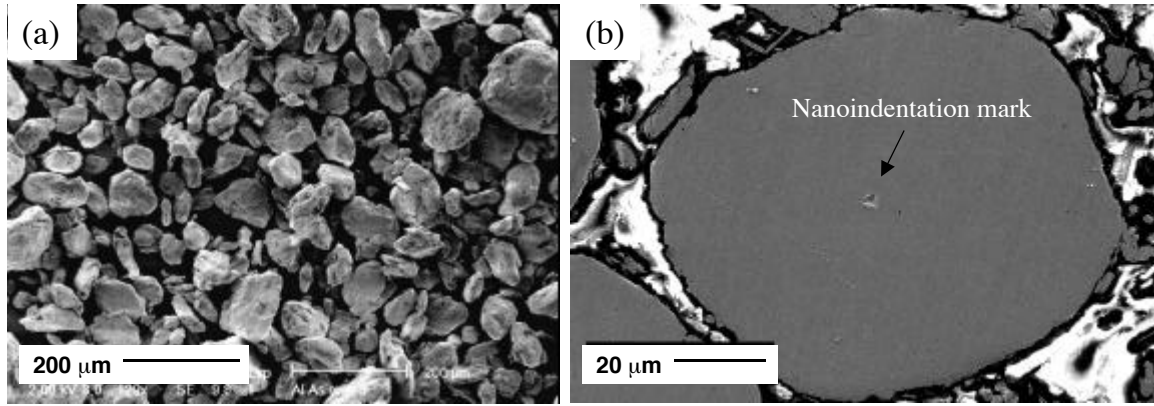


Figure 2. (a) Morphology of the cryomilled powder and (b) one indentation mark in the center of the cross section of one powder sample.

The hardness results for different indentation depths are summarized in Fig. 3a. One can observe that the hardness value of the nanocrystalline sample, for indentation depths above 500 nm, is 80% higher than that of the polycrystalline sample. The increase in hardness with the refinement of the grain structure is well documented and can be rationalized on the basis of the Hall-Petch relationship for polycrystalline materials [14, 15]. Also in the same graph, the polycrystalline Al sample does show a strong ISE for 500 nm or less indentation depths. The same phenomenon was not observed for the nanocrystalline sample, which shows a flat curve, suggesting the absence of the ISE.

One can unequivocally state that the oxide layer on the surface of the Al does not play any role on the increase in hardness for small indentation depths used in this study (>100 nm). The Al_2O_3 layer formed in Al exposed to oxygen, which protects the material from further oxidation is in the order of 30 to 85 angstroms or less than 10 nm [16]. And if the oxide layer is important to the measured hardness, we should expect to see the same phenomenon on the nanocrystalline sample, since it also oxidizes.

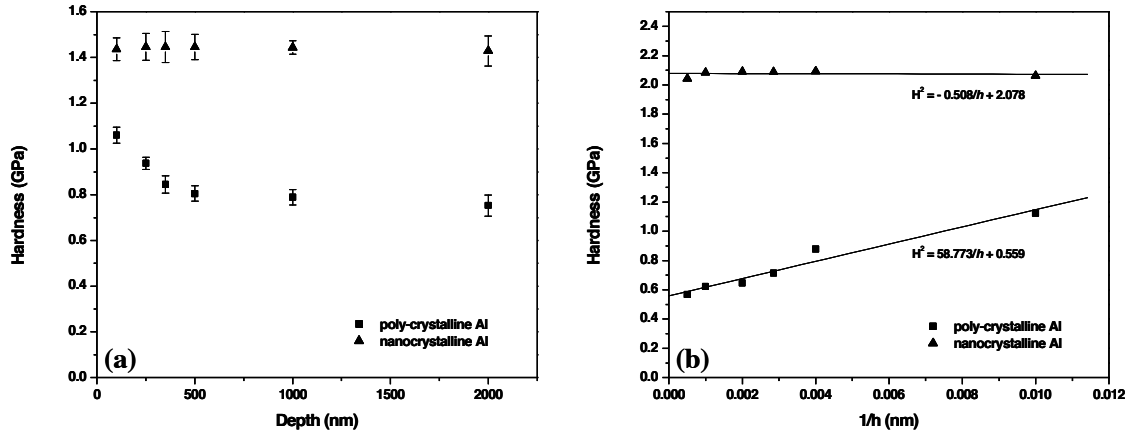


Figure 3. (a) Hardness vs. indentation depth for the nanocrystalline and polycrystalline Al samples. (b) Average values of H^2 vs. $1/h$ for the nanocrystalline and polycrystalline Al samples.

Assuming that large strain gradients inherent to small indentations lead to geometrically necessary dislocations that cause enhanced hardening. Ma and Clarke [3] used the same physical description and recognized its connection to strain gradient plasticity. In these descriptions, statistically stored dislocations, which are created by homogeneous strain, and geometrically necessary dislocations, which are related to the curvature of the crystal lattice or to strain gradients, both contribute to the flow stress or hardness of the material. Nix and Gao [7] showed that the indentation size effect for crystalline materials could be modeled using the same concept of geometrical necessary dislocations. In their model the hardness (H) can be related to the indentation depth (h) by:

$$\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}}, \quad (1)$$

where H is the hardness for a given indentation depth (h), H_0 is the hardness in the limit of infinite depth and h^* is a characteristic length that depends on the shape of the indenter, the shear modulus and the H_0 . The same equation can be rewritten as [6]:

$$H^2 = 27\alpha^2 b^2 \mu^2 \rho_s + (40.5b\alpha^2 \mu^2 \tan^2 \theta) \frac{1}{h} \quad (2)$$

where α is a constant, μ the shear modulus, b the Burgers vector, ρ_s the density of statistically stored dislocations and θ the indenter angle. The first term here represents hardening due to the statistically stored dislocations and the second term is due to the geometrically necessary dislocations created during indentation. If we plot H^2 vs. $1/h$, we should expect linear relationship between them, as observed in Fig. 3b.

Fig. 3b shows that the theory postulated by Nix and Gao fits quite well the results of the poly-crystalline material. However, the question is: if the assumption of the geometrically necessary dislocations is the main explanation of the ISE, why one does not observe the same behavior for the nanocrystalline sample?

The plastic deformation mechanisms of nanocrystalline metals are not yet completely understood and suggest that other mechanisms, rather than traditional dislocation activity, is acting during plastic deformation. For example, Hahn and Padmanabhan [17] estimated that the stress required to activate a Frank-Read dislocation source increases by a factor of 1000 if the grain size is reduced from coarse size poly-crystalline materials to 10 nm. Mukai and Higashi [18] calculated the minimal grain size that dislocation pile-up can still occur in Al (restriction due to the critical distance between dislocations) and found the value of 42 nm, which is almost twice the grain size in the present work (26 nm). In an experimental study, Ke *et al.* [19] observed nanostructured gold thin films ($d = 10$ nm) using an in-situ straining in a high resolution transmission electron microscopy, and preliminary results suggested that grain rotation and grain boundary sliding could make significant contributions to the plastic deformation of nanostructured materials. They also did not detect any evidence of dislocation activity during or after straining the nanostructured sample. So one can answer the question above suggesting that the absence of ISE is due to the reduced

dislocation activity during deformation in the nanocrystalline sample, which affect the presence of the geometrically necessary dislocations created during indentation.

Elmustafa *et al.* [20] observed similar behavior (absence of indentation size effect) for nanocrystalline Al-Zr alloys with different Zr content (from 2 to 30 wt%) produced by inert gas condensation with an electron beam evaporation (grain size range from 6 to 22 nm). They also reported the ISE in conventional coarse grain 1100 Al alloy consistent with the results observed in the present work. The explanation provided by the authors is based on Ma and Clarke's [3] work that the estimated density of the geometrically necessary dislocations depend on the shear strain in the plastic zone beneath the indenter, the Burgers vector and a characteristic length over which the strain gradient exists. They [20] calculated the average separation between these dislocations as being equal to 21 nm. So if the geometrically necessary dislocations are the cause of the ISE, then the average separation between dislocations should be significantly smaller than the characteristic length of the microstructure (nanocrystalline grains). Hence, they conclude that it is the small grain size that inhibits the ISE phenomenon.

In a recent work, Liu and Ngan [6] studied the indentation size effect in single crystal copper using two different surface finishing (mechanical polishing using 0.06 μm colloidal silica and electropolishing). They observed that the increase in hardness with the decrease of the indentation depth of the electropolished crystal was much smaller than that of the mechanically polished crystal. The hardness of the mechanically polished sample was higher because of the work hardening occurred in the deformation zone close to the sample surface after mechanical polishing. And concluded that the ISE depend on the surface preparation method before indentation rather than just on the strain gradient plasticity.

The two explanations for the ISE phenomenon, the geometrically necessary dislocation assumption or the work hardening caused by mechanical polishing, can be used to explain the absence of the ISE in nanocrystalline samples reported in this work and in previous studies [20]. In both cases, the presence, interaction, and mobility of dislocations in the material beneath the indenter are required. So if there is no apparent dislocation activity during plastic deformation in nanocrystalline metals, one should also expect the reduction or the absence of the ISE phenomenon.

Conclusions

A Nanoindentation technique was successfully used to measure hardness on the cross section of nanocrystalline Al powder produced by cryomilling.

The indentation size effect observed in conventional poly-crystalline Al was rationalized using the geometrically necessary dislocation theory. The same phenomenon was not observed in the nanocrystalline sample and this is apparently related to the absence or reduced dislocation activity during plastic deformation.

Acknowledgements

The authors also gratefully acknowledge financial support provided by the Office of Naval Research under grants N00014-00-1-0109 and N00014-01-1-0882, National Science Foundation under an equipment grant DMR-9803045 used to purchase the nanoindenter.

References

1. Birringer, R., Mat. Sci. & Engr. A, 1989. A117, 33-43.
2. Ajdelsztajn, L., R. Rodriguez, F.L. Bastian, and E.J. Lavernia, P/M Sci. Technol. Briefs, 2000. 2(5), 5-9.
3. Ma, Q. and D.R. Clarke, J. Mater. Res., 1995. 10(4), 853-863.
4. Atkinson, M., J. Mater. Sci., 1998. 33 (11), 2937-2947.
5. Qiu, X.H., Y.; Nix, W. D.; Hwang, K. C.; Gao, H., Acta Mater., 2001. 49(19), 3949-3958.
6. Liu, Y. and A.H.W. Ngan, Scripta Mater., 2001. 44(2), 237-241.
7. Nix, W.D. and G. Huajian, J. Mech. Phys. of Sol., 1998. 46(3), 411-25.
8. Samuels, L.E., in *ASTM STP 889*. 1986, ASTM: Philadelphia, PA. p. 5-25.
9. Perez, R.J., H.G. Jiang, C.P. Dogan, and E.J. Lavernia, Metall. Mater. Trans. A, 1998. 29A(10), 2469-2475.
10. Huang, B., R.J. Perez, and E.J. Lavernia, Mater. Sci. Eng., A, 1998. A255(1-2), 124-132.
11. Pharr, W.C.O.a.G.M., J. Mater. Res., 1992. 7(6), 1564-1583.
12. Suryanarayana, C. and H.G. Norton, 1998, Plenum Press: New York, NY. p. 207.
13. Larsson, P.L., A.E. Giannakopoulos, E. Soderlund, D.J. Rowcliffe, and R. Vestergaard, Int. J. Sol. Struct., 1996. 33(2), 221-248.
14. Hall, E.O., Proc. Phys. Soc. (London), 1951. B64, 747-753.
15. Petch, N.J., J. Iron. Steel Inst., 1953. 174, 25-28.
16. Zeng, X., H. Liu, M. Chu, and E.J. Lavernia, Metall. Trans. A, 1992. 23A, 3394-3399.
17. Hahn, H. and K.A. Padmanabhan, Nanostruct. Mater., 1995. 6, 191-200.
18. Mukai, T. and K. Higashi, Scripta Mater., 2001. 44, 1493-1496.
19. Ke, M., S.A. Hackney, W.W. Milligan, and E.C. Aifantis, Nanostruct. Mater., 1995. 5(6), 689-697.
20. Elmustafa, A.A., J.A. Eastman, M.N. Rittner, J.R. Weertman, and D.S. Stone, Scripta Mater., 2000. 43(10), 951-955.