

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS)

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

(PPGE3M)

**DESENVOLVIMENTO DE UM REVESTIMENTO ESMALTADO À BASE DE
BOROFOSFATO DE ALUMÍNIO PARA A LIGA $AlSi_9Cu_3$ E AVALIAÇÃO DO
ACOPLAMENTO SUPORTE/ESMALTE**

Francieli Gonçalves Franceschini

Engenheira Mecânica

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre – RS

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS)

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

(PPGE3M)

**DESENVOLVIMENTO DE UM REVESTIMENTO ESMALTADO À BASE DE
BOROFOSFATO DE ALUMÍNIO PARA A LIGA $AlSi_9Cu_3$ E AVALIAÇÃO DO
ACOPLAMENTO SUPORTE/ESMALTE**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia. Área de concentração: Ciências e Tecnologia dos Materiais.

Francieli Gonçalves Franceschini

Porto Alegre – RS

2020

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciências e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientadora: Profa. Dr^a. Sabrina Arcaro

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo

Prof. Dr. Antônio Shigueaki Takimi

Profa. Dra. Annelise Kopp Alves

Prof. Dr. Afonso Reguly
Coordenador do PPGE3M

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me guiar e iluminar. Por me conceder saúde para sempre seguir em frente. Obrigada por colocar em meu caminho pessoas tão especiais, que muito me ajudaram em toda esta jornada.

Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, por sua orientação, disposição e confiança em mim depositada. Agradeço pela excelente oportunidade de desenvolver este trabalho. Obrigada por me acolher no Lacer e por tanto contribuir para meu crescimento profissional e pessoal.

À minha querida coorientadora Prof. Dr^a Sabrina Arcaro, a quem não há agradecimentos que bastem. Pessoa de extrema competência, que acreditou em minha capacidade de aprender e me inspira a melhorar a cada dia. Obrigada por toda ajuda, paciência, dedicação, disponibilidade e ensinamentos durante esse período. Sua participação e motivação foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Ao meu namorado e melhor amigo Marcio, que partilha comigo cada momento da vida e sempre me dá forças para seguir em frente. Agradeço por seu amor, dedicação e cumplicidade. Obrigada por sempre me incentivar na busca por conhecimento e por meu futuro profissional.

À toda minha família, em especial minha irmã Fabiane, por toda ajuda e suporte neste período. Obrigada pelos bons momentos de convivência e por tanto me apoiar nesta importante etapa.

Aos colegas do LACER, pelos bons momentos de convivência durante este período. Ao Tiago, por sua amizade e acolhimento, pelas entregas até Criciúma. A professora Dr^a Annelise, por toda sua ajuda, disponibilidade e ensinamentos na realização de diversos ensaios.

Ao Laboratório de Cerâmica Técnica (CERTEC) da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), pela disponibilidade e por todo apoio prestado na realização de ensaios. Ao Igor Comin e Henrique Borba Mondolon, por sua importante contribuição para este trabalho.

Agradeço aos membros da banca examinadora, pela disponibilidade de participar e pelas contribuições acerca deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos concedida.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS e ao PPGE3M, por toda estrutura e apoio durante a realização do mestrado.

Por fim, a todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização desta dissertação, meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS.....	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3. LIMITAÇÕES DA PESQUISA.....	18
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
4.1 ALUMÍNIO E SUAS LIGAS	19
4.1.1 LIGAS $AlSi_9Cu_3$	19
4.2 REVESTIMENTOS PARA ALUMÍNIO	21
4.2.1 REVESTIMENTOS ESMALTADOS	23
4.2.2 MATÉRIAS-PRIMAS PARA OBTENÇÃO DE REVESTIMENTOS ESMALTADOS	26
4.2.3 PROPRIEDADES DOS ESMALTES.....	27
4.2.4 DEFEITOS COMUNS EM ESMALTES	34
4.2.5 APLICAÇÃO, SECAGEM E QUEIMA DE ESMALTES.....	35
5. MATERIAIS E MÉTODOS	37
5.1 MATERIAIS	38
5.1.1 LIGA DE ALUMÍNIO	38
5.1.2 ESMALTES	40
5.2 MÉTODOS	41
5.2.1 OBTENÇÃO DA FRITA.....	41
5.2.2 CARACTERIZAÇÃO DA FRITA	41
5.2.3 OBTENÇÃO DO ESMALTE	43
5.2.4 CARACTERIZAÇÕES DO ESMALTE.....	43
5.2.5 PRODUÇÃO DOS REVESTIMENTOS ESMALTADOS	44
5.2.6 TRATAMENTO TÉRMICO DOS SUBSTRATOS ESMALTADOS	47
5.2.7 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS REVESTIDOS.....	47
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
6.1 OBTENÇÃO DAS FRITAS	49
6.1.1 DEFINIÇÃO DA TEMPERATURA DE FUSÃO	49

6.2	CARACTERIZAÇÃO DAS FRITAS	50
6.2.1	FASES CRISTALINAS PRESENTES	50
6.2.2	DENSIDADE REAL	51
6.2.3	ANÁLISE TÉRMICA	51
6.3	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ESMALTE	52
6.3.1	FASES CRISTALINAS	52
6.3.2	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	53
6.3.3	MICRODUREZA VICKERS.....	54
6.4	OBTENÇÃO DOS REVESTIMENTOS ESMALTADOS	56
6.4.1	DEFINIÇÃO DA FORMA DE APLICAÇÃO DO ESMALTE	56
6.5	CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS ESMALTADOS	59
6.5.1	AVALIAÇÃO VISUAL DA SUPERFÍCIE REVESTIDA	59
6.5.2	AVALIAÇÃO POR MEV DA SUPERFÍCIE REVESTIDA	62
6.5.3	ACOPLAMENTO ENTRE REVESTIMENTO E SUBSTRATO.....	67
7.	CONCLUSÕES.....	71
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	73
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Representação gráfica do número de publicações anuais dos temas principais da dissertação. Fonte: Base de dados do Science Direct (2020).	16
Figura 4.1 - Diagrama de equilíbrio Al-Si, representando a liga $AlSi_9Cu_3$. Fonte: Adaptado de (ROCHA, 2015)	21
Figura 4.2 - Curva dilatométrica de um esmalte com determinação do CET a 500 °C.	29
Figura 4.3 - Determinação dos parâmetros característicos da curva dilatométrica. Fonte: Amorós et al., (1997).	30
Figura 4.4 - Representação esquemática da contração esmalte/suporte: (a) contração do esmalte é maior que a do suporte, (b) contração do esmalte é menor que a do suporte.	34
Figura 5.1 - Fluxograma das principais etapas desenvolvidas neste trabalho. Fonte: Autora (2019).	37
Figura 5.2 - Imagem por MEV da superfície da liga de alumínio $AlSi_9Cu_3$. Fonte: Autora (2019).	38
Figura 5.3 - Difratoograma da liga de alumínio $AlSi_9Cu_3$. Fonte: Autora (2019).	39
Figura 5.4 - Bastonetes do material fundido. Fonte: Autora (2019).	43
Figura 5.5 - Representação esquemática do processo de aplicação de esmaltes por dip coating. Fonte: Adaptado de Feltrin et al., (2014).	45
Figura 5.6 - Representação esquemática do processo de aplicação de esmaltes por spin coating.	46
Figura 5.7 - Esquema da aplicação do esmalte por aspersão. Fonte: Adaptado de Silva (2019).	46
Figura 5.8 - Binil utilizado na aplicação do esmalte. Fonte: Autora (2019).	47
Figura 6.1 - Curva termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) da formulação estudada. Fonte: Autora (2019).	49
Figura 6.2 - Imagem por fotografia da frita de borofosfato de alumínio, obtida por fusão a 1.200 °C das matérias-primas formuladas. Fonte: Autora (2019).	50
Figura 6.3 - Difratoograma de raios X da frita de borofosfato de alumínio obtida. Fonte: Autora (2019).	51
Figura 6.4 - Gráfico da variação dimensional da frita de borofosfato de alumínio obtida, em função da temperatura. Fonte: Autora (2020).	52
Figura 6.5 - Resultados das análises por DRX do esmalte à base de borofosfato de alumínio após tratamentos térmicos a 450 °C, a 500 °C e a 550 °C. Fonte: Autora (2020).	53

Figura 6.6 - Mapa composicional do esmalte, obtido por EDS. Fonte: Autora (2020).....	53
Figura 6.7 - Microdureza Vickers do esmalte desenvolvido e tratado termicamente nas temperaturas de 450, 500 e 550 °C. Fonte: Autora (2019).	54
Figura 6.8 - Imagens por MEV das indentações na determinação da microdureza Vickers obtidas nos esmaltes tratados a 450, 500 e 550 °C. Fonte: Autora (2019).	55
Figura 6.9 - Revestimento do esmalte sobre a liga de alumínio após a queima, aplicado por dip coating. Fonte: Autora (2019).	56
Figura 6.10 - Revestimento do esmalte sobre a liga de alumínio após a queima, aplicado por spin coating. Fonte: Autora (2019).	57
Figura 6.11 - Revestimento do esmalte sobre a liga de alumínio após a queima, aplicado por aspersão.	58
Figura 6.12 - Liga de alumínio revestida com o esmalte à base de borofosfato de alumínio aplicado por binil após queima. Fonte: Autora (2019).	58
Figura 6.13 - Corpos-de-prova revestidos e tratados a 2,5 °C/min: camada fina e tempo de patamar de 60 min (à esquerda); e camada espessa e tempo de patamar de 120 min (à direita). Fonte: Autora (2019).	59
Figura 6.14 - Corpos-de-prova revestidos e tratados a 5 °C/min: camada fina e tempo de patamar de 60 min (à esquerda); e camada espessa e tempo de patamar de 120 min (à direita). Fonte: Autora (2019).	60
Figura 6.15 - Corpos-de-prova revestidos e tratados a 10 °C/min: camada fina e tempo de patamar de 60 min (à esquerda); e camada espessa e tempo de patamar de 120 min (à direita). Fonte: Autora (2019).	61
Figura 6.16 - Amostras tratadas com taxa de aquecimento de 2,5 °C/min, tempo de patamar de 60 min (à esquerda) e 120 min (à direita). Fonte: Autora (2019).	63
Figura 6.17 - Amostras tratadas com taxa de aquecimento de 5 °C/min, tempo de patamar de 60 min (a, c) e 120 min (b). Fonte: Autora (2019).	64
Figura 6.18 - Amostras tratadas com taxa de aquecimento de 10 °C/min, tempo de patamar de 60 min (à esquerda) e 120 min (à direita). Fonte: Autora (2019).	65
Figura 6.19 - Imagens por MEV das seções transversais de amostras recobertas com camada espessa, tratadas a 500 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e tempo de patamar de 120 min, mostrando as interfaces substrato/recobrimento, bem como as microestruturas formadas. Fonte: Autora (2019).	66
Figura 6.20 - Imagens por MEV das seções transversais de amostras revestidas com camada fina, tratadas a 500 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e tempo de patamar de 60 min,	

mostrando as interfaces substrato/revestimento, bem como as microestruturas formadas.
Fonte: Autora (2019).67

Figura 6.21 - Gráfico de flexão do substrato revestido tratado termicamente a 500 °C, obtido por fleximetria óptica. Fonte: Autora (2019).....68

Figura 6.22 - Sobreposição das curvas de dilatométrica do esmalte e do substrato. Fonte: Autora (2019).69

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Composição química da liga AlSi_9Cu_3 segundo a norma EN 1706:2010.....	20
Tabela 4.2 - Propriedades mecânicas da liga AlSi_9Cu_3 segundo a norma EN 1706:2010. Fonte: Adaptado de DIN EN 1706 (2010).....	21
Tabela 5.1 - Composição química da liga de alumínio (%)	38
Tabela 5.2 - Composição mássica das matérias-primas utilizadas na formulação da frita.....	41
Tabela 5.3 - Composição das matérias-primas utilizadas para o esmalte.....	43
Tabela 6.1 - Composição química do esmalte, obtida por EDS.	54
Tabela 6.2 - Resultados das medidas de espessura média dos revestimentos aplicados.	66

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

Al-Si: Alumínio-Silício

Al-Si-Cu: Alumínio-Silício-Cobre

ASTM: *American Society for Testing and Materials*

CET: Coeficiente de Expansão Térmica

CERTEC: Laboratório de Cerâmica Técnica

d: Diagonal média

Dreal: Densidade Real

DRX: Difração de Raios X

DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial

EDS: Espectroscopia de Energia Dispersiva

F: Carga aplicada

HV: Microdureza Vickers

JCPDS: *Joint Committee on Powder Diffraction Standard*

LACER: Laboratório de Materiais Cerâmicos

L_o: Comprimento inicial

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MPa: MegaPascal

PEO: Oxidação Eletrolítica a Plasma

TG: Termogravimetria

T_g: Temperaturas de Transição Vítrea

T_a: Temperatura de Amolecimento

T_{ac}: Temperatura de Acoplamento Efetivo

TBC: *Thermal Barrier Coating*

YPSZ: Zircônia parcialmente estabilizada com ítria

ΔC : Diferença de contração

ΔL : variação do comprimento

ΔT : variação da temperatura.

RESUMO

A fadiga térmica pode causar danos irreversíveis nas ligas de alumínio, restringindo seu uso na indústria automotiva, apesar de suas excelentes propriedades mecânicas e tecnológicas. A aplicação de um revestimento esmaltado com baixa condutividade térmica pode ser uma alternativa para obter uma barreira protetora contra temperaturas elevadas no corpo de um componente fabricado com uma liga de alumínio. No entanto, o baixo ponto de fusão e o alto coeficiente de expansão térmica (CET) das ligas de alumínio limitam as opções de revestimento. Assim, um recurso de acoplamento adequado pode ser obtido entre ligas de alumínio e um revestimento esmaltado. Neste trabalho, um revestimento esmaltado baseado no sistema de borofosfato de alumínio foi desenvolvido e aplicado sobre uma liga comercial de alumínio, silício e cobre. O revestimento foi caracterizado por difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, testes de dureza e análises térmicas. O acoplamento entre o revestimento esmaltado e a superfície da liga de alumínio foi estudado empregando dilatometria e fleximetria óptica. Um revestimento denso, aderente e com acoplamento dilatométrico adequado (temperatura efetiva de 345 °C) relacionado à liga de alumínio investigada foi obtido a 500 °C. A alta compatibilidade de CET entre as camadas ($24,54 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para o substrato e $14,56 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para o revestimento) levou a um material aderente e livre de trincas. O revestimento esmaltado potencializa o uso mais amplo dessa liga, melhorando seu desempenho e eficiência térmica. Esse resultado sugere um potencial de aplicações na indústria automotiva, por exemplo.

Palavras-chave: liga de alumínio; revestimento esmaltado; coeficiente de expansão térmica; acoplamento térmico.

ABSTRACT

Thermal fatigue can cause irreversible damage in aluminum alloys restricting their use in the automotive industry, despite their excellent mechanical and technological properties. The application of a glazed coating with low thermal conductivity can be an alternative to obtain a protective barrier against high temperatures in the body of a component made with an aluminum alloy. However, the low melting point and high coefficient of thermal expansion (CTE) of aluminum alloys limit the coating options. Thus, a suitable coupling feature can be obtained between aluminum alloys and a glazed coating. In this work, a glazed coating based on the aluminum borophosphate system has been developed and applied onto an aluminum-silicon-copper commercial alloy. The coating has been characterized by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy, hardness tests, and thermal analysis. The coupling between the glazed coating and the aluminum alloy surface was studied employing dilatometry and optical fleximetry. A dense, adherent coating with an adequate dilatometric coupling (effective coupling temperature of 345 °C) related to the investigated aluminum alloy was obtained at 500 °C. The high compatibility of CTE between the layers ($24.54 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ for the substrate and $14.56 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ for the coating) led to an adherent and crack-free material. The glazed coating enhances the wider use of this alloy, improving its performance and thermal efficiency. This result suggests an enormous potential of applications in the automotive industry, for instance.

Keywords: aluminum alloy; glazed coating; coefficient of thermal expansion; thermal coupling.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, devido à combinação de baixa densidade, alta resistência, baixo custo e resistência à corrosão, o alumínio e suas ligas tornaram-se alguns dos materiais metálicos leves mais amplamente utilizados nas indústrias automotivas, marítima e aeroespacial, tendo em vista a necessidade de reduzir o peso e, assim, obter maiores desempenhos e menor consumo de combustível (PINTILEI *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2019; YE, 2003). Devido à excelente combinação de baixo ponto de fusão, baixa densidade, facilidade de processamento e propriedades mecânicas, as ligas de Al-Si-Cu são amplamente utilizadas na indústria automotiva (GROSSELLE; TIMELLI; BONOLLO, 2010). Especificamente, a liga Al-Si-Cu apresenta alta resistência, boa tenacidade, alta capacidade de tolerância a danos (GAIN *et al.*, 2019). No entanto, um dos principais fatores que restringem sua aplicação potencial em componentes automotivos de seção quente é a susceptibilidade de danos causados por fadiga térmica (OUYANG *et al.*, 2001; YAO; LI, 2020). Uma maneira de superar este tipo de dano é aplicar um revestimento adequado em sua superfície. Entretanto, estudos envolvendo revestimentos para ligas de alumínio são limitados, devido às dificuldades impostas pelas ligas para o processo de revestimento: baixo ponto de fusão ($\sim 660\text{ }^{\circ}\text{C}$) e coeficiente de expansão térmica (CET) muito elevado ($>20 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) (GU *et al.*, 2011; LIANG *et al.*, 2019; OUYANG *et al.*, 2001; YAO; LI, 2020). A diferença do CET entre o substrato e o revestimento pode levar a trincas ou até a fragmentação do revestimento (SONG *et al.*, 2019). Além disso, em aplicações que envolvem a união de materiais, é necessária uma estreita compatibilidade de expansão térmica. Sob tais condições, os valores de CET dos materiais acoplados devem estar próximos o suficiente para minimizar as tensões térmicas, tornando os materiais unidos fortemente ligados um ao outro (ARCARO *et al.*, 2019).

Atualmente, alguns tipos de processos de deposição de revestimentos cerâmicos e/ou com baixa condutividade térmica, foram relatados para preparar revestimentos em ligas de alumínio. Em seus estudos Ladwig *et al.*, (2007) depositaram revestimentos vitrificados em substratos de alumínio por deposição química de vapor (CVD) com plasma atmosférico a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, usando precursores voláteis de silício e plasma de O_2 e He, e revestimentos altamente aderentes foram obtidos. Os revestimentos de barreira térmica (TBC's) são tradicionalmente aplicados a superligas usadas em motores aeronáuticos, bem como a turbinas estacionárias de gás para geração de energia, a fim de diminuir as cargas térmicas e evitar a corrosão pelos gases de escape (GU *et al.*, 2011). No entanto, existem poucos estudos relacionados à TBC's depositadas por *spray* de plasma às ligas de alumínio (GU *et al.*, 2011; OUYANG *et al.*, 2001). A técnica

de revestimento a laser de uma camada para produzir revestimentos cerâmicos YPSZ (zircônia parcialmente estabilizada por ítria) em ligas de alumínio foi estudada por Ouyang *et al.*, (2001), e obtiveram revestimentos espessos e densos, mas com trincas. Os revestimentos por oxidação eletrolítica a plasma (PEO) foram estudados por Lv *et al.*, (2006), que produziram revestimentos cerâmicos sobre substrato de alumínio em eletrólitos de silicato e de fosfato, obtendo resultados satisfatórios. Apesar das excelentes possibilidades de aplicação estudadas com estes métodos, os custos são elevados e exigem equipamentos caros e em grande escala, o que inviabiliza os métodos.

Uma alternativa é o revestimento esmaltado, a partir do qual uma morfologia uniforme pode ser obtida por métodos simples e de baixo custo (LI *et al.*, 2014). Além disso, há a possibilidade de se estudar diferentes composições, portanto, é possível produzir revestimentos que possuam propriedades termomecânicas compatíveis com o substrato, selecionando cuidadosamente a composição do vidro (CHEN *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2014). Os revestimentos esmaltados podem oferecer excelente compatibilidade com o substrato, combinando seus CET e consolidando-os a temperaturas em que as propriedades da liga não são significativamente afetadas (ANGHEL *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2018).

Os temas principais da dissertação foram pesquisados na base de dados do *Science Direct*, onde foram levantados os números de publicações por ano. Observando os dados apresentados na Figura 1.1, é possível perceber que todos os temas analisados apresentam um aumento de publicações ao longo dos anos, com destaque para a quantidade de publicações relacionadas a revestimentos para ligas de alumínio. Outro fato que pode ser visto é o pequeno número de publicações relacionadas a estudos de acoplamento térmico em ligas de alumínio, mesmo com o passar dos anos as publicações tiveram um crescimento pequeno.

Neste sentido, este trabalho investiga o desenvolvimento de um revestimento esmaltado a partir do sistema borofosfato de alumínio, aplicado sobre uma liga de alumínio por meio de um método de deposição econômico e viável. O sistema vítreo foi adequadamente selecionado a partir do ajuste do CET para permitir um acoplamento adequado entre o revestimento e a liga de alumínio. Os esmaltes do sistema de borofosfato de alumínio apresentam baixa condutividade térmica, assumindo uma condutividade térmica de aproximadamente 1,5 W/mK como valores típicos para vidros e materiais cerâmicos (GOSCH *et al.*, 2015).

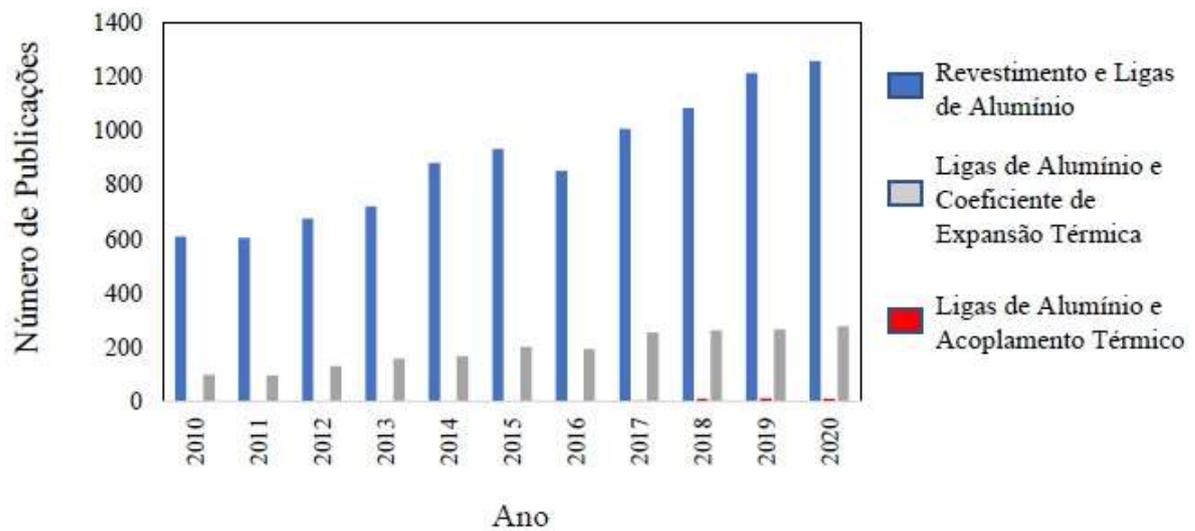


Figura 1.1 - Representação gráfica do número de publicações anuais dos temas principais da dissertação. Fonte: Base de dados do *Science Direct* (2020).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo desta dissertação de mestrado é desenvolver um revestimento esmaltado do sistema borofosfato de alumínio para a liga $AlSi_9Cu_3$ e avaliar o acoplamento suporte/esmalte.

2.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- i. Caracterizar e avaliar as principais propriedades da liga $AlSi_9Cu_3$, a fim de obter informações que permitam definir os parâmetros de sua utilização;
- ii. Preparar e produzir uma frita com propriedades térmicas adequadas para compatibilização com a liga de alumínio;
- iii. Desenvolver um revestimento esmaltado a partir da frita produzida e selecionar o melhor método de deposição;
- iv. Avaliar os parâmetros de processo a serem otimizados, visando a definição dos melhores acoplamentos;
- v. Caracterizar o acoplamento do sistema substrato/esmalte desenvolvido.

3. LIMITAÇÕES DA PESQUISA

A interpretação e análise dos dados obtidos neste trabalho devem levar em conta as seguintes limitações de ordem experimental:

- i. Os processos de queima foram realizados em forno convencional. Fornos com diferenças no tipo construtivo, nas dimensões e na forma de aquecimento, em relação aos utilizados, podem levar a transferências de calor diferentes no tratamento aplicado aos materiais investigados;
- ii. As análises térmicas são ensaios dinâmicos, onde pequenas variações na taxa de aquecimento, material de referência, porta amostras e granulometria do material podem influenciar na detecção, posição e amplitude dos picos relacionados aos eventos térmicos estudados.
- iii. O comportamento reológico da suspensão do esmalte desenvolvido não foi avaliado. Eventuais diferenças de comportamentos reológicos podem influenciar os resultados.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 ALUMÍNIO E SUAS LIGAS

O alumínio é o segundo elemento metálico mais abundante na Terra, tornou-se um concorrente econômico em aplicações de engenharia, no final do século XIX. Devido à crescente procura por materiais leves que permitam uma diminuição do consumo de combustíveis, as indústrias automotiva, aeroespacial e marítima são as que mais utilizam ligas de alumínio, não só em elementos estruturais, mas também em componentes dos próprios motores de combustão. A grande versatilidade do uso do alumínio está relacionada com suas características físico-químicas, resistência à corrosão, alta condutibilidade elétrica e térmica e, principalmente, a sua baixa densidade. As principais limitações do alumínio referem-se à resistência mecânica e dureza, que são relativamente baixas, mas que podem ser melhoradas pela adição de elementos de liga e por meio de tratamentos térmicos específicos (MOREIRA, 2011; PUGA *et al.*, 2011; ROOY, 1990).

Apresenta grande facilidade para a formação de ligas, assim, diversos elementos podem ser adicionados para se obter as alterações desejadas nas propriedades (ROOY, 1990). As ligas com adição de silício são as de maior importância industrial, totalizando 85 a 90% do total de peças de alumínio fundido para indústria automotiva (JONATHAN, 2003). São frequentemente empregadas devido a sua fluidez, atribuída pela presença de partículas eutélicas de Al-Si com volume relativamente grande. Também apresentam boa soldabilidade, resistência à corrosão, além do fato da fase de silício reduzir tanto a contração durante o resfriamento como o coeficiente de expansão térmica nos produtos fundidos (POLMEAR, 2004). Cabe ressaltar o grande potencial destas ligas para suprir as necessidades atuais na indústria automotiva, em função de suas características específicas envolvendo alta relação resistência mecânica/densidade, podendo aumentar o desempenho mecânico e diminuir o consumo de combustíveis nos veículos (VONČINA *et al.*, 2011).

4.1.1 LIGAS $AlSi_9Cu_3$

Entre as ligas de alumínio usadas para fundição, destacam-se as ligas alumínio-silício-cobre, sendo que as quantidades de ambos os elementos de liga podem variar largamente. A liga $AlSi_9Cu_3$ é uma das mais comuns e largamente utilizadas ligas de alumínio. Este material oferece excelente resistência mecânica e é comumente utilizada em componentes na indústria aeroespacial, automotiva e marítima. Apresenta boa usinabilidade e propriedades mecânicas

excelentes (MURRAY; MCALISTER, 1984; SILVA *et al.*, 2017; SZALVA; ORBULOV, 2019). É muito utilizada na fabricação de componentes complexos e de paredes finas. As áreas de aplicação são diversas, por exemplo, a liga é usada na construção de peças de veículos (cárteres e cabeçotes), bem como peças fundidas para motores elétricos e componentes visíveis (MURRAY; MCALISTER, 1984; PANUŠKOVÁ; TILLOVÁ; CHALUPOVÁ, 2008; STAGGL *et al.*, 2016).

De acordo com a norma DIN EN 1706, esta liga tem a designação numérica EN AC 46000 e por símbolos químicos EN AC AlSi₉Cu₃. A composição química é apresentada na Tabela 4.1 (DINEN1706, 2010).

A referida liga é composta principalmente por silício, em teor nominal de 9% e cobre com teor nominal de 3%. Tal como em qualquer outra liga metálica, fazem parte da sua composição química diversas impurezas, cujos teores máximos terão, normalmente, de ser controlados, pois embora se encontrem em reduzida percentagem face aos elementos de liga anteriormente referidos, poderão influenciar de forma drástica as propriedades da liga (FERRARO; TIMELLI, 2015; SILVA *et al.*, 2017).

Tabela 4.1 - Composição química da liga AlSi₉Cu₃ segundo a norma EN 1706:2010.
Fonte: Adaptado de DIN EN 1706 (2010).

% (massa)	Si	Cu	Mn	Mg	Fe	Ti	Ni	Zn	Pb	Sn	Cr	Outros		Al	
												cada	total		
Mín	8,0	2,0		0,05											
Máx	11	4,0	0,55	0,55	1,3	0,25	0,25	1,2	0,35	0,25	0,15	0,05	0,25		rest

As ligas binárias Al-Si são sistemas eutéticos cujas fases em equilíbrio são a solução sólida de alumínio α e cristais de silício puro. A temperatura do eutético é geralmente aceita como sendo 577 ± 1 °C e a composição varia entre os 11,7% e os 14,5%, sendo que o valor tipicamente utilizado como referência é $12,5 \pm 0,1\%$, ou de $12,6 \pm 0,1\%$ em massa. Dependendo do teor de silício, as ligas podem ser hipoeutéticas (Si < 12%), eutéticas (12-13% Si) e hipereutéticas (Si > 13%). Desta forma, a microestrutura previsível para a liga com 9% de silício, considerando o diagrama bifásico Al-Si apresentado na Figura 4.1, deverá ser então, de aproximadamente 30% de cristais primários de solução sólida de silício no alumínio, fase α , com a parte restante de eutético (Al + Si) (KUMARI, 2006; MURRAY; MCALISTER, 1984; ROOY, 1990).

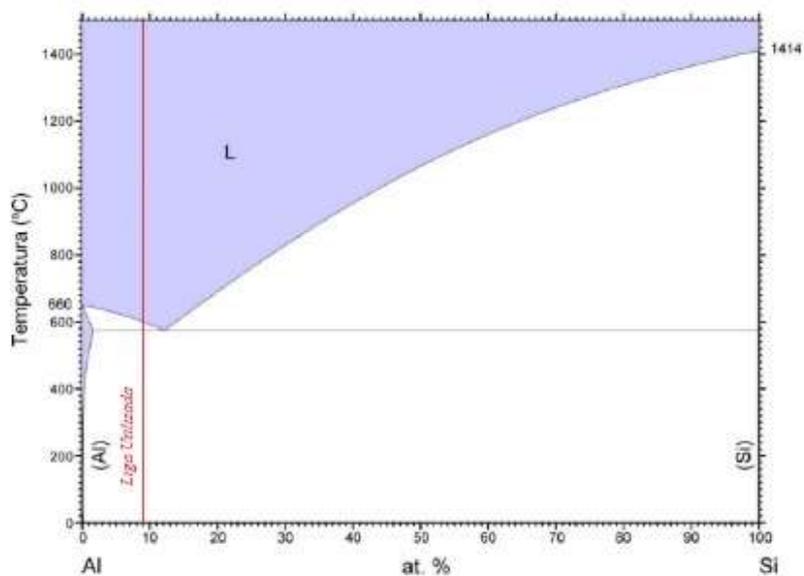


Figura 4.1 - Diagrama de equilíbrio Al-Si, representando a liga AlSi₉Cu₃. Fonte: Adaptado de (ROCHA, 2015)

A influência do silício nas propriedades mecânicas deve-se mais à morfologia do eutético Al-Si, do que propriamente do seu teor em termos mássicos. A adição de elementos de liga tais como o cobre e o magnésio, possibilitam a utilização de tratamentos térmicos, permitindo melhorar as propriedades mecânicas da liga. O tratamento térmico mais frequente neste tipo de ligas é o tratamento de solubilização seguido de envelhecimento artificial (KUMARI, 2006; NETO, 1987; ROOY, 1990; SZALVA; ORBULOV, 2019).

Em termos de propriedades mecânicas mínimas definidas pela normalização, os valores para a tensão de ruptura à tração (R_m), tensão limite convencional de proporcionalidade ($R_{p0,2}$), extensão após ruptura (A) e dureza Brinell (HB), característicos da liga para produtos fundidos, cujo estado metalúrgico é o estado bruto de fundição, encontram-se listadas na Tabela 4.2 (DINEN1706, 2010; PANUŠKOVÁ; TILLOVÁ; CHALUPOVÁ, 2008).

Tabela 4.2 - Propriedades mecânicas da liga AlSi₉Cu₃ segundo a norma EN 1706:2010. Fonte: Adaptado de DIN EN 1706 (2010).

Designação da Liga	R_m (MPa)	$R_{p0,2}$ (MPa)	A (%)	HB
AlSi ₉ Cu ₃	240	140	<1	80

4.2 REVESTIMENTOS PARA ALUMÍNIO

Atualmente, diferentes revestimentos e técnicas de deposição têm sido desenvolvidos para o alumínio e suas ligas. Em estudos desenvolvidos por Ladwig *et al.*, (2007) revestimentos de

vidro fortemente aderentes foram depositados em substratos de alumínio por deposição de vapor químico com plasma atmosférico a 250 °C, usando precursores voláteis de silício e plasma de O₂ e He. Os revestimentos de vidro alcançaram resistências dielétricas entre 50 e 250 V para uma faixa de espessura de 0,5 a 1,3 μm. No entanto, a microscopia eletrônica de varredura revelou que ocorreram trincas e outros defeitos nos revestimentos. Esses defeitos pareciam se formar em torno de áreas de rugosidade e contaminação da superfície.

Os revestimentos de barreira térmica (TBC's) são tradicionalmente aplicados a superligas usadas em motores aeronáuticos, bem como a turbinas estacionárias de gás para geração de energia, a fim de diminuir as cargas térmicas e impedir a corrosão pelos gases de escape (GU *et al.*, 2011). Entretanto, os TBC's em ligas de alumínio, depositados por *spray* de plasma pouco foram estudados (GU *et al.*, 2011), (OUYANG *et al.*, 2001). Em sua pesquisa Ouyang *et al.*, (2001) utilizaram a técnica de *laser cladding* de uma camada para produzir revestimentos cerâmicos de zircônia parcialmente estabilizada com ítria (YPSZ) em ligas de alumínio, e obtiveram revestimentos espessos e densos, com pequenas trincas controláveis, aplicados em diferentes ligas. As camadas cerâmicas de três tipos de ligas de alumínio que foram revestidas exibiram cristais planos de ZrO₂ com tamanhos diferentes nos grãos inferiores, colunares no intermediário e grãos equiaxiais na região superior das seções transversais. Sob condições de ótimos parâmetros do laser e propriedades do pó de revestimento, a ligação às ligas de alumínio foi satisfatória com pequena diluição. A dureza da camada cerâmica de ZrO₂ foi de 1415 a 1575 HV, atribuída principalmente à ausência de porosidade e grãos finos nas camadas cerâmicas.

Na pesquisa desenvolvida por Gu *et al.*, (2011), um sistema convencional de TBC composto por um revestimento cerâmico e um revestimento metálico (NiCoCrAlY/8YSZ) foi depositado diretamente na liga de alumínio 5A06 por aspersão térmica à plasma atmosférico. No entanto, as tensões causadas pela diferença de expansão térmica entre o revestimento de ligação e o substrato, além da corrosão galvânica da liga de alumínio, levaram a falhas durante o teste de choque térmico. Então, foram utilizadas intercamadas de Ni-P, Ni-W- P e Ni-Cu-P, a fim de mitigar a tensão térmica. Como resultados a oxidação do substrato foi inibida, o intercalar Ni-P obtido com um valor de pH mais baixo foi superior aos outros dois intercalares e aumentou a vida útil do choque térmico de 38 para mais de 200 ciclos. Com a aplicação das intercamadas Ni-P e Ni-Cu-P, a aderência determinada pelo teste de tração também foi amplamente melhorada de 11,7 MPa para 18,8 e 19,0 MPa, respectivamente.

A aspersão térmica com plasma foi investigada por Jia *et al.*, (2015) que revestiram a liga de alumínio AA6061 com Al₂O₃ e TiO₂, e em seus resultados os pós de matéria-prima exibiram

transformações de fase durante o processo de aspersão. Com o aumento do teor de TiO_2 , a resistência à corrosão do revestimento foi aprimorada, mas a propriedade de isolamento térmico diminuiu, o que pode ser atribuído à maior condutividade térmica, mas menor ponto de fusão e fragilidade do TiO_2 em relação ao Al_2O_3 . A aspersão térmica de esmaltes em ligas de Al-Mg foi estudada por Bao *et al.*, (2013), onde revestimentos de esmalte espesso e denso foram depositados com sucesso em um substrato de liga Al-Mg por aspersão por chama de combustão. A temperatura ideal de pré-tratamento para maximizar a adesão do revestimento e minimizar o amolecimento do substrato foi determinada em $350\text{ }^\circ\text{C}$ para a liga sob investigação. A pesquisa indicou que a segregação superficial do magnésio na liga Al-Mg ocorreu durante o pré-aquecimento e a deposição. Os resultados sugerem que essa segregação inibiu a adesão do esmalte pela formação de camadas de óxido passivantes e precipitados interfaciais grosseiros. Revestimentos por oxidação eletrolítica a plasma (PEO) foram estudados por Lv *et al.*, (2006), onde quatro processos foram realizados para produzir revestimentos cerâmicos em alumínio puro, pelo processo PEO em eletrólitos de silicato e fosfato. Como resultados, os revestimentos produzidos no eletrólito de silicato apresentaram morfologia mais homogênea do que os produzidos no sistema fosfato. Em pesquisas desenvolvidas por Dehnavi *et al.*, (2014), amostras de liga de alumínio 6061 foram tratadas com PEO em um eletrólito de silicato alcalino usando um regime de corrente unipolar pulsada. Em seus resultados, concluíram que os parâmetros elétricos afetaram a distribuição das fases e a composição dos revestimentos. Os revestimentos foram compostos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, com quantidades variadas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e um pouco de mulita. Apesar das boas possibilidades de aplicação estudadas com estes métodos, seus custos são elevados e exigem equipamentos caros e em grande escala.

4.2.1 REVESTIMENTOS ESMALTADOS

A esmaltação é uma das técnicas mais antigas para proteger substratos metálicos dos fenômenos corrosivos e melhorar os aspectos estéticos. Esse tipo de revestimento ainda é atualizado devido à sua durabilidade, à possibilidade de criar diferentes efeitos estéticos e à eco sustentabilidade do processo de produção. Portanto, esses tipos de revestimentos apresentam um grande potencial no campo do design de produtos (SCRINZI; ROSSI, 2010).

Os revestimentos esmaltados têm sido uma importante área de pesquisa em tecnologia de materiais ao longo dos anos e suas aplicações abrangem desde indústrias civis até tecnologia espacial. Os revestimentos são aplicados aos substratos para diferentes finalidades, por

exemplo, melhorando a resistência à corrosão, a resistência ao desgaste, as propriedades de barreira térmica, a estética etc.

Independentemente de seu uso final, dois critérios importantes devem ser atendidos para que um revestimento funcione adequadamente durante o serviço; isto é, boas propriedades de revestimento, por exemplo, propriedades físicas, químicas e mecânicas e boa aderência entre o revestimento e o substrato. Em geral, as propriedades dos revestimentos estão intimamente relacionadas às propriedades dos materiais de sua composição, que podem ser controladas adaptando a composição química, a microestrutura e as tensões residuais do revestimento (ITO; KATO; SUGIYAMA, 1986; QUINTO, 1988; SUE, 1993).

Casasola, Rincón e Romero (2012) definem esmaltes como uma camada fina (aproximadamente entre 75 e 500 μm) formada por uma mistura de matérias-primas depositada sobre um substrato, que após queima adquire aspecto vítreo e confere propriedades estéticas e mecânicas ao produto. Sua formulação final depende de outros fatores como, por exemplo, o coeficiente de expansão térmica, a reatividade com o substrato.

As principais dificuldades impostas para revestir as ligas de alumínio são o baixo ponto de fusão das ligas ($\sim 660\text{ }^\circ\text{C}$) e coeficiente de expansão térmica (CET) muito elevado ($>20 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) (GU *et al.*, 2011; OUYANG *et al.*, 2001; YAO; LI, 2020).

Uma liga de alumínio é definida como esmaltável quando uma boa adesão na interface entre metal e esmalte pode ser obtida e a camada de revestimento está livre de defeitos. Diferentemente do aço, os esmaltes desenvolvidos para o alumínio e suas ligas devem ter uma temperatura de fusão baixa, pois o substrato não pode exceder $600\text{ }^\circ\text{C}$ na etapa de queima. Por exemplo, há 30 anos, os esmaltes à base de vanádio são usados para ligas de alumínio e entre os vários compostos de vanádio, o pentóxido de divanádio (V_2O_5) é o mais comum. No entanto, este composto é perigoso para a saúde e o meio ambiente (ROSSI; PARZIANI; ZANELLA, 2015).

A obtenção do alumínio esmaltado começou após a Segunda Guerra Mundial, seu desenvolvimento teve dificuldade devido à necessidade de obtenção de esmaltes com baixo ponto de fusão e alta expansão térmica. Estrada e Jimenez (1974) propuseram uma classificação de esmaltes para o alumínio em dois grupos: com óxido de chumbo e sem óxido de chumbo.

- Esmaltes com chumbo: A incorporação de óxido de chumbo produz um esmalte fundente que tem uma baixa viscosidade a baixas temperaturas, devido as suas excelentes propriedades fundentes. A principal barreira ao uso do chumbo é seu alto grau de toxicidade quando absorvido pelo corpo humano. Mesmo com os problemas de

toxicidade, o óxido de chumbo é ainda bastante utilizado pelo fato de produzir um ótimo brilho, proporcionando, ainda, uma melhor fluidez ao produto final (SERPA, 2007).

- Esmaltes sem chumbo: Os esmaltes sem chumbo oferecem algumas vantagens comparando-se com os de chumbo: esses esmaltes são mais limpos, fornecem cores mais fortes, e quando opacificados, produzem um branco melhor. Em esmaltes que não contêm chumbo, os óxidos dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, juntamente com óxido bórico, são usados para produzir a ação fundente, pois estes formam eutéticos a baixas temperaturas. Em geral, esses esmaltes não têm alto brilho e apresentam um menor intervalo de queima. Assim como o óxido de chumbo não pode ser usado em esmaltes com altas temperaturas de maturação, devido à volatilização, certa quantidade de ácido bórico também é perdida nessas temperaturas. Esmaltes sem chumbo e de baixa temperatura de maturação, que deve conter altos níveis de óxidos álcalis, são pouco usados (SERPA, 2007).

Nos últimos anos, as pesquisas se concentraram no desenvolvimento de revestimentos de esmalte com propriedades mecânicas aprimoradas. Para melhorar a dureza e a resistência mecânica, existem diferentes opções, antes de tudo, é possível modificar a frita do esmalte para obter as adaptações necessárias. Outra alternativa, diz respeito à adição de partículas na matriz do esmalte, e por se tratar de um novo campo de pesquisa, há poucas informações disponíveis sobre a compatibilidade entre as partículas e a matriz vítrea. Rossi *et al.*, (2016) estudaram a influência da resistência química e mecânica de esmaltes com a adição de partículas de carboneto de tungstênio (WC) e carboneto de silício (SiC), aplicados em ligas de alumínio AA4006 por aspersão, e obtiveram um aprimoramento da resistência à abrasão, utilizando concentrações de 10 e 5% em volume para SiC e WC, respectivamente. O comportamento da resistência química foi verificado com imersão em soluções ácidas e básicas, sendo que a presença partículas de SiC produziu uma redução da resistência na presença de solução ácida, enquanto o esmalte com partículas de WC foi mais resistente.

Esmaltes de vidro transparentes e opacos para placas de alumínio foram desenvolvidos por Ahmadi Moghddam e Salehi (2012), com base em vidros de baixo teor de chumbo ou isentos de chumbo. Utilizando métodos de imersão, vazamento e sinterização por fusão, aplicaram as camadas de esmalte em placas de alumínio, e como resultado obtiveram boas propriedades de contato e adesão interfacial, principalmente com os esmaltes transparentes. O método de esmaltação por vazamento e espalhamento permitiu que esmaltes de propriedades térmicas relativamente mais altos fossem feitos na superfície do alumínio sem afetar as suas propriedades.

A esmaltação de diversos produtos tem se tornado um tópico de relevância tecnológica, principalmente para aplicações na indústria automobilística.

4.2.2 MATÉRIAS-PRIMAS PARA OBTENÇÃO DE REVESTIMENTOS ESMALTADOS

A escolha das matérias-primas para formulação dos esmaltes é uma etapa muito importante, pois combinadas e queimadas, resultarão em um esmalte sem defeitos. Esta escolha definitivamente não pode ser considerada uma operação trivial, sendo que alguns fatores importantes devem ser levados em consideração. As matérias-primas fundentes mais importantes utilizadas na formulação dos esmaltes são as fritas, que conferem a estrutura vítrea básica e cujas propriedades são alteradas pelos componentes restantes.

É necessária uma adequada seleção de matérias-primas para a formulação de um esmalte, levando em consideração suas características funcionais, que devem atender aos seguintes parâmetros: composição química e mineralógica, comportamento reológico, solubilidade em água, distribuição de tamanho de partícula, fusibilidade, dilatação térmica, área específica, disponibilidade e preço. Normalmente, as matérias-primas usadas na formulação de um esmalte devem atender algumas das seguintes funções: melhorar a resistência química e/ou mecânica, melhorar a reologia, regular a fundência, gerar brilho, entre outras. Algumas matérias-primas cumprem simultaneamente várias destas funções, dependendo da proporção em que se encontram em relação ao resto da composição (SÁNCHEZ, 1997).

Oliveira (2017) explica que a composição da frita define a natureza das fases cristalinas que serão formadas durante a devitrificação, por isso deve ser escolhida em função das características técnicas e estéticas que se deseja obter nos produtos finais, buscando um coeficiente de expansão térmica linear que seja suficientemente próximo ao do suporte que será empregado, com o intuito de evitar deformações nas peças devido a um inadequado acoplamento entre o esmalte e o suporte.

Para a correta aplicação dos esmaltes, é necessário que as suspensões aquosas com as matérias-primas apresentem características reológicas adequadas e constantes com o tempo. Desta forma, deve-se assegurar que não sejam produzidos defeitos durante a etapa de aplicação, os quais poderiam se apresentar no produto final. Sendo assim, são empregados alguns aditivos de natureza orgânica ou inorgânica (como carboximetilcelulose, tripolifosfato de sódio e bentonita) e algumas matérias-primas normalmente argilosas (SÁNCHEZ, 1997).

Os aditivos geralmente são compostos adicionados em pequenas quantidades, cuja função é melhorar as propriedades reológicas da suspensão e sua aderência ao substrato. Essas matérias-primas auxiliares podem ser substâncias orgânicas ou inorgânicas adicionadas durante a moagem a úmido ou na suspensão pronta para aplicação (PRACIDELLI, 2008). O caulim é utilizado com a finalidade de evitar a sedimentação das partículas suspensas na água da suspensão. Este efeito se produz como uma consequência do pequeno tamanho médio das partículas de caulim e é tão mais importante quanto menor for este tamanho (SÁNCHEZ, 1997). Os ligantes atuam como adesivos da camada do esmalte com o substrato, aumentam a resistência a verde da camada, prevenindo trincas que podem se formar durante a queima (EPPLER, 2001).

4.2.3 PROPRIEDADES DOS ESMALTES

Conforme descrito por Pracidelli (2008), a composição química do esmalte, as condições de aplicação e as condições de queima (temperatura de maturação, ciclo e atmosfera do forno) são os três principais fatores que determinam as propriedades finais em um esmalte, tais como: impermeabilidade, resistência química, térmica e mecânica, além das propriedades estéticas, como brilho, opacidade e textura. Algumas características de processamento importantes são definidas pelo controle destes fatores, a fim de evitar o aparecimento de defeitos relacionados com a viscosidade do material fundido, fusibilidade entre os limites de temperatura estabelecidos, tensão superficial adequada e expansão térmica.

As principais propriedades dos esmaltes são descritas a seguir:

4.2.3.1 Tensão superficial

Pracidelli (2008) define a tensão superficial como a força exercida na superfície dos líquidos, por unidade de comprimento, e é devida à atração que sofrem os átomos ou moléculas da superfície por parte do restante dos átomos ou moléculas. A molhabilidade do esmalte é beneficiada com a baixa tensão superficial, seu poder de cobertura é aumentado, e o nivelamento dos poros, formados devido à desgaseificação, é facilitado.

A tensão superficial é dependente da atmosfera e temperatura do forno (diminui com o aumento da temperatura e aumenta com a atmosfera redutora) e da composição química. Em relação à composição química, alguns óxidos têm influência direta na variação da tensão superficial de um esmalte, sendo classificados como (PRACIDELLI, 2008):

- ✓ Tensoativos: que aumentam a tensão superficial do esmalte, como o SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 e o Al_2O_3 ;
- ✓ Intermediários: que diminuem extraordinariamente a tensão superficial, como os óxidos alcalinos (K_2O , Na_2O , Li_2O) e alcalinos terrosos (MgO , CaO , BaO), PbO e o B_2O_3 ;
- ✓ Não-tensoativos: diminuem a tensão superficial, como o V_2O_5 e o Cr_2O_3 .

4.2.3.2 Viscosidade

A viscosidade determina a qualidade da superfície da peça, também é responsável pela extensão em que um esmalte pode fluir sobre um substrato, para formar uma camada uniforme. Exerce grande influência em todos os processos subsequentes a alta ou baixas temperaturas, quando uma pequena quantidade de fase líquida é formada. A reatividade do esmalte com o suporte, a eliminação de bolhas gasosas no esmalte e no suporte durante a queima, são influenciadas pela viscosidade (PRACIDELLI, 2008; SERPA, 2007).

A viscosidade também é capaz de determinar a facilidade de escapamento das bolhas de gás despreendidas durante as reações de queima, a partir dos componentes do esmalte. Assim, o intervalo de queima de um esmalte está relacionado com a magnitude de variação da viscosidade com a temperatura. E é essa variação que influencia diretamente a trabalhabilidade, elaboração e redução de tensões nos esmaltes (PRACIDELLI, 2008).

A composição química do esmalte e a temperatura de queima são os parâmetros de que a viscosidade é dependente. Quanto maior a temperatura, menor é a viscosidade, já em função da composição química, alguns óxidos são capazes de reduzi-la: BaO , PbO e B_2O_3 e os óxidos alcalinos (Na_2O , K_2O e Li_2O), enquanto outros são capazes de aumentá-la: CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 e ZrO_2 (PRACIDELLI, 2008).

4.2.3.3 Expansão térmica

A expansão térmica ou dilatação, que a maioria dos materiais sofre por ação do calor, é uma consequência do aumento de sua energia interna, que aumenta a amplitude das vibrações dos átomos, mas também aumenta a distância entre suas posições médias, ampliando o espaçamento interatômico. Esse aumento no distanciamento atômico é característico para cada material e é expresso por um fator que depende da temperatura, conhecido como coeficiente de expansão térmica (CET) (AMORÓS *et al.*, 1997).

A expansão térmica linear é expressa por um coeficiente que mede o alongamento expresso em unidades de comprimento para uma variação de 1 °C. Os materiais que expandem igualmente em todas as direções são conhecidos como materiais isotrópicos, como é o caso do vidro. O coeficiente de expansão térmica linear pode ser obtido por meio da Equação 4.1 (SHELBY, 2005).

$$CET = \frac{1}{L_o} \times \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad \text{Equação 4.1}$$

onde: L_o = comprimento inicial;

ΔL = variação do comprimento

ΔT = variação da temperatura.

Na prática, costuma-se, por simplicidade, determinar experimentalmente o CET. Seu valor instantâneo pode ser determinado pela tangente à curva dilatométrica do material num dado valor de temperatura, conforme apresentado na Figura 4.2.

O comportamento dilatométrico em função da temperatura é praticamente linear, desde que não aconteçam transformações estruturais. Quando no aquecimento ocorrem essas transformações, a curva apresenta uma mudança de inclinação. Para os esmaltes, mediante uma curva dilatométrica, pode-se identificar o intervalo em que ocorre a transição vítrea, assim como quando o esmalte começa a amolecer (AMORÓS *et al.*, 1997).

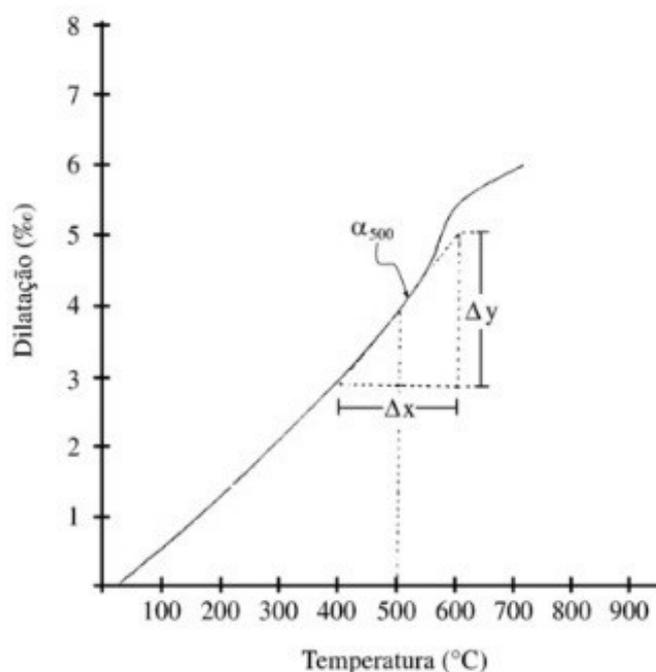


Figura 4.2 - Curva dilatométrica de um esmalte com determinação do CET a 500 °C.
Fonte: Amorós *et al.*, (1997).

Uma curva dilatométrica típica de um esmalte, como a apresentada na Figura 4.3, medida no aquecimento, apresenta inicialmente um comportamento linear, onde a dilatação relativa aumenta constantemente com a temperatura, mas a taxa de dilatação (CET) permanece constante. Em seguida, a curva apresenta uma mudança de inclinação progressiva até chegar a um ponto onde volta a ser retilínea, registrando a dilatação térmica do material líquido super-resfriado, ou seja, subsistindo como líquido abaixo da temperatura de cristalização termodinâmica, e nesse nível de temperatura o material é viscoso o suficiente para não colapsar. Após essa segunda região de CET constante, embora maior, a tangente à curva começa a diminuir até alcançar a máxima dilatação, representada na curva por um pico de máximo. A partir desse ponto, começa o amolecimento dilatométrico do esmalte e a temperatura que marca esse ponto é conhecida como temperatura de amolecimento dilatométrico (T_a). A partir daí, o equipamento registra uma contração progressiva, cuja intensidade e temperatura de ocorrência dependem da pressão da sonda do dilatômetro sobre o corpo-de-prova e, portanto, dependem do equipamento utilizado para sua determinação. Os pontos representados por tr_i e tr_s delimitam o intervalo de relaxação em que ocorre a transição do estado sólido até o estado líquido, e coincidem com bastante proximidade com os pontos inferior e superior de recozimento, respectivamente. A intersecção das tangentes sobre os dois trechos lineares da curva dilatométrica é considerada como o ponto convencional de transição vítrea (t_g) (AMORÓS *et al.*, 1997).

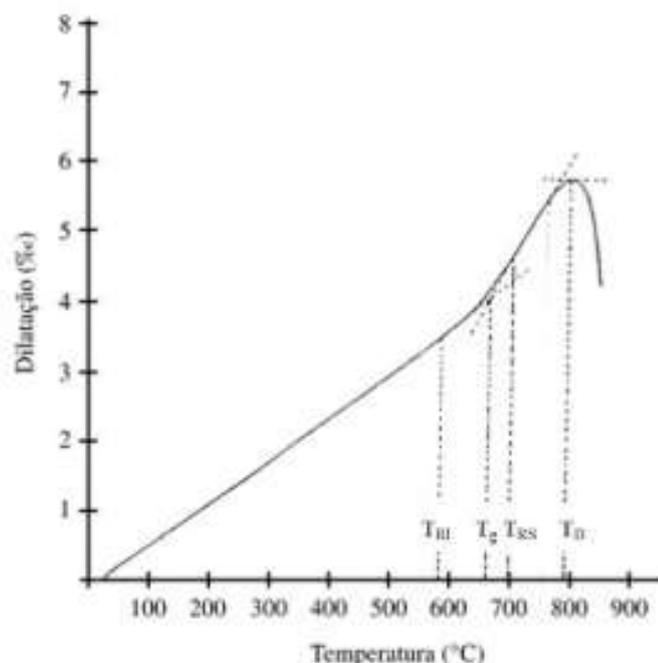


Figura 4.3 - Determinação dos parâmetros característicos da curva dilatométrica.
Fonte: Amorós *et al.*, (1997).

De acordo com Amorós *et al.*, (1997), no caso dos esmaltes a expansão térmica linear assume especial importância durante a queima e na etapa de resfriamento. A falta de compatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica do esmalte e do substrato pode gerar empenamento do produto final e outros defeitos de fabricação, como o gretamento e o lascamento da camada de esmalte.

4.2.3.4 Acoplamento esmalte/suporte

A maior exigência de um esmalte é que ele permaneça unido com o suporte sobre o qual ele é aplicado sob todas as condições de uso. Os esmaltes são mais fortemente submetidos a tensões compressivas em comparação às forças de tração. Assim, se suas tensões compressivas são maiores do que suas tensões de tração, o esmalte permanecerá levemente sob compressão quando resfriado. Isso pode ser alcançado desde que o coeficiente de expansão térmica do esmalte seja menor do que o do suporte (SCHABBACH, 1999).

Conforme descrito por Schabbach (1999), quando um esmalte com uma dilatação desejada for escolhido para ser aplicado sobre um suporte específico é, ainda, importante queimá-lo nas condições adequadas, pois o processo de queima pode afetar consideravelmente o acoplamento final. Se a operação de queima do esmalte é excessivamente longa, parte dos óxidos mais voláteis podem ser perdidos, produzindo um esmalte com as características finais diferentes das que foram medidas em condições ideais. Um resfriamento muito rápido pode, também, afetar o acoplamento, pois impede que o esmalte se ajuste ao tamanho do corpo no resfriamento, por estar ainda muito viscoso.

A falta de acordo entre as curvas de dilatação do esmalte e do suporte resulta no empenamento côncavo ou convexo das peças queimadas e no aparecimento de tensões entre o esmalte e o suporte. O empenamento e as tensões surgem durante o resfriamento da peça no forno, quando o esmalte e o suporte já estão rígidos, sendo causados pelo fato de que estes materiais (esmalte e suporte), sofrem contrações diferentes nesta etapa (AMORÓS *et al.*, 1996).

Sempre que duas regiões possuem coeficientes de expansão diferentes, aparecem tensões que têm como objetivo equilibrar as diferentes dilatações ou contrações. Esta tentativa de equilíbrio, já que o esmalte está aderido ao suporte, apresenta duas situações, ou o suporte retrai mais que o esmalte, comprimindo-o, ou o esmalte retrai mais que o suporte realizando uma força contrária. Nestes dois casos ocorrem tensões de compressão e tração sobre o esmalte respectivamente. Caso houvesse uma mesma dilatação ocorreria, teoricamente, um nível de tensões nulo (AMORÓS *et al.*, 1996).

Em uma peça esmaltada, na temperatura de queima do esmalte, os dois componentes (esmalte e suporte) têm as mesmas dimensões, já que para qualquer diminuição de tamanho do suporte o esmalte se acomodará, pois a essa temperatura encontra-se em um estado viscoso. À medida que se vai resfriando a peça, o vidro esmalte começa a se solidificar até que se torne um material rígido, fortemente aderido ao suporte. A temperatura na qual essa condição ocorre é denominada temperatura de acoplamento efetivo (T_a). Durante o resfriamento, para temperaturas inferiores a T_a , o esmalte e o suporte podem sofrer retrações diferentes, o que dará origem a tensões entre eles e poderá levar ao empenamento da peça (AMORÓS *et al.*, 1996). Ainda que a diferença de expansão térmica entre o esmalte e o suporte seja responsável pela curvatura das peças e o surgimento das tensões esmalte-suporte, a magnitude destas também depende dos módulos de elasticidade, das espessuras das duas camadas e da temperatura de acoplamento efetivo (T_a) do esmalte (AMORÓS *et al.*, 1996; PETERSON *et al.*, 2007). Aplicando a equação de Timoshenko (1925), para uma lâmina elástica composta por dois materiais diferentes pode-se obter a Equação 4.2:

$$D = \frac{1}{8} \frac{L^2}{h} K_r \Delta_c \quad \text{Equação 4.2}$$

Sendo: D = Raio de curvatura da peça (mm);

h = espessura da peça (mm);

L = comprimento da peça (mm);

$\Delta C = C_v - C_s$, onde: C_s = contração que experimentaria o suporte isoladamente desde a temperatura de acoplamento até a temperatura ambiente (mm/mm); C_v = Contração que experimentaria o esmalte isoladamente desde a temperatura de acoplamento até a temperatura ambiente (mm/mm);

K_r é obtido por meio da Equação 4.3:

$$K_r = \left[\frac{(6(m+1)^2 mn)}{(m^4 n^2 + 4m^3 n + 6m^2 n + 4mn + 1)} \right] \quad \text{Equação 4.3}$$

Onde: m= espessura do esmalte/espessura do suporte;

n= módulo de elasticidade do esmalte/módulo de elasticidade do suporte.

Conforme descrito por Peterson *et al.*, (2007) e Amorós *et al.*, (1996), da expressão podem ser extraídas algumas conclusões:

a) O tipo de curvatura (côncava ou convexa) depende da diferença de contração entre o esmalte e o suporte (ΔC). Esmalte contrai mais que o suporte ($\Delta C > 0$), a curvatura será côncava ($D > 0$). Se o suporte contrai mais que o esmalte ($\Delta C < 0$), a curvatura será convexa ($D < 0$);

b) Para um mesmo esmalte e suporte, o raio de curvatura da peça (D) aumenta conforme diminui sua espessura e aumenta o seu comprimento.

c) A curvatura da peça aumentará à medida que se reduzem o módulo de elasticidade do suporte (E_s) e sua espessura (e_s).

A expressão que indica o esforço a que está submetido o esmalte é apresentada na Equação 4.4, (AMORÓS *et al.*, 1996).

$$\sigma = E_v K'_r \Delta_c \quad \text{Equação 4.4}$$

Sendo:

σ = esforço a que está submetido o vidrado (kgf/cm^2);

E_v = módulo de elasticidade do vidrado (kgf/cm^2).

K'_r é obtido por meio da Equação 4.5.

$$K'_r = \left[\frac{nm^3 + nm^2 + 1}{m^4n^2 + 4m^3n + 6m^2n + 4mn + 1} \right] \quad \text{Equação 4.5}$$

Conforme descrito por Amorós *et al.*, (1996) a avaliação clássica do acoplamento esmalte/suporte está fundamentada na diferença de dilatação térmica do esmalte com relação ao suporte. As curvas dilatométricas são avaliadas conjuntamente a fim de serem inferidas algumas suposições quanto ao estado de tensões a que está submetido o esmalte. Este estado de tensões pode determinar a origem de certos defeitos típicos como a gretagem, o lascamento e as curvaturas. Para determinar a diferença de contração (ΔC) entre esmalte e suporte, é necessário sobrepor ambas as curvas fazendo-as coincidir na temperatura de acoplamento efetivo (T_{ac}). A diferença de contração (ΔC) é expressa pela diferença entre os coeficientes de dilatação do esmalte e do suporte, podendo ter duas situações:

- ✓ O esmalte contrai mais que o suporte: Se não houver um acoplamento rígido entre a interface esmalte-suporte, elas contraem com taxas diferentes, e na temperatura ambiente essa diferença de contração vai deformar a peça, tornando-a côncava,

conforme representação esquemática da Figura 4.4 (a). Neste caso, o esmalte se encontra sob tensão de tração.

- ✓ O esmalte contrai menos que o suporte: se as duas camadas não estiverem rigidamente ligadas pela interface esmalte-suporte, e dessa forma puderem retrair livremente até a temperatura ambiente, ambos poderão apresentar retrações diferentes, provocando deformação da peça, tornando-a convexa, conforme representação esquemática da Figura 4.4 (b). Neste caso, o esmalte se encontra sob tensão de compressão e poderá ocorrer a perda da aderência do esmalte e, conseqüentemente, o lascamento.

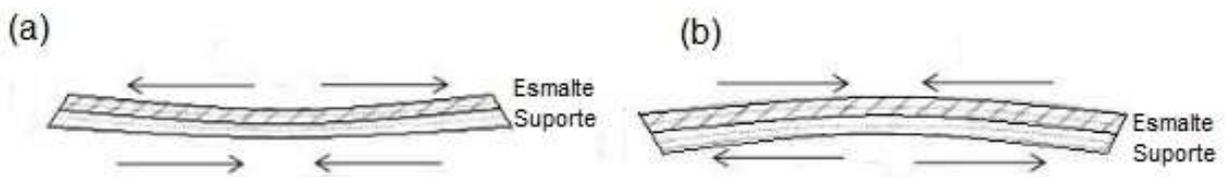


Figura 4.4 - Representação esquemática da contração esmalte/suporte: (a) contração do esmalte é maior que a do suporte, (b) contração do esmalte é menor que a do suporte.

Fonte: Adaptado de Amorós *et al.*, (1996).

4.2.4 DEFEITOS COMUNS EM ESMALTES

A formação de bolhas é o principal defeito dos esmaltes, e é fortemente influenciada pela tensão superficial e a viscosidade do esmalte na temperatura de maturação. Durante o processo de queima, a viscosidade elevada do esmalte pode dificultar a liberação de gases, aprisionando-os e gerando a presença de bolhas, e quando elas atingem a superfície tendem a se romper e, se a tensão superficial for elevada, o esmalte terá dificuldade em fechar o poro formado. Algumas causas frequentes que influenciam na origem das bolhas são (EPPLER, 2001):

- a. A presença de certos gases produzidos na decomposição das matérias-primas;
- b. A presença de vapor de água na atmosfera do forno pode ser absorvida ou adsorvida pelas partículas de esmalte;
- c. Ciclos de queima demasiadamente rápidos;
- d. Utilização de fritas com alto desprendimento de gases na queima;
- e. Contaminação do esmalte com impurezas voláteis;
- f. Temperatura de queima excessiva para o esmalte, podendo potencializar a interação entre a massa e o esmalte, assim como a volatilização de alguns componentes como chumbo, potássio, sódio e boro;

- g. Presença de aditivos e a sua granulometria, como quartzo, alumina e silicato de zircônio, que podem aumentar significativamente a presença de bolhas nos esmaltes, pelo impedimento da ascensão das bolhas.

Outro defeito comum, de acordo com Eppler (2001), está relacionado ao gretamento, que se apresenta como um conjunto típico de microtrincas no esmalte, que se estende da superfície externa até a interface esmalte/substrato. Ocorre quando o esmalte possui contração superior ao suporte, e são geradas tensões de tração superficiais. Este defeito é causado por uma diferença entre os coeficientes de expansão térmica do esmalte e do substrato. As ações que podem aumentar a resistência ao gretamento incluem (EPPLER, 2001):

- ✓ Reduzir o coeficiente de expansão térmica do esmalte até que ele seja menor que o do substrato;
- ✓ Reduzir a espessura da camada aplicada (camadas finas podem às vezes evitar o desenvolvimento de tensões suficientemente elevadas para induzir o gretamento);

Ainda podem ocorrer pintas superficiais, que se constituem de partículas não reagidas no esmalte. Embora existam muitas causas para seu surgimento, a causa mais frequente é a contaminação por materiais estranhos, os quais frequentemente contém ferro, mas podem existir várias fontes destes contaminantes (EPPLER, 2001).

4.2.5 APLICAÇÃO, SECAGEM E QUEIMA DE ESMALTES

De acordo com Gomes (2015), os esmaltes podem ser aplicados em superfície metálica por via úmida ou seca, sendo que as mais comuns são:

- ✓ Via úmida: aplicação por imersão, cobertura contínua e *spray*;
- ✓ Via seca: deposição de material e pintura eletrostática.

As principais técnicas de aplicação de esmaltes são descritas a seguir:

- Aplicação por *Dip Coating*

Conforme descrito por Feltrin *et al.*, (2014) a técnica de *dip coating* consiste em mergulhar verticalmente um substrato dentro de uma solução que contém a substância de interesse e depois de certo tempo retirá-lo do mesmo. Devido à aderência entre as moléculas da solução e a superfície do substrato, uma camada será formada. A espessura das camadas é principalmente afetada pela viscosidade e densidade do fluido, e pela tensão superficial.

- Aplicação por *Spin Coating*

A técnica de *spin coating* consiste em depositar gotas da solução inicial sobre um substrato que é então acelerado rapidamente até a velocidade de rotação desejada. O líquido flui radialmente, devido à ação da força centrífuga, e o excesso é ejetado para fora da borda do substrato (FELTRIN *et al.*, 2014).

- Aplicação por Aspersão

O método de aspersão é uma técnica de realização de deposição através de um aerógrafo. Esse instrumento é alimentado pela suspensão que irá gerar o esmalte e por ar comprimido. O objetivo dessa técnica é a obtenção de um gotejamento fino através da aspersão de alta velocidade (FELTRIN *et al.*, 2014).

- Aplicação por Binil

O binil é um aplicador manual de esmaltes em corpos de prova, geralmente feito em inox, com duas cavidades onde se deposita o revestimento, podendo ser fixo ou com abertura ajustável. A deposição é feita por meio do deslizamento contínuo do binil em um único sentido, sobre o substrato.

4.2.5.1 Secagem

O procedimento de esmaltação requer a secagem imediata após a aplicação, a quantidade de água removida depende diretamente da formulação usada e indiretamente do processo de aplicação (OLIVEIRA, 2017). O tempo de secagem depende tanto da formulação do esmalte, quanto do método de aplicação.

4.2.5.2 Queima

A queima representa a última etapa do processo de esmaltação. A temperatura e o tempo de queima são específicos para cada formulação de esmalte, ou seja, qualquer modificação nas matérias-primas que compõem o esmalte, implica em um novo estudo do processo de queima. Nesse tratamento térmico ocorrem a consolidação do suporte e a estabilização do esmalte simultaneamente, proporcionando melhor interação e maior resistência da peça (OLIVEIRA, 2017).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMADI MOGHADDAM, H.; SALEHI, M. Design and application of transparent and translucent enamels on aluminum. **Ceramics - Silikaty**, v. 56, n. 3, p. 204–214, 2012.

AMORÓS, J. L. *et al.* Acordo Esmalte-Suporte (I): A Falta de Acordo como Causa do Empenamento. **Cerâmica Industrial**, v. 1, n. 04/05, p. 6–13, 1996.

AMORÓS, J. L. *et al.* Acordo esmalte-suporte (II): expansão térmica de suportes e esmaltes cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 02, n. 01/02, p. 8–16, 1997.

ANGHEL, Elena Maria *et al.* Microstructure and oxidation resistance of a NiCrAlY/Al₂O₃-sprayed coating on Ti-19Al-10Nb-V alloy. **Ceramics International**, v. 42, n. 10, p. 12148–12155, 2016.

ARCARO, S. *et al.* Li₂O-ZrO₂-SiO₂/Al₂O₃ nanostructured composites for microelectronics applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 2–3, p. 491–498, 2019.

ASTM. **ASTM C372-94: Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Porcelain Enamel and Glaze Frits and Fired Ceramic Whiteware Products by the Dilatometer Method**, West Conshohocken, PA. 2016. p. 4.

ASTM. **ASTM E384-17: Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials**, West Conshohocken, PA. 2017. p. 40.

ASTM E112-13. **Standard Test Method for Determining Average Grain Size** ASTM International, West Conshohocken, PA. 2012. p. 1–28.

BABISK, Michelle Pereira. **Desenvolvimento de vidros sodo-cálcicos a partir de resíduos de rochas ornamentais**. 2009. - Dissertação (Mestrado Em Ciência dos Materiais) Instituto Militar de Engenharia, 2009.

BAO, Yuqing *et al.* Thermal-spray deposition of enamel on aluminium alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 232, p. 150–158, 2013.

BENLLOCH, Agustín Escardino. Vidrados Cerâmicos de Natureza Vitrocristalina . Parte II . Devitrificação e Sinterização das Partículas da Frita Durante a Fase de. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 3, p. 33–43, 2001.

BERTO, Arnaldo Moreno. Adequação das Propriedades de Tintas e Esmaltes aos Sistemas de Aplicação e Técnicas Decorativas Parte I: Esmaltação. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 5, p. 11–18, 2000.

CASASOLA, R.; RINCÓN, J. Ma; ROMERO, M. Glass-ceramic glazes for ceramic tiles: a

- review. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 2, p. 553–582, 2012.
- CHEN, Minghui *et al.* Glass coatings on stainless steels for high-temperature oxidation protection: Mechanisms. **Corrosion Science**, v. 82, p. 316–327, 2014.
- DEHNAVI, Vahid *et al.* Phase transformation in plasma electrolytic oxidation coatings on 6061 aluminum alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 251, p. 106–114, 2014.
- DINEN1706. **Aluminum and aluminum alloys - Castings - Chemical composition and mechanical properties**. p. 10–13.
- DURAN, Andréa Regina. Relação entre Porosidade Superficial do Vidrado e a Resistência à Abrasão Superficial de Cerâmicas Esmaltadas. **Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 3, p. 32–36, 2005.
- EPPLER, Richard. Análise de defeitos comuns em vidrados cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 4, p. 25–28, 2001.
- ESCARDINO, A. *et al.* Porosidade superficial de vidrados polidos: influência de algumas variáveis. **Cerâmica Industrial**, v. 7, n. 2, p. 14–24, 2002.
- ESTRADA, D. A.; JIMENEZ, I. C. Esmaltes sobre alumínio. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 13, n. 2, p. 123–127, 1974.
- FELTRIN, J. *et al.* Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte II: substratos, processos de deposição e tratamento térmico. **Cerâmica**. v. 60, n. 353, p. 1–9, 2014.
- FERRARO, Stefano; TIMELLI, Giulio. Influence of sludge particles on the tensile properties of die-cast secondary aluminum alloys. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 46, n. 2, p. 1022–1034, 2015.
- FLUEGEL, Alexander. *et al.* Density and thermal expansion calculation of silicate glass melts from 1000°C to 1400°C. **Physics and Chemistry of Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol**, v. 49, n. 5, p. 245–257, 2008.
- FRENKEL, J. Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension. **J. Phys**, v. 9, n. 5, p. 385–391, 1945.
- GAIN, S. *et al.* Mechanical characterization of the AlSi9Cu3 cast alloy under distinct stress states and thermal conditions. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 216, p. 106499, 2019.
- GOMES, Robert Luiz. **Artefatos de cocção em ferro fundido: agregação de valor a partir do design e da seleção e aplicação de processos de revestimento cerâmico**. 2015. - Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Ouro Preto, 2015.

GOSCH, Rolf *et al.* Thermisch isolierte Gaskanäle in Zylinderköpfen zur Verbesserung des Motorverhaltens. *In:* 2015, Magdeburg. **8. VDI-Tagung Gießtechnik im Motorenbau.** Magdeburg. p. 1–8.

GROSSELLE, Fabio; TIMELLI, Giulio; BONOLLO, Franco. Doe applied to microstructural and mechanical properties of Al–Si–Cu–Mg casting alloys for automotive applications. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, n. 15, p. 3536–3545, 2010.

GU, Lijian *et al.* Improvement of thermal shock resistance for thermal barrier coating on aluminum alloy with various electroless interlayers. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 1, p. 29–36, 2011.

HAJKOWSKI, Jakub; POPIELARSKI, Pawel; SIKKA, Robert. Prediction of HPDC casting properties made of AlSi9Cu3 alloy. *In:* **Advances in Manufacturing. Lecture Notes in Mechanical Engineering.** Springer Heidelberg, 2018. p. 621–631.

ITOH, Hideaki; KATO, Kaichiro; SUGIYAMA, Kohzo. Chemical vapour deposition of corrosion-resistant TiN film to the inner walls of long steel tubes. **Journal of Materials Science**, v. 21, n. 3, p. 751–756, 1986.

JIA, Sheng-kai Kai *et al.* Effect of TiO₂ content on properties of Al₂O₃ thermal barrier coatings by plasma spraying. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 25, n. 1, p. 175–183, 2015.

JONATHAN, A. .. Cast aluminum alloy for high temperature applications. *In:* 2003, San Diego, CA. **TMS (The Minerals, Metals & Materials Society).** San Diego, CA, p. 1–7.

KUMARI, Sreeja S. S. **Influence of alloying additions on the structure and properties of Al-7Si-0.3Mg alloy.** 2006. - Tese (Doutorado em Filosofia) Cochin University of Science and Technology, 2006.

LADWIG, A. *et al.* Atmospheric plasma deposition of glass coatings on aluminum. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 14, p. 6460–6464, 2007.

LARSON, Ronald G.; REHG, Timothy J. Spin Coating. *In:* KISTLER, Stephan F.; SCHWEIZER, Peter M. (org.). **Liquid Film Coating: Scientific principles and their technological implications.** Dordrecht: Springer Netherlands, 1997. p. 709–734.

LI, Wenbo *et al.* Development of an oxidation resistant glass–ceramic composite coating on Ti–47Al–2Cr–2Nb alloy. **Applied Surface Science**, v. 292, p. 583–590, 2014.

LI, Xiafei *et al.* Preparation and properties of TaSi₂-MoSi₂-ZrO₂-borosilicate glass coating on porous SiCO ceramic composites for thermal protection. **Ceramics International**, v. 44, n. 16, p. 19143–19150, 2018.

LIANG, Panpan *et al.* Duplex and functionally graded Al@NiCr/8YSZ thermal barrier coatings

on aluminum substrates. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 790, p. 928–940, 2019.

LV, Guohua *et al.* Characteristic of ceramic coatings on aluminum by plasma electrolytic oxidation in silicate and phosphate electrolyte. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 5, p. 2947–2952, 2006.

MONTEDO, O. R. K. *et al.* Effect of a LZSA glass-ceramic addition on the sintering behavior of alumina. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 124, n. 1, p. 241–249, 2016.

MONTEDO, Oscar Rubem Klegues *et al.* Sintering behavior of LZSA glass-ceramics. **Materials Research**, v. 12, n. 2, p. 197–200, 2009.

MONTEDO, Oscar Rubem Klegues; FLORIANO, Fernando Joaquim; FILHO, Jaime de Oliveira. Sintering kinetics of a 18.8Li₂O 8.3ZrO₂ 64.2SiO₂ 8.7Al₂O₃ glass ceramic. **Ceramics International**, v. 37, n. 6, p. 1865–1871, 2011.

MOREIRA, Paulo Sérgio. **Efeito da taxa de resfriamento e dos tratamentos térmicos sobre as propriedades mecânicas da liga Al-Si-Mg (A356.0) fundida**. 2011. - Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Ouro Preto, 2011.

MUNDSTOCK, Karoline Bastos. **Obtenção e caracterização de biovitrocerâmicas celulares do sistema Na₂O- CaO-SiO₂-P₂O₅**. 2010. - Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.

MURRAY, J. L.; MCALISTER, A. J. The Al-Si (Aluminum-Silicon) system. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 5, n. 1, p. 74–84, 1984.

NETO, Rui J. L. **Estudo das ligas de alumínio tipo AlSi7Mg (AS7G) análise térmica e modificação com estrôncio**. 1987. - Tese (Mestrado em Materiais e Processo de Fabricação) Universidade do Porto, 1987.

OLIVEIRA, Lígia Betânia de. **Esmaltação em painéis de ferro fundido – engenharia aplicada como uma forma de agregar valor ao produto**. 2017. - Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal de São João Del Rei, 2017.

OUYANG, J. H. *et al.* Laser cladding of yttria partially stabilized ZrO₂ (YPSZ) ceramic coatings on aluminum alloys. **Ceramics International**, v. 27, n. 1, p. 15–24, 2001.

PANUŠKOVÁ, M.; TILLOVÁ, E.; CHALUPOVÁ, M. Relation between mechanical properties and microstructure of cast aluminum alloy AlSi₉Cu₃. **Strength of Materials**, v. 40, n. 1, p. 98–101, 2008.

PETERSON, Michael *et al.* Evaluation of the steger method in the determination of ceramic-glaze joining. **Materials Science and Engineering: A**, v. 466, n. 1–2, p. 183–186, 2007.

PINTILEI, G. L. *et al.* The behavior of ZrO₂/20%Y₂O₃ and Al₂O₃ coatings deposited on aluminum alloys at high temperature regime. **Applied Surface Science**, v. 352, p. 178–183, 2015.

POLMEAR, I. J. Aluminium Alloys - A Century of Age Hardening. **Materials forum**, v. 28, p. 1–14, 2004.

PRACIDELLI, Sebastião. Estudo dos Esmaltes Cerâmicos e Engobes. **Cerâmica Industrial**, v. 13, n. 1/2, p. 8–20, 2008.

PRISON, José Mario. **Avaliação dos efeitos causados por inclusões, solarização e modificadores na transmitância óptica do vidro 40BaO. 60P2O5**. 2003. - Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2003.

PUGA, H. *et al.* Influence of ultrasonic melt treatment on microstructure and mechanical properties of AlSi9Cu3 alloy. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 211, n. 11, p. 1729–1735, 2011.

QUINTO, Dennis T. Mechanical property and structure relationships in hard coatings for cutting tools. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 6, p. 2149–2157, 1988.

ROCHA, Ricardo Jorge Marques de Sá. **Fundição por baixa pressão em areia de ligas de alumínio**. 2015. - Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade do Porto, 2015.

ROOY, E. L. Introduction to Aluminum and Aluminum Alloys. *In: ASM Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. 10. ed. ASM International, 1990. p. 17–38.

ROSSI, S. *et al.* Abrasion and chemical resistance of composite vitreous enamel coatings with hard particles. **Surface and Interface Analysis**, v. 48, n. 8, p. 827–837, 2016.

ROSSI, S.; PARZIANI, N.; ZANELLA, C. Abrasion resistance of vitreous enamel coatings in function of frit composition and particles presence. **Wear**, v. 332–333, p. 702–709, 2015.

SÁNCHEZ, E. Matérias-primas para a fabricação de fritas e esmaltes cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 2, n. 3/4, p. 32–40, 1997.

SÁNCHEZ, F. A. L. *et al.* Obtenção de um revestimento compósito de poliéster-uretana reforçado com alumina pela técnica de deposição por imersão sobre fibras de poliamida 6. **Cerâmica**, v. 55, n. 336, p. 379–384, 2009.

SCHABBACH, Luciana Maccarini. **Formulação de fritas cerâmicas utilizando delineamento de misturas**. 1999. - Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal de Santa Catarina, 1999.

SCRINZI, E.; ROSSI, S. The aesthetic and functional properties of enamel coatings on steel. **Materials and Design**, v. 31, n. 9, p. 4138–4146, 2010.

SERPA, Elaine Cristina de Souza Neves. **Obtenção de fritas cerâmicas a partir de resíduo refratário proveniente do setor metalúrgico**. 2007. - Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

SHELBY, James E. **Introduction to Glass Science and Technology**. 2. ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2005.

SIGHINOLFI, Davide. Estudo Experimental das Deformações e Estado de Tensão em Materiais Cerâmicos Tradicionais. **Cerâmica Industrial**, v. 16, n. 5–6, p. 19–24, 2011.

SILVA, T. Fraga da *et al.* Simulation studies of turning of aluminium cast alloy using PCD tools. **Procedia CIRP**, v. 58, n. 16^a CIRP CMMO, p. 555–560, 2017.

SILVA, JESSICA DA ROCHA. **Análise da eficiência fotocatalítica de filmes de TiO₂ depositados em cerâmica de revestimento**. 2019. - Dissertação (Mestrado em Engenharia) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.

SONG, Xuemei *et al.* Thermal shock resistance of YSZ, YSZ-Al₂O₃ and YSZ-Al₂O₃/YSZ coatings. **Vacuum**, v. 162, p. 150–155, 2019.

STAGGL, Simon *et al.* Energieeffiziente Wärmebehandlung der Gusslegierungen AlSi7Mg0,3 und AlSi9Cu3(Fe). **Berg Hüttenmännische Monatshefte**, v. 161, n. 3, p. 116–125, 2016.

SUE, J. A. Development of arc evaporation of non-stoichiometric titanium nitride coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 61, n. 1–3, p. 115–120, 1993.

SZALVA, Péter; ORBULOV, Imre Norbert. The effect of vacuum on the mechanical properties of die cast aluminum AlSi9Cu3(Fe) alloy. **International Journal of Metalcasting**, v. 13, n. 4, p. 853–864, 2019.

TIMOSHENKO, S. Analysis of Bi-Metal Thermostats. **J. Opt. Soc. Am.**, v. 11, n. 3, p. 233–255, 1925. Disponível em: <http://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=josa-11-3-233>

VONČINA, Maja *et al.* Effect of Ce on solidification and mechanical properties of A360 alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 27, p. 7349–7355, 2011.

WANG, Min *et al.* Effects of annealing on the microstructure and mechanical properties of selective laser melted AlSi7Mg alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 739, p. 463–472, 2019.

YAO, Zhimin; LI, Wengui. Microstructure and thermal analysis of APS nano PYSZ coated aluminum alloy piston. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 812, p. 152162, 2020.

YATSENKO, E. A. Design of Compositions of Low-Melting Phosphate Glass-Enamel Coatings Based on Composites in the R_2O - TiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - P_2O_5 System for Aluminum. **Glass Physics and Chemistry**, v. 37, n. 1, p. 34–40, 2011.

YATSENKO, E. A.; SHKURAKOVA, E. A.; KUPRIKOVA, A. V. Mathematical Modeling of the Optimum Conditions for Formation of Enamel Coatings on Aluminum. **Glass Physics and Chemistry**, v. 30, n. 2, p. 186–190, 2004.

YE, Haizhi. An overview of the development of Al-Si-Alloy based material for engine applications. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 12, n. 3, p. 288–297, 2003.