

**UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE E À CORROSÃO DE
REVESTIMENTOS METÁLICO-CERÂMICOS APLICADOS NA
LIGA AA7050 MEDIANTE ASPERSÃO TÉRMICA
OXICOMBUSTÍVEL DE ALTA VELOCIDADE (HVOF)**

MARINA MAGNANI

Doutorado em Química

2008

MARINA MAGNANI

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE E À CORROSÃO DE
REVESTIMENTOS METÁLICO-CERÂMICOS APLICADOS NA
LIGA AA7050 MEDIANTE ASPERSÃO TÉRMICA
OXICOMBUSTÍVEL DE ALTA VELOCIDADE (HVOF)**

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como
parte dos requisitos para a obtenção do
título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti

Co-orientador: Prof. Dr. Cecílio Sadao Fugivara

Araraquara

2008

MARINA MAGNANI

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Araraquara, 21 de janeiro de 2008.

BANCA EXAMINADORA



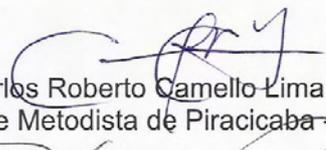
Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



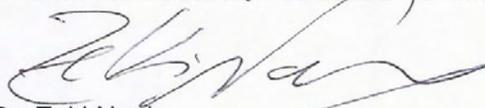
Prof. Dr. Antonio Tallarico Vicente Adorno
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof^a. Dr^a. Isolda Costa
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo



Prof. Dr. Carlos Roberto Camello Lima
Universidade Metodista de Piracicaba – UNIMEP, Piracicaba



Prof. Dr. Zeki Naal
Faculdade de Ciências Farmacêuticas – USP, Ribeirão Preto

*“A maior das árvores começa com uma pequena semente;
a mais longa das jornadas começa com o primeiro passo”*

Lao-tsé

*Aos meus pais, Romeu e Diná, por seu amor infinito,
carinho, confiança e paciência. Pelo exemplo de vida,
apoio e incentivo em todos os momentos da minha
vida. A vocês, o meu amor e reconhecimento eterno!*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti, pelo incentivo, pelas oportunidades concedidas, pela confiança no meu trabalho, pela orientação segura e valiosa. Sinto-me privilegiada de tê-lo como orientador. A você, todo o meu agradecimento, respeito e admiração.

Ao meu co-orientador Cecílio Sadao Fugivara pelo apoio e contribuição que sempre dispôs para a realização desse trabalho.

À Patrícia H. Suegama pela amizade, incentivo, disposição, vontade de ensinar, por toda ajuda e atenção. A você, meu muito obrigado!

Ao meu pai Romeu Magnani pelo incentivo, apoio e contribuição na elaboração da tese. Meu exemplo de vida.

Aos professores J. M. Guilemany e J. Fernandez pela oportunidade concedida e transmissão de conhecimentos.

Aos colegas de laboratório: Adriano, Alex, Antonio, Antonio Ferreira, Daniel, Daniela, Denise, Dilton, Fabiana, Germano, Heloísa, Quézia, Matildes, Mônica, Paloma, Patrícia, Rodrigo, Suzana, Thaís, Thiago, Visley.

Aos colegas da Universidade de Barcelona: Daniel, Jesus, Mireia, Nuria Cinca, Marc, Jaume, Sergio e em especial a Nuria Espallargas e Sílvia Llescas por toda atenção e ajuda concedida.

Ao Jorge Delgado e família pela amizade, carinho e abrigo que me concedeu durante minha estadia em Barcelona.

Aos funcionários do Departamento de Físico-Química, em especial Maria Helena, Sebastião, Penha, Carmen, Yves por toda ajuda e apoio.

Às funcionárias de pós-graduação e da Biblioteca pelo apoio e cordialidade nos serviços prestados sempre que solicitadas.

Ao Instituto de Química e ao Centro de Aspersão Térmica (CPT) por dispor de toda infra-estrutura necessária para a conclusão desse trabalho.

Às minhas irmãs Flávia e Cristina, pela amizade e paciência com que me envolveu a vida toda. Pelo carinho, amor e respeito que nos une.

Aos meus cunhados Ricardo e Daniel pela amizade e carinho.

Ao Vlad que me ensinou a lutar pelos meus sonhos, levando-me a acreditar que seria possível chegar aqui.

Aos meus sobrinhos, Pedro, Laura, Rodrigo e afilhados, Maria Luiza e Felipe, pelos momentos deliciosos e alegres.

A todos os meus familiares pelo carinho, amor e apoio. Amo vocês!

Às minhas amigas que me acompanham desde a graduação: Amanda, Bianca, Carem, Renata, Sandra, Vanessa pelos momentos alegres, pelos conselhos, carinho e companheirismo em todos os momentos importantes de minha vida.

Aos amigos Marcos, Breno, Janaína, Juliana, Camila, Nina, Gra, Fer, Dani, Fabi, Ricardo por todo o carinho e pela sincera amizade.

Aos professores e novos amigos conquistados na Escola Politécnica da USP.

À Fapesp pela bolsa concedida no Brasil e a Capes pela bolsa concedida para realização do Doutorado-Sanduiche na Espanha.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização desse trabalho.

Dados Curriculares

Dados Pessoais

Nome Marina Magnani
Filiação Romeu Magnani e Diná Nogueira C. Magnani
Endereço residencial Rua Dr. Arlindo Soares de Azevedo, 72, Santana.
14801-415 ARARAQUARA, SP - Brasil
Telefone (00xx16) 3336-5673
E-mail marinamagnani@gmail.com

Formação Acadêmica

2002 Bacharel em Química pelo Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista - UNESP, campus de Araraquara
Monografia de conclusão do curso: Preparação de Superfícies Metálicas: Estudos de Perda de Massa em Chapas de Aço CFF (Bolsista FAPESP)
Orientador: Assis Vicente Benedetti

Atividade Profissional

2007-atual Especialista em Laboratório - Departamento de Metalurgia e Materiais- Escola Politécnica-Usp.

Estágios no Exterior

2005-2006 (13 meses) *Estágio de doutorado* no Centro de Aspersão Térmica - Universitat de Barcelona-Espanha
Título: Estudo das propriedades tribológicas e a corrosão de revestimentos metálico-cerâmicos aplicados por aspersão térmica em ligas de alumínio;
Orientadores: Profs. Josep Maria Guilemany e Assis Vicente Benedetti.
Bolsista: Capes

2003 (3 meses) *Estágio* na Universidad de La Laguna em Tenerife, Espanha.
Título: Estudo de catalisadores utilizados em células a combustível;
Orientadores: Profa. Elena Pastor

2001 (3 meses) *Estágio* na Universitat de Barcelona, Espanha
Título: Estudo de Tratamento térmico de aços
Orientadores: Profs. Josep Maria Guilemany; Assis Vicente Benedetti.
Bolsista: PCI- Programa de Cooperación Internacional.

Experiências em Ensino

2006 (2º. sem.) *Professora da disciplina de Eletroquímica e Cinética Química* do curso de graduação da Faculdade de Ciências Farmacêuticas (período integral e noturno) da Universidade Estadual Paulista - câmpus de Araraquara

2006 (2º. sem.) *Professora-Assistente do Prof. Cecílio Sadao Fugivara, na disciplina Físico-Química Experimental* para o curso de Licenciatura em Química do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista - câmpus de Araraquara

- 2004** (2º. sem.) *Monitora da Disciplina de Bioestatística* do programa de pós-graduação da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade Estadual Paulista - câmpus de Araraquara, sob orientação da professora Marisa Veiga Capela
- 2003** (1º. sem.) *Monitora da Disciplina Físico-Química Experimental* do curso de graduação em Química da Universidade Estadual Paulista - câmpus de Araraquara, sob a orientação do professor do Cecílio Sadao Fugivara
- 2000** (1º. sem.) *Monitora da disciplina Introdução a Computação* para o curso de graduação em Química da Universidade Estadual Paulista - câmpus de Araraquara, sob orientação da professora Júlia Sawaki Tanaka.
- 2000** (2º. sem.) *Monitora da disciplina Estatística* para o curso de graduação em Química da Universidade Estadual Paulista - câmpus de Araraquara, sob orientação da professora Marisa Veiga Capela

Produção Bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

- MAGNANI, M.; SUEGAMA, P. H.; ESPALLARGAS, N.; FUGIVARA, C. S.; GUILMANY, J. M.; BENEDETTI, A. V. Corrosion and wear resistance of an optimized thermally sprayed WC-Co coating on aluminium alloy AA7050T7 in 3.5% NaCl solution. *Surface and Coatings Technology*, submitted in 03/2007 and revised in 12/007.
- QUEIROZ, F.M.; MAGNANI, M.; MANIETTE, Y.; COSTA, I.; MELO, H.G. Microstructural investigation and corrosion behaviour of AA2024 in low concentration chloride media, *Materials Characterization*, submitted in 08/2007 and revised in 12/2007.
- MAGNANI, M.; SUEGAMA, P. H.; ESPALLARGAS, N.; GUILMANY, J. M.; BENEDETTI, A. V. Influence of spraying parameters on the corrosion, sliding and abrasion wear properties of Cr₃C₂-NiCr-HVOF coatings sprayed on AA7050-T7. *International Journal of Surface Science and Engineering*, submitted in 02/2007.
- MAGNANI, M.; SUEGAMA, P. H.; GUILMANY, J. M.; BENEDETTI, A. V. Corrosion and wear resistance of thermally sprayed WC-CoCr coatings on aluminium alloy AA7050T7 in 3.5% NaCl solution. *Materials Research* (aceito para publicação).
- MAGNANI, M.; BENEDETTI, A. V.; GUILMANY, J. M.; ILLESCAS, S. Microscopia eletrônica de transmissão da interface liga AA7050/ revestimento de wc-co aplicado por aspersão térmica à alta velocidade (HVOF). *Revista Especial de Tratamento de superfície*, 2006.
- MAGNANI, M.; GARCIA, R.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Cinética de Dissolução da Superfície de Aços em Meio Ácido. *Eclética Química*, p. 113-124, 2002.

Trabalhos completos publicados em anais de eventos científicos

- MAGNANI, M.; SARMENTO, V. H.; FUGIVARA, C. S.; GUILMANY, J. M.; SANTILLI, C. V.; BENEDETTI, A. V. Estudo eletroquímico do efeito de filmes híbridos siloxano - PMMA aplicados no sistema WC-CoCr/ AA7050 T7. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 30., 2007, Águas de Lindóia. *Anais...* SBQ, 2007.
- MAGNANI, M.; BENEDETTI, A. V.; GUILMANY, J. M.; SUEGAMA, P. H. Resistência à corrosão e velocidade de desgaste de revestimentos de WC-CoCr aspergidos na liga AA 7050 T7 em meio de NaCl 3,5%. Congresso Brasileiro de

Engenharia e Ciência dos Materiais, 17., 2006, Foz do Iguaçu. *Anais...* CBECIMAT, 2006.

- MAGNANI, M.; BENEDETTI, A. V.; GUILMANY, J. M.; ILLESCAS, S. Microscopia eletrônica de transmissão da interface liga AA7050/ revestimento de wc-co aplicado por aspersão térmica à alta velocidade (HVOF). In: ENCONTRO E EXPOSIÇÃO BRASILEIRA DE TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE, 12., INTERFINISH LATINO-AMERICANO, 2., 2006, São Paulo. *Revista Especial de Tratamento de superfície*, 2006.
- MAGNANI, M.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S.; SUEGAMA, P. H.; GUILMANY, J. M. Analysis of electrochemical impedance and noise data for thermal spray coatings in 3,5% NaCl solution. In: EUROCORR, 2005, Lisboa. *Anais...* EUROCORR, 2005.
- MAGNANI, M.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S.; SUEGAMA, P. H.; GUILMANY, J. M. Avaliação eletroquímica da influência da espessura de revestimentos metálico-cerâmicos aplicados por HVOF sobre uma liga de alumínio AA7050 T7. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 14., 2004, Teresopolis. *Anais...* SBEE, 2004.
- MAGNANI, M.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S.; SILVA, T. D. Estudo da superfície de uma liga AA6063 com e sem recozimento após reação em solução alcalina. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 14., 2004, Teresopolis. *Anais...* SBEE, 2004.
- MAGNANI, M.; VIZCAINO, S.; GARCIA, R.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V.; GUILMANY, J. M. Análisis metalográfico y tratamiento químico de materiales metálicos ferrosos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 22., CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 6., 2002, Salvador. *Anais...* ABRACO, 2002.
- MAGNANI, M.; BENEDETTI, A. V.; GARCIA, R.; FUGIVARA, C. S. Oxidação do aço CFF em solução ácida contendo agente oxidante. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 13., 2002, Araraquara. *Anais...* Cultura Acadêmica, 2002. p. 660- 662.
- GARCIA, R.; BARBOZA, J.; BENEDETTI, A. V.; ZAMBRANO, U.; MAGNANI, M.; FUGIVARA, C. S. Processo Químico de Preparação de Superfícies Metálicas - Ferrosas. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAIS DA TECNOLOGIA DE MOBILIDADE, 10., 2001, São Paulo. *Anais...* (CD). SAE BRASIL, 2001.

Resumos publicados em anais de eventos científicos

- MAGNANI, M.; SUEGAMA, P. H.; ESPALLARGAS, N.; GUILMANY, J. M.; BENEDETTI, A. V. Influência dos parâmetros de aspersão nas propriedades tribológicas e na corrosão dos revestimentos de wc-co aspergidos na liga aa7050t7. In: SIMPOSIO BRASILEIRO DE ELETROQUIMICA E ELETROANALITICA, 16., 2007, Águas de Lindóia. *Anais...* 2007.
- MAGNANI, M.; BENEDETTI, A. V.; GUILMANY, J. M. Comportamento frente à corrosão e ao desgaste de revestimentos de Cr3C2-NiCr aspergidos por HVOF sobre uma liga AA7050 T7. In: ENCONTRO BRASIL-ALEMANHA DE ASPERSÃO TÉRMICA, 1., 2007, Florianópolis. *Anais...* 2007.
- MAGNANI, M.; SARMENTO, V. H.; SANTILLI, C. V.; FUGIVARA, C. S.; GUILMANY, J. M.; BENEDETTI, A. V. Electrochemical behaviour of cermet coatings on aluminum alloy and layered with siloxane-pmma hybrids prepared by sol gel. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY, 7., 2007, Argelés-Mer França. *Anais...* 2007.

- MAGNANI, M.; SUEGAMA, P. H.; ESPALLARGAS, N.; GUILMANY, J. M.; BENEDETTI, A. V. Electrochemical studies of Cr₃C₂-NiCr powders supplied for two different manufacturers applied on AA7050 alloy. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY, 7., 2007, Argelés-Mer França. *Anais...* 2007.
- MAGNANI, M.; BENEDETTI, A. V.; GUILMANY, J. M.; SUEGAMA, P. H.; ESPALLARGAS, N. Influence of spraying parameters on the corrosion, wear and friction properties of Cr₃C₂-NiCr - HVOF coatings sprayed on AA7050 T7, V Encontro da SBPmat, Florianópolis/SC, 2006,.
- MAGNANI, M.; BENEDETTI, A. V.; GUILMANY, J. M.; SUEGAMA, P. H.; ESPALLARGAS, N. Caracterização estrutural e eletroquímica do revestimento Cr₃C₂-NiCr aspergido por HVOF na liga AA7050 T7. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 29., 2006, Águas de Lindóia. *Resumos...* Águas de Lindóia: SBQ, 2006.
- GOMES, J. C.; CAPELA, J. M. V.; MAGNANI, M.; CAPELLA, M.; MAGNANI, R. Intervalo de confiança através de simulação em planilha eletrônica. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, 17., 2005, Araraquara. *Resumos...* Araraquara: CIC, 2005.
- MAGNANI, M.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S.; SILVA, T. D. Caracterização estrutural e eletroquímica da liga AA 7050 T7 em meio salino. In: XXVI CONGRESSO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA, 26., REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 27., 2004, Salvador. *Anais...* Salvador: SBQ, 2004.
- MAGNANI, M.; RODRIGUEZ, J. L.; IWASITA, T.; GONZALEZ, E. A.; SILVA-CHONG, J.; PASTOR, E. Estudio electroquímico y espectroscópico de la oxidación de CO y metanol en catalizadores para celdas de combustible PEM. In: CONGRESSO DA SOCIEDAD IBEROAMERICANA DE ELETROQUÍMICA, 2004, San Jose. *Libro de resúmenes...* 2004.
- MAGNANI, M.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S.; SILVA, T. D.; SUEGAMA, P. H. Estudo da superfície de uma liga AA6063 após reação em solução alcalina. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA, 26., REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 27., 2004, Salvador. *Anais...* Salvador: SBQ, 2004.
- MAGNANI, M.; GONZALEZ, E. A.; SILVA-CHONG, J.; PLANES, G.; IWASITA, T.; PASTOR, E. Estudo eletroquímico da oxidação de CO e metanol em catalisadores utilizados em células a combustível em diversas temperaturas. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA, 26., REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 27., 2004, Salvador. *Anais...* Salvador: SBQ, 2004.
- MAGNANI, M.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S.; SUEGAMA, P. H. Estudo eletroquímico de um revestimento metálico-cerâmico aplicado utilizando HVOF na liga AA 7050 T7. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA, 26., REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 27., 2004, Salvador. *Anais...* Salvador: SBQ, 2004.
- MAGNANI, M.; RODRIGUEZ, J. L.; PASTOR, E.; IWASITA, T. Acetaldehyde adsorption and oxidation at Pt(110): comparison with Pt(100) and Pt(111). In: ANNUAL MEETING OF THE INTERNATIONAL SOCIETY OF ELECTROCHEMISTRY, 54., 2003, São Pedro. *Anais...* São Pedro: ISE, 2003.
- MARQUES, L. A.; MAGNANI, R.; CAPELLA, M. V.; MAGNANI, M. Avaliação estatística na análise de traços de pesticidas. In: ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, 22., 2003, São Luiz. *Resumos...* 2003.

- MARQUES, L. A.; MAGNANI, R.; CAPELLA, M. V.; MAGNANI, M. Calibração Linear em Cromatografia utilizando uma planilha eletrônica. In: CONGRESSO NACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, 14., 2002, Presidente Prudente. *Resumos...* Presidente Prudente: CIC, 2002.
- MAGNANI, M.; GARCIA, R.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Cinética de Dissolução da Superfície de Aços em Meio Ácido. In: ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 13., SEMANA DA QUÍMICA, 31., 2001, Araraquara. *Anais...* 2001. v.1, p. 51.
- MAGNANI, M.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S.; GARCIA, R. Estudo de perda de massa em chapas de aço CFF. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 24., 2001, Poços de Caldas. *Anais...* Poços de Caldas: SBQ, 2001. p. EQ082 - EQ082.
- MAGNANI, M.; GARCIA, R.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Preparação de Superfícies Metálicas: Estudos de Perda de Massa em Chapas de Aço CFF. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, 13., 2001, Bauru. *Resumos...* Bauru: CIC, 2001. p. 124.
- NASCIMENTO, I. R.; MAGNANI, R.; MARQUES, L. A.; CAPELLA, M. V.; MAGNANI, M. Utilização de procedimentos estatísticos na análise de traços de Pesticida Aldrin. In: ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA DA SBQ REGIONAL, 13., SEMANA DA QUÍMICA, 31., Araraquara. *Anais...* Araraquara: SBQ, 2001. v. 1

RESUMO

Nesse trabalho, para melhorar a resistência à corrosão e ao desgaste das ligas de alumínio AA7050, foram obtidos revestimentos metálico-cerâmicos por aspersão térmica em alta velocidade (HVOF). As propriedades estruturais, de resistência ao desgaste e à corrosão da liga AA7050 e dos revestimentos de WC-Co, Cr₃C₂-NiCr e WC-Co foram estudadas por medidas eletroquímicas em NaCl 3,5% e medidas de desgaste. Os revestimentos foram caracterizados por microscopia óptica (OM), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e difratometria de raios X (XRD). As resistências ao desgaste por abrasão e fricção foram estudadas por ensaios de Rubber Wheel e Ball On Disk. Os estudos eletroquímicos foram conduzidos por medidas de potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas de polarização. Estudou-se também a influência da temperatura da chama da pistola, nas mesmas condições de preparação dos revestimentos, aplicada sobre a liga de alumínio usando técnicas eletroquímicas e análises microscópicas: OM; SEM e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Os revestimentos foram aspergidos sem e com um sistema de refrigeração usando nitrogênio líquido e sob diferentes condições de aspersão (condições padrão, aumentando o fluxo de oxigênio e de ar comprimido). As diferenças encontradas nos revestimentos foram relacionadas com a variação desses parâmetros de aspersão térmica. Quanto à resistência ao desgaste não se observou diferenças significativas para os revestimentos e todos apresentaram velocidades de desgaste cerca de 10 vezes menores do que a liga AA7050. Já em relação à corrosão, os revestimentos de Cr₃C₂-NiCr apresentam maiores resistências que os revestimentos de WC-Co (Cr). A refrigeração do substrato durante a aspersão térmica melhorou significativamente a resistência a corrosão dos revestimentos em meio de NaCl 3,5%. Observou-se também que a chama da pistola aplicada diretamente sobre a liga de alumínio AA7050 mudou a microestrutura da interface substrato/revestimento.

Palavras-Chaves: Liga de alumínio, corrosão, desgaste, HVOF.

ABSTRACT

In this work, HVOF (high velocity oxygen fuel) technique was used to apply metallic-ceramic coatings on an AA7050 aluminum alloy to improve its corrosion and wear resistance. Structural, wear and corrosion resistance properties of the AA7050 aluminum alloy and WC-Co, Cr₃C₂-NiCr and WC-Co metallic-ceramic coatings were studied using electrochemical and wear measurements. The morphology and microstructure of the coatings were characterized using optical (OM) and scanning electron microscopy (SEM), and X-ray diffraction (XRD). The friction coefficient and abrasive wear resistance of the coatings were measured using Rubber Wheel and Ball on Disk tests. The electrochemical studies were conducted using open-circuit potential (E_{oc}) measurements, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarization curves. The influence of the flame of the gun at the same condition used for coatings preparation, on AA7050 aluminum alloy was also studied using electrochemical measurements and OM, SEM and TEM-transmission electron microscopy analysis. The metallic-ceramic coatings were sprayed on AA7050 alloy using or not a liquid nitrogen cooling prototype system. The coatings were sprayed using different thermal spray conditions (standard conditions, increasing the oxygen flux and increasing the carrier gas flux). Differences among coated samples were mainly related with the variation of the thermal spray parameters used during the spray process. No significant differences were observed in the wear resistance for all the coatings studied, and all of them showed a wear rate around 10 times lower than the aluminum alloy. The Cr₃C₂-NiCr coating showed higher corrosion resistance than WC-Co (Cr) coatings. The refrigeration of the substrate with liquid nitrogen during the thermal spray process increased the corrosion resistance of the coatings in NaCl 3.5%. It was also observed that the flame of the gun applied directly on the AA7050 aluminum alloy surface changed the microstructure at the substrate/coating interface.

Keywords: aluminum alloy, corrosion, wear, HVOF.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades dos elementos de liga do alumínio.....	30
Tabela 2 - Designação das ligas de alumínio ⁽¹⁴⁾	31
Tabela 3 - Tipos de precipitados majoritários encontrados em ligas de alumínio ⁽¹⁾	39
Tabela 4 - Dispersóides presentes em ligas de alumínio ⁽¹⁾	40
Tabela 5 - Classificação das técnicas de aspersão em função da fonte de calor e da atmosfera utilizada.....	55
Tabela 6 - Possíveis aplicações dos revestimentos HVOF em vários ramos industriais.....	58
Tabela 7 - Composição fornecida pela Embraer da liga de alumínio AA 7050.....	91
Tabela 8 - Condições de aspersão térmica para distintos revestimentos, refrigerando com N ₂	103
Tabela 9 - Condições de aspersão térmica do pó WCCo na liga AA7050 T7.....	109
Tabela 10 - Composição e porcentagem em massa dos elementos presentes nos compostos intermetálicos presentes na liga AA7050 T7.....	115
Tabela 11 - Composição e porcentagem em massa dos elementos presentes na matriz metálica da liga AA7050 T7.....	115
Tabela 12 - Composição e porcentagem em peso dos elementos presentes nos compostos intermetálicos presentes na liga AA7050 T7.....	120
Tabela 13 - Valores médios de espessura e dureza para as amostras W10 , W15 e W20	140
Tabela 14 - Valores obtidos a partir do tratamento dos dados de EIS para as amostras W10 , W15 e W20 após 30 h de imersão em NaCl 3,5%.....	150
Tabela 15 - Valores obtidos a partir do tratamento dos dados de EIS para as amostras W10 após 30 h de imersão em NaCl 3,5% ajustando diversos circuitos.....	152
Tabela 16 - Valores obtidos a partir do tratamento dos dados de EIS para as amostras W15 após 30 h de imersão em NaCl 3,5% ajustando diversos circuitos.....	152
Tabela 17 - Valores obtidos a partir do tratamento dos dados de EIS para as amostras W20 após 30 h de imersão em NaCl 3,5% ajustando diversos circuitos.....	152
Tabela 18 - Parâmetros de Tafel calculados para as amostras W10 , W15 e W20 em solução de NaCl 3,5%.....	154
Tabela 19 - Espessuras e valores de dureza para todos os revestimentos obtidos. .	160
Tabela 20 - Resultados dos ajustes aos espectros de impedância obtidos as amostras C5 , C10 e C15 após 46 horas em solução de NaCl 3,5%.....	165
Tabela 21 - Resultados dos ajustes aos espectros de impedância obtidos para a amostra C5 variando-se o tempo de imersão em solução de NaCl 3,5%.....	166
Tabela 22 - Resultados dos ajustes aos espectros de impedância obtidos para a amostra C10 variando-se o tempo de imersão em solução de NaCl 3,5%.....	166

Tabela 23 - Resultados dos ajustes aos espectros de impedância obtidos para a amostra C15 variando-se o tempo de imersão em solução de NaCl 3,5%.	167
Tabela 24 - Espessura e valor de dureza para todos os revestimentos obtidos.....	177
Tabela 25 - Coeficiente de fricção e perda de volume após o teste de Ball on Disk.	181
Tabela 26 - Valores de dureza para os revestimentos de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$	204
Tabela 27 - Parâmetros de desgaste obtidos para os revestimentos de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ depois do ensaio Ball on Disk.	204
Tabela 28 - Valores de velocidade de desgaste abrasivo para os diferentes revestimentos de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ a partir do pó Diamalloy 3007.	212
Tabela 29 - Valores de velocidade de desgaste abrasivo para os diferentes revestimentos de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ a partir do pó Amperit 586.054.....	212

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Produtos de decomposição formados pelo envelhecimento da solução sólida supersaturada (SSP) de alumínio em função do nível de energia (adaptada da ref. 15).	36
Figura 2 - Resistência e dureza dos precipitados em função do tempo de maturação a uma dada temperatura (adaptada da ref. 15).	37
Figura 3 - Exemplo de aspersão de partículas sobre substrato devidamente preparado utilizando o processo a plasma de arco não transferido.....	52
Figura 4 - Esquema da formação de um revestimento aspergido sobre um substrato (adaptada da ref 42).	53
Figura 5 - Esquema de um “Splat” quando uma gota microscópica de um material fundido encontra a superfície, nivelando-a e se solidificando.....	54
Figura 6 - Desenho representativo de uma pistola de HVOF.....	56
Figura 7 - Dependência da velocidade e temperatura da partícula com a distância de aspersão.....	60
Figura 8 - Representação gráfica da equação de Tafel.....	82
Figura 9 - Estrutura de uma interface eletrificada de um metal revestido.	86
Figura 10 - Caminho da polarização (a) em altas frequências; (b) quando a frequência se aproxima ao inverso da magnitude da constante de tempo do revestimento; (c) em magnitude de frequências entre o inverso da magnitude das duas constantes de tempo; (d) magnitude inversa da frequência se aproxima da constante de tempo da DCE; (e) em baixas frequências de polarização.....	87
Figura 11 - (a) Foto do equipamento de medida de desgaste por fricção onde, (A) esfera de metal duro, (B) amostra a ser estudada e (C) força aplicada, (b) esquema do ensaio.	95
Figura 12 - (a) Microscópio óptico modelo GPI da Zigo Corporation utilizado para o ensaio de interferometria de luz branca, (b) esquema do ensaio.	96
Figura 13 - (a) Equipamento utilizado para o ensaio de desgaste abrasivo; (b) esquema do ensaio.	97
Figura 14 - (a) Célula eletroquímica utilizada para os ensaios eletroquímicos com os respectivos eletrodos (b,c,d).....	98
Figura 15 - Esquema do sistema de aspersão térmica a chama oxicomustível de alta velocidade (HVOF DJH 2700 da Sulzer Metco).....	101
Figura 16 - Esquema da pistola de HVOF DJH da Sulzer Metco.....	101
Figura 17 - Foto da montagem do experimento para aspersão do pó sob refrigeração do substrato com nitrogênio líquido: A: Sistema de Refrigeração; B: Pistola de HVOF; C: Substrato (Ligas de Alumínio AA7050 T7).	103
Figura 18 - Preparação da amostra AA7050 recoberta com WC-Co para TEM: (a) peças cortadas com disco de diamante, (b) revestimentos colados face-a-face.....	110
Figura 19 - Microestrutura da liga AA7050 no plano xz, microscopia eletrônica de transmissão (TEM).	113

Figura 20 - Microestrutura da liga AA7050 T7 (a,b) plano xy, (b,c) plano xz, atacada com o reagente Keller obtida por microscopia óptica.	114
Figura 21 - Micrografia das partículas intermetálicas presentes na liga AA7050 T7,	115
Figura 22 - Micrografia das partículas intermetálicas com elementos principais Al, Cu, Mg, Zn e Fe de diferentes formatos presentes na liga AA7050 T7 (SEM).	116
Figura 23 - (a) Micrografia da partícula intermetálica de AlCuFe (b) Mapeamento dos elementos químicos presentes na partícula intermetálica da Figura (a)	117
Figura 24 - (a) Micrografia da partícula intermetálica de AlCuFe; (b) Mapeamento dos elementos químicos presentes na partícula intermetálica da Figura (a).	117
Figura 25 - (a) Micrografia da partícula intermetálica de AlCuFe (b) Mapeamento dos elementos químicos presentes na partícula intermetálica da Figura (a).	118
Figura 26 – Micrografia de um intermetálico de AlCuFe com o perfil de elementos ao longo de uma linha que atravessa toda a extensão do precipitado (SEM).	119
Figura 27 - Micrografia das partículas intermetálicas de diferentes formatos presentes na liga AA7050 T7 após ataque com reagente keller, Microscopia Eletrônica de Varredura, elétrons secundários.....	120
Figura 28 - (a) Micrografia da partícula intermetálica de AlCuFe (b) Mapeamento dos elementos químicos presentes na partícula intermetálica da Figura (a).	121
Figura 29 - Micrografia da partícula intermetálica de Al ₇ Cu ₂ Fe, Microscopia Eletrônica de Transmissão.	121
Figura 30 - Micrografia da partículas de MgZn ₂ presentes no contorno de grão.....	122
Figura 31 - Micrografias de precipitados η e η' , presentes na liga AA7050 T7(a-d).	123
Figura 32 - Micrografia dos dispersóides do tipo Al ₃ Zr presentes na liga de alumínio AA7050 T7, Microscopia Eletrônica de Transmissão.	125
Figura 33 - Curva de potencial em função do tempo para a liga AA7050 em solução aerada de NaCl 3,5%.	125
Figura 34 - Micrografia da liga de alumínio antes do ensaio eletroquímico (a) e após 6 h de ensaio (b).	126
Figura 35 - Voltametria cíclica do alumínio puro e da liga AA7050 em uma velocidade de varredura de 1 mV s ⁻¹	127
Figura 36 - Voltametria cíclica da liga AA7050 em diferentes velocidades de varredura (5, 10, 30, 50, 80 e 100 mV s ⁻¹).	128
Figura 37 - Potencial de ruptura do filme (E _{br}) e de repassivação (E _{rp}) versus velocidades de varreduras para a liga AA7050 em solução de NaCl 3,5%.	129
Figura 38 - Voltametria cíclica da liga AA7050 em diferentes velocidades de varredura (1, 5, 10, 30, 50 e 100 mV/s).	130

Figura 39 - Curva de polarização para a liga AA7050 T7 em solução de NaCl 3,5%.	131
Figura 40 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica da liga AA7050 imersa por 26h em solução aerada de NaCl 3,5% (a) Nyquist, (b) Diagrama de Bode.	132
Figura 41 - Imagens de microscopia óptica da seção transversal (a,b) obtidas na região próximo a superfície (até 250 μm), (c,d) distantes da superfície (1000 μm).	133
Figura 42 - Micrografia das partículas intermetálicas com elementos principais Al, Cu, Mg, Zn e Fe de diferentes formatos presentes na liga AA7050 T7 após tratamento com a chama da pistola de aspersão aproximadamente (a) 25 μm ; (b) 100 μm ; (c) 600 μm em relação à superfície.	134
Figura 43 - (a) estrutura dos grãos, Precipitados para a liga tratada termicamente com a chama da pistola: (b) AlCuFe (c) MgZn ₂ , (d,e,f) η e η'	136
Figura 44 - Diagramas Bode-Fase para a amostra AA7050ZAC (zona afetada pelo calor) e AA7050G (jateada com Al ₂ O ₃) variando-se o tempo de imersão em solução de NaCl 3,5%.	137
Figura 45 - Pó de WC-CoCr (a) morfologia tridimensional, (b) seção transversal.	139
Figura 46 - Difrátogramas de Raios X para o pó WC-CoCr (a) e as amostras revestidas (b).	139
Figura 47 - Imagem de elétrons retro-espalhados na seção transversal das amostras W10 (a), W15 (b) e W20 (c) mostrando a presença de poros e trincas nos revestimentos.	140
Figura 48 - Potencial de circuito aberto medido durante 26 horas para as amostras W e substrato.	141
Figura 49 - Micrografia da superfície da amostra W15 imersa em solução de NaCl 3,5% em diferentes tempos/h: (a) 0, (b) 1, (c) 2 e (d) 8 (magnificação:80X).	143
Figura 50 - Diagramas de impedância experimental: (a) Plano complexo; (b) Gráfico de Bode log Z e $-\phi$ vs. log(f) para as amostras W10 , W15 e W20 depois de 26 h em solução de NaCl 3,5% saturada em ar e não agitada.	144
Figura 51 - Diagramas de impedância experimental: (a) Plano complexo; (b) Gráfico de Bode log Z e $-\phi$ vs. log(f) para a amostra W10 em diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 3,5%.	146
Figura 52 - Imagem de elétrons retro-espalhados das amostras, W10 (a), W15 (b,c), W20 (d) após 26 horas em solução saturada em ar e não agitada de NaCl 3,5% (d) EDS da partícula representada como ponto A no item (e).	148
Figura 53 - Representação esquemática de cada estágio sugerido para o efeito do ânion cloreto: (a) Iniciação dos pites, (b) Início dos pites nos túneis é facilitado pelos íons Cl ⁻ da superfície metálica, (c) Dissolução nas extremidades das paredes dos túneis devido à formação de AlCl ₃ , (d) Passivação do filme nas paredes dos túneis ⁽¹¹⁹⁾	149
Figura 54 - Modelo de circuito elétrico equivalente correspondente às amostras W10 , W15 e W20 imersas em solução de NaCl 3,5%.	150

Figura 55 - (a) Gráfico de Nyquist; (b,c) diagramas de Bode experimental (\square , Δ , ∇) e ajustado (—) para as amostras W10 , W15 e W20 depois de 30 h em solução de NaCl 3,5% .	151
Figura 56 - Curvas de Tafel para o substrato e amostras W10 , W15 e W20 .	154
Figura 57 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida com elétrons retro-espalhados das indentações HRC: amostras (a) W5 , (b) W10 , (c) W15 e (d) W20 .	155
Figura 58 - Imagem BEI obtida com elétrons retro-espalhados da amostra W15 após indentações HRC.	156
Figura 59 - Morfologias tridimensionais do pó Diamalloy 3007 nos aumentos de (a) 500x; (b) 1000X e (c) 3500X.	157
Figura 60 - Seção transversal do pó Diamalloy 3007 nos aumentos de (a) 1000X; (b) 5000X.	157
Figura 61 - (a) XRD do pó de Cr_3C_2 -NiCr Diamalloy 3007 e (b) detalhe do difratograma do pó Cr_3C_2 -NiCr Diamalloy 3007.	158
Figura 62 - Difratograma do revestimento obtidos do pó Cr_3C_2 -NiCr Diamalloy 3007.	158
Figura 63 - Imagens de SEM (aumento de 350x) da seção transversal das amostras C5 (a), C10 (b) e C15 (c).	159
Figura 64 - Microscopia Eletrônica de Varredura para a amostra C15 (BEI) (a) 2000X; (b) 3500X.	160
Figura 65 - Microscopia Eletrônica de Varredura (BEI) para a amostra (a) C5 , (b) C10 após 30 h em solução de NaCl 3,5%.	161
Figura 66 - Curvas de potencial de circuito aberto para as amostras C5 , C10 , C15 e AA7050 obtidas em solução de NaCl 3,5% durante 26 horas de imersão.	162
Figura 67 - Espectros de impedância obtidos para as amostras C5 , C10 e C15 após 46 horas de imersão em solução de NaCl 3,5% (a) Gráfico de Nyquist; (b,c) Diagramas de Bode experimental (\square , Δ , ∇) e calculado (—).	163
Figura 68 - Modelo de circuito elétrico equivalente correspondente as amostras C5 , C10 e C15 imersas em solução de NaCl 3,5%.	164
Figura 69 - Diagrama de Bode-fase (a) C5 ; (b) C10 , (c) C15 ; variando-se o tempo de imersão em solução de NaCl 3,5%.	168
Figura 70 - Curva de polarização para as amostras C5 , C10 e C15 obtidas em solução de NaCl 3,5%, $v = 0,166 \text{ mV s}^{-1}$.	169
Figura 71 - Diagramas de EIS com os dados experimentais obtidos para a amostra (W19S) e a transformada de KKT (W19SKK) em 24 horas de imersão em solução de NaCl 3,5%(a) Gráfico de Nyquist; (b) Diagramas de Bode.	171
Figura 72 - Difratogramas de raios-X obtido para pó de WC-CO (Amperit 518.074) e revestimentos (W19S , W19Q e W19R).	172
Figura 73 - Diagrama ternário a 1500 °C do sistema C-Co-W.	173
Figura 74 - Imagens de SEM do pó WC-Co: (a) 3D, (b) seção transversal.	175

Figura 75 - Imagens de SEM (aumento de 350x) da seção transversal das amostras W19S (a), W19R (b) e W19Q (c).....	176
Figura 76 - Imagens de SEM (aumento de 3500X) da seção transversal das amostras W19S (a), W19R (b) e W19Q (c).....	177
Figura 77 - Evolução do coeficiente de fricção para as amostras W19Q , W19S , W19R e AA7050-T7.....	178
Figura 78 - Imagem de SEM para o revestimento de WC-Co depois do ensaio de Ball on Disk (a) processo de abrasão e (b) oxidação e formação de detritos ou fragmentos de material.....	179
Figura 79 - Imagem de SEM da superfície de WC-CoCr depois do teste de Ball on Disk.	180
Figura 80 - Imagens de SWLI (a) liga de alumínio AA7050 e (b) W19Q depois do teste de Ball on Disk.	181
Figura 81 - Velocidade de desgaste abrasivo em função do tempo (a) amostras W19Q , W19S , W19R (b) revestimentos e liga de alumínio AA7050-T7.....	183
Figura 82 - Superfície (a) liga de alumínio e (b) revestimento de WC-Co depois do teste de abrasão.....	184
Figura 83 - Medidas de Potencial de Circuito Aberto (EOC) versus tempo para o pó de WC-Co e as amostras W19S , W19Q , W19R e substrato de Al obtido em solução não desoxigenada de 3.5% NaCl, a 25 °C.....	185
Figura 84 - Diagramas de impedância experimental (a) Gráfico de Nyquist; (b) diagramas de Bode, das amostras W19S , W19Q , W19R obtido após 26 h de imersão em solução não desoxigenada de NaCl 3.5%, a 25 °C.	187
Figura 85 - Micrografia da superfície das amostras (a) W19Q antes da imersão em Aluminon + NaCl; (b) W19Q após 2 h; (c,d) W19S e W19R respectivamente após 10 min de imersão em solução de Aluminon + NaCl 3,5% (magnificação: 40X).....	188
Figura 86 - Morfologias tridimensionais do pó Amperit 586.054 (a) 350X, (b) 750X, (c) 1500X.....	190
Figura 87 - Micrografia da seção transversal do pó Amperit 586.054 (a) 500X, (b) 1000X, (c) 3500X.....	191
Figura 88 - XRD do pó Cr ₃ C ₂ -NiCr Amperit 586.054	191
Figura 89 - Difratomogramas dos revestimentos obtidos do pó Cr ₃ C ₂ -NiCr Diamalloy 3007.	193
Figura 90 - Difratomogramas dos revestimentos obtidos com Cr ₃ C ₂ -NiCr Amperit 586.054.	193
Figura 91 - Comparação entre os difratogramas das amostras DMA15S e C19S	194
Figura 92 - Comparação entre os difratogramas do revestimento DMA15S e do pó de partida.....	194
Figura 93 - Comparação entre os difratogramas do revestimento C19S e do pó de partida.	195
Figura 94 - Diagrama ternário C-Cr-Ni a 1000 °C, onde se pode ver como a fase Cr ₇ C ₃ aceita Ni em solução sólida.....	197

Figura 95 - Revestimento DMA15S (a) seção transversal mostrando o rompimento do revestimento entre subcamadas, (b) seção transversal de uma área não tensionada do revestimento. (c,d) detalhe da seção transversal onde se observam bandas de oxidação e dissolução, assim como a distribuição dos carbonetos na matriz.....	198
Figura 96 - Revestimento DMA15Q (a) seção transversal, (b) ampliação da microestrutura do revestimento, (c) detalhe de uma região de oxidação-dissolução.	199
Figura 97 - Revestimento DMA15R (a) seção transversal, (b) ampliação da microestrutura do revestimento, (c,d) morfologia dos carbonetos e bandas de oxidação/dissolução.	200
Figura 98 - Revestimento C19S : (a) seção transversal, (b) detalhe da microestrutura do revestimento onde se observa a distribuição de carbonetos, (c) regiões de dissolução.....	201
Figura 99 - Revestimento C19R : (a) seção transversal, (b) ampliação da microestrutura do revestimento onde se observa fratura entre partícula, (c) poucas regiões de dissolução.	202
Figura 100 - Revestimento C19Q : (a) seção transversal, (b) ampliação da microestrutura do revestimento onde se observa regiões de dissolução, (c) regiões de dissolução.	203
Figura 101 - Perfís interferométricos dos caminhos de desgaste para as amostras de Cr_3C_2 -NiCr e da liga AA7050.	205
Figura 102 - Perfil do coeficiente de fricção em função do caminho do ensaio dos revestimentos de Cr_3C_2 -NiCr obtidos com o pó Diamalloy 3007.....	206
Figura 103 - Imagens SEM da superfície do caminho do desgaste para a amostra DMA15S (a) aspecto geral; (b) detalhe de uma região com placas de oxidação.....	207
Figura 104 - Imagem SEM da superfície do caminho do desgaste para a amostra DMA15Q	208
Figura 105 - Imagem SEM da superfície do caminho do desgaste para a amostra DMA15R	208
Figura 106 - Perfil do coeficiente de fricção em função do caminho do desgaste dos revestimentos de Cr_3C_2 -NiCr obtidos com o pó Amperit 586.054... ..	209
Figura 107 - Imagem SEM da superfície do caminho do desgaste da amostra C19S : (a) visão geral, (b) região ampliada.	210
Figura 108 - Imagem SEM da superfície do caminho do desgaste da amostra C19Q : (a) visão geral, (b) região ampliada.	210
Figura 109 - Imagem SEM da superfície do caminho do desgaste da amostra C19R : (a) visão geral, (b) região ampliada.	210
Figura 110 - Evolução da velocidade de perda de volume frente ao tempo para o substrato e os revestimentos de Cr_3C_2 -NiCr: (a) Amperit 586.054, (b) Diamalloy 3007.....	211
Figura 111 - Imagem SEM da superfície das amostras DMA15R (a) e C19Q (b) após o ensaio de Rubber Wheel.....	212
Figura 112 - Potencial de Circuito Aberto (EOC) em função do tempo para as amostras C19S , C19R e C19Q	213

Figura 113 - (a) Diagramas de impedância experimental (b) diagramas de Bode, para as amostras C19S variando-se o tempo de imersão entre 1, 8 e 23 h em solução de NaCl 3,5%.	215
Figura 114 - (a) Diagramas de impedância experimental (b) diagramas de bode, para as amostras C19R variando-se o tempo de imersão entre 1, 8 e 23 h em solução de NaCl 3,5%.	216
Figura 115 - (a) Diagramas de impedância experimental (b) diagramas de Bode, para as amostras C19Q variando-se o tempo de imersão entre 1, 8 e 23 h em solução de NaCl 3,5%.	217
Figura 116 - Potencial de Circuito Aberto (E_{OC}) em função do tempo para as amostras DMA15S , DMA15R e DMA15Q	218
Figura 117 - (a) Diagramas de impedância experimental (b) diagramas de Bode, para as amostras DMA15S variando-se o tempo de imersão em 1, 8 e 23 h em solução de NaCl 3,5%.	219
Figura 118 - (a) Diagramas de impedância experimental (b) diagramas de Bode, para as amostras DMA15Q variando-se o tempo de imersão em 1, 8 e 23 h em solução de NaCl 3,5%.	220
Figura 119 - (a) Diagramas de impedância experimental; (b) diagramas de Bode para as amostras DMA15R variando-se o tempo de imersão em 1, 8 e 23 h em solução de NaCl 3,5%.	221
Figura 120 - Imagens de microscopia óptica da interface revestimento/substrato em diversos aumentos (a) 500X; (b) 1000X e (c) 200 X.	223
Figura 121 - Microscopia de transmissão eletrônica do substrato AA7050 T7 após aspensão do pó WC-Co (a,b) e interface: (c) 5,0 μm e (d) 20,0 μm em relação à interface.	224

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	27
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1 o Alumínio e suas ligas	29
2.1.1 Propriedades.....	29
2.1.2 Classificação e designação das ligas de alumínio.	31
2.1.3 Nomenclatura de tratamentos térmicos de ligas de alumínio	32
2.2 Aspersão Térmica	51
2.2.1 Fundamentos do processo.....	51
2.2.2 Princípios básicos e definições	52
2.2.3 Classificação dos métodos de aspersão	55
2.2.4 Aspersão a chama oxicom bustível de alta velocidade (HVOF).....	56
2.2.5 Revestimentos obtidos por técnicas de Aspersão Térmica.....	58
2.2.6 Aplicação da Aspersão Térmica sobre ligas de alumínio	71
2.3 Breve Revisão sobre técnicas de desgaste	73
2.3.1 Tipos de desgaste ⁽⁷³⁾	73
2.3.2 Ensaio s de desgaste ⁽⁷³⁾	74
2.3.3 A Aspersão Térmica como processo tecnológico para evitar o desgaste ⁽⁷⁴⁾	75
2.4 Breve Revisão sobre as técnicas eletroquímicas	78
2.4.1 Medidas do potencial de circuito aberto	78
2.4.2 Curvas de polarização ^{(83) (84) (85)}	79
2.4.3 Voltametria Cíclica ⁽⁸³⁾	82
2.4.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	83

3 PARTE EXPERIMENTAL	91
3.1 Estudo da liga de alumínio AA7050	91
3.1.1 Caracterização estrutural.....	91
3.1.2 Caracterização mecânica.....	94
3.1.3 Caracterização eletroquímica.....	97
3.2 Aplicação dos revestimentos por Aspersão Térmica	100
3.2.1 Equipamento de aspersão: High Velocity Oxygen Fuel (HVOF).....	100
3.2.2 Pós de aspersão.....	101
3.2.3 Preparação do substrato.....	102
3.2.4 Parâmetros de aspersão.....	102
3.2.5 Caracterização estrutural dos pós e revestimentos.....	105
3.2.6 Determinação das propriedades dos revestimentos.....	106
3.2.7 Caracterização mecânica.....	107
3.2.8 Caracterização eletroquímica.....	107
3.3 Estudo da influência da Aspersão Térmica	108
3.3.1 Aplicação do revestimento de WC-Co.....	109
3.3.2 Aspersão térmica sem o revestimento sobre a liga AA7050...	110
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	111
4.1 Estudo da liga de alumínio AA7050 T7	111
4.1.1 Caracterização estrutural.....	111
4.1.2 Ensaio eletroquímico.....	125
4.2 Estudo da influência da chama da pistola de HVOF na liga AA7050	132
4.3 Estudo dos revestimentos aspergidos na liga de alumínio AA7050 T7	138
4.3.1 Aspersão dos revestimentos sem refrigeração do substrato...	138

4.3.2	Aspersão com refrigeração do substrato com Nitrogênio Líquido.....	169
4.3.3	Revestimentos de WC-Co.....	171
4.3.4	Revestimentos de Cr ₃ C ₂ NiCr	189
4.4	<i>Estudo da influência da Aspersão Térmica no revestimento WC-Co na liga AA7050-T7.....</i>	222
5	CONCLUSÕES.....	225
	REFERÊNCIAS.....	227

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVO

As ligas de alumínio como AA 7050 (Al-6,2 Zn-2,3 Mg-2,3 Cu-0,12 Zr) são muito utilizadas na indústria aeronáutica como, por exemplo, em placas, extrusão, ponteiro e cubo de forjadura de partes da estrutura de aeronaves, que sob a ação de agentes agressivos estão sujeitas à corrosão localizada com formação de pites ⁽¹⁾.

No intuito de melhorar a resistência à corrosão e principalmente ao desgaste dessas ligas foram obtidos revestimentos metálico-cerâmicos por aspersão térmica, que se define como um processo de deposição de um material semifundido sobre um substrato, ao qual fica aderido devido à velocidade e à temperatura gerada na aspersão, temperatura esta produzida pela combustão dos gases ou pela aplicação de um arco elétrico ⁽²⁾.

Dos processos de aspersão térmica, o HVOF (aspersão a chama oxicomustível de alta velocidade) tem sido amplamente adotado em muitas indústrias devido a sua flexibilidade e relativo baixo custo. Essa técnica apresenta as vantagens de ter maior plasticidade, fluidez e velocidade do material aspergido, permitindo que as partículas alcancem o substrato, adquirindo no momento do impacto, uma forma lenticular mediante a união perfeita da junção destas lenticulas. Evolui até alcançar uma morfologia de um bom revestimento, com elevada densidade, baixa porosidade, boa aderência etc ⁽³⁾.

A eficácia desse processo e, portanto, a obtenção de revestimentos que apresentam uma boa relação estrutura-propriedade se baseia em aperfeiçoar a temperatura e a velocidade do feixe de aspersão em função do material a aspergir. Assim, as variáveis mais importantes na hora de obter revestimentos de qualidade são: morfologia e composição do pó; estado superficial do substrato, distância de

aspersão (distância entre a boca da pistola e a superfície do substrato) os vazão dos gases e a velocidade de deslocamento da pistola em relação ao substrato ^{(2) (4) (5) (6) (7)}.

Quando o substrato a revestir com material cerâmico é uma liga leve como o alumínio, há uma má combinação em suas propriedades termofísicas e propriedades mecânicas. Devido ao rápido aquecimento e ao processo de transferência de massa durante a aspersão térmica ocorre a formação de tensão residual na camada do depósito ⁽⁸⁾. Durante o período de resfriamento do revestimento, a alta contração do substrato (metal leve) causa tensão térmica compressiva no revestimento, especialmente no cerâmico, devido ao seu baixo valor do coeficiente de expansão térmica. Essa tensão térmica compressiva pode causar delaminação do revestimento na interface ou no próprio revestimento (entre subcamadas). Uma maneira para minimizar esses problemas causados por tensões quando o substrato é um metal leve é a refrigeração da amostra utilizando CO₂, N₂ ou ar comprimido durante o processo de aspersão térmica. Nesse trabalho, estudou-se a resistência à corrosão e ao desgaste de revestimentos de WC-Co(Cr) e Cr₃C₂-NiCr depositados sobre uma liga de alumínio AA7050 sob diferentes condições de aspersão com e sem refrigeração do substrato com nitrogênio líquido, assim como a influência da chama aplicada diretamente sobre a superfície da liga de alumínio.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O Alumínio e suas ligas

2.1.1 Propriedades

O alumínio tornou-se um dos metais mais versáteis em termos de aplicação, o que garante sua presença em uma grande diversidade de indústrias e segmentos. Seus principais atributos são: leveza, condutividade térmica e elétrica, beleza, impermeabilidade e opacidade, alta relação resistência mecânica/peso, resistência à corrosão, moldabilidade, soldabilidade, reciclabilidade, dentre outros ⁽⁹⁾. A principal limitação do alumínio em relação ao seu uso está na sua baixa temperatura de fusão (660 °C), o que restringe a temperatura máxima em que o alumínio pode ser utilizado ⁽¹⁰⁾.

Outro aspecto que torna o alumínio tão atraente é o fato de esse metal poder combinar-se com a maioria dos metais. O alumínio fundido dissolve outros metais e não metais como o silício (que atua como metal). Quando o alumínio se resfria e se solidifica, alguns dos constituintes da liga podem ser retidos em solução sólida. Isto faz com que a estrutura atômica do metal se torne mais rígida. Os átomos podem ser visualizados como sendo arranjados em uma rede cristalina regular formando moléculas de tamanhos diferentes daqueles do elemento principal da liga ⁽⁹⁾. A função de cada elemento da liga se altera de acordo com a quantidade dos elementos presentes na liga e com a sua interação com outros elementos. Em geral, pode-se dividir os elementos entre: (a) elementos que conferem à liga a sua

característica principal (resistência mecânica, resistência à corrosão, fluidez no preenchimento de moldes etc.); (b) Elementos que têm função acessória, como o controle de microestrutura, de impurezas e traços que prejudicam a fabricação ou a aplicação do produto, os quais devem ser controlados no seu teor máximo.

Os principais elementos de liga são o cobre, silício, magnésio, zinco e manganês que determinam as características da liga. Adições de cromo, níquel, vanádio, boro, prata, chumbo, bismuto, zircônio e lítio conferem propriedades especiais às ligas básicas, como resistência à corrosão sob tensão, controle de recristalização ou usinabilidade. Outros elementos como ferro, titânio, sódio, estrôncio e antimônio são considerados impurezas cuja presença deve ser controlada. Dependendo do grupo de ligas, um elemento que é considerado como benéfico em uma liga poderá ser deletério em outra, e vice-versa ⁽¹¹⁾. As funções de alguns desses elementos estão mostradas na **Tabela 1**.

Tabela 1 - Propriedades dos elementos de liga do alumínio.

Elemento	Função
Mg	Reduz o ponto de fusão (PF) a 451 °C; aumenta o encruamento e a resistência à corrosão em meio salino.
Si	Reduz o PF, aumenta fluidez na fundição, reduz coeficiente de dilatação, melhora a soldabilidade, diminui a usinabilidade. Quando combinado com magnésio, permite a precipitação por endurecimento.
Zn	Confere alta resistência mecânica, aumenta ductibilidade e permite o endurecimento por precipitação em qualquer temperatura.
Cu	Aumenta a resistência mecânica de forma tão drástica ou superior ao zinco. Permite o endurecimento por precipitação em baixa temperatura.
Mn	Aumenta a tensão de escoamento e ruptura e aumenta a resistência mecânica a quente.
Ni	Pode aumentar a resistência à corrosão sob condições de alta temperatura
Zr	Elemento estabilizador, que influencia na temperabilidade

Fonte: Balducci, I. Influência da Temperatura e do pH do meio sobre a resistência à corrosão das Ligas Al(2024-T3), Al(7010-T7) e Al(7050-T7). 2002.178f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2002.

2.1.2 Classificação e designação das ligas de alumínio.

As ligas de alumínio foram divididas em séries de acordo com sua composição e, para designá-las, foi estabelecido pela Associação de Alumínio (AA) um sistema numérico de quatro dígitos ^{(12), (13)}. O primeiro dos quatro dígitos indica o grupo dos elementos que determinam as características da liga (**Tabela 2**).

Tabela 2 - Designação das ligas de alumínio ⁽¹⁴⁾.

Série	Segundo elemento majoritário da liga
1xxx	Alumínio
2xxx	Cobre
3xxx	Manganês
4xxx	Silício
5xxx	Magnésio
6xxx	Magnésio e Silício
7xxx	Magnésio e Zinco
8xxx	Outros

- **Série 1xxx.** Alumínio com 99.00% ou mais de pureza. É caracterizada pela excelente resistência à corrosão, alta condutividade térmica e elétrica, baixa resistência mecânica e excelente usinabilidade.
- **Série 2xxx.** O cobre é o principal elemento de liga, tendo também o magnésio como um segundo elemento adicional. Ela não tem tanta resistência à corrosão quanto as outras ligas. No entanto, as ligas 2xxx são usadas para rodas de caminhões e aeronaves e fuselagem de aeronaves.
- **Série 3xxx.** O manganês é o componente majoritário de liga. Ela pertence ao grupo de ligas não tratáveis termicamente, mas possui uma resistência mecânica em média 20% maior do que as ligas 1xxx, dada a sua porcentagem de manganês (ao redor de 1,5%).
- **Série 4xxx.** O silício é o principal elemento de liga. A porcentagem de silício pode ser de até 12% causando queda no seu ponto de fusão. Por esta razão, este tipo de liga é usado para soldas.

- **Série 5xxx.** Tem o magnésio como componente majoritário depois do alumínio. Possui boas características para solda e boa resistência à corrosão, inclusive em atmosfera marítima. Devido a esta característica, ela pode ser usada em casco de navios e barcos.
- **Série 6xxx.** Possui silício e magnésio aproximadamente nas proporções de formação de Mg_2Si , o que a torna termicamente tratável. Ela não é tão resistente quanto as ligas das séries 2xxx e 7xxx, mas possui boa resistência à corrosão, média resistência mecânica e pode ser usada para soldas.
- **Série 7xxx.** O zinco pode variar de 1 a 8%, já que é o principal componente de liga, além do alumínio. Se for adicionada uma pequena porcentagem de magnésio, será possível o tratamento térmico, que promove uma melhor combinação de resistência mecânica, resistência à corrosão e tenacidade à fratura.
- **Série 8xxx.** A liga 8xxx possui uma grande variedade de elementos em sua composição, mas freqüentemente caracteriza-se por possuir de 2,4 a 2,8% de lítio. Essa liga tem como aplicação o desenvolvimento de estrutura de aviões e aeronaves espaciais.

2.1.3 Nomenclatura de tratamentos térmicos de ligas de alumínio

De um modo geral, tratamentos térmicos e termomecânicos são condições ou estados produzidos no metal ou liga por processos térmicos, ou mecânicos, e que produzem estruturas e propriedades mecânicas características. O sistema de nomenclatura de tratamentos térmicos se baseia em letras e as subdivisões destas são indicadas por um ou mais números, que especificam as operações básicas a que deve se submeter. As designações básicas segundo a ABNT/NBR-6835 (1981) são:

- **F** (como fabricadas) – aplica-se a produtos laminados a frio, a quente ou sobre os quais não se exerce nenhum controle sobre suas condições de processo. Não há garantia de propriedades mecânicas.

- O (recozido) – utilizada para os produtos dúcteis recristalizados e na condição de menor dureza, e para os produtos fundidos na condição de maior ductibilidade.
- W (solubilizado) – têmpera instável aplicada somente em ligas que envelhecem naturalmente após a solubilização. Esta designação é específica somente quando o período do envelhecimento natural está indicado. Por exemplo: W 1/2h.
- H (encruado) - aplica-se às ligas não tratáveis termicamente, em que o aumento de resistência é obtido por deformação mecânica. Será sempre seguido por um e dois dígitos para indicar a condição específica: o primeiro designa o tratamento básico; o segundo, a têmpera que está associada a um limite de resistência dependente de cada liga, e o terceiro designa variantes específicas;
- T (tratados termicamente) – aplicada aos produtos para obter uma situação estável da microestrutura (além da condição O ou F) e pode ser ou não seguida de tratamento mecânico; a letra T é sempre seguida por um ou mais dígitos: o primeiro indica a seqüência de tratamento térmico, o segundo indica a modificação do tratamento básico, e o terceiro, a condição de alívio das tensões. Números de 1 a 10 indicam seqüências específicas de tratamentos:

T1 - Resfriado de um processo de conformação em temperatura elevada e envelhecimento natural a uma condição estável. Aplica-se a produtos que não foram trabalhados a frio depois de um resfriamento de uma elevada temperatura do processo de conformação.

T2 - Resfriado de um processo de conformação em temperatura elevada, encruado e envelhecido naturalmente a uma condição estável. Aplica-se a produtos trabalhados a frio a fim de aumentar a dureza depois de um resfriamento em elevada temperatura do processo de conformação.

T3 - Solubilizado, encruado e envelhecido naturalmente a uma condição estável. Aplica-se a produtos trabalhados a frio a fim de fornecer maior dureza ao material após tratamento térmico de solubilização.

T4 - Solubilizado e envelhecido naturalmente a uma condição estável. Aplica-se a produtos que não foram trabalhados a frio depois do tratamento térmico de solubilização.

- T5 - Resfriado de um processo de conformação em temperatura elevada e envelhecido artificialmente.** Aplica-se a produtos que não foram trabalhados a frio depois de um resfriamento a partir de uma elevada temperatura do processo de conformação, fundição ou extrusão e para aqueles que tiveram suas propriedades mecânicas substancialmente mudadas por precipitação em tratamento térmico.
- T6 - Solubilizado e envelhecido artificialmente.** Aplica-se a produtos que não foram trabalhados a frio após tratamento térmico de solubilização.
- T7 - Solubilizado e estabilizado (superenvelhecimento).** Aplica-se a produtos que são estabilizados após tratamento térmico de solubilização a fim de levá-los além do ponto de máxima dureza, promovendo o controle de algumas características especiais.
- T8 - Solubilizado, encruado e envelhecido artificialmente.** Aplica-se a produtos trabalhados a frio para fornecer maior dureza.
- T9 - Solubilizado, envelhecido artificialmente e encruado.** Aplica-se a produtos trabalhados a frio com o objetivo de fornecer maior dureza especialmente após haverem sido precipitados por tratamento térmico.
- T10 - Resfriado de um processo de conformação em temperatura elevada, envelhecido artificialmente e encruado.** Aplica-se a produtos trabalhados à frio para fornecer maior dureza após um resfriamento a partir de um processo de trabalho à quente.

O tratamento térmico da liga estudada é designado como T7 que, como dito anteriormente, significa um tratamento térmico de superenvelhecimento (solubilização e estabilização).

Para a compreensão do que é o superenvelhecimento, é preciso entender o conceito de envelhecimento, também conhecido como endurecimento por precipitação, que tem como objetivo criar, na liga tratada termicamente, uma dispersão densa e fina de precipitados em uma matriz de metal deformável. As partículas precipitadas atuam como obstáculo ao movimento de discordância e, desse modo, endurecem as ligas tratadas termicamente ^{(11) (15)}.

Para que haja o endurecimento por precipitação para certas composições, deve existir uma solução sólida terminal que tenha uma solubilidade sólida decrescente à medida que diminui a temperatura. O processo de endurecimento por precipitação consta de três etapas ⁽¹¹⁾ ⁽¹⁵⁾:

1. Tratamento térmico da solução ou solubilização. A solubilização consiste em aquecer o material a uma temperatura bem elevada, em geral relativamente próxima do ponto de fusão, de tal modo que nesta temperatura, com os coeficientes de difusão dos elementos de liga no alumínio já suficientemente aumentados, seja possível a difusão desses átomos, proporcionando a dissolução completa depois de certo tempo de permanência nesta temperatura, das fases secundárias inicialmente presentes na liga. Esta etapa do tratamento térmico é fundamental para assegurar que o envelhecimento subsequente, realizado em temperatura bem mais baixa e tempo mais prolongado, ocorram de modo controlado, de tal maneira que os precipitados sejam formados de forma controlada, principalmente no que se refere ao seu tamanho e conseqüentemente sua coerência com a matriz.

2. Têmpera. A amostra se esfria rapidamente a baixa temperatura, normalmente à temperatura ambiente e o meio de esfriamento geralmente é água. A estrutura da amostra da liga depois da têmpera em água consiste em uma solução sólida supersaturada.

3. Maturação ou envelhecimento. É necessária uma maturação da amostra tratada termicamente e uma têmpera para que se forme um precipitado finamente disperso. A formação desse precipitado na liga é o objetivo do endurecimento por precipitação. O envelhecimento natural consiste no envelhecimento à temperatura ambiente e o envelhecimento artificial seria o envelhecimento em altas temperaturas. No envelhecimento natural a cinética de precipitação é mais lenta do que no envelhecimento artificial, no qual o controle de temperatura e tempo permite a obtenção de valores de dureza mais elevados. No envelhecimento artificial é possível atingir o máximo de dureza para um determinado tempo de tratamento, após o qual o crescimento excessivo dos precipitados e a conseqüente perda de coerência dos mesmos com a matriz levam à queda de dureza denominada superenvelhecimento.

Assim, o tratamento de solubilização e envelhecimento tem por objetivo a obtenção de precipitados finos, que ao mesmo tempo em que sejam grandes o suficiente para agir como obstáculos ao movimento das discordâncias, endurecendo a liga, sejam por outro lado pequenos o suficiente para manter a coerência com a matriz, fundamental para manter o efeito de endurecimento.

Na **Figura 1** estão representados os produtos de decomposição formados pelo envelhecimento da solução sólida supersaturada em função do nível de energia. Uma liga endurecível por precipitação na condição de solução sólida supersaturada encontra-se em um estado de energia elevado (nível 4). Este estado é geralmente instável e a liga tende a buscar um estado de menor energia pela decomposição espontânea da solução sólida supersaturada em fases metaestáveis ou em fases de equilíbrio. Quando a solução sólida supersaturada envelhece a uma temperatura relativamente baixa, dispendo-se apenas de uma pequena quantidade de energia de ativação, formam-se aglomerados de átomos segregados chamadas zonas de precipitação (zona GP). Depois de um envelhecimento posterior, as zonas se redissolvem ou são substituídas por um precipitado metaestável intermediário mais espesso. Finalmente, se o envelhecimento continua (geralmente necessita uma temperatura maior) e se dispõe de energia de ativação suficiente, o precipitado intermediário é substituído pelo precipitado de equilíbrio.

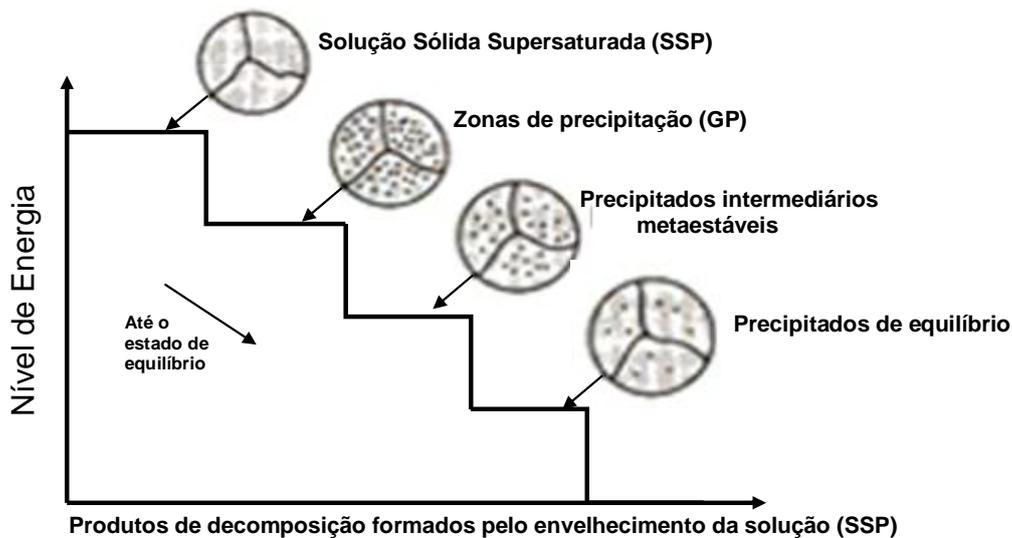


Figura 1 - Produtos de decomposição formados pelo envelhecimento da solução sólida supersaturada (SSP) de alumínio em função do nível de energia (adaptada da ref. 15).

O efeito do envelhecimento sobre o endurecimento por precipitação de uma liga que foi solubilizada por tratamento térmico e temperada é representado por uma curva de maturação ou envelhecimento (**Figura 2**). No início do envelhecimento, surgem as chamadas zonas de Guinier Preston (zonas GP), muito pequenas para garantir um substancial endurecimento, uma vez que podem ser facilmente cisalhadas por discordâncias em movimento. Prosseguindo o envelhecimento numa temperatura suficientemente alta (envelhecimento artificial), formam-se os precipitados metaestáveis, inicialmente coerentes e posteriormente semicoerentes. A coerência do precipitado com a matriz, ao provocar distorções na mesma devido a pequenas diferenças de parâmetro de rede, gera um campo de tensões que dificulta a movimentação de discordâncias, endurecendo o material. Com o tempo, ocorre perda parcial de coerência, através do surgimento de discordâncias de interface entre o precipitado e a matriz, que estão associadas a uma pequena queda de dureza. Prolongando o envelhecimento para tempos excessivos, ocorre a perda total de coerência, havendo a formação de uma interface entre o precipitado e a matriz, aliviando totalmente as tensões e provocando amolecimento significativo. Além disso, como os precipitados incoerentes, estáveis e muito grandes, encontram-se muito afastados uns dos outros devido ao coalescimento, existe um longo caminho livre para a movimentação das discordâncias, o que também favorece o amolecimento típico do superenvelhecimento.



Figura 2 - Resistência e dureza dos precipitados em função do tempo de maturação a uma dada temperatura (adaptada da ref. 15).

A diferença básica entre o envelhecimento artificial e o envelhecimento natural (à temperatura ambiente), além dos níveis de dureza que podem ser atingidos (bem mais altos para o envelhecimento artificial), é a cinética do processo: enquanto o pico de dureza no envelhecimento artificial pode ser obtido em algumas horas (tanto mais rápido quanto mais alta a temperatura), no envelhecimento natural o máximo de dureza (inferior ao obtido em forno) somente acontece após uma semana ou mais de manutenção do material a temperatura ambiente⁽¹³⁾.

2.1.4 Microestrutura das ligas de alumínio

(a) Zonas GP, precipitados metaestáveis e precipitados estáveis.

Segundo Ringer e Hono⁽¹⁶⁾, a precipitação em ligas comerciais de alumínio normalmente inicia-se com a formação de zonas GP, que podem ser consideradas como precipitados metaestáveis completamente coerentes. A evolução subsequente da microestrutura envolve a substituição das zonas GP por fases mais estáveis. Isto ocorre principalmente porque as zonas GP são isomorfas com a matriz e, portanto, têm uma energia interfacial menor do que as fases precipitadas de equilíbrio ou intermediárias, as quais possuem uma estrutura cristalina diferente. Como resultado, a barreira de nucleação para as zonas GP é significativamente menor. O tamanho típico das zonas GP é na ordem de 10 nm. Ringer e Hono⁽¹⁶⁾ propuseram uma representação simplificada da seqüência de precipitação para a liga Al-Zn-Mg-Cu com o aumento da temperatura:

Solução Sólida Supersaturada → Zona GPs → precipitados η' → precipitados η

Dois tipos de zonas GP podem ser formadas: zonas **GPI** ricas em soluto, que é o tipo dominante em ligas Al-Zn e Al-Zn-Mg com baixo teor de magnésio; e zonas **GPII** ricas em soluto/vacância. A fase de transição (η') é semicoerente e apresenta uma estrutura geralmente considerada como sendo hexagonal. A fase η de equilíbrio

(MgZn₂) também apresenta uma estrutura hexagonal, porém incoerente com a matriz e pode nuclear diretamente da solução sólida ⁽¹⁷⁾.

Durante o superenvelhecimento, ocorre um aumento da quantidade da fase de transição η' . Um acréscimo da temperatura ou tempo converte as fases semicoerentes em fases coerentes. As fases η' e η estão freqüentemente presentes nos contornos de grãos, especialmente após o resfriamento vagaroso a partir da temperatura do tratamento térmico da solução sólida. A precipitação também pode ocorrer durante o envelhecimento ⁽¹⁸⁾.

SU *et al.* ⁽¹⁸⁾ encontraram na liga AA7075 submetida a desgaste por fricção, distribuições dos precipitados de endurecimento (η') que atribuíram a precipitados de Mg(Zn,Cu,Al)₂ e precipitados de contorno de grão η de MgZn₂ e/ou Mg₃Zn₃Al₂. Por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi observada a distribuição de precipitados intragranulares com tamanho menor que 50 nm, enquanto precipitados maiores puderam ser vistos no limite do subgrão e no grão de alto ângulo. Os precipitados η' e η que podem ser encontrados na matriz das ligas da série 7xxx estão apresentados na **Tabela 3** ⁽¹⁾.

Tabela 3 - Tipos de precipitados majoritários encontrados em ligas de alumínio ⁽¹⁾.

Liga-Temperatura	Precipitados
7x75 -T6	η , = precursor para η , MgZn ₂ ou Mg(Zn,Cu,Al) ₂
7x75-T76	η ; η
7X75-T73	η
7050-T76	η ,
7050-T74	η
7150-T6	η ,
7150-T77	η ; η
7055-T77	η ; η

WU *et al.* ⁽¹⁹⁾ também encontraram na liga de alumínio da série 7xxx precipitados de endurecimento do tipo MgZn₂. WEI *et al.* ⁽²⁰⁾ por TEM, notaram a presença desse precipitado no contorno de grão.

(b) Tamanho e distribuição das partículas dispersóides

As partículas dispersóides se formam durante o pré-aquecimento do lingote por precipitação dos elementos de transição tais como, manganês ou zircônio como partículas de $\text{Al}_{12}\text{Mg}_2\text{Cr}$, $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ ou $\text{Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ e Al_3Zr , respectivamente. Estão presentes para controlar a estrutura do grão e o grau de recristalização. Elas apresentam, normalmente, tamanho entre 10 e 200 nm e pelo menos uma de suas interfaces é coerente com a matriz. Essas partículas são resistentes e seus tamanhos não se alteram depois do pré-aquecimento, a menos que tratamentos térmicos subseqüentes sejam desenvolvidos muito acima da temperatura de tratamento convencional da solução sólida. As partículas dispersóides que podem ser encontradas nas ligas de alumínio estão apresentadas na **Tabela 4**.

Tabela 4 - Dispersóides presentes em ligas de alumínio ⁽¹⁾.

Liga	Dispersóide
2X24	$\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$
6013	$\text{Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$
7x75	$\text{Al}_{12}\text{Mg}_2\text{Cr}$
7x50	Al_3Zr
7055	Al_3Zr
2090	Al_3Zr
2091	Al_3Zr
2095	Al_3Zr
8090	Al_3Zr

(c) Partículas constituintes intermetálicas:

Essas partículas se formam por uma reação eutética durante a solidificação, com as impurezas de ferro e/ou silício. As partículas constituintes contendo ferro são

insolúveis, devido à solubilidade do ferro no alumínio ser reduzida pelos elementos ligantes. Embora o silício tenha apreciável solubilidade no alumínio, essa solubilidade é diminuída pelos outros elementos da liga, particularmente o magnésio. O tamanho e a precipitação das partículas constituintes são controlados pela velocidade de solidificação do lingote, composição química, extensão e natureza da deformação do grão. O tamanho das partículas diminui com o aumento da velocidade de solidificação, diminuição do conteúdo de ferro e silício e com a quantidade de aumento da deformação do grão. Geralmente, em placas grossas, as partículas constituintes insolúveis são mais espessas e distribuídas heterogeneamente e, em placas finas, são mais finas e estão distribuídas homogeneamente com tamanho variando de 1 a 30 μm ⁽¹⁾.

(d) Outras características microestruturais:

Outras características microestruturais que controlam as características da liga são: grau de recristalização, tamanho e forma do grão, textura cristalográfica e porosidade.

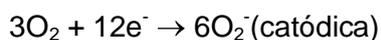
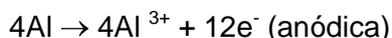
2.1.4.1 Corrosão das ligas de alumínio

(a) Formação do filme de óxido de alumínio

A resistência à corrosão do alumínio e suas ligas está relacionada com a formação rápida e espontânea de um filme de óxido de alumínio (Al_2O_3) de aproximadamente 1 a 3nm, transparente e extremamente aderente, que confere essa característica ao evitar o prosseguimento da oxidação e, principalmente, a remoção dos óxidos, impedindo a deterioração do substrato quando exposto ao ar. Entretanto, em ambiente cuja umidade relativa do ar seja maior do que 85%, a camada formada não apresenta um grau tão eficaz de proteção da superfície ⁽²¹⁾.

A quebra do filme de óxido pode resultar de ruptura mecânica ou por ataque químico como, por exemplo, com cloreto ⁽²²⁾. Na maioria das vezes, quando esse filme é rompido, o mesmo é rapidamente refeito e, dependendo da umidade do meio

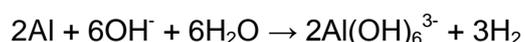
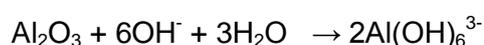
e do pH, pode ser acompanhado pela reação de redução de oxigênio ou pela evolução de hidrogênio, conforme as equações:



Na primeira reação catódica, forma-se o filme de óxido e, na segunda, um filme de hidróxido. No filme de óxido, pode haver defeitos e microfissuras que facilitam a penetração do ânion agressivo, produzindo um ataque localizado ⁽²³⁾ ⁽²⁴⁾. O local exato dessas micro fissuras no filme passivo depende aleatoriamente de certas condições, tais como: pureza inicial do metal, microestrutura, preparação da superfície, densidade de corrente e composição do eletrólito. Na ausência de agentes precursores de pites, tais como cloretos, brometos ou iodetos em solução, as micro fissuras se repassivam rapidamente pela formação do óxido. Entretanto, na presença desses íons, os pites podem entrar em competição com o processo de repassivação pela dissolução ativa do metal base subjacente às micro-rachaduras.

Portanto, os pites ocorrem em grande quantidade nas falhas do filme de óxido e o ataque pelo íon cloreto será tanto maior quanto mais fácil for a ruptura desse filme que, por sua vez, aumenta com as imperfeições do mesmo ⁽²⁴⁾. Isto pode ser verificado por ensaios eletroquímicos e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) ⁽²²⁾ e foi proposto que, em solução, os defeitos são formados e repassivados e a presença de íons agressivos impedem a repassivação, permitindo a nucleação dos pites.

Além da ação do agente agressivo pelos defeitos do filme de óxido, em soluções com valores de pH altos, ocorre a dissolução do filme de óxido e do alumínio, formando aluminato ⁽²⁵⁾, conforme as equações:



A melhoria da resistência à corrosão do alumínio em meios agressivos tem sido conseguida por meio da adição de elementos de liga, escolha dos tratamentos térmicos e aplicação de revestimentos adequados.

(b) Tipos de corrosão

✓ Corrosão por pites ⁽²⁶⁾

A corrosão por pites é um ataque localizado na superfície passiva devido à presença de íons agressivos (principalmente Cl^- , Br^- , I^-) no eletrólito. Manifesta-se em certos pontos da superfície passiva pela formação de pequenas cavidades (pites) que variam de alguns micrometros a alguns milímetros ⁽²⁶⁾.

A corrosão por pite é considerada um dos principais mecanismos para prejudicar a alta-resistência à corrosão das ligas de alumínio ⁽²⁶⁾. Isso ocorre porque o pite causa a ruptura do filme passivo na superfície do metal. Smialowska ⁽²⁷⁾ descreve quatro estágios que podem ser distinguidos para a corrosão por pite: (1) processos ocorrendo no filme passivo, no limite do filme passivo e solução; (2) processo ocorrendo dentro do filme passivo; (3) formação de pite metaestável que se inicia e cresce em um curto período de tempo abaixo do potencial crítico de pite; (4) crescimento do pite estável sob certo potencial de pite crítico. Nas ligas de alumínio, a formação do pite também pode ser devido, à dissolução da matriz ou dissolução dos compostos intermetálicos ⁽²⁸⁾.

Os estudos de corrosão por pite de ligas de alumínio da série 7xxx mostraram que a presença das partículas ricas em Fe e Ti poderia criar células galvânicas entre essas partículas e o volume da matriz metálica ⁽²⁹⁾. Os autores também verificaram que os parâmetros susceptíveis ao pite são (i) adição de elementos de liga, (ii) concentração do ânion cloreto, (iii) relação da área catodo/anodo, (iv) aeração diferencial, (v) mudanças de pH nos sítios anódicos e catódicos.

STARKE *et al.* ⁽¹⁾ relacionaram a formação de pite com a remoção do metal em sítios localizados, resultando na formação de cavidades. O pite pode iniciar nas

partículas de constituintes intermetálicos e seu tamanho, quantidade, localidade e potencial de corrosão pode influenciar no comportamento da corrosão por pite na liga de alumínio.

✓ Corrosão intergranular e/ou intragranular

Os materiais metálicos apresentam defeitos cristalinos (lacunas, discordâncias, contornos de grão) e heterogeneidades químicas (impurezas, precipitados, inclusões, micro-segregações). Geralmente, as heterogeneidades químicas são encontradas com mais facilidade nos defeitos cristalinos por apresentarem maior energia livre. Dependendo do potencial dos defeitos e da heterogeneidade química, o material pode ser atacado dentro dos grãos ou no seu contorno. Quando o ataque é através do grão, a corrosão é conhecida como transgranular e, quando ocorre no contorno do grão, intergranular ⁽²⁶⁾.

De acordo com Gentil ⁽²⁵⁾, as ligas de alumínio sofrem fratura à corrosão em diversos meios como cloretos e outros. A fratura é intercristalina e se relaciona à presença de precipitados formados durante o endurecimento. Os caminhos preferenciais para a corrosão podem ser além dos contornos de grão, as regiões adjacentes aos mesmos, empobrecidas de elementos de liga devido ao processo de precipitação. Neste caso, cuidados especiais no tratamento térmico e escolha da estrutura metalúrgica adequada são processos úteis para combater a ocorrência da fratura.

Quando uma liga é submetida a um tratamento térmico de precipitação, diz-se que ela está *sensibilizada* do ponto de vista de corrosão. A maioria das ligas de alumínio é submetida a algum tipo de tratamento térmico, geralmente de precipitação (envelhecimento). Esse tratamento aumenta a resistência mecânica, mas freqüentemente conduz dependendo da liga a uma suscetibilidade à corrosão intergranular ⁽²⁶⁾.

As ligas 7050 são altamente susceptíveis à corrosão intergranular no tratamento tipo W dependendo das condições de resfriamento. Quando o tratamento termo-mecânico é realizado numa condição tal que permita uma precipitação nos contornos de grão, a taxa de ataque dos produtos 7X50-W é tão considerável que

eles podem sofrer corrosão intergranular durante o tempo que ficam na fábrica (entre o resfriamento e o envelhecimento até o alívio final). O resfriamento aumenta a probabilidade de ocorrência da corrosão intergranular para produtos de espessura acima de 10 mm. Neste caso, o consumidor pode até exigir uma remoção de até 10% da superfície do metal, como prevenção contra a corrosão intergranular.

✓ Corrosão por esfoliação

A corrosão por esfoliação é um tipo específico de ataque seletivo que atua paralelamente às superfícies externas das ligas de alumínio com conseqüente desprendimento de camadas do metal. Ocorre em componentes que tiveram seus grãos alongados e achatados, criando condições para que inclusões ou segregações presentes no material sejam transformadas, devido ao trabalho mecânico, em plaquetas alongadas ⁽²⁵⁾ ⁽²⁶⁾.

As ligas de alumínio da série 7xxx são muito resistentes à corrosão por esfoliação, essa resistência é aumentada pelos tratamentos térmicos dos tipos T76, T74 e T73, embora a um custo de perda da resistência mecânica de 5 a 20%. O tratamento T77, porém fornece alta resistência à corrosão sem acusar perda de resistência mecânica.

✓ Corrosão sob tensão (CST) ⁽²⁶⁾

A corrosão sob tensão é uma fissuração provocada pela corrosão associada a tensões residuais ou a tensões externas constantes. GEMELLI *et al.* ⁽²⁶⁾ distinguiram os vários fatores importantes na corrosão sob tensão:

1) *Tensões*: as tensões de origem interna surgem por meio das operações de conformação mecânica (laminação, trefilação, embutimento etc.), dos tratamentos térmicos (têmpera), dos tratamentos de superfície, dos gradientes térmicos etc. As tensões externas são mais facilmente definidas e resultam das condições de

utilização. Assim, baixas tensões a partir de 50% do limite de elasticidade do material podem provocar corrosão sob tensão.

2) *Meio corrosivo-material*: a manifestação do fenômeno de corrosão e o seu tipo de propagação no interior do metal dependem do sistema metal (ou liga)-meio corrosivo. Ligas de alumínio endurecidas por precipitação são sensíveis a corrosão sob tensão em soluções que contenham íons de halogênios. A sensibilidade varia com o tipo de íon agressivo, com a composição da liga e com o tratamento térmico. A corrosão sob tensão dessas ligas manifesta-se, em geral, por uma fissuração intergranular. A precipitação de compostos intermetálicos do tipo Al_2Cu ou Mg_5Al_8 , Mg_2Al_3 pode ser responsável pelo fenômeno.

3) *Tempo*: de modo geral, a corrosão sob tensão ocorre sobre materiais passivos. Quatro estágios caracterizam o fenômeno: (i) período de incubação, (ii) formação de um filme passivo, (iii) formação (nucleação) e propagação de fissuras (iv) ruptura do material. O tempo de ruptura pode ser de algumas horas ou alguns anos.

4) *Potencial eletroquímico-pH*: existem intervalos de potenciais que favorecem a corrosão sob tensão. Esses intervalos se situam em torno do potencial de passivação para os materiais passiváveis ou em torno do potencial de transpassivação (potencial de pite) para os materiais que se passivam espontaneamente no meio considerado. Para potenciais catódicos, esses materiais se fragilizam devido à redução e permeação de hidrogênio.

5) *Temperatura*: a elevação da temperatura favorece a corrosão sob tensão, pois a temperatura diminui a estabilidade dos filmes passivos.

A liga AA7050, mesmo quando tensionada em um valor abaixo do seu limite de escoamento, pode sofrer uma falha do tipo catastrófica, ainda na ausência de

tensões cíclicas, devido ao aparecimento de fissuras que se propagam na presença de tensões de tração e de um meio agressivo⁽¹⁾.

WU *et al.*⁽¹⁹⁾ estudaram a microestrutura e propriedades da liga de Al-Zn-Mg-C e concluíram que a resistência à corrosão sob tensão dessa liga está relacionada com o tamanho do precipitado no contorno de grão e com a fração de volume de precipitados na matriz. As características da corrosão dessa liga são devidas principalmente: (a) ao mecanismo de corrosão por fratura assistida por hidrogênio, (b) concentração de contornos de grão sob-tensão, (c) velocidade de dissolução anódica⁽¹⁹⁾.

(c) *Estudo Eletroquímico das ligas de alumínio*

SUTER *et al.*⁽³⁰⁾, por meio da microeletroquímica em alumínio puro em solução de NaCl 0,01 M, mostraram que, quando uma área (ϕ a 1 cm) é exposta ao eletrólito, o potencial é deslocado para valores mais negativos (- 300 mV) do que uma exposição de uma área pequena ao eletrólito, pois quanto menor a área, há menor número de pontos fracos que formam o pite. Na liga AA 2024, T-3 (~1cm) SUTER *et al.*⁽³⁰⁾ mostraram que o início de pite ocorre em precipitados de AlCuMg em um potencial de 200 mV vs SCE (eletrodo saturado de calomelano). Numa pequena área exposta, com inclusões de AlCuMg, como também com inclusões de ambos AlCuMg e AlCuFeMn, o potencial de pite é 200-300 mV menor do que o potencial de pite em áreas que tenham somente inclusões de AlCuFeMn. Experimentos com inclusões simples de AlCuMg indicaram que o início do pite ocorre em potenciais menores na matriz adjacente.

GARRIDO *et al.*⁽³¹⁾ estudaram voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura das ligas de Al-Zn-Mg em soluções de cloreto. As formas dos voltamogramas são as mesmas, independentemente da presença de Cr e Nb. Para todas as espécies estudadas, a região passiva é encontrada durante os estágios iniciais na varredura anódica e aparece um pico anódico máximo. Este pico está relacionado com a oxidação da liga envolvendo sua superfície junto com a redução de Mg, na interface liga/óxido (saindo elemento de liga com o transporte de cátions Mg pelos defeitos do filme na solução). A corrente chega a zero depois de atingir um

máximo anódico para baixas velocidades de varredura, mas não impede que ocorram pites no alumínio em potenciais mais positivos. Depois do pico catódico, a corrente aumenta devido à quebra do filme e propagação do pite. Em baixas velocidades de varredura (0,02 a 1-2 mVs⁻¹), esses picos são completamente separados pela região de corrosão por pite. Quando aumenta a velocidade de varredura, tanto os picos anódicos, como o potencial de ruptura se deslocam para valores mais positivos. Para altas velocidades de varredura, esses picos aparecem como um ombro no aumento de corrente.

Diferença significativa aparece entre os potenciais de pico para os dois grupos de ligas que contêm Cr e as que não contêm Cr. Os potenciais de pico para as amostras que contêm Cr são mais negativas do que para as ligas que não contêm Cr. Isso pode estar relacionado com o aumento da resistência à corrosão por pite devido à presença de Cr nas ligas de alumínio. Os potenciais do pico anódico, de ruptura e de repassivação estão relacionados com o aumento da resistência à corrosão por pite, explicado pela presença de Cr no filme anódico, o qual dificulta que o cloreto alcance a interface metal/filme. O aumento da resistência à corrosão por pite com a presença de Cr e Nb não é devido a diminuição do Mg na superfície, mas à presença desses elementos na camada de óxido ⁽³¹⁾. Em outro trabalho de CABOT *et al.* ⁽³²⁾ sobre o efeito do tratamento térmico dessas ligas, os voltamogramas obtidos para as ligas recozidas (A), laminadas (ST) e aquecidas por 1 h a 480 °C (F) apresentaram forma similar à do Al puro. Foi observada uma histerese para as ligas A, ST e F devido às cavidades formadas durante a evolução dos pites, permitindo o desenvolvimento de locais agressivos. Mas, nenhuma histerese foi observada para as ligas em outros tratamentos térmicos, devido à presença de precipitados finos. Neste caso, os pites foram desenvolvidos aleatoriamente e não nos contornos de grãos. Assim, a nucleação e propagação dos pites estão relacionadas com o tamanho do precipitado de MgZn₂, que atuaram como centros de nucleação somente para as ligas A e ST.

MOREIRA *et al.* ⁽³³⁾ estudaram a mesma liga de Al-Zn-Mg em soluções de cloreto contendo sulfatos pelas técnicas de EIS (espectroscopia de impedância eletroquímica), XPS (espectroscopia de foto-elétrons) e SEM (microscopia eletrônica de varredura). A susceptibilidade à corrosão por pite em ligas recozidas e laminadas à frio foi maior do que as temperadas e envelhecidas. A presença de

sulfato nas soluções de cloreto desloca o potencial de repassivação para a direção mais negativa, enquanto o potencial de ruptura, geralmente, é deslocado para valores mais positivos.

Depois de iniciada, a corrosão por pite foi mais intensa em solução contendo sulfato. O espectro de impedância mostrou que há uma mudança nos parâmetros elétricos do circuito equivalente com a presença e ausência de sulfato testado separadamente. Para filmes passivos, o aumento do valor do elemento de fase constante (CPE) foi explicado pelo aumento dos defeitos do filme com sulfato.

CABOT *et al.* ⁽³⁴⁾ também estudaram por EIS as regiões passivas e transpassivas de potenciais das ligas de Al-Zn-Mg em solução de NaCl. Eles observaram um desvio do comportamento capacitivo ideal. Este desvio pode ser atribuído ao caráter heterogêneo dos filmes de óxido formados sobre a superfície da liga devido à existência da fase de $MgZn_2$ na liga. A presença do precipitado de $MgZn_2$ sugere ataque por pite em soluções de NaCl 1 mol dm^{-3} e pH 7 em potenciais de $-1,1V/SCE$. A oxidação dessas fases intermetálicas leva a defeitos e fraturas localizados. A capacitância diminui e a resistência da dissolução do precipitado de $MgZn_2$ aumenta quando o potencial é deslocado para direção positiva, sugerindo crescimento da espessura do filme quando o potencial é mais positivo e o óxido, portanto, é mais protetivo.

(d) Proteção contra a corrosão das ligas de alumínio

Embora as ligas de alumínio apresentem boa resistência à corrosão sob atmosferas de baixa agressividade, para uso industrial, o filme de óxido de alumínio superficial não proporciona longa proteção. Assim, medidas de proteção tornam-se exigências do mercado para um aumento da vida útil do material.

Alguns pesquisadores, para aumentar a resistência à corrosão das ligas de alumínio, utilizam tratamentos térmicos, revestimentos anódicos, deposição de compósito na matriz por plasma de arco transferível (PTA), deposição física de vapor (PVD), pintura, bombardeamento iônico, eletrodeposição por cromo duro e outros processos de aspensão térmica.

SUAY *et al.* ⁽³⁵⁾ utilizaram EIS para obter informação detalhada sobre as propriedades eletroquímicas das camadas porosas e de barreira de alumínio anodizado exposto a diferentes atmosferas durante três anos. O circuito equivalente para filmes porosos de óxidos de alumínio proposto $\{R(C(R((RC)(RC))))\}$ reproduziu os resultados experimentais de impedância, revelando que essa técnica permite monitorar mudanças no intermediário, na barreira e nas camadas porosas durante o processo de envelhecimento. Observaram, também, que a qualidade da camada melhora com o tempo de exposição em todos os ambientes testados (urbano, rural, marinho e industrial).

HAMDY *et al.* ⁽³⁶⁾ utilizaram EIS para estudar a resistência à corrosão de dois tipos de revestimentos fluoropoliméricos sobre a liga de alumínio AA6061 em solução 3,5% de NaCl. Como o sistema estudado consistia de um filme orgânico depositado em camadas de pré-tratamento, tendo mostrado desempenho excelente para proteção da liga de Al contra a corrosão, foi possível utilizar o circuito elétrico simples $R((C(RQ)))$ para interpretar os dados de impedância eletroquímica. Os autores concluíram que os dois tipos de revestimentos podem ser utilizados como protetores da liga contra a corrosão.

CAMPESTRINI *et al.* ⁽³⁷⁾ estudaram a influência da preparação da superfície no desempenho de revestimentos de conversão do cromato na liga 2024 de alumínio alclad por meio das medidas de EIS realizadas em eletrólitos agressivos. Os circuitos equivalentes propostos permitiram o estudo do efeito da variação da micro-estrutura da superfície do alumínio, devido ao pré-tratamento dessa superfície, no desempenho do revestimento depositado e da camada de conversão de cromato.

Em outro estudo, FEDRIZZI *et al.* ⁽³⁸⁾ investigaram o efeito da limpeza química no comportamento da corrosão de ligas de alumínio pintadas. Observaram, com a ajuda da técnica EIS e com o programa Boukamp, que a resistência à corrosão filiforme fica afetada ao extremo pela composição química do substrato de alumínio. Além disso, a limpeza química modifica a composição química de superfície da liga, alterando seu comportamento frente à corrosão.

O interesse maior do presente trabalho concentra-se no uso das técnicas de aspersão térmica para a proteção da liga AA7050 contra a corrosão. A definição da técnica de aspersão térmica e aplicação dessa técnica, como no caso de revestimentos em ligas de alumínio, serão discutidas a seguir.

2.2 Aspersão Térmica

2.2.1 Fundamentos do processo

2.2.1.1 Histórico

As primeiras demandas por revestimentos metálicos foram de caráter decorativo, utilizando principalmente o ouro em função de seu brilho, cor e resistência. A menção de utilização de revestimentos metálicos é encontrada desde 300 a.c nos Papiros de Leyden. Com a evolução do uso dos metais foram descobertos diferentes métodos de revestir os próprios metais com outro metal como, por exemplo, o revestimento por imersão em metal ⁽³⁹⁾.

No início do século XX, uma equipe de pesquisadores, sob o comando de Schoop, na Suíça, foi a primeira a verificar a possibilidade de deposição de camadas de metais sobre uma superfície sem o uso de adesivo ou imersão ⁽⁴⁰⁾. A brilhante idéia ocorreu quando ele e sua filha lançavam projéteis de chumbo contra uma parede com um simples canhão de brinquedo. O primeiro sistema de aspersão de pó metálico por chama também foi desenvolvido por Schoop. Os primeiros equipamentos foram comercializados na França e Alemanha.

Durante a Segunda Guerra Mundial foi a fase de maior desenvolvimento do processo de aspersão de revestimentos, devido à possibilidade de recuperação de peças com deposição de materiais sobre os componentes sem aquecê-los ⁽³⁹⁾.

Turner e Budgen, em 1926, publicaram os primeiros trabalhos em língua inglesa sobre os revestimentos. A literatura ⁽⁴⁰⁾ menciona a existência de uma extensa revisão da técnica de aspersão térmica realizada por Rollason e Budgen em 1939 e Ballard completou essa revisão em 1969.

A partir dos anos 60, houve um rápido desenvolvimento da técnica em virtude dos grandes avanços tecnológicos, principalmente nos investimentos e necessidades da indústria aeroespacial, onde os desafios quanto ao desempenho de materiais e sistemas cresciam na mesma medida da chamada “guerra fria” ⁽³⁹⁾.

2.2.2 Princípios básicos e definições

Aspersão Térmica, ou “Thermal Spray” é um grupo de processos nos quais materiais metálicos ou não metálicos, finamente divididos, são depositados em uma condição fundida ou semi-fundida sobre um substrato preparado, formando um depósito aspergido ⁽³⁹⁾.

O material a ser aspergido pode se encontrar na forma de pó, arame, cordão ou vareta. A pistola de aspersão gera o calor necessário, utilizando gases combustíveis ou um arco elétrico. Os materiais sólidos, quando aquecidos, mudam para um estado plástico ou fundido e são acelerados por um gás comprimido. Os vapores de partículas confinadas são impelidos para o substrato. As partículas são propelidas no estado fundido ou semi-fundido, as quais formam o revestimento ao se aderir ao substrato devidamente preparado ⁽⁴¹⁾ **(Figuras 3-4)**.

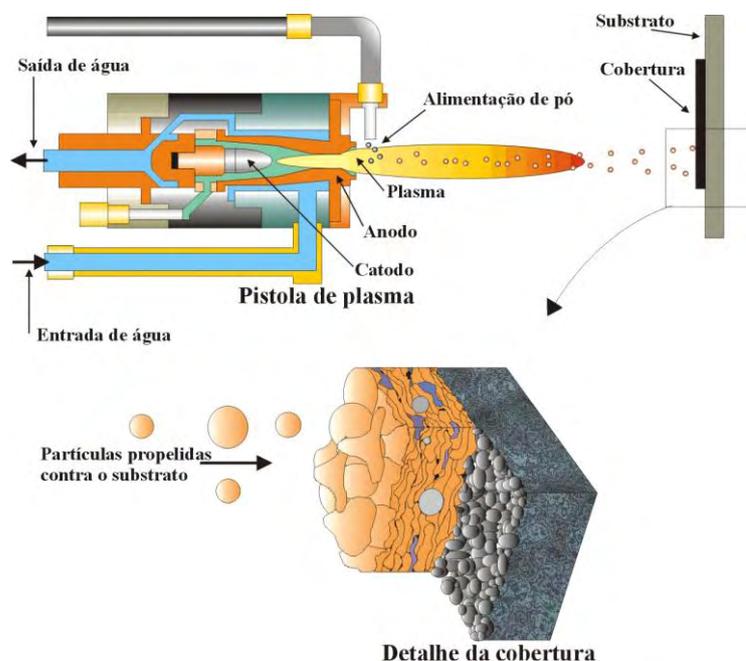


Figura 3 - Exemplo de aspersão de partículas sobre substrato devidamente preparado utilizando o processo a plasma de arco não transferido.

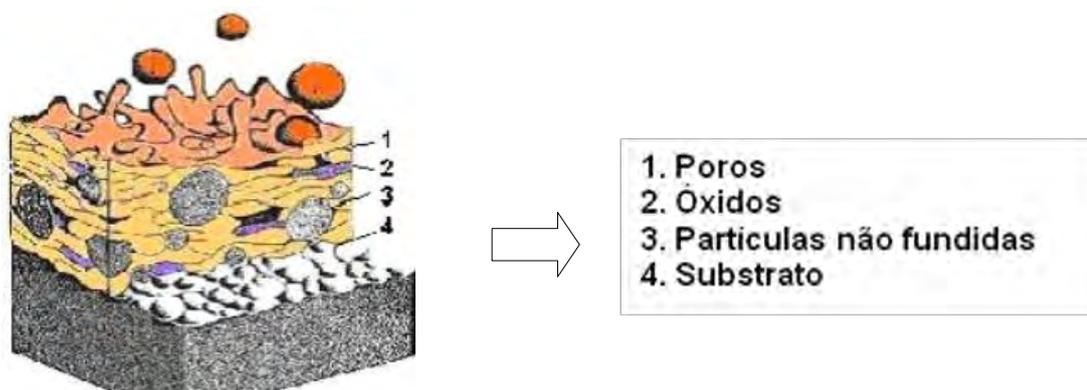


Figura 4 - Esquema da formação de um revestimento aspergido sobre um substrato (adaptada da ref 42).

A aspersão térmica de um revestimento é um processo caótico com irregularidades na superfície e dentro do revestimento. Em alguns casos, partículas superaquecidas são oxidadas na chama; outras partículas podem não fundir e simplesmente são incorporadas no depósito ⁽²⁾ ⁽⁴²⁾.

Nesta técnica, o material a ser aspergido é transferido com energia suficiente (cinética e calorífica), a fim de se obter revestimentos compactos mediante a agregação de finas partículas do material atomizado fundido e aspergido sobre um substrato com a superfície limpa e ativa ⁽⁴⁰⁾ ⁽⁴³⁾. O elevado calor existente nesta transferência faz com que as partículas se deformem com maior facilidade no impacto com o substrato. A combinação da plasticidade e velocidade faz com que as partículas tornem-se aplainadas e formem finas partículas lenticulares que resfriam, se conformam e aderem às irregularidades da superfície assim preparada, formando uma estrutura lamelar ou "splats" orientados em direção paralela à superfície do substrato (**Figura 5**) ⁽³⁹⁾ ⁽⁴³⁾.

O modo com que este processo é feito determina a densidade e a resistência do revestimento. Por um lado, fornece a energia mecânica superficial para que as partículas se deformem e preencham as irregularidades da superfície. Por outro lado, a colisão inelástica gera mais calor, o que favorece a adesão entre as novas partículas e a massa já depositada ⁽⁴⁰⁾. Todos os processos de aspersão térmica utilizam um gás como gerador desta componente cinética. Na maioria dos casos, este gás é quente e serve também como gerador de calor. O balanço entre energia calorífica e cinética pode variar em grandes proporções, o que conduz a

revestimentos de diferentes propriedades, dependendo da técnica utilizada para aspersão térmica ⁽³⁹⁾ ⁽⁴³⁾.

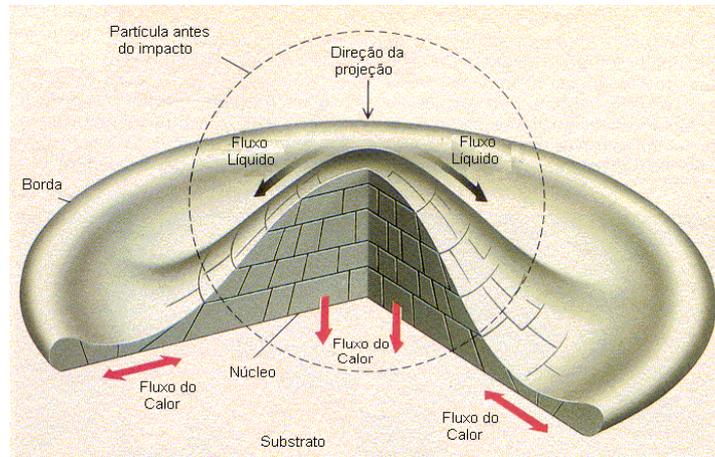


Figura 5 - Esquema de um “Splat” quando uma gota microscópica de um material fundido encontra a superfície, nivelando-a e se solidificando

Os substratos onde os revestimentos são aplicados podem ser de diferentes classes: metais, óxidos, cerâmicos, vidros, plásticos etc ⁽³⁹⁾. Entretanto, é importante destacar que nem todos os materiais podem ser aspergidos com qualquer técnica de aspersão, sendo necessário um estudo amplo a fim de selecionar a técnica mais adequada.

Os mecanismos de adesão entre cobertura e substrato são basicamente dois: ligação mecânica e ligação química. A ligação mecânica ocorre quando a cobertura preenche as irregularidades do substrato, havendo união física e, na ligação química, em alguns casos, há difusão de material na interface revestimento/substrato, originando uma ligação química.

Para uma boa ligação revestimento/substrato é muito importante a limpeza da superfície do substrato para eliminar a contaminação que inibirá a ligação do revestimento ao substrato e a manutenção da rugosidade superficial, para prover pequenas asperezas ou irregularidades que permitirão a adesão ao revestimento e criarão uma maior área superficial ⁽⁴⁰⁾.

2.2.3 Classificação dos métodos de aspersão

Os processos de aspersão térmica podem ser divididos em dois grupos básicos, de acordo com o método de geração de calor ⁽²⁾.

- Os que utilizam uma reação de combustão como fonte de calor:
 - Aspersão por chama (com o material de aporte em forma de pó ou arame)
 - Aspersão por detonação
 - Aspersão por alta velocidade (HVOF)
- Os que utilizam uma fonte elétrica como fonte de calor:
 - Plasma atmosférico (APS)
 - Plasma à vácuo (VPS)
 - Plasma em atmosfera controlada (CAPS)
 - Arco elétrico

Na **Tabela 5**, está apresentado um resumo dos dois grupos que fazem parte do processo de aspersão térmica em função da fonte de calor e da atmosfera utilizada.

Tabela 5 - Classificação das técnicas de aspersão em função da fonte de calor e da atmosfera utilizada.

Energia utilizada		Atmosfera não controlada	Atmosfera controlada
Combustão		Aspersão por chama (FS). Aspersão por alta velocidade (HVOF).	
Detonação		Aspersão por detonação	
Elétrica	Plasma	Aspersão por Plasma Atmosférico (APS)	Aspersão por plasma à vácuo (VPS). Aspersão por plasma em atmosfera controlada (CAPS).
	Arco elétrico	Aspersão por arco elétrico	

Como no presente trabalho os revestimentos foram obtidos por aspersão a chama oxicombustível de alta velocidade, essa técnica será discutida sob o ponto de vista de revisão bibliográfica.

2.2.4 Aspersão térmica a chama oxicombustível de alta velocidade (HVOF)

Dentro dos processos de aspersão térmica por combustão, destaca-se a aspersão térmica a chama oxicombustível de alta velocidade (HVOF). Este processo começou a ser desenvolvido nos finais dos anos 70, sendo os primeiros trabalhos elaborados na Thayer School of Engineering de Hanover e pela Browing Engineering (West Lebanon) ⁽²⁾. Neste processo, o gás combustível é queimado com o oxigênio a alta pressão, gerando um jato de exaustão de alta velocidade. Como gás combustível utiliza-se propano, propileno, etil-acetileno-propadieno ou hidrogênio, que é misturado com oxigênio e queimado em uma câmara de combustão. Os produtos de combustão são liberados e se expandem por meio de um bocal, onde as velocidades do gás podem se tornar supersônicas. O pó é introduzido no bocal, axialmente, em geral, e é aquecido e acelerado para fora do bocal. A câmara de combustão e o bocal são resfriados com água. A **Figura 6** mostra esquematicamente como funciona uma pistola de HVOF.

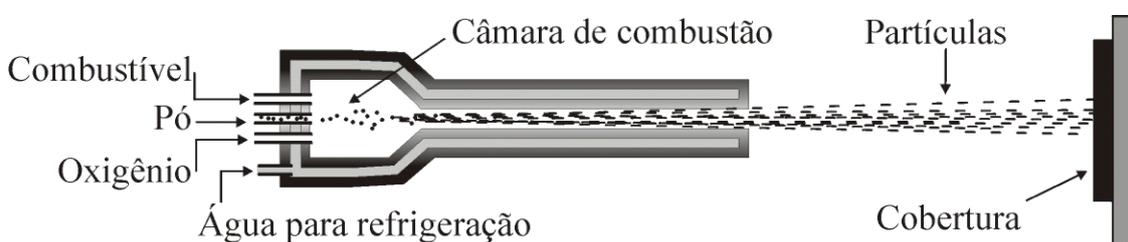


Figura 6 - Desenho representativo de uma pistola de HVOF.

A técnica de HVOF oferece as vantagens de apresentar maior plasticidade, fluidez e velocidade do material aspergido, permitindo que as partículas alcancem o substrato, no momento do impacto, adquirindo uma forma lenticular

mediante a união destas lentículas. As partículas evoluem até alcançar uma morfologia de um bom revestimento, com elevada densidade, baixa porosidade e boa aderência ⁽⁴⁰⁾. Os principais ganhos na utilização de elevadas velocidades de aspersão são:

- Redução das reações de degradação térmica e do tempo de exposição à chama;
- Aquecimento mais uniforme e eficiente devido a elevadas micro-turbulências.
- Redução e minimização do contato com a atmosfera do ambiente;
- Menor temperatura em comparação com os processos de plasma;
- Elevada energia cinética capaz de produzir boa aderência entre o substrato e o revestimento ⁽³⁾.

O tamanho das partículas de pó usado no processo de HVOF varia de 5 a 45 μm . A taxa de alimentação de pós varia de 20 a 80 gmin^{-1} . O pó é injetado axialmente, em geral, (algumas tochas radialmente), utilizando nitrogênio como gás de arraste. A distância de aspersão varia de 120 a 300 mm. As taxas de vazão do gás combustível estão entre 40 e 60 Lmin^{-1} e o fluxo de oxigênio é da ordem de 430 Lmin^{-1} . A maioria dos pós aspergidos por esse processo é formado por carbonetos ⁽²⁾.

Dos processos de aspersão térmica disponíveis, o HVOF tem sido amplamente adotado em muitas indústrias devido a sua flexibilidade e relativo baixo custo ⁽³⁾. Alguns ramos industriais que utilizam revestimentos preparados pela técnica HVOF são apresentados na **Tabela 6**.

Tabela 6 - Possíveis aplicações dos revestimentos HVOF em vários ramos industriais.

Ramo Industrial	Aplicação	Material
Indústria de papel	Cilindros, Condutos.	WC-Co (Cr), Cr ₂ O ₃
Indústria de aço	Rolos para sistemas de transporte em fábricas	Cr ₃ C ₂ -NiCr, Cr ₃ O ₂ -NiCr
Indústria de impressão	Rolos ou cilindros de regulagem	Cr ₂ O ₃
Indústria têxtil	Rolos ondulados	Al ₂ O ₃ -TiO ₂
Acessórios	Válvulas isoladoras, torneira.	WC-Co+ WC-Ni, Cr ₃ C ₂ -NiCr
Eletrônica	Trilhas condutoras	Cu
Planta de construção	Ferramentas, separadores, equipamentos químicos.	Al ₂ O ₃ , Mo; Al ₂ O ₃ , Mo; Al ₂ O ₃ , Mo
Indústria automobilística	Discos de fricção, Aros de Pistão.	Mo
Indústria aeronáutica	Componentes hidráulicos	Cr ₃ C ₂ -NiCr

2.2.5 Revestimentos obtidos por técnicas de aspersão térmica

2.2.5.1 Parâmetros de aspersão

Os revestimentos obtidos por técnicas de aspersão térmica, em especial por HVOF, são dependentes de diversos parâmetros, por exemplo: morfologia e composição do pó de aspersão, estado superficial do substrato, distância de aspersão (distância entre a boca da pistola e a superfície do substrato), vazão dos gases, velocidade de deslocamento da pistola em relação ao substrato, entre outros. Estes parâmetros vão definir as características estruturais dos revestimentos, que influirão em suas propriedades, tanto tribológicas, como de resistência à corrosão.

(a) *Pó de aspersão*

O tamanho e morfologia do pó influenciam nas condições de alimentação da pistola, assim como na troca de calor, tanto dentro da câmara de combustão, como durante o vôo.

Em geral, uma boa fluidez do pó facilita sua alimentação desde o reservatório até a pistola, já que a alimentação do pó é feita mediante uma sobre-pressão. Esta fluidez dependerá diretamente de sua morfologia e tamanho, sendo as formas esféricas as que apresentam maiores valores de fluidez.

Por outro lado, o tamanho, a distribuição granulométrica e o processo de fabricação determinam o mecanismo de transmissão de calor entre a chama e a partícula durante o vôo. Pós de menor tamanho de partícula necessitam de menos tempo para chegar a um estado pastoso e/ou fundido. E, caso haja, heterogeneidade na distribuição granulométrica, partículas de diferentes morfologias chegarão ao substrato em diferentes estados (fundidos, não fundidos, semi-fundidos, oxidados etc).

Atualmente, existe uma grande variedade de pós que podem ser utilizados, dependendo de sua aplicação, mas estes também podem apresentar diferentes morfologias, dependendo do processo de sua fabricação (aglomerados e sinterizados, densificados, etc). A morfologia do pó está relacionada com o tipo de pistola a ser utilizada (morfologia da câmara de combustão) e com a estrutura final de revestimento.

(b) *Estado superficial do substrato*

Os substratos requerem limpeza e um processo de jateamento, que proporcionará a rugosidade necessária para a boa aderência do revestimento ao substrato. Na maioria das vezes, essa rugosidade é da ordem de 5 μm , em média.

(c) Distância de aspersão

Essa distância seria da boca da pistola de aspersão até a superfície do substrato e se define como o caminho que as partículas percorrem ao sair da pistola (em vôo na chama) até se chocarem com o substrato.

Este percurso determina o estado (velocidade e temperatura) no qual chegam as partículas ao substrato e, portanto, determinará a microestrutura do revestimento. Na **Figura 7**, pode-se observar a dependência da distância de aspersão com a velocidade e temperatura das partículas dentro da chama. É importante observar como a velocidade e as temperaturas alcançam um máximo a uma determinada distância; até alcançar esse máximo, as partículas conseguirão temperaturas e velocidades cada vez maiores. Mesmo assim, a pequenas distâncias de aspersão pode-se produzir um tratamento térmico adicional da própria chama sobre o substrato. Assim, deve-se ter a capacidade de escolher a distância em função das características do pó que está sendo aspergido e da relação estrutura-propriedade que se deseja.

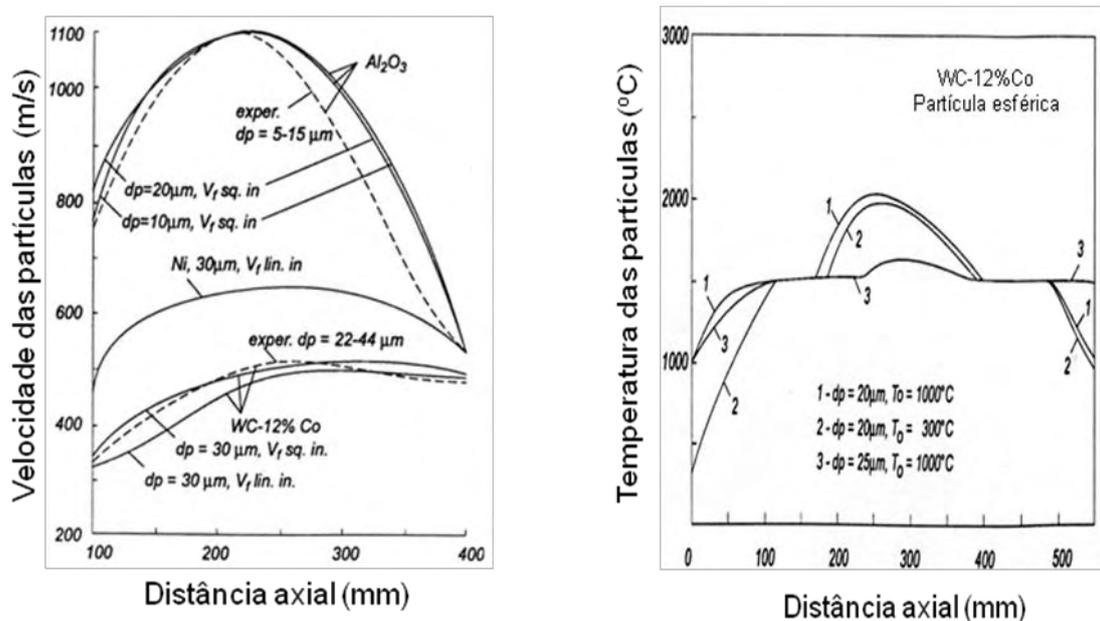


Figura 7- Dependência da velocidade e temperatura da partícula com a distância de aspersão.

(d) Vazão dos gases

Os gases que participam do processo de aspersão térmica são basicamente três: (1) gás combustível (propileno, hidrogênio, querosene, dentre outros), (2) oxigênio como gás comburente e (3) o gás de arraste (ar comprimido, nitrogênio etc).

O fluxo desses gases e a relação (estequiometria) entre o combustível e o comburente determinarão as características da reação comburente + combustível (que ocorre dentro da câmara de combustão da pistola, onde entram todos os gases). O gás de arraste também participa dessa reação, já que está composto de 20% de oxigênio e 80% de gases inertes e influirá nas condições de temperatura e velocidade dentro da câmara de combustão.

A reação de combustão que ocorre com o propileno é a seguinte:



Utiliza-se essa reação como ponto de partida na hora de calcular a vazão dos gases, mas deve ser considerado que, se a reação não é estequiométrica, podem ser gerados subprodutos de reação como: OH, O, H₂, CO etc.

(e) Velocidade de deslocamento da pistola em relação ao substrato

A velocidade transversal de deslocamento da pistola em relação ao substrato influencia na quantidade de material que irá se depositar. Uma velocidade de deslocamento lenta implica em uma maior quantidade de material depositado (espessura por camada ou por passe), o que influenciará diretamente na quantidade de calor a dissipar. Nesse caso, a quantidade de matéria e energia aportados são elevados, provocando um resfriamento lento que repercutirá diretamente na estrutura da camada obtida (cristalinidade, processos de dissolução, tensão residual, porosidade e microtrincas) e, portanto, em suas propriedades. Uma velocidade de deslocamento maior provocará o processo contrário, aporte de menor quantidade de matéria e menor energia aportada.

Se levadas em conta todas essas variáveis, pode-se criar uma série de condições de aspersão, o que permitirá obter revestimentos com uma estrutura característica e, portanto, com propriedades determinadas.

2.2.5.2 Aplicações e propriedades dos revestimentos de aspersão térmica

A qualidade dos revestimentos produzidos pela técnica de aspersão térmica depende de muitas variáveis, tais como: a forma, tamanho e distribuição das partículas de pó; proporção dos gases combustíveis, aditivos, portadores, a velocidade relativa com que se desloca a pistola de aspersão-substrato. Estas são variáveis de maior influência na qualidade do revestimento final e, como consequência, responsáveis pela estrutura do material obtido ⁽³⁾.

Quando os revestimentos são aplicados para um processo de alta qualidade, os mesmos podem exercer um efeito barreira para o substrato e prevenir a ocorrência de corrosão na interface revestimento/substrato ⁽⁴⁴⁾ ⁽⁴⁵⁾. Esses revestimentos estão relacionados com a corrosão de 3 modos: (i) proteção contra a corrosão, (ii) corrosão do próprio revestimento, (iii) processos galvânicos entre o revestimento e substrato ⁽⁴⁵⁾.

Os revestimentos de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ são muito utilizados em motores e turbinas a gás ⁽⁴⁶⁾ ⁽⁴⁷⁾ devido a suas propriedades de resistência ao desgaste, corrosão e oxidação em altas temperaturas até 800 °C. Aparentam mostrar um melhor comportamento ao desgaste quando comparados com revestimentos de WC-Co a partir de temperaturas de 500 °C, onde formam uma camada de óxido do tipo Cr_2O_3 , protegendo a estrutura do substrato ⁽⁴⁴⁾.

ROGNE *et al.* ⁽⁴⁸⁾ concluíram que o revestimento de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ é um dos melhores revestimentos de cermet (metálico-cerâmico) para proteção contra a corrosão. Esse revestimento apresenta elevada resistência à corrosão em meio de HCl e H_2SO_4 ⁽⁴⁹⁾. A corrosão do revestimento poderá ocorrer em sítios localizados, sendo que um vazio pode ser formado e podem ser criados caminhos para o ingresso da água ⁽⁴⁴⁾.

As aplicações dos revestimentos obtidos por aspersão térmica podem se dividir em vários itens ^{(39) (2)}:

- **Recuperação de peças:** a peça pode ser recuperada com um material semelhante ao do substrato ou pode-se usar uma cobertura com características especiais, diferentes das do substrato. Um eixo de aço carbono pode, por exemplo, ser recoberto por aço carbono ou por aço inoxidável, ficando no segundo caso, com uma superfície mais resistente à corrosão.
- **Proteção contra atrito e desgaste:** a aspersão térmica pode ser usada para conferir propriedades especiais às superfícies, visando diminuir os efeitos nocivos do atrito e do desgaste. Em algumas aplicações, usam-se coberturas auto-lubrificantes e/ou de baixo atrito, tais como compósitos níquel-grafite e silício-poliéster. Há situações em que uma peça é recoberta com um metal que vai se desgastar, para proteger sua contra-parte.
- **Proteção contra corrosão:** em diversas situações, as estruturas metálicas estão sujeitas a condições que causam corrosão e desgaste. Em muitos casos a aspersão térmica pode ser mais vantajosa que a pintura, oferecendo melhor relação custo/benefício. A proteção de estruturas por meio de revestimentos de aspersão térmica envolve basicamente ao mecanismo de proteção anódica onde utiliza-se principalmente o zinco, que é consumido em lugar do metal base;
- **Barreira protetora:** o revestimento impede que a atmosfera ou meio corrosivo atinja o substrato. O material mais utilizado é o alumínio. Existem diversas ligas alumínio-zinco, sendo a 85%Zn-15%Al uma das mais utilizadas. As barreiras térmicas são revestimentos com a finalidade de isolar termicamente o substrato, protegendo-o de temperaturas excessivas. Essa proteção permite trabalhar a temperaturas mais elevadas, aumentar a vida útil dos componentes revestidos, diminuir a perda de calor, tornando o sistema mais adiabático. Exemplos de aplicações: turbinas e motores de explosão.
- **Aplicações eletro-eletrônicas:** envolvem condução elétrica, isolamento elétrico e barreira eletromagnética. Pode-se conseguir uma cobertura altamente condutora pela deposição de cobre, alumínio, zinco ou prata, entre outros. Aplicações incluem circuitos, painéis e chaves contadoras. Alumina pura é usada em aplicações eletro-eletrônicas onde se deseja uma superfície com alto isolamento elétrico. Alguns componentes eletrônicos sofrem interferência de

ondas de rádio e campos eletromagnéticos. Coberturas condutoras aplicadas sobre os gabinetes desses equipamentos podem atenuar ou eliminar os efeitos nocivos das interferências. Os materiais usados para esse fim comumente são alumínio, zinco e estanho.

- **Aplicações em biomateriais:** próteses e implantes metálicos podem ser recobertos por materiais biocompatíveis, procurando-se melhorar a adesão ao osso e/ou reduzir a rejeição ao metal. A idéia básica é ter uma prótese com alta resistência mecânica e à fratura, recoberta por uma superfície porosa biocompatível que induza e/ou conduza o crescimento ósseo, aumentando a adesão entre o osso e a prótese.

2.2.5.3 Problemas dos revestimentos obtidos por aspersão térmica

O problema dos revestimentos contra a corrosão obtidos por aspersão térmica é a propriedade intrínseca do processo. A deposição sucessiva de distintas camadas de material semi-fundido sobre um substrato gera uma série de problemas difíceis de resolver (tensões, poros e trincas), que fazem com que estes revestimentos possam ser menos resistentes à corrosão que os materiais de partida. Durante o estudo, precisa ser avaliada a influência do efeito das tensões acumuladas durante a obtenção do revestimento **(i)**, do aparecimento de poros **(ii)** e da perda de elementos de liga **(iii)** sobre a resistência dos revestimentos à corrosão, especialmente daqueles obtidos por aspersão térmica.

(i) O surgimento de tensões residuais entre as camadas de material depositado e o revestimento/substrato se deve principalmente à rápida solidificação das partículas aspergidas. Isto gera micro e macro-trincas que permitem a passagem do eletrólito até o substrato e a corrosão por frestas do próprio revestimento. Em revestimentos catódicos, onde o substrato é mais nobre que o revestimento, este fator é pouco importante. Mas quando o substrato é menos nobre que o revestimento (p.ex. Aço Inoxidável sobre um substrato de aço) pode ocorrer a delaminação do revestimento causado pelo ataque químico na interface revestimento/substrato.

A tendência, nos últimos anos, é a otimização da resistência dos revestimentos contra a corrosão e o aumento de sua impermeabilidade mediante a relaxação de tensões formadas durante a aspersão térmica, pós-tratamentos (térmicos e de selagem) e a otimização de parâmetros de aspersão.

(ii) Durante a aspersão também se produz porosidade remanescente no revestimento que altera a sua permeabilidade. A aspersão mediante técnicas de última geração (HVOF, cold spray e plasma), assim como a otimização dos materiais de aporte, tende a minimizar esta porosidade. Neste sentido, os parâmetros de aspersão têm grande importância, o fluxo e proporção de gases, já que pequenas variações nestes podem produzir o superaquecimento das partículas ou o pouco aquecimento das mesmas, pode levar à deposição de partículas frias, ambos de características catastróficas para a adesão do revestimento. Alguns desses efeitos já foram observados em trabalhos recentes ^{(5) (50) (6)}.

(iii) A perda de elementos de liga durante a aspersão também é um ponto importante que altera a resistência destes revestimentos contra a corrosão. Ligas com elementos como o cromo e o níquel são suscetíveis ao ataque por pites devido à formação de óxidos mistos de cromo e níquel durante a aspersão. Isto pode empobrecer a matriz deste tipo de elementos, que deve sua característica protetora à formação de uma camada passiva e homogênea de óxido. Assim, poderão existir zonas de menor concentração de elementos de liga, comportando-se de maneira anódica frente ao resto do revestimento e impossibilitando a formação de uma camada passiva protetora. Neste sentido, a otimização dos parâmetros de aspersão e dos materiais a serem aspergidos (pó de aspersão) assume grande importância com o objetivo de equilibrar as composições e evitar um superaquecimento das partículas com a conseqüente formação de óxidos durante a aspersão e perda de elementos de liga.

2.2.5.4 Corrosão dos revestimentos obtidos por aspersão térmica

No que se refere à corrosão, não existe ainda maior controle devido aos complexos caminhos que pode ter esse processo, o que, por exemplo, dificulta seu estudo em comparação com os fenômenos de desgaste. Conclui-se que a melhora

destes tipos de sistemas se relaciona com a otimização dos materiais de aporte (pó de aspersão, por exemplo) com o objetivo de compensar a perda de elementos de liga durante sua passagem pela chama. Um segundo fator importante é a otimização dos parâmetros de aspersão com o objetivo de obter revestimentos homogêneos, minimizar as tensões, a formação de óxidos e a porosidade. Os pós-tratamentos e a utilização de processos de selagem e de sistemas duplex (duplas camadas de revestimentos) atuam como importante fator para se conseguir o avanço contra a corrosão.

Mais especificamente, o efeito da porosidade e dos óxidos sobre o comportamento eletroquímico de revestimentos obtidos por técnicas de aspersão térmica também foi bastante discutido ⁽⁵¹⁾. NORMAND *et al.* ⁽⁵¹⁾ concluíram que o aumento da resistência contra a corrosão se deve à minimização da porosidade remanescente no revestimento proveniente da aspersão. Isto porque os poros permitem a passagem do eletrólito até o substrato e o ataque do próprio revestimento por corrosão por pites e por frestas. Os óxidos gerados pelo aquecimento das partículas têm o efeito de retirar elementos de liga da matriz e, assim, formar pilhas galvânicas no próprio revestimento, diminuindo a resistência à corrosão. A otimização do tamanho de partícula e natureza do pó e dos parâmetros de aspersão aparecem como a solução mais provável.

Alguns trabalhos avaliam o emprego de técnicas eletroquímicas no estudo da resistência à corrosão desses revestimentos aplicados sobre qualquer tipo de substrato ^{(51) (52) (53) (54)}.

Destaca-se o uso de ensaios potenciodinâmicos como curvas de polarização para avaliar a resistência ao ataque por pites e a corrosão por frestas de diversos revestimentos e aços inoxidáveis; o uso da medida de potencial de circuito aberto e EIS com o objetivo de determinar o grau de penetração do eletrólito no revestimento até o substrato, a degradação do revestimento e da interface revestimento/substrato; o uso da medida da resistência de polarização (R_p) com o objetivo de estimar a resistência do sistema quando da passagem de corrente elétrica; os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica com o objetivo de esclarecer possíveis mecanismos que expliquem o comportamento destes sistemas.

Os estudos eletroquímicos dos revestimentos de Cr_3C_2 -NiCr e WC-Co(Cr), são muito escassos na literatura. SUEGAMA *et al.* ⁽⁷⁾ estudaram o comportamento

eletroquímico dos revestimentos de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ aplicados por aspersão térmica sobre aço em solução aerada de H_2SO_4 0,5M. Observaram que a penetração do eletrólito e o correspondente comportamento eletroquímico das amostras são fortemente influenciados pelos parâmetros de aspersão e pelo tratamento térmico aplicado. Não se observou corrosão generalizada do revestimento nesse eletrólito. O eletrólito penetra até o substrato por meio de poros, fendas e separações entre as camadas formadas nos revestimentos durante o processo de aspersão térmica. Uma vez que o eletrólito alcança o substrato, este sofre corrosão preferencial devido ao par galvânico formado entre o substrato e o revestimento. Os revestimentos tratados termicamente com a chama da pistola apresentaram maior resistência à corrosão. Os tratamentos térmicos retardam o efeito do eletrólito no substrato, formando barreiras que impedem a passagem do eletrólito através do revestimento ⁽⁷⁾.

Comportamento eletroquímico e mecanismos de corrosão de revestimentos (WC-CrNi e WCCrC-CoCr) obtidos por aspersão térmica foram estudados por SOUZA *et al.* ⁽⁵⁵⁾. Esse estudo demonstrou que os revestimentos metálico-cerâmicos exibem diferentes comportamentos frente à corrosão: os revestimentos de WC-CrNi exibem comportamento passivo e ocorre ruptura localizada através dos pites dentro do revestimento, enquanto que os revestimentos de WCCr-CoCr não exibem passividade e não há uma temperatura crítica de ruptura.

GUILEMANY *et al.* ⁽⁵²⁾ estudaram o efeito da espessura dos revestimentos por medidas eletroquímicas de revestimentos $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ aplicados por aspersão térmica. Os revestimentos de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ atuam como uma simples barreira e, embora uma grande espessura do revestimento diminua a probabilidade de encontrar poros interconectados, não é o suficiente para impedir completamente a passagem de eletrólito. A presença de fraturas e separação entre camadas depositadas são importantes fatores que não podem ser alterados pelas modificações da espessura do revestimento de cermet aspergido. Medidas de potencial de circuito aberto mostraram um rápido descaimento do potencial de corrosão que está relacionado com a rápida penetração do eletrólito pelos poros e trincas formadas durante a solidificação do revestimento. A resistência de polarização aumentou com o tempo de imersão, que pode ser explicado pela passividade do revestimento e acumulação de sais e óxidos nos poros e frestas do revestimento. Experimentos de voltametria cíclica mostraram um aumento da

intensidade de corrente por volta de 0,4 V, que corresponde à ruptura da camada passiva do revestimento. A resposta de impedância pode ser ajustada por um circuito elétrico equivalente e os diferentes valores de resistências e capacitâncias são explicados pelo aumento da porosidade e trincas detectadas em alguns revestimentos.

CHIDAMBARAM *et al.* ⁽⁵⁶⁾, a partir de curvas de polarização, compararam o comportamento contra a corrosão de oito revestimentos aspergidos sobre o aço AISI 316. Revestimentos foram aspergidos usando parâmetros de aspersão otimizados e, então, apresentaram uma baixa porosidade. Os valores de porosidade desses revestimentos são inversamente proporcionais a sua densidade. Com base no desempenho do revestimento de FeCr, entende-se que revestimentos obtidos por aspersão térmica com a mesma composição do pó de partida como AISI 316 exibem baixa resistência à corrosão. Assim, há a necessidade de se desenvolver e avaliar revestimentos que ofereçam desempenho similar, ou melhor, que o AISI 316. Os oito revestimentos aspergidos apresentaram uma boa resistência à corrosão em meio de HCl 0,1M. Foi notado que Cr e Ni sozinhos não dão uma resistência à corrosão como revestimentos de CrNi. Elementos de liga como Mo são essenciais para uma boa resistência à corrosão. Assim, ligas baseadas em Ni e Cr exibem um comportamento melhor ou comparável ao AISI 316 e apresentam uma alta resistência à corrosão em meio de HCl. Revestimentos contendo 21% Cr, 8% Mo, 3% Fe, 0,5% C e 67,5% Ni exibem uma resistência à corrosão comparável à do AISI 316 em HCl 0,1M e são recomendados para aplicação.

FEDRIZZI *et al.* ⁽⁵⁷⁾ pesquisaram o comportamento de revestimentos de cermet usado para substituição do Cr duro utilizando técnicas de impedância eletroquímica, curvas de polarização e medidas de potencial de circuito aberto. O fenômeno de tribo-corrosão envolvendo degradação química-mecânica foi estudado por eletroquímica e medidas de perda de massa. A degradação do Cr duro foi determinada pelo desgaste de um tipo de mecanismo adesivo. As medidas de perda de massa mostraram um efeito sinérgico devido à degradação pelo desgaste e corrosão combinados. Dados eletroquímicos sugerem que a velocidade de corrosão de revestimentos de Cr é aumentada pelos danos mecânicos. Mecanismos de degradação de revestimentos obtidos por HVOF parecem ser diferentes. Nesse caso, devido à presença de grande quantidade de componente cerâmico no

revestimento deve sofrer uma degradação por corrosão menos importante. O comportamento ativo-passivo é realmente importante para o revestimento de Cr e não é fundamental no caso do revestimento obtido por HVOF e feito de uma matriz de NiCr.

SUEGAMA *et al.* ⁽⁵⁾ estudaram o comportamento eletroquímico de revestimentos de Cr₃C₂-NiCr em meio de H₂SO₄ 0,5M, e resultados de potenciais de circuito aberto mostraram um aumento do valor de E_{corr} do aço para as amostras revestidas, que foi associado com a corrosão do aço e acumulação de sais e óxidos na superfície da amostra e/ou poros dos revestimentos. Revestimento composto pela matriz de NiCr nanocristalina com diferentes porcentagens de Cr (amostra A) sozinho mostrou valores maiores por apresentar um comportamento mais nobre. O melhor circuito equivalente que explica os resultados de EIS continha 2 elementos elétricos em série R_s(R₁Q₁)(R₂Q₂), para o aço e para a amostra A (sugerida pelo fabricante) e B (amostra A com condições otimizadas). A maior diferença foi encontrada na interpretação fenomenológica do circuito e nos dados calculados. Enquanto o aço mostra uma constante de tempo (R₁Q₁) associada com os subprodutos de corrosão na superfície para as amostras A e B, os componentes capacitivos e resistivos podem ser atribuídos à presença do eletrólito dentro dos poros dos revestimentos, e os valores de n revelam poros e heterogeneidades. Uma segunda constante de tempo (R₂Q₂), encontrada em cada sistema, é associada com a transferência de carga da reação e corrosão.

2.2.5.5 Propriedades dos revestimentos de aspersão térmica frente aos fenômenos de desgaste.

Um dos grandes campos de aplicação da técnica de aspersão térmica é a obtenção de revestimentos com boas propriedades frente aos fenômenos de desgaste ⁽⁵⁸⁾. Geralmente, os fenômenos de desgaste, como mencionado anteriormente, se dividem em três tipos:

- Desgaste abrasivo: produzido pela ação de três corpos móveis;
- Desgaste adesivo ou de fricção: produzido pelo movimento relativo dos corpos em contato íntimo.

- Desgaste erosivo: produzido pelo impacto contínuo de corpos em suspensão em um fluido contra uma superfície desgastada.

As principais vias de melhora dos revestimentos obtidos por aspensão térmica para aumentar a resistência ao desgaste/corrosão são:

(1) Revestimentos de material metal-cerâmico ⁽⁵⁹⁾, cermet: consiste em uma dispersão mais ou menos homogênea de um carboneto metálico em uma matriz de metal puro ou de uma liga metálica como, por exemplo, WC-Co, TiC-NiTi, Cr₃C₂-NiCr etc ⁽⁶⁰⁾ ⁽⁶¹⁾. Estes materiais constituem revestimentos de alta dureza e que apresentam boa aderência ⁽⁶²⁾ e resistência a praticamente todos os fenômenos de desgaste. Além disso, apresentam, em geral, pequena quantidade de matriz metálica, o que resulta em materiais pouco tenazes. Estes revestimentos são, portanto, especialmente indicados àquelas aplicações que necessitam boa resistência ao desgaste abrasivo e boa resistência à corrosão ⁽⁶³⁾ ⁽⁶⁴⁾ ⁽⁶⁵⁾ ⁽⁶⁶⁾.

(2) Revestimentos com baixo coeficiente de fricção: são aplicáveis a metais como molibdênio ⁽⁶⁶⁾ e ligas metálicas à base de níquel, como no NiCrBSi ⁽⁶⁷⁾, ou à base de cobalto, como os Stellites. Estes materiais constituem revestimentos tenazes e são especialmente indicados nas aplicações que exigem boa resistência ao desgaste por fricção.

(3) Revestimento cerâmico pode ser feito com óxidos metálicos como titânio (TiO₂) ⁽⁶⁸⁾ ⁽⁶⁹⁾, estabilizados ou não: são materiais de alto ponto de fusão, necessitando, assim, ser aspergido por plasma. Os revestimentos obtidos por esta técnica apresentam propriedades mecânicas pouco interessantes, o que, junto com sua fragilidade intrínseca, limita seu uso em ambientes corrosivos.

Na última década, foram obtidos revestimentos baseados em uma mistura de diferentes materiais com o objetivo de produzir revestimentos que combinem suas várias propriedades. JIA *et al.* ⁽⁶⁷⁾ compararam as propriedades de revestimentos obtidos por diferentes técnicas de aspensão a partir de uma mistura mecânica de NiCrBSi e WC. Os resultados mostraram que a adição de 35% de WC a NiCrBSi aumenta sua dureza, mas não melhora as propriedades frente ao desgaste. Isso foi atribuído à interação entre o NiCrBSi e o WC, que é diferente da interação que ocorre entre WC e o Co (em revestimentos de WC-Co), que proporciona a este último tipo de revestimento elevada resistência ao desgaste.

2.2.6 Aplicação da aspersão térmica sobre ligas de alumínio

Nas ligas de alumínio, o principal objetivo da aplicação de revestimentos pela técnica de aspersão térmica é melhorar a resistência ao desgaste das ligas sem perder a resistência à corrosão. Na literatura, existem poucos trabalhos na área de aspersão térmica de revestimentos metálico-cerâmicos sobre ligas de alumínio, devido a uma série de fatores que serão discutidos a seguir.

Ligas de alumínio e revestimentos cerâmicos mostram uma má combinação em suas propriedades termofísicas e propriedades mecânicas. Devido ao rápido aquecimento e o processo de transferência de massa durante a aspersão térmica têm-se a formação de tensão residual na camada do composto ⁽⁸⁾.

No processo de aspersão térmica, as partículas aspergidas ao encontrar com o substrato são deformadas em splats que rapidamente se solidificam, formando o revestimento por ligação mecânica e adesão física. Na técnica de HVOF, as partículas não são totalmente fundidas, mas parcialmente sólidas. As condições de aspersão térmica influem nas propriedades do revestimento como densidade, porosidade, resistência, dureza etc.

A deposição da partícula no substrato ou próximo à superfície do revestimento dissipa o calor dos splats para o substrato, que é acompanhado por um encolhimento dos splats devido à mudança de temperatura e à mudança de fase durante a solidificação. Simultaneamente, o substrato se expande porque aumenta sua temperatura. Esses efeitos levam à solidificação e a tensão de tempera. Também podem ocorrer microtensões próxima à superfície.

A compensação de temperatura entre revestimento e substrato depende da condutividade térmica dos materiais. As diferentes propriedades termofísicas do revestimento metálico ou cerâmico e do substrato (metal leve) causam diferentes gradientes de expansão. Assim, mudanças térmicas levam a tensão residual ⁽⁸⁾ ⁽²⁾.

Durante o período de resfriamento do componente, a alta contração do substrato (metal leve) causa tensão térmica compressiva no revestimento, no caso do revestimento cerâmico, devido ao seu baixo valor do coeficiente de expansão

térmica. Essa tensão térmica compressiva pode causar delaminação do revestimento na interface ou no próprio revestimento (entre camadas).

O estado final da tensão residual é formado pela superposição da tensão de têmpera + solidificação e tensão térmica, onde para o substrato, tensão induzida pelo tratamento de superfície tem uma influência adicional que pode levar à formação de altos picos de tensão e deformação plástica do material próximo à superfície. A tensão residual é responsável pela estabilidade, funcionalidade e durabilidade que determinam o tempo de vida do material. Por esse motivo a análise da tensão residual é indispensável para o desenvolvimento do produto.

O efeito da tensão residual pode ser influenciado por diferentes tipos de técnicas de refrigeração. WENZELBURGEL *et al.* ⁽⁸⁾ estudaram o efeito da refrigeração utilizando CO₂ e ar comprimido. Observaram que as refrigerações com CO₂ são muito eficientes devido à alta energia de sublimação do sólido CO₂. Pelo uso de CO₂, a energia térmica pode ser dissipada fora da superfície e a condução térmica para o substrato de alumínio pode ser reduzida. Refrigerações com ar comprimido provocam tensões residuais, podendo causar a formação de trincas e delaminação do revestimento. Os autores também mostraram uma alta correlação entre a tensão residual dentro do revestimento e o gás de combustão aplicado no caso de processo de HVOF. Isso indica uma forte dependência entre o nível de tensão residual com a velocidade da partícula como também a temperatura da partícula durante a aspersão.

NATISHAN *et al.* ⁽⁷⁰⁾ estudaram o efeito de uma camada intermediária de níquel entre a liga AA7075 e a eletrodeposição de cromo duro (EHC) no comportamento da corrosão usando teste de névoa salina. Compararam os resultados para esses revestimentos com os obtidos para WC-Co e Tribaloy 400_T400 pela técnica de HVOF. O revestimento de cromo duro com a camada intermediária de níquel mostrou um melhor desempenho e não foi observada a presença de pites; para o revestimento de WC-Co, também não foi notado a presença de pites na face, mas observa-se uma quantidade significativa de pite nas bordas. O revestimento Tribaloy 400_T400 apresentou pite na superfície em 83% das amostras e significativa quantidade de pites nas bordas. Os autores concluíram que o melhor desempenho foi obtida para o revestimento de EHC, provavelmente devido à presença da camada intermediária de níquel. A aplicação de uma camada

intermediária com uma determinada composição química tem mostrado uma redução da tensão residual, da formação de trincas e da delaminação do revestimento durante a construção do revestimento.

Sem a aplicação de uma camada intermediária, revestimentos de cermets (WC-CoCr e Cr₃C₂NiCr) foram depositados sobre ligas de alumínio e os resultados das propriedades tribológicas foram apresentados para o revestimento de WC-CoCr nas ligas AA7022 e AA6061 reforçada com partículas de alumina ⁽⁷¹⁾. Os autores descreveram que não há efeito significativo do substrato nas propriedades tribológicas e mecânicas do revestimento. No caso da liga de alumínio reforçada, as partículas de alumínio podem servir como um tipo de camada intermediária. A caracterização morfológica e estrutural da liga AA7022 revestida com cermets não foi mostrada. Assim, os autores concluíram que é possível a aplicação de revestimentos de cermets em ligas de alumínio, mas não mostraram a qualidade dos mesmos.

2.3 Breve revisão sobre ensaios de desgaste

2.3.1 Tipos de desgaste ⁽⁷²⁾

Segundo a norma **DIN 50320**, nos processos de desgaste estão envolvidos basicamente quatro mecanismos ou uma combinação deles. Estes mecanismos são:

- **Abrasão**: remoção do material por sulcamento, corte, fadiga e trincamento. Assim, o desgaste abrasivo ocorre quando uma superfície dura e rugosa ou uma superfície “mole” contendo partículas duras se arrasta sobre uma superfície mais mole, e descreve um círculo que se repete uma série de vezes sobre a superfície traçando, assim, uma linha de desgaste. O material proveniente por este deslocamento, na forma de partículas produzidas durante o desgaste, geralmente é perdido.

- **Adesão**: desgaste adesivo ocorre quando dois corpos lisos são arrastados um sobre o outro, e fragmentos são retirados de uma superfície que se adere a

outra. Depois estes fragmentos podem sair dessa superfície e serem transferidos de volta para a superfície original, ou desta forma perder as partículas por desgaste. Desgaste adesivo vem de uma forma adesiva forte em que átomos se juntam por meio de um contato. Durante o arraste pode haver um pequeno caminho sobre uma das superfícies aderida com um caminho similar na outra superfície, e há uma pequena probabilidade de que quando este contato seja quebrado, a quebra não ocorra na interface original, mas dentro de um dos materiais.

- **Fadiga:** fadiga mecânica e a posterior formação de trincas em regiões da superfície devido às tensões cíclicas tribológicas que resultam da separação de material. Assim, o desgaste por fadiga é observado durante repetidos escorregamentos e deslizamentos, induzindo a formação de fissuras na superfície ou subsuperfície, que, eventualmente, resultará em uma quebra da superfície com a formação de grandes fragmentos, podendo levar à formação de grandes pites na superfície.

- **Reação Triboquímica:** formação de produtos de reações químicas resultantes da interação química entre os elementos de um tribosistema, iniciada por ação tribológica.

2.3.2 Ensaios de desgaste ⁽⁷²⁾

2.3.2.1 Ensaio de desgaste por fricção “Ball on Disk”

O ensaio “Ball on Disk” (ASTM G99-90) é um ensaio de fricção muito utilizado, onde uma esfera de certo material se fricciona com um disco de deslocamento e peso controlados, sob certas condições atmosféricas. A norma ASTM não indica as condições que se deve fazer o ensaio, mas indica, de forma explícita, que devem ser sempre feitos da mesma forma, para ser possível comparar as propriedades tribológicas de diversos materiais. As propriedades tribológicas da esfera e do disco se determinam por meio do cálculo de volume perdido por ambos, seja direta ou indiretamente, mediante a análise de perda de massa e levando-se em conta a densidade do material. Este ensaio é amplamente utilizado para

determinar a resistência ao desgaste de revestimentos produzidos por aspersão térmica, que se depositam sobre um substrato, que é o disco.

2.3.2.2 Ensaio de desgaste abrasivo “Rubber Wheel”

Com o ensaio de abrasão a três corpos “Rubber Wheel” (G65-91) se determina, de maneira simples, a resistência ao desgaste abrasivo dos materiais pela medida de perda de massa. Este ensaio também pode ser realizado sob lubrificação e recebe o nome de “Wet Sand Rubber Wheel” (G105-89). A principal diferença é que, neste último ensaio, a amostra está localizada dentro de um recipiente contendo areia com líquido, que normalmente é água. A velocidade de desgaste será normalmente inferior ao do ensaio de “Rubber Wheel” à seco.

2.3.3 A aspersão térmica como processo tecnológico para evitar o desgaste ⁽⁷³⁾

A aspersão térmica é utilizada num grande número de aplicações antidesgaste e para recuperar superfícies que tenham sido desgastadas. A principal vantagem é que a ampla disponibilidade de pós para aspersão existente no mercado torna possível escolher um revestimento com propriedades específicas para cada tipo de propriedade que se deseja tais como alta resistência, baixo peso ou baixo custo.

A seleção de um bom revestimento para cada aplicação não é simples. Na seleção se deve levar em conta: preço, tempo de vida útil ou de instalação; resistência à corrosão; superfície com que se fricciona; efeito da aspersão sobre o substrato; acabamento superficial; temperaturas; lubrificação; produtos abrasivos existentes; peso e velocidade; resistência ao impacto e resistência à fadiga; habilidade de se endurecer em trabalhos a frio; coeficiente de fricção; porosidade; resistência aos choques térmicos ou como barreira térmica; características de condutor elétrico. No estudo completo de um revestimento para uma aplicação concreta tem que se levar em conta todos estes fatores, já que somente assim pode se ter a segurança de que a escolha seja correta.

Para a resistência à abrasão, os materiais utilizados têm que superar a dureza dos materiais com os que se friccionam. Para tanto, se utilizam materiais de alta dureza que inclui cerâmicas, cermets e ligas. Os revestimentos utilizados para combater o desgaste à fadiga têm que ter uma boa combinação de tenacidade e baixas tensões residuais, por isso se utilizam os cermet, bronze de alumínio (Cu 9Al 1 Fe) e ligas de Ni, Cr, Fe e Co.

Alguns dos exemplos mais representativos em aplicações reais de revestimentos obtidos por aspensão térmica resistentes ao desgaste são:

(a) na indústria automobilística, os revestimentos obtidos por aspensão térmica têm um papel fundamental para minimizar o desgaste de certos componentes. Uma aplicação importante está nos anéis de sincronização. Estes anéis, no passado, eram feitos de uma liga de cobre forjado; ainda hoje, há uma tendência em construí-los com aços de baixa concentração de carbono para diminuir sua rigidez, porque é necessário um revestimento que reduza o coeficiente de fricção e que diminua a adesão. Por isso, a parte inferior dos anéis de sincronização se reveste com molibdênio, ainda que, em muitos casos, se utilize uma mistura de Mo com outros materiais para diminuir o custo como é o caso de Mo-ALSi (50%-50%)⁽⁷³⁾⁽⁷⁴⁾. Outra aplicação da aspensão na indústria automobilística está na substituição da fundição utilizada como camisa do cilindro em blocos de motor de Al, que tem baixas propriedades anti-desgaste. A vantagem da aspensão térmica em relação à fundição está na redução de peso, melhora na transferência de calor e baixo custo. Os revestimentos mais interessantes para esta aplicação são os de bronze de alumínio (Cu 9Al 1 Fe) ou o aço depositado por HVOF ou plasma de arco transferido (PTA)⁽⁷⁵⁾.

(b) na indústria aeronáutica, esta mesma aplicação é utilizada em aviões pequenos de 2 ou 4 lugares, já que o motor representa uma grande fração do peso total do avião. Se o motor é feito com materiais leves, o peso total do avião será menor, fazendo com que se necessite menos potência para movê-lo, o que resultará numa diminuição no consumo de energia, menor emissão de som e de gases. A utilização de ligas de ALSi reduz o peso, mantém uma resistência ótima, e elimina o problema de fricção entre o cilindro e os anéis do pistão. A solução tradicional de anéis adicionais de fundição mediante aspensão resolve, baixando o peso e o custo do motor. Muitos componentes do trem de aterrissagem dos aviões são revestidos

com cromo duro. Entre estes componentes cabe destacar a superfície interna de deslizamento do cilindro e a superfície externa dos rolamentos. Estas aplicações exigem alta resistência à fadiga por parte do revestimento. Recentemente os problemas ambientais ocasionados pelo cromo duro têm feito com que se busque alternativas na aspensão térmica e por isso estão sendo introduzidos o WC-Co e WC-CoCr⁽⁷⁶⁾.

(c) em situações que exigem resistência à erosão e à corrosão em caldeiras, em aplicações de geração de energia como caldeiras que utilizam o carvão como combustível, as cinzas podem provocar erosão. Esta deterioração aumenta devido às elevadas temperaturas e a grande quantidade de oxigênio e enxofre existente no carvão. Observou-se que os revestimentos de Cr₃C₂-NiCr aplicados por HVOF sofriam um desgaste médio de 30 μm/ano, 1/10 do desgaste da própria caldeira⁽⁷⁷⁾. No caso de caldeiras que utilizam combustíveis derivados do petróleo pode ocorrer que elementos tais como o Cl, Na e K formem, por acúmulo, sais com eutético de baixa temperatura de fusão, de maneira que se a temperatura for superior a do eutético, os sais no estado fundido podem facilitar a corrosão. Os revestimentos aspergidos e refundidos são ideais para estes meios já que têm uma estrutura uniforme, com baixa quantidade de óxidos, livre de poros e ancoragem metalúrgica, pois possuem excelente resistência ao desgaste, e também contra a corrosão. Outras aplicações onde existe erosão e as temperaturas são elevadas podem ser citadas: como as caldeiras de leito fluidizado, incineradores de lixo e caldeiras que convertem a parte indesejável da indústria de papel em energia⁽⁷⁸⁾. Também se observa que os revestimentos obtidos por HVOF têm uma resistência à cavitação superior aos aspergidos por plasma. Uma das vantagens mais importantes dos revestimentos obtidos por aspensão térmica é econômica. Eles também produzem menor distorção nas partes revestidas devido a menor cessão de calor que os obtidos por soldagem⁽⁷⁹⁾.

(d) Na indústria de aço, os revestimentos têm uma importância relevante. Nos fornos de recozimento contínuo as placas de aço se deslocam por meio de rodas transportadoras, e pode acontecer da camada de óxido se formar na superfície das placas de aço aderindo-se à superfície das rodas transportadoras. Isto ocorre devido à natureza plástica do aço em altas temperaturas, ao redor de 900 °C. O material transferido pode produzir estrias sobre a superfície das lâminas de aço que pioram

seu acabamento superficial e tornam-se muito difíceis de serem eliminadas em processos posteriores. A aspensão térmica dispõe de uma série de revestimentos que têm resultados positivos neste tipo de aplicação. Estes materiais têm que ser resistentes ao choque térmico, à oxidação, ao desgaste e à aderência ao aço.

Os revestimentos também podem ser aplicados em sistemas de modo contínuo. Neste processo, se introduz o aço fundido num molde de cobre refrigerado a água, que extrai rapidamente o calor. Um pó lubrificante (grafite) é colocado entre o aço que se solidifica e o molde de cobre. A utilização de ligas à base de Ni refundido na parte interna do molde prolonga a vida útil dos moldes em 5 vezes em relação aos revestimentos mais convencionais de Ni eletrolítico. As junções entre os vagões de trem têm que resistir ao impacto e ao desgaste sem lubrificação, e por isso seu tempo de vida é bastante baixo. A utilização de NiCrBSi refundido que contém WC aumenta seu tempo de vida, de 3 meses para 6 anos ou mais ⁽⁸⁰⁾.

Na produção de malha de ferro sinterizada e reduzida em forno industrial em regime contínuo, utilizando combustíveis derivados de petróleo, produz-se uma grande quantidade de gases, que é eliminada do forno por potentes ventiladores. Os componentes do ventilador se deterioram devido às altas temperaturas (125-330 °C) e pelo impacto das partículas de ferro. A manutenção necessária para reparar as partes desgastadas pode ser realizada aplicando revestimentos obtidos por aspensão térmica a arco elétrico de ligas à base de ferro com alto teor de Cr (28%), que mantém suas boas propriedades em altas temperaturas ⁽⁸¹⁾.

2.4 Breve revisão sobre as técnicas eletroquímicas

2.4.1 Medidas do potencial de circuito aberto

Esta técnica geralmente é utilizada ao se iniciar um estudo de eletrodos sólidos. Consiste na leitura do potencial de eletrodo de trabalho em circuito aberto, isto é, sem qualquer perturbação externa de corrente ou potencial. O potencial é medido em relação a um eletrodo de alta impedância, a fim de evitar que o sistema de leitura interfira no potencial medido. Essa medida é feita em função do tempo.

É possível relacionar a variação do potencial de eletrodo com diversos fenômenos que estão ocorrendo na superfície, como por exemplo, formação, dissolução de óxidos, adsorção etc. O potencial de estabilização serve de ponto de partida para se programar vários outros experimentos, como as medidas de impedância eletroquímica. O fato de o potencial ser estável sugere que a interface eletrodo / solução está estável, porém deve se tomar cuidado porque o potencial pode ser praticamente constante e a espessura do filme crescer ou diminuir variando a impedância do sistema.

Para uma interface metal/solução em que a superfície metálica não possui óxidos, sais ou espécies adsorvidas e a solução contém os íons do metal pode ser aplicada equação de Nernst:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln(\gamma_{+n} [M^{+n}])$$

onde $E(v)$ é o potencial medido, E^0 (V) é o potencial de circuito aberto quando a atividade é unitária, $R(8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ é a constante dos gases, $T(K)$ a temperatura absoluta, n o número de mols de elétrons/mol de substâncias na reação, $F(96500 \text{ C/equiv})$ é a constante de Faraday, γ_{+n} o coeficiente de atividade e $[M^{+n}]$ é a concentração de íons metálicos na solução. O potencial é determinado pela concentração de íons metálicos na dupla camada elétrica (DL) e o coeficiente de atividade γ_{+n} . Assim, qualquer alteração nesses parâmetros influenciará diretamente o valor do potencial medido ⁽⁸²⁾. No caso de se formarem óxidos, sais ou haver adsorção esses processos influirão no potencial do sistema eletrodo/ solução.

2.4.2 Curvas de polarização ^{(82) (83) (84)}

Todo metal imerso em uma solução contendo seus próprios íons e na ausência de outras reações, ou seja, no equilíbrio possuem um potencial, E , dado pela equação de Nernst. Se uma corrente circular por este eletrodo, o potencial variará, e o novo valor de potencial, E' , dependerá da corrente aplicada. A diferença entre os dois potenciais é conhecida como sobrepotencial.

$$\eta = E' - E$$

Pode ocorrer que o potencial inicial não seja o potencial de equilíbrio termodinâmico, devido a outras reações diferentes do equilíbrio $M^{z+} + ze^- \rightleftharpoons M$, onde só pode ser alcançado o estado estacionário. Este valor de potencial é conhecido como potencial de corrosão ou potencial misto. Este potencial também varia ao circular uma corrente pelo eletrodo, sendo esta variação conhecida como polarização.

Quando dois metais diferentes são ligados e mergulhados em um eletrólito, estabelece-se uma diferença de potencial entre os eletrodos resultantes. Fechando-se o circuito externo observa-se uma diminuição dessa diferença de potencial com o tempo. O potencial do ânodo se aproxima ao do cátodo e vice-versa. Tem-se o que se chama polarização dos eletrodos, ou seja, polarização anódica no ânodo e polarização catódica no cátodo.

Entre os vários tipos de polarização, têm-se as três mais comuns: por concentração, por ativação e ôhmica. Nos estudos de corrosão ou para o tratamento dos dados de corrosão, é interessante que se tenha apenas a polarização por ativação. A polarização por ativação (η_{ativ}) é decorrente de uma barreira energética existente para que ocorra a reação de transferência eletrônica (energia de ativação). A relação entre corrente e sobrepotencial de ativação foi deduzida por Butler-Volmer para casos de reação de transferência de carga no processo de dissolução de metal.

$$i = i_{\text{corr}} \{ \exp(\alpha_a F \eta / RT) - \exp(-\alpha_c F \eta / RT) \}$$

Nos casos de corrosão utiliza-se uma analogia às equações de Butler-Volmer, verificada empiricamente por Tafel,

$\eta = a + b \log i$, cujos termos têm o seguinte significado:

Para a polarização anódica tem-se:

$$\eta_a = a_a + b_a \log i_a \text{ onde:}$$

$$a_a = [-2,3RT/(\alpha_a F) \log i_{\text{corr}}]$$

$$b_a = 2,3RT/\alpha_a F$$

para a polarização catódica tem-se

$$\eta_c = a_c - b_c \log i_c \text{ onde:}$$

$$a_c = [-2,3RT/(\alpha_c F) \log i_{\text{corr}}]$$

$$b_c = 2,3RT/\alpha_c F$$

Nessas expressões, tem-se:

a e b constantes de Tafel, que reúnem

R = constante dos gases

T = temperatura

α = coeficientes de transferência de carga anódico e catódico

i = densidade de corrente média

i_{corr} = corrente de corrosão

η = sobrepotencial em relação ao potencial de corrosão ($E - E_{\text{corr}}$)

A representação gráfica da equação de Tafel pode ser feita em um diagrama $E \times \log i$ (**Figura 8**). A partir do potencial de corrosão, inicia-se a polarização catódica ou anódica medindo-se, para cada sobrepotencial, a corrente correspondente. À medida que a polarização avança, os dois fenômenos (catódico e anódico) tornam-se independentes e se aproximam das retas de Tafel previstas pela equação de Tafel. A extrapolação dessas retas ao potencial de corrosão possibilita a obtenção da corrente de corrosão. Experimentalmente pode-se obter a curva de Tafel de 2 maneiras diferentes: gerando a curva com seus ramos anódico e catódico no mesmo ensaio ou separadamente no mesmo eletrólito.

É importante ressaltar que a maioria dos metais e ligas que são de importância comercial não exhibe o comportamento descrito por Tafel. Portanto, raramente é possível aplicar um método de extrapolação das retas para a obtenção da velocidade de corrosão. Contudo, sempre que isso for possível é necessário dispor-se de um método gráfico preciso e garantir que o sistema não está sob

influência de polarização por concentração e/ou ôhmica. Muitas vezes, as curvas de polarização são obtidas para simples comparação entre materiais.

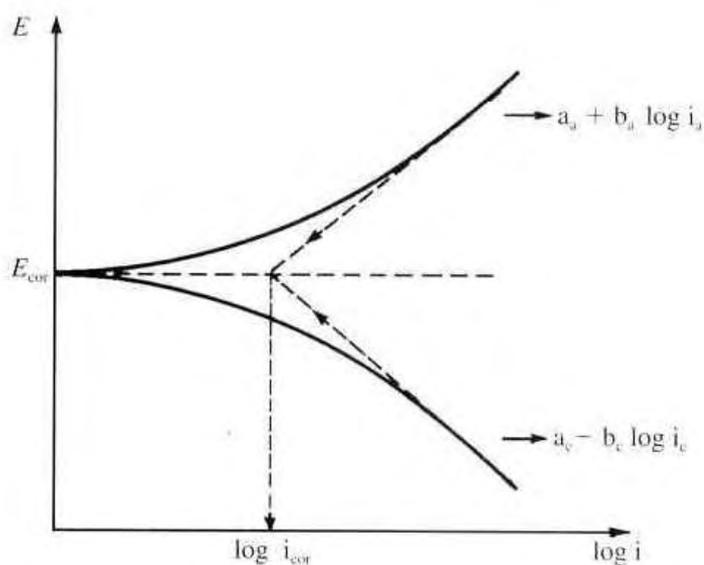


Figura 8 - Representação gráfica da equação de Tafel.

2.4.3 Voltametria Cíclica ⁽⁸²⁾

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica largamente utilizada como critério de diagnóstico qualitativo dos processos que acontecem na interface. Utilizando como variáveis a velocidade de varredura e os potenciais iniciais e finais, é possível identificar processos de oxidação, redução e de adsorção/dessorção além de determinar se eles acontecem em uma ou várias etapas ou ainda se correspondem a um processo reversível e irreversível.

Na voltametria cíclica, aplica-se um potencial no eletrodo de trabalho variando linearmente com o tempo com inversão de varredura num determinado potencial. Esta varredura de potencial pode ser de uma forma repetitiva. Um potenciostato controla o potencial que se deseja aplicar. A corrente resultante é medida como função do potencial ou do tempo. Se apenas uma única varredura catódica ou anódica for realizada, a técnica é geralmente referida como varredura de potencial linear. Em ambos os casos, o experimento é conduzido em solução sem agitação, onde a convecção é eliminada tanto quanto possível.

A característica básica do voltamograma obtido neste tipo de experimento é o aparecimento de uma corrente de pico para um potencial característico da reação que ocorre na superfície do eletrodo. A posição e a forma de um dado pico dependem de fatores tais como: velocidade de varredura do potencial (v), material do eletrodo, composição da solução e a concentração dos reagentes e outras espécies eletroativas presentes na solução. No caso de ambas as espécies oxidadas e reduzidas serem solúveis, pode-se adotar o tratamento desenvolvido por Nicholson & Shain ⁽⁸⁵⁾. No entanto, voltamogramas cíclicos obtidos para eletrodos ativos, onde se forma óxidos, sais ou simplesmente há a dissolução do próprio eletrodo não pode, ser interpretados por essas teorias e devem ser interpretados como fenômenos de dissolução, formação e crescimento de filmes etc.

No caso das ligas de alumínio, não é possível determinar a corrente de pico catódico e/ou anódico, pois nesse tipo de metal forma-se uma camada de óxido muito estável na superfície, sendo a voltametria importante para detectar o potencial de ruptura do filme, repassivação da superfície, dissolução, formação de pites etc.

2.4.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A análise quantitativa dos dados de impedância baseia-se em um modelo físico onde os eletrodos sólidos são heterogêneos, tanto em escala macroscópica como microscópica. A superfície de um eletrodo sólido, geralmente é fisicamente heterogênea, isto é, possui diferentes faces cristalinas e fases, cada uma com características eletroquímicas próprias. Essas superfícies podem estar parcialmente recobertas com óxidos, sais ou moléculas e íons adsorvidos ⁽⁸⁶⁾.

A heterogeneidade da superfície de um eletrodo é causada pela sua rugosidade média (poros, riscos etc.) ou, nos eletrodos lisos, pela distribuição heterogênea da capacitância da dupla camada elétrica e velocidade de transferência de carga.

De acordo com a teoria da dupla-camada, a impedância Z de um eletrodo polarizado ideal consiste de uma capacitância (C_d) em série com a resistência da solução (R_s) conforme a equação ⁽⁸⁷⁾.

$$Z = R_s + (j\omega C_d)^{-1}$$

onde $\omega=2\pi f$, f é a frequência do sinal, $j = \sqrt{-1}$. Portanto, o correspondente diagrama no plano complexo (Z'' versus Z') exibe uma reta vertical, cuja interseção no eixo horizontal ocorre em $Z'= R_s$, enquanto a ordenada dessa linha é igual a $Z''= (\omega C_d)^{-1}$.

Nos eletrodos sólidos, o diagrama de impedância complexa exibe uma reta com interseção no eixo Z' , mas com um ângulo menor que 90° , isto é, a impedância é caracterizada pela seguinte relação empírica ⁽⁸⁷⁾

$$Z=R_s + Q(j\omega)^{-n}$$

onde Q é o elemento de fase constante (EFC), cujo parâmetro independe da frequência e n é um termo exponencial. Para os eletrodos perfeitamente lisos, $n=1$ e pode diminuir com a rugosidade superficial. Acredita-se que o EFC origina-se da distribuição não homogênea da corrente na superfície. No circuito equivalente, o EFC é o elemento que pode também estar relacionado com a difusão e a representação da sua admitância (Y) ⁽⁸⁷⁾ é:

$$Y=Y_Q(j\omega)^n=\omega^n Y_Q[\cos(n\pi/2)+j\text{sen}(n\pi/2)]$$

onde $Y_Q = C^n R_s^{-1+n}$, e $R_s.C = \tau$ (tempo de relaxação).

No caso de um eletrodo polarizado ideal, o EFC pode ser interpretado como a capacitância da dupla camada ($Y_Q=C$) quando $n=1$; um resistor ($R= 1/Y_Q$) se $n = 0$ ou um indutor ($L=1/Y_Q$) para $n=-1$. Com $n=0,5$, a equação torna-se:

$$Y= Y_Q(j\omega)^{1/2},$$

que é a resposta em admitância da impedância de Warburg (W), relacionada com a segunda lei de Fick para o processo de difusão linear semi-infinita ⁽⁸⁸⁾.

No eletrodo não polarizado ideal, supondo que ocorre uma reação de eletrodo simples ($O+ne^- \rightleftharpoons R$), a sua velocidade é controlada apenas pela etapa lenta de transferência de carga. Portanto, o circuito equivalente para a interface metal/solução é uma combinação em paralelo da resistência de transferência de carga (R_{TC}) e da capacitância da dupla camada (C_d), em série com a resistência da

solução (R_s). Para um eletrodo com superfície heterogênea, a impedância do sistema eletroquímico pode ser expressa ⁽⁸⁷⁾ como:

$$Z = R_s + [R_{TC}^{-1} + (j\omega)^n Q]^{-1}$$

A capacitância da dupla camada de uma superfície irregular C pode ser estimada a partir de Q :

$$Y_Q = C_0^n (R_s^{-1} + R_{TC}^{-1})^{1-n}$$

A densidade de corrente de troca pode ser estimada a partir das medidas de impedância por meio da relação:

$$j_{0,imp} = \frac{RT}{\nu_e F} \frac{1}{R_{TC}}$$

onde ν_e é o número de elétrons envolvidos na equação da reação e os demais termos têm seu significado usual.

Os eletrodos porosos constituem um exemplo extremo da influência da geometria do eletrodo no comportamento eletroquímico. A princípio não há uma distinção clara entre eletrodos porosos e rugosos, porque com a redução da profundidade dos poros, os eletrodos porosos se aproximam dos rugosos ⁽⁸⁶⁾.

Uma das vantagens dessa técnica é a possibilidade de se utilizar um modelo de circuito elétrico equivalente que é uma combinação de resistência, capacitância ou outros elementos como elementos de fase constante ou impedância de Warburg, para representar os processos que ocorrem na interface eletrodo/solução, onde cada componente do circuito representa uma etapa de um mecanismo específico: condutividade iônica, capacitância da dupla camada, resistência de transferência de carga, coeficiente de Warburg, que se relaciona com o coeficiente de difusão de espécies químicas etc.

Por exemplo, o resistor é usado na representação de resistência ôhmica da solução (R_s) e a resistência de polarização (R_p), para casos simples, pode-se associar a de polarização como a resistência de transferência de carga na interface eletrodo/solução. O capacitor representa a capacitância da dupla-camada (C_{dl}) na interface eletrodo/solução, e o indutor é associado a reações intermediárias de adsorção seguidas de rápida dessorção ⁽⁸⁹⁾. Entretanto, a resposta global desses processos a uma perturbação pequena depende de como os elementos do circuito

estão interconectados. Se as características do tempo de relaxação desses elementos estão bem definidas e separadas, então a contribuição individual para a resposta elétrica global depende da frequência. A técnica de impedância AC varre um grande intervalo de frequência e, portanto, pode fornecer importantes informações para identificar esses elementos de circuito, determinar a extensão de suas contribuições individuais para o processo global e o seu comportamento em função dos parâmetros físicos como a frequência, campo elétrico, concentração, temperatura etc.⁽⁹⁰⁾. Outro fator importante a ser considerado é como distinguir um circuito de outro pela disposição dos elementos⁽⁹¹⁾, especialmente quando se tem elementos de fase constante, CPE (Elemento de Fase Constante), atribuídos a heterogeneidade da superfície do eletrodo. A **Figura 9** ilustra a comparação de um processo ocorrendo sobre um metal revestido com um circuito elétrico correspondente simples⁽⁹²⁾, onde C_{rev} e R_{rev} correspondem à capacitância e resistência dos revestimentos

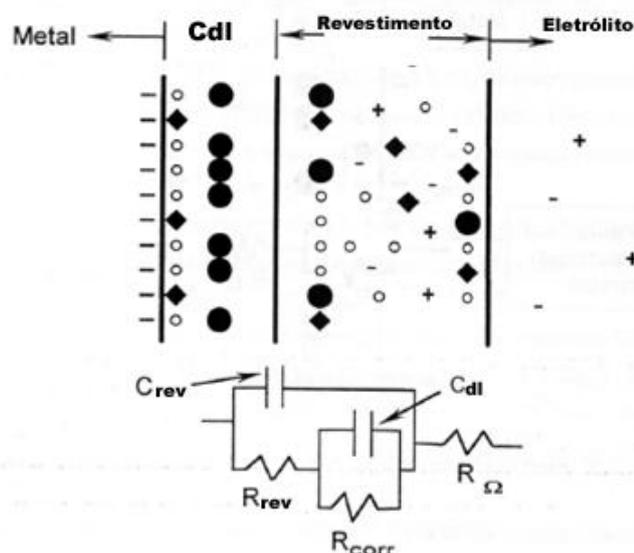


Figura 9 - Estrutura de uma interface eletrificada de um metal revestido.

Em altas frequências (por exemplo, 10^5 Hz), a mudança de polaridade e intensidade ocorre tão rapidamente que a Cdl e o capacitor do revestimento não impedem a polarização do metal revestido. Isto é, o caminho percorrido pela

corrente é indicado pela linha cheia da **Figura 10**, e o capacitor do revestimento é atravessado como se não existisse.

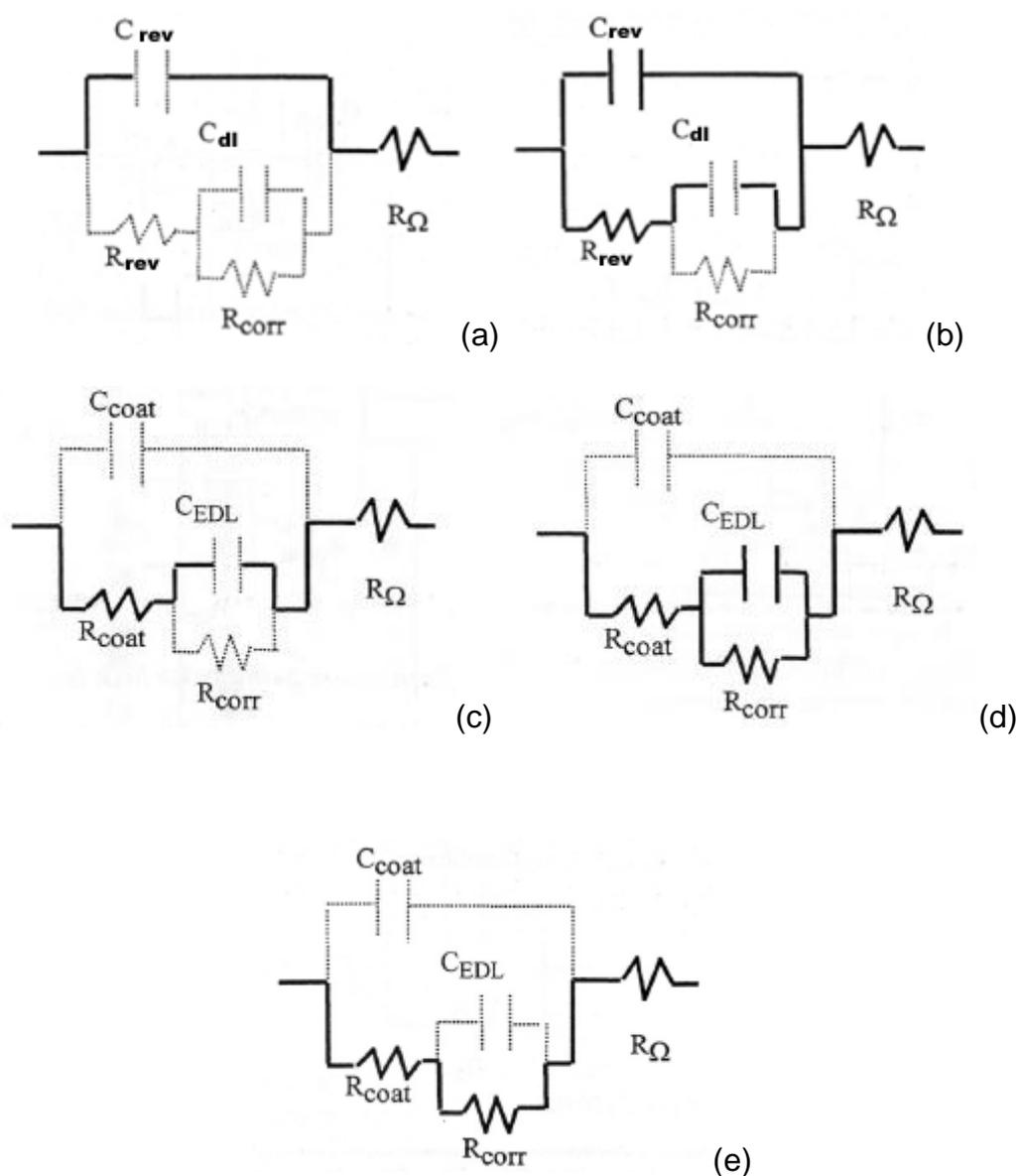


Figura 10 - Caminho da polarização (a) em altas frequências; (b) quando a frequência se aproxima ao inverso da magnitude da constante de tempo do revestimento; (c) em magnitude de frequências entre o inverso da magnitude das duas constantes de tempo; (d) magnitude inversa da frequência se aproxima da constante de tempo da DCE; (e) em baixas frequências de polarização.

O caminho da polarização quando a frequência se aproxima (ao inverso da magnitude) da constante de tempo do revestimento é ilustrado pela linha cheia na **Figura 10b**. Frequência de polarização maior, em magnitude inversa, à constante de

tempo da dupla camada elétrica (DCE) é menor, em magnitude inversa, à constante de tempo do revestimento exibe um caminho de polarização como o apresentado na **Figura 10c**. Observe que nesse caso, a frequência é baixa comparada em magnitude inversa ao capacitor do revestimento, que bloqueia a polarização através dele. Se a frequência de polarização, em magnitude inversa se, aproximar da constante de tempo da dupla camada elétrica, parte da polarização atravessará todos os resistores e parte dela se perderá no capacitor da DCE, conforme ilustrado na **Figura 10d**. Para baixas frequências (por exemplo, 0,005 Hz) de polarização em relação aos dois capacitores, o caminho percorrido pela polarização é totalmente através dos resistores, conforme a figura a seguir (**Figura 10e**).

Nota-se que a análise torna-se simples quando os diagramas de dispersão apresentam características distintas, relacionadas com processos físicos específicos e definidas por elementos do modelo do circuito equivalente. Entretanto, se as constantes de tempo associadas com os respectivos sub-circuitos são relativamente próximas ou se os elementos com potência fracionária (impedância de Warburg ou CPE) dependem da frequência, é necessário um procedimento de análise mais sofisticado, porque, nesse caso, a variação do parâmetro de um circuito pode influenciar significativamente nos parâmetros dos outros sub-circuitos. No ajuste pelo método dos Mínimos Quadrados Não Lineares (programa MQNL), existente no programa Boukamp, para obter o melhor ajuste dos dados de dispersão todos os parâmetros no modelo do circuito equivalente são ajustados simultaneamente ⁽⁹³⁾.

O programa MQNL trabalha com uma sub-rotina onde se calcula uma equação específica de um circuito equivalente. Entretanto, para alterar o circuito equivalente deve-se re-escrever a sub-rotina e com isso aumenta a possibilidade de erros de programação. Para superar essa dificuldade foi desenvolvida uma outra sub-rotina capaz de calcular a resposta de vários circuitos equivalentes. Esta sub-rotina é introduzida no início do programa e interpreta um único Código Representativo de Circuito (CRC), que permite descrever o arranjo específico dos elementos no circuito equivalente. O programa contém um conjunto de sub-rotinas que calcula as dispersões específicas dos elementos reconhecidas pelo programa na forma de caracteres, onde cada símbolo representa um tipo específico de elemento como: R (resistência), C (capacitância), L (indutância) etc. Uma outra vantagem da análise por MQNL é que além de fornecer o melhor ajuste dos

parâmetros do circuito, o aplicativo pode calcular as incertezas da medida por meio do valor do "qui-quadrado", que fornece uma boa indicação da qualidade do ajuste, i.e., quanto menor o seu valor, melhor será o ajuste. Este programa também fornece o erro residual em cada elemento do circuito ⁽⁹⁴⁾.

Em vista disso, para obter informações dos dados de impedância, o ajuste pelo circuito equivalente é considerado o método mais simples e seguro. Entretanto, em certos casos, um circuito equivalente incorreto pode até ajustar os dados, mas fornece resultados errados ⁽⁹⁵⁾. Portanto, no ajuste do circuito equivalente deve-se respeitar 2 condições ⁽⁹⁶⁾, a saber:

A) Todos os elementos do circuito proposto devem ter um significado físico. Eles devem ser associados com propriedades físicas do sistema que podem gerar este tipo de resposta elétrica.

B) O circuito elétrico equivalente deve gerar um espectro onde os valores dos elementos sejam próximos aos dados experimentais. O circuito elétrico deve ser o mais simples possível, ou seja, se eliminando um elemento do circuito, este ainda continua válido, então o circuito deve ser simplificado.

A eficácia dos modelos obtidos por circuitos elétricos equivalentes é dependente respectivamente destas 2 condições. Se a condição B não é satisfeita, então o modelo não é consistente com os resultados experimentais, e, portanto está errado. Se a condição A não é satisfeita, o modelo não tem significado físico real e, portanto, não é aplicável ⁽⁹⁶⁾.

Assim, circuitos elétricos equivalentes são utilizados para ajudar no tratamento e interpretação de dados de impedância eletroquímica obtidos com sistemas de interfaces complexas como: ligas metálicas/solução; revestimentos de distintas naturezas/solução; materiais/produtos de corrosão atmosférica; polímeros/solução e degradação da interface eletrodo/solução; e no estudo de processos de corrosão em geral. A caracterização de revestimentos orgânicos protetores de superfícies por EIS busca obter informação sobre as propriedades do revestimento, como a presença de defeitos, reatividade da interface, adesão, permeabilidade à água etc. O conhecimento destes parâmetros é muito usado para prever o processo anticorrosivo de pinturas ^{(97) (98)}.

Para obter estes resultados é necessário distinguir os componentes do sistema, por exemplo, distinguir a parte da impedância do revestimento da parte devida ao substrato. Em outras palavras, propor alguns circuitos elétricos equivalentes, sendo considerado como o mais adequado aquele que, além de ajustar-se aos dados experimentais, concorda com a descrição física da interface, possibilitando obter os parâmetros do sistema. É importante lembrar que matematicamente há diferentes circuitos elétricos equivalentes com a mesma impedância. Este método de interpretação dos dados de EIS é crítico porque adotando um modelo incorreto perde-se informação que poderia ser obtida dos resultados de EIS.

O segundo passo, que é também muito importante é a capacidade de atribuir aos elementos do circuito elétrico equivalente as propriedades físicas que caracterizam o sistema. Portanto, nem todo elemento do circuito elétrico equivalente tem a mesma importância para a caracterização do revestimento, e em particular deve-se ter muito cuidado ao se usar e ao se escolher os parâmetros para discutir. Para obter este tipo de informação é necessário entender como as propriedades físicas, por exemplo, a adesão e as propriedades de barreira contra água podem influenciar os parâmetros elétricos medidos por EIS⁽⁹⁹⁾, e principalmente ter uma boa caracterização física do sistema.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Estudo da liga de alumínio AA7050

Antes da aplicação dos revestimentos estudaram-se as características estruturais, mecânicas e eletroquímicas do substrato, cuja composição fornecida pela Embraer encontra-se na **Tabela 7**.

Tabela 7 - Composição fornecida pela Embraer da liga de alumínio AA 7050.

Elemento	Zn	Cu	Mg	Si	Fe	Mn	Zr	Ti
% em massa	6,1	2,2	2,1	0,05	0,08	0,01	0,11	0,02

3.1.1 Caracterização estrutural

3.1.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Microscopia Óptica (OM)

- Preparação Metalográfica

a) Corte das amostras

Para a obtenção das amostras a serem estudadas em seção transversal, houve necessidade de uma etapa de corte em que se utilizou uma cortadora Struers Labotom, que trabalha sob refrigeração com água e discos de corte de SiC. A liga AA7050 foi estudada na seção superficial (plano xy) e na seção transversal (plano xz).

b) Desbaste

A etapa de desbaste foi realizada empregando-se diversos tipos de polidora com disco giratório Struers, as quais funcionam sob refrigeração com água a uma velocidade entre 150 e 300 rpm. Discos de SiC de granulometrias diversas (240, 320, 600 e 1200) da Buehler foram utilizados no desbaste.

c) Polimento

As etapas de polimento foram realizadas em dois panos, um umedecido com pasta de diamante de 6 μm e outro umedecido com pasta de diamante de 1 μm com lubrificação de base oleosa. O polimento foi feito cuidadosamente, girando-se a amostra em todas as direções. Após o polimento com pasta de diamante 6 μm , a amostra foi polida levemente com suspensão de alumina (Al_2O_3) grau 24. Na troca de um pano para outro, a liga foi submetida a banho de ultra-som com acetona por 10 minutos.

d) Ataque químico

Para observação da microestrutura e das formas dos precipitados da liga de alumínio, foi feito um estudo preliminar da literatura para a escolha dos melhores reagentes com as respectivas finalidades. De todos os reagentes experimentados, os que mostraram melhor resultado foram os reativos: Keller (5 mL HF (40%), 20 mL HCl (38%), 20 mL HNO_3 (70%), 20 mL H_2O destilada) e 5mL HF + 105 mL H_2O destilada para revelar, respectivamente, grãos e precipitados.

- Observação ao microscópio

O estudo por microscopia óptica (OM) foi realizado com um equipamento modelo Olympus BH2-UMA acoplado a uma câmera de captura digital Polaroid. A caracterização por microscopia eletrônica de varredura (SEM) foi feita com dois modelos de microscópio eletrônico de varredura, um do modelo JEOL 5310 e outro modelo Phillips XL-30. Os dois equipamentos de SEM dispõem de um detector de elétrons secundários e um detector de elétrons retroespalhados que permite a diferenciação de fases com diferenças de número atômico de 0,003. As imagens foram capturadas digitalmente por meio de um programa computacional Semafore acoplado ao JEOL 5310 e de um programa computacional EDAX instalado no modelo Phillips XL-30. Com o programa computacional EDAX foi feito o mapeamento dos elementos químicos na caracterização dos precipitados da liga de alumínio.

3.1.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

- Preparação metalográfica

a) Corte da amostra

Fêz-se um corte transversal da amostra de 1 x 2 mm com disco de diamante. Desbastou-se um pouco em um pano de granulometria 1200 para produzir uma espessura de amostra de aproximadamente 150 μm . Após o desbaste, cortou-se uma área circular na sessão transversal (plano xz).

b) Desbaste e Polimento

A amostra foi desbastada de 150 até 80 μm . Este procedimento se realiza aderindo a amostra (com uma cera especial) a um suporte de aço inoxidável para sua melhor manipulação. Primeiro, desbasta-se uma das faces da amostra até um polimento especular e, posteriormente, faz-se o mesmo com a outra face. Uma vez

polidas ambas as faces, é feito um polimento côncavo no centro da amostra até alcançar a espessura de 30 μm .

c) Polimento eletroquímico

A amostra com 30 μm de espessura foi colocada em um polidor eletroquímico com solução de 20% de HNO_3 e 80% de EtOH até o aparecimento de um orifício na parte central da amostra (na mesma região rebaixada pelo polimento côncavo). Esse procedimento teve a finalidade de facilitar a observação da amostra ao microscópio eletrônico de transmissão.

- Observação ao Microscópio

Num estudo mais detalhado dos precipitados existentes na liga AA7050 de alumínio, utilizou-se um microscópio eletrônico de transmissão HITACHI H-800MT, que possui resolução linha a linha de 2,04 Å e 4,5 Å. Utilizou-se um potencial de aceleração de 200 kV e um diâmetro de feixe de elétrons de 3 nm.

3.1.2 Caracterização mecânica

3.1.2.1 Ensaio de Ball on Disk

Para a avaliação da resistência à fricção ou desgaste abrasivo dos revestimentos foi aplicado o método descrito pela norma ASTM G99-90, pelo qual se fricciona uma esfera de um determinado material sobre a amostra a ser estudada em certas condições atmosféricas, com deslocamento e carga controlados. O equipamento utilizado é composto por uma esfera de metal duro (WC-6Co) aplicada a um braço onde podem-se aplicar distintos pesos de maneira a exercer uma força normal (10 N) sobre a amostra a ensaiar. A amostra deve ter uma rugosidade superficial inferior a 0,1 μm ; a rotação foi feita a uma velocidade linear de 0,11 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, de maneira que delinea uma fenda circular na amostra, de diâmetro igual a 16 mm

durante um percurso total de 1000 m, à temperatura ambiente e umidade relativa do ar inferior a 20%. Na **Figura 11** está esquematizado um ensaio de Ball on Disk.

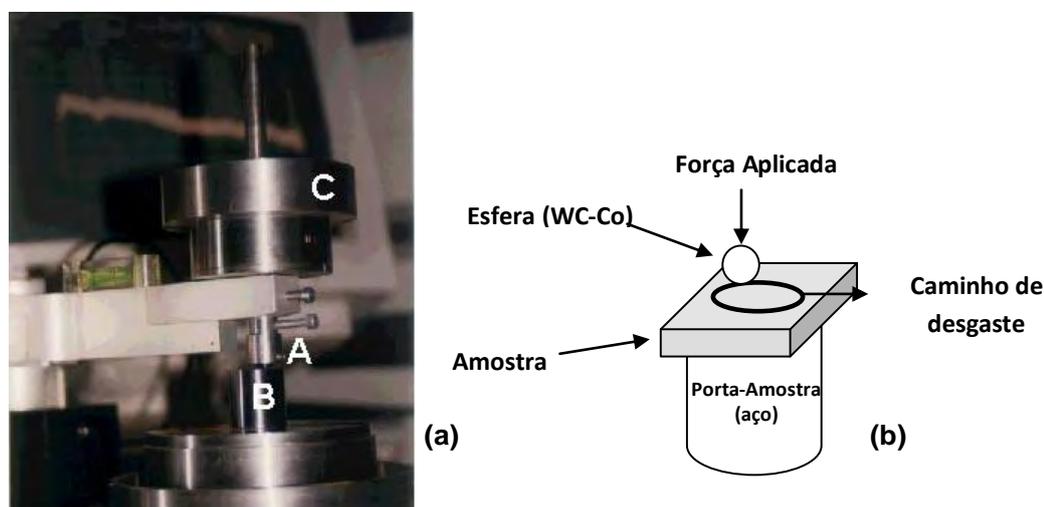


Figura 11 - (a) Foto do equipamento de medida de desgaste por fricção onde, (A) esfera de metal duro, (B) amostra a ser estudada e (C) força aplicada, (b) esquema do ensaio.

As medidas de perda de volume da amostra, largura e profundidade do caminho de desgaste produzido por ensaio de desgaste por fricção (Ball on Disk) foram obtidas mediante interferometria de luz branca (SWLI). As análises foram realizadas com um equipamento de interferometria de luz branca NEW VIEW100 da Zygo, que possui duas lentes objetivas de 5x e de 40x, produzindo uma ampliação entre 100x e 800x no monitor do microscópio. O campo de visão de cada objetiva é de 1,41x1,06 mm e 0,18x0,13mm, respectivamente, e se pode modificar mediante utilização de um zoom, que pode ampliar a imagem ao dobro ou diminuir à metade.

A interferometria é uma técnica na qual um padrão de linhas claras e escuras é o resultado de uma diferença no caminho percorrido entre um raio de luz de referência e o raio refletido pela amostra. Um raio de luz primário se divide em dois num interferômetro. Um dos raios resultantes incide na amostra e o outro na superfície de referência. Depois da reflexão, os raios se recombinam no interior do interferômetro dando lugar as interferências construtivas e destrutivas (interferograma). Mediante um sistema computadorizado, os dados dos

depois de cinco em cinco minutos, até chegar aos 30 minutos de ensaio. Avalia-se a resistência à abrasão da amostra em função da quantidade de massa perdida pela amostra em relação à longitude percorrida pela roda sobre a superfície da amostra e à carga aplicada.

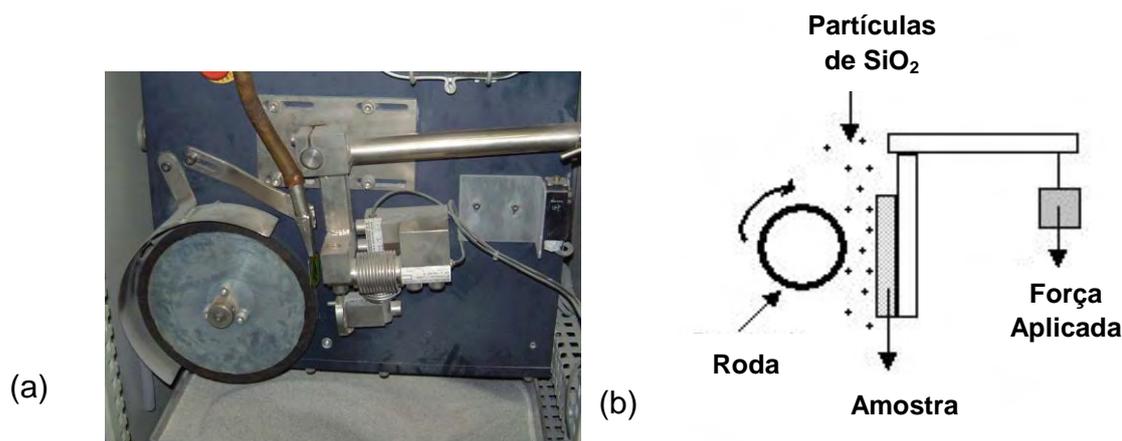


Figura 13 - (a) Equipamento utilizado para o ensaio de desgaste abrasivo; (b) esquema do ensaio.

3.1.3 Caracterização eletroquímica

3.1.3.1 Célula eletroquímica

Para o estudo eletroquímico, as amostras foram desbastadas em panos de granulometrias de 320, 600 e 1200, e polidas com alumina 1 μm , utilizando-se lubrificação com água destilada. Após a preparação do eletrodo, encaixou-se a amostra na parte inferior da célula eletroquímica, permitindo uma área exposta de 0,8 cm^2 ao eletrólito de NaCl 3,5%. Na **Figura 14**, está ilustrada a célula eletroquímica com os respectivos eletrodos utilizados nos ensaios eletroquímicos. O eletrodo de referência foi conectado ao fio de platina (quarto eletrodo) imerso na solução por meio de um capacitor não eletrolítico de 1 μF para medidas de

voltametria e de $10\mu\text{F}$ para medidas de impedância eletroquímica e curva de polarização.

A presença do quarto eletrodo é muito importante para as medidas de impedância eletroquímica, pois minimiza o deslocamento de fase introduzido pelo potenciostato e o eletrodo de referência em altas frequências. É importante evitar esse deslocamento de fase, porque além de distorcer o espectro de impedância, dificultando a análise quantitativa, pode também mascarar os fenômenos que ocorrem à alta frequência ⁽¹⁰⁰⁾. Além disso, o quarto eletrodo diminui a resistência não compensada do eletrólito entre o eletrodo de referência e o trabalho e atua como um filtro para o ruído da frequência da rede elétrica ⁽¹⁰⁰⁾.

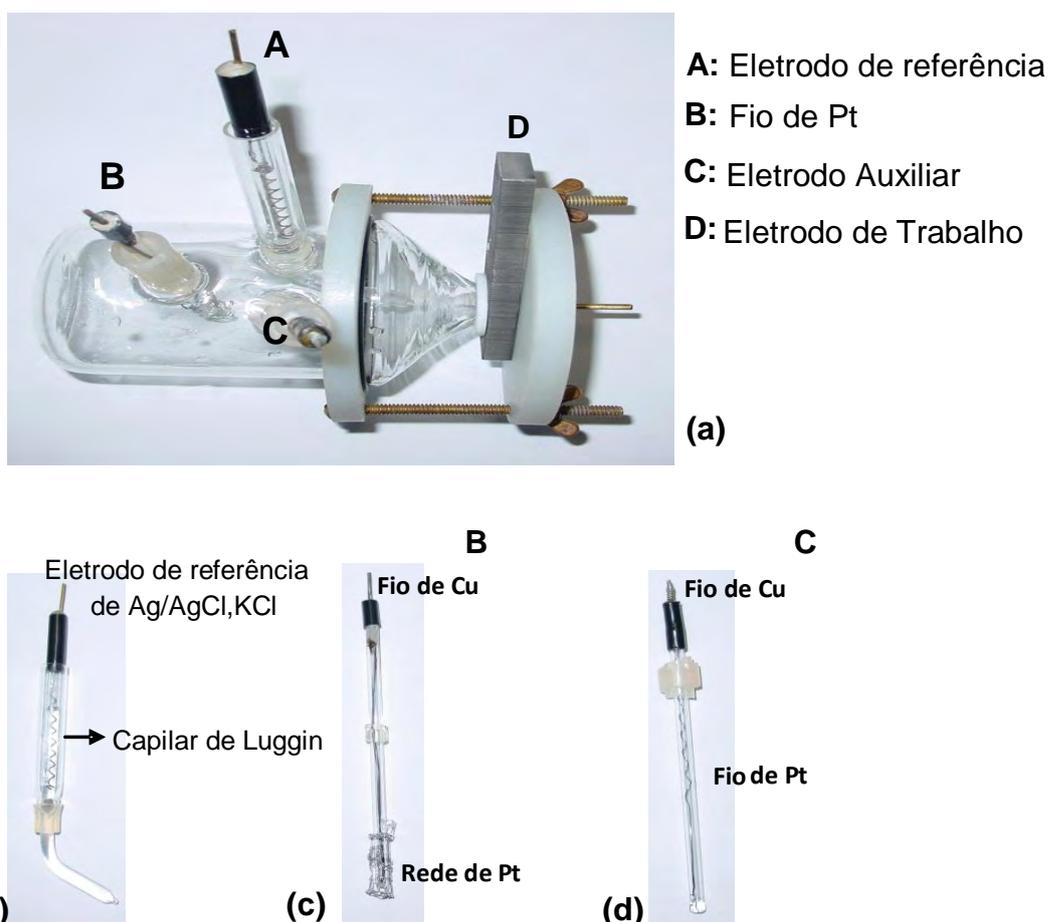


Figura 14 - (a) Célula eletroquímica utilizada para os ensaios eletroquímicos com os respectivos eletrodos (b,c,d).

3.1.3.2 Técnicas Eletroquímicas

(a) Medida do potencial de circuito aberto em função do tempo (E_{OCP})

As medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo foram feitas em um potenciostato MQPG-01. Os experimentos de potencial de circuito aberto foram realizados em solução exposta ao ar e não agitada de NaCl 3,5% ,pH 6,5, por 7 horas.

(b) Voltametria cíclica

As medidas de voltametria cíclica foram feitas em um potenciostato MQPG-01. Para o estudo da influência da velocidade de varredura de potencial, v , na liga AA7050, aplicaram-se velocidades de 1, 5, 10, 30, 50 e 80 $mV s^{-1}$, em uma variação de potencial de -0,4 a -0,9 V. Após cada medida, a área da amostra exposta ao ataque eletroquímico foi analisada por microscopia óptica (OM).

(c) Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A medida de impedância eletroquímica foi realizada em um potenciostato-galvanostato EG&G/PAR 273A controlado pelos programas computacionais Softcorr M398. Foi utilizado, também, o potenciostato-galvanostato MQPG-01, controlado pela interface MQI12/8PCC, um microcomputador IBM-486 e um analisador em frequência Solartron modelo 1255. Para essa medida, varreu-se um intervalo de frequência de 50 kHz a 10 mHz, com uma amplitude de 10 mV rms e 7 pontos por década. A representação dos circuitos equivalentes apresentados nesse trabalho é o sugerido pelo programa Boukamp.

(d) Curva de polarização

As curvas de polarização foram obtidas após estabilização do potencial em circuito aberto, a 0,166 $mV s^{-1}$, adotando-se intervalos de potenciais de $\eta = -0,150 V$ a $\eta = +0,350 V/E_{OCP}$. Empregou-se o mesmo equipamento utilizado na medida de EIS.

3.2 Aplicação dos revestimentos por Aspersão Térmica

3.2.1 Equipamento de aspersão: High Velocity Oxygen Fuel (HVOF)

A aspersão do pó foi realizada com um sistema de aspersão a chama oxicomustível de alta velocidade Diamond Jet Hybrid DJH-2700 da SULZER METCO de terceira geração controlado por um robô, que trabalha com oxigênio como comburente e propileno como combustível, podendo também trabalhar com hidrogênio ((DJH-2600). Utiliza-se, também, ar comprimido para aumentar a pressão dentro da câmara de combustão e proteger suas paredes das elevadas temperaturas nela geradas. O gás transportador do pó desde o reservatório até a pistola é o nitrogênio. As amostras a serem aspergidas eram colocadas em uma mesa rotativa e em alguns casos durante a aspersão térmica eram refrigeradas com nitrogênio líquido.

Segundo o fabricante, as características desse equipamento permitem obter temperaturas de chama de 2760 °C e velocidade de gás de 1370 m s⁻¹ e os consumos aproximados de gases são, para o caso do nitrogênio, 900 L·h⁻¹ a 11,6 bar, 16000 L·h⁻¹ a 10,3 bar, para o oxigênio, 4400 L·h⁻¹ a 6,9 bar para o propileno e 18000 L·h⁻¹ a 6 bar de ar comprimido.

A **Figura 15** mostra um esquema do sistema completo DJH 2700, enquanto a **Figura 16** ilustra um esquema da pistola para configuração DJ2700, onde estão especificadas as partes mais importantes do sistema. A pistola dispõe de um circuito de refrigeração por água para a zona do canhão (barrel) e para a câmara de combustão. É um modelo com um único injetor de pó.

A câmara de combustão está situada na junção da saída dos gases e do pó de aspersão, sendo o lugar onde se produz a deflagração e expansão dos gases. A entrada dos gases ocorre separadamente dentro da pistola, misturando-se justamente antes da câmara de combustão. O canhão está disposto na forma de duplo cone para proporcionar maior velocidade e homogeneidade na troca energética com as partículas.



Figura 15 - Esquema do sistema de aspersão térmica a chama oxicom bustível de alta velocidade (HVOF DJH 2700 da Sulzer Metco).

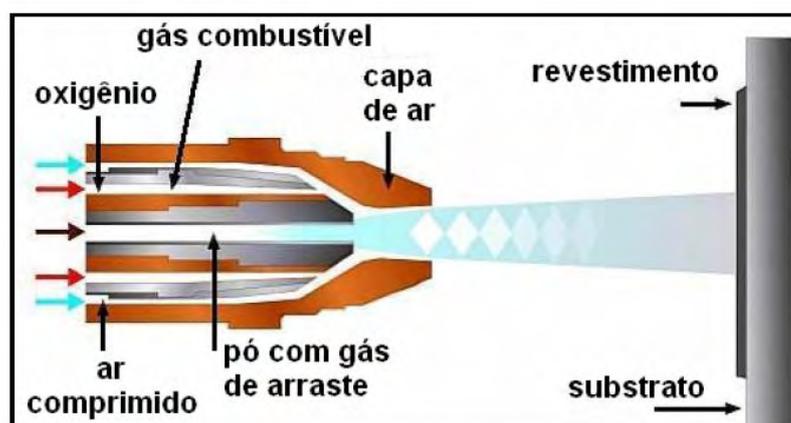


Figura 16 - Esquema da pistola de HVOF DJH da Sulzer Metco.

3.2.2 Pós de aspersão

Como materiais de partida para a obtenção dos diferentes revestimentos por aspersão a chama oxicom bustível de alta velocidade, foram utilizados dois tipos de pó comercial de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, um tipo do pó WC-Co e um tipo de WC-CoCr.

Os pós Diamalloy 3007 (80% $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-20%NiCr}$) e Diamalloy 5844 (86%WC-10%Co4Cr) foram fabricados pela empresa Sulzer-Metco, já os pós Amperit 586.054 e Amperit 518.074 pela empresa H.C.Stark. O pó Diamalloy 3007 é do tipo “clad”

(80% Cr₃C₂-20% NiCr) com a fase cristalina de carboneto de cromo totalmente recoberta pela matriz metálica de NiCr. Os pós Amperit 586.054 (80% Cr₃C₂-20% NiCr) e Amperit 518.074 (12% (WC-12Co) são obtidos por aglomeração e posterior síntese.

3.2.3 Preparação do substrato

Todos os substratos sofreram um tratamento prévio à aspersão que consistiu de imersão em banho de ultra-som com acetona durante 15 minutos. Depois de limpo, o substrato foi submetido a um jateamento com alumina de qualidade comercial, grau 24, cujas partículas são aspergidas por ar comprimido a uma pressão de 5 a 6 bar, procurando manter um ângulo de orientação de 60° entre a saída das partículas e a superfície da amostra. Este procedimento foi realizado até que a rugosidade média do substrato fosse superior a 6µm para auxiliar a ancoragem mecânica do revestimento aspergido.

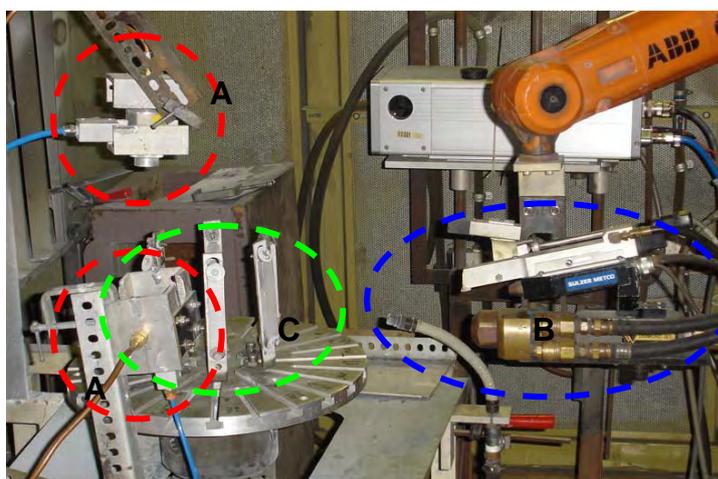
3.2.4 Parâmetros de aspersão

Nos primeiros ensaios estudou-se a influência do número de passes da pistola de aspersão ao preparar os revestimentos. Para isso, aspergiram-se os pós Cr₃C₂-NiCr Diamalloy 3007 e WC-CoCr Diamalloy 5844 nas condições fornecidas pelo fabricante do pó (distância de aspersão de 250 mm, 77 Lmin⁻¹ de propileno, 253 Lmin⁻¹ de oxigênio, 375 Lmin⁻¹ e uma alimentação do pó de 38 gmin⁻¹), variando-se apenas o número de passes da pistola. Os pós de Cr₃C₂-NiCr Diamalloy 3007 foram aspergidos em 5 (**C5**), 10 (**C10**) e 15 (**C15**) passes e para o pó WC-CoCr Diamalloy 5844 em 10 (**W10**), 15 (**W15**) e 20 (**W20**) passes.

Com o intuito de melhorar ainda mais as propriedades ao desgaste e principalmente à corrosão de diversos revestimentos, aspergiu-se sobre a liga AA7050 os pós Cr₃C₂-NiCr Diamalloy 3007, Cr₃C₂-NiCr Amperit 586.054, WC-Co Amperit 518.074 em diferentes condições de aspersão que estão apresentadas na **Tabela 8**. Durante o processo de aspersão térmica as amostras foram refrigeradas com nitrogênio líquido para minimizar os efeitos de tensões (**Figura 17**).

Tabela 8 - Condições de aspersão térmica para distintos revestimentos, refrigerando com N₂.

Pós de aspersão	Amostras	Oxigênio (L·min ⁻¹)	Ar (L·min ⁻¹)	Distância (mm)	Alimentação pó (g·min ⁻¹)
Cr ₃ C ₂ -NiCr	C19S	253	375	250	25
Amperit 586.054	C19Q	341	375	250	25
	C19R	253	500	250	25
Cr ₃ C ₂ -NiCr	DMA15S	253	375	250	38
Diamalloy 3007	DMA15Q	341	375	250	38
	DMA15R	253	500	250	38
WC-Co	W19S	253	375	225	25
Amperit 518.074	W19Q	341	375	225	25
	W19R	253	500	225	25

**Figura 17** - Foto da montagem do experimento para aspersão do pó sob refrigeração do substrato com nitrogênio líquido: A: Sistema de Refrigeração; B: Pistola de HVOF; C: Substrato (Ligas de Alumínio) AA7050 T7).

Em relação à distância de aspersão, realizaram-se testes para todas as condições em diferentes distâncias, conseguindo assim uma distância ótima para

cada tipo de revestimento. As distâncias de aspersão ótimas foram 250 e 225 mm para os revestimentos de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ e WC-Co, respectivamente. Para obtenção de todos os revestimentos optou-se não variar a vazão de propileno (o qual foi fixado em 77 Lmin⁻¹), já que sua variação implicará o mesmo efeito que a variação do oxigênio. A velocidade da pistola de aspersão foi de 500 mms⁻¹.

Devido o pó $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ Diamalloy 3007 apresentar morfologia diferente que os pós $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ Amperit 586.054 e WC-Co Amperit 518.074 a condição ótima obtida para esse revestimento foi utilizando uma alimentação do pó diferente que para os demais revestimentos (Tabela 8). Assim, por utilizar uma maior alimentação do pó, o revestimento Diamalloy $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ Diamalloy 3007 foi aspergido em 15 passes enquanto que os pós $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ Amperit 586.054 e WC-Co Amperit 518.074 em 19 passes e equivalem a uma mesma espessura do revestimento .

A condição de aspersão para as amostras **C19S**; **DMA15S** e **W19S** apresentada na **Tabela 8** é a fornecida pelo fabricante da pistola para o pó utilizado e é tomada como referência para definir as demais condições. A condição obtida para as amostras **C19Q**; **DMA15Q** e **W19Q** é a que fornece uma maior temperatura de chama, podendo proporcionar uma maior dissolução de carbono e uma posterior saturação da matriz metálica. Por último, a condição obtida para as amostras **C19R**; **DMA15R** e **W19R** consistem em um maior fluxo de ar comprimido, resultando numa maior velocidade das partículas, o que permite produzir revestimentos mais compactos devido à maior velocidade de impacto das partículas no substrato e à menor dissolução de carbono. Os pós foram aspergidos em sete amostras em cada ensaio de aspersão térmica.

3.2.5 Caracterização estrutural dos pós e revestimentos

3.2.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Microscopia Óptica (OM)

- Preparação Metalográfica

(a) Pós de aspersão

Para análise da seção transversal do pó, embutiu-se o pó em resina fenólica (condutora), previamente triturada. As amostras foram desbastadas com lixas de SiC de granulometrias decrescentes e, posteriormente, polidas com pasta de diamante de 6 e 1 μm . Uma vez desbastado e polido, o pó fica visível em uma seção transversal, podendo-se identificar as fases, porosidade, assim como a morfologia. Para a observação da superfície livre do pó, com a finalidade de estudar sua morfologia, coloca-se uma suspensão de grafite coloidal sobre um porta-amostra de alumínio, deposita-se uma pequena quantidade do pó sobre o grafite líquido e deixa-se secar o conjunto sob uma radiação no infravermelho. Uma vez seco, elimina-se, com ar comprimido, o resto do pó que não ficou aderido no grafite.

(b) Revestimentos

Realizou-se um corte das amostras (seção de 5 x 20 x 5 mm) com um disco de SiC, entrando pelo revestimento e saindo pelo substrato, para minimizar a perda de coesão. A cortadora era refrigerada com água e líquido lubrificante. Uma vez limpa e seca, a amostra era embutida em resina fenólica (condutora), desbastada com lixas de SiC de granulometrias decrescentes e, posteriormente, polida com pasta de diamante de 6 μm e 1 μm . A seção transversal permitiu observar a totalidade do revestimento, revelando sua estrutura, geralmente sem a necessidade de um ataque químico.

- Observação ao Microscópio

Os microscópios (OM e SEM) utilizados na caracterização dos revestimentos foram os mesmos descritos no item 3.1.1.

3.2.5.2 Difração de raios-X

Utilizou-se a técnica de difração de raios-X para analisar as fases presentes nos pós e nos revestimentos. A difração de raios-X dá uma idéia do grau de alteração que sofreram os materiais durante o processo de aspersão. O equipamento utilizado é um SIEMENS D500 baseado em um difratômetro de geometria Bragg-Bentano de raio 200,5 mm, que utiliza uma radiação Cu $K\alpha_{1+2}$ ($\alpha_1=1,5458 \text{ \AA}$ y $\alpha_2=1,54443 \text{ \AA}$) a 40 kV e uma corrente de 30 mA. A variação 2θ vai desde 4° até 105° e o tamanho do passo é de $0,05^\circ$.

3.2.6 Determinação das propriedades dos revestimentos

3.2.6.1 Determinação da espessura

A espessura dos revestimentos estudados foi obtida por análise de imagem, mediante observação microscópica da seção transversal embutida. Utilizou-se um software MATROX INSPECTOR para medir a espessura dos revestimentos pelas imagens de microscopia óptica, realizando-se 20 medidas ao longo do revestimento.

3.2.6.2 Medidas da microdureza

A determinação da microdureza foi feita de acordo com a norma ASTM 384. Utilizou-se um microdurômetro MATSUZAWA MTX- α com cargas variáveis de 10 até 1000 g. As medidas foram realizadas na seção transversal dos revestimentos

utilizando-se cargas de 100 e 300 g (dependendo da espessura do revestimento) com um tempo de aplicação de carga de 15 segundos. Realizaram-se 20 medidas aleatórias ao longo do revestimento.

Para avaliar a tensão residual de alguns revestimentos também foi utilizado um durômetro Rockwell C. Este método utiliza uma carga de 1000g, gerando uma força de 1471N que causa danos na camada adjacente ao contorno da indentação. Para cada amostra três indentações foram produzidas.

3.2.7 Caracterização mecânica

Os ensaios de Ball on Disk e Rubber Wheel foram feitos da mesma maneira que para o substrato sem o revestimento e estão descritos no item 2.1.4. Para os revestimentos, as medidas de perda de volume, largura e profundidade do caminho de desgaste produzido pelo ensaio de desgaste por fricção (Ball on Disk) foram também obtidas mediante microscopia de interferometria óptica.

3.2.8 Caracterização eletroquímica

As técnicas eletroquímicas utilizadas foram curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Também foi medido o potencial de circuito aberto (E_{OCP}).

Os experimentos de potencial de circuito aberto foram realizados em solução aquosa não agitada e saturada, contendo NaCl 3,5% à temperatura ambiente. As curvas de polarização foram obtidas após estabilização do potencial em circuito aberto, a uma velocidade de varredura de $0,166 \text{ mV s}^{-1}$, e os intervalos de potenciais foram de $\eta = -0,150 \text{ V}$ a $\eta = +0,350 \text{ V}/E_{OCP}$.

As medidas de EIS foram realizadas em um intervalo de freqüências de 50 kHz a 10 mHz com amplitude de 10 mV rms e 7 pontos por década, em solução não agitada de NaCl 3,5%. A presença de poros nos revestimentos que podem em alguns casos estarem inteconectados dificulta a medida da área aparente

geométrica da superfície desses revestimentos e por esse motivo não foram consideradas na análise dos espectros de impedância eletroquímica.

3.3 Estudo da influência da aspensão térmica

Para entender os fenômenos que ocorrem no substrato durante a aspensão térmica, tentou-se caracterizar a interface revestimento (WC-Co)/substrato utilizando a técnica de microscopia de transmissão eletrônica. Também estudou-se o efeito da temperatura da aspensão térmica na liga AA7050, simulando as mesmas condições da aplicação do revestimento, mas sem o pó de aspensão.

Como os revestimentos metálico-cerâmicos aplicados na liga de alumínio mostraram diferenças significativas no comportamento a corrosão em meio salino quando comparados aos aspergidos sobre aço ^(5-7, 53-54), seria interessante um estudo da influência da aplicação desses revestimentos em ligas leves, pela comparação da distribuição, quantidade e forma dos precipitados existentes na interfase revestimento/liga AA7050 T7 com os existentes no substrato original. A etapa de preparação da amostra para o estudo da interfase por microscopia de transmissão, não é tão simples quanto ao estudo da liga de alumínio como recebida e envolve uma série de cuidados. Um dos cuidados é no momento do polimento da amostra, pois duas seções da amostra são cortadas e os revestimentos colocados face a face e unidos com cola Superbond, no polimento pode descolar essas duas fases, tendo que voltar a etapa inicial.

Outro cuidado está na hora de fazer o buraco com o afinador iônico. Como o revestimento metálico-cerâmico é muito mais duro que a liga de alumínio, o tempo que levará para desgastar a liga de alumínio será muito menor que do revestimento, assim, dependendo do tempo e do ângulo que é ajustado no equipamento poderá desgastar toda a liga de alumínio sem alterar o revestimento, dificultando o estudo na interface.

3.3.1 Aplicação do revestimento de WC-Co

3.3.1.1 Preparação da amostra e condições de aspersão

A liga AA 7050 T7 precisa ser previamente preparada antes da aspersão do pó, para que haja uma boa aderência do revestimento ao substrato. A preparação consiste primeiramente da limpeza do substrato com acetona e um posterior jateamento com alumina. A superfície jateada necessita ser limpa com ar comprimido, com o objetivo de eliminar possíveis partículas de alumina incrustadas, que podem prejudicar a aderência do revestimento.

O pó aspergido sobre a liga AA7050 é da marca Amperit 518.074 com composição WC-Co 88/12; as condições de aspersão estão demonstradas na **Tabela 9**. Os gases utilizados na aspersão foram de oxigênio e propileno.

Tabela 9 - Condições de aspersão térmica do pó WCCo na liga AA7050 T7

Nº de camadas	Fluxo /gmin ⁻¹	Distância/ mm	Propileno /Lmin ⁻¹	O ₂ /Lmin ⁻¹	Ar/ Lmin ⁻¹
4	25	225	77	253	375

3.3.1.2 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para o estudo da interface substrato/revestimento por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), cortou-se a amostra de alumínio/WC-Co com disco fino de diamante. Lixou-se a seção transversal da peça cuidadosamente com papel de SiC até chegar a 150 µm de espessura. Cortaram-se duas seções de 2,5 mm de largura e 1 mm de altura, colocou-se em contato face-a-face os revestimentos de ambas as seções transversais unindo-se com cola superbond. A amostra final obtida

tem uma parte central formada pelo revestimento, ficando o substrato nos extremos da mesma, como mostrado na **Figura 18**.

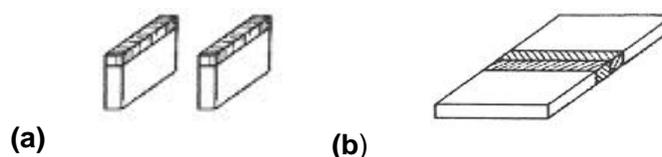


Figura 18 - Preparação da amostra AA7050 recoberta com WC-Co para TEM: (a) peças cortadas com disco de diamante, (b) revestimentos colados face-a-face.

Depois de coladas as seções, a amostra foi lixada e polida até chegar a uma espessura de $80\ \mu\text{m}$ e, na etapa seguinte, foi feito o polimento côncavo até $30\ \mu\text{m}$. Por ultimo, a amostra foi colocada em um afinador iônico (GATAN 691-2), refrigerando a amostra com nitrogênio (aproximadamente 20 horas); o ângulo de rotação foi de 360° .

Desta maneira, obtêm-se um afinamento que inclui revestimento e uma pequena parte do substrato. A amostra foi estudada com um microscópio de transmissão Hitachi H-800-MT, que apresenta uma resolução linha a linha de $2.04\ \text{Å}$ e $4.05\ \text{Å}$ ponto a ponto. O potencial de aceleração foi de $200\ \text{kV}$.

3.3.2 Aspersão térmica sem o revestimento sobre a liga AA7050

Para o estudo da influência da temperatura da chama de aspersão na liga de alumínio, a mesma foi preparada da mesma maneira que para aplicação dos revestimentos, conforme descrito mais detalhadamente no item 3.3.1.1. Após esse tratamento, preparou-se a amostra para observação por TEM e OM com o mesmo método descrito no ítem 3.3.1.2. Para análise dos grãos, foi utilizado também, nesse caso, o reativo Keller. Caracterizou-se a resistência à corrosão por EIS, variando-se o tempo de imersão e depois se comparou com uma liga de alumínio apenas jateada **com alumina, sem o tratamento térmico**.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo da liga de alumínio AA7050 T7

4.1.1 Caracterização estrutural

Nas ligas de alumínio, o tamanho de grão é muito influenciado pela composição química da liga. Em geral, elementos de liga comuns e impurezas como: cobre, ferro, magnésio e manganês favorecem a redução do tamanho de grão. Os efeitos de elementos com baixa solubilidade sólida, como manganês, cromo e ferro, dependem dos tipos de fases que se formam, se reagem entre si e com outros elementos e de sua distribuição na liga. A forma do grão recristalizado nas ligas de alumínio trabalhadas varia consideravelmente, de aproximadamente equiaxial, em materiais comercialmente puros ou de baixa liga, para grãos alongados ou achatados, em materiais de alta liga. O formato dos grãos é influenciado pela presença de alguns elementos como o manganês, cromo e zircônio. Estes elementos estão distribuídos de modo não homogêneo no lingote fundido original e formam precipitados muito finos (dispersóides) com comprimento da ordem de 0,1 μm ou menor. A microestrutura da liga trabalhada consiste de bandas ou camadas alternadas densas ou dispersas de dispersóides. Os grãos recristalizados têm seu crescimento obstruído por essas bandas de dispersóides e assim formam-se os grãos alongados típicos das ligas de maior resistência mecânica

O aquecimento após a recristalização pode produzir crescimento de grão, que pode ocorrer de diferentes modos. O grão pode crescer gradual e uniformemente por meio de um processo conhecido como crescimento normal de grão, que leva à eliminação dos grãos com formas ou orientações desfavoráveis em relação aos seus vizinhos mais próximos. Esse processo ocorre facilmente no alumínio de alta pureza e, no caso de ligas (soluções sólidas), pode levar à formação de grãos relativamente espessos. Esse tipo de crescimento de grão ocorre quando há pequenos grãos recristalizados, altas temperaturas e aquecimento generalizado. Esse processo também pode ocorrer em ligas de alumínio comerciais, mas é muito restringido pela presença de finas partículas de fases intermetálicas e impurezas, como as que contêm manganês e cromo, que desaceleram o processo, impedindo ou dificultando o movimento dos contornos de grão ⁽¹³⁾.

As ligas de alumínio submetidas à presença de algum tipo de obstáculo ao movimento dos contornos de grão costumam apresentar outro tipo de crescimento de grão, o chamado crescimento anormal (ou exagerado) de grão, também conhecido como recristalização secundária. Neste processo, o crescimento restringe-se a alguns poucos grãos do metal recristalizado, que crescem em temperaturas muito elevadas e podem atingir diâmetros de vários milímetros. Provavelmente, em alta temperatura, a dissolução das partículas que contêm ferro, cromo e manganês implicam na remoção dos obstáculos ao crescimento dos grãos que primeiramente encontram-se livres das partículas inicialmente dissolvidas. Em altas temperaturas, os poucos grãos que primeiramente encontram-se livres desses obstáculos crescem rapidamente consumindo os grãos vizinhos menores, tornando-se grãos muito grosseiros. Mas, na maioria das ligas, as altas temperaturas não são as únicas responsáveis pelo aparecimento de grãos muito grosseiros. Texturas (orientações cristalográficas preferenciais) estão entre os fatores que podem levar ao crescimento anormal de grão ⁽¹³⁾.

As estruturas dos grãos na liga AA7050 foram analisadas por microscopia óptica (OM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e para o estudo dos precipitados, também se utilizou a microscopia eletrônica de varredura (SEM).

A **Figura 19** ilustra a microestrutura da liga de alumínio na seção transversal. É possível observar grãos alongados de tamanhos que variam de 1-10 μm .

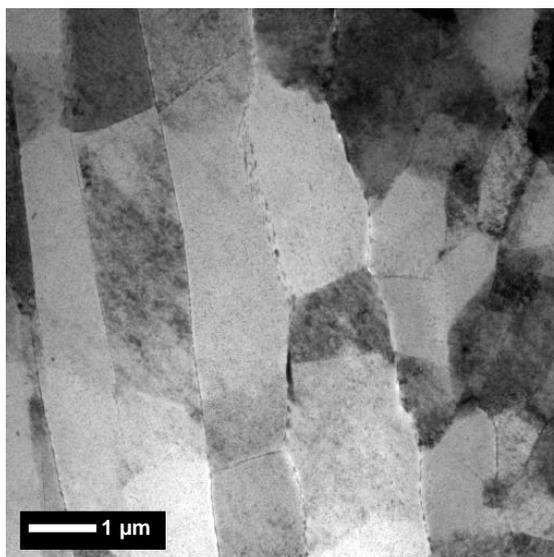


Figura 19 - Microestrutura da liga AA7050 no plano xz, microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

Analisando-se a liga na seção superficial (plano xy) e na seção transversal (plano xz) por OM (**Figura 20**), é possível observar que os grãos para o plano xy (**Figura 20a,b**) não apresentam evidências de deformação. Os grãos recristalizados apresentam tamanho em torno de 145 μm e os subgrãos em torno de 20 μm. Para o plano xz (**Figura 20 c,d**), observam-se grãos deformados e alongados.

No plano xy (**Figura 20a,b**) os grãos da liga de alumínio estão recristalizados e são maiores que os grãos no plano xz (**Figura 20c,d**) devido ao tratamento térmico aplicado à liga, enquanto que os grãos no plano xz apresentam regiões parcialmente recristalizadas com deformações devido ao processo de laminação e encruamento. Tudo indica que o tempo que a liga foi deixada em altas temperaturas não foi suficiente para promover o crescimento dos grãos no plano xz. Nessas micrografias, também se observa a presença de grande quantidade de precipitados presentes, tanto nos contornos, como no interior dos grãos (**Figura 20**) e parece que estão alinhados no mesmo sentido do crescimento do grão

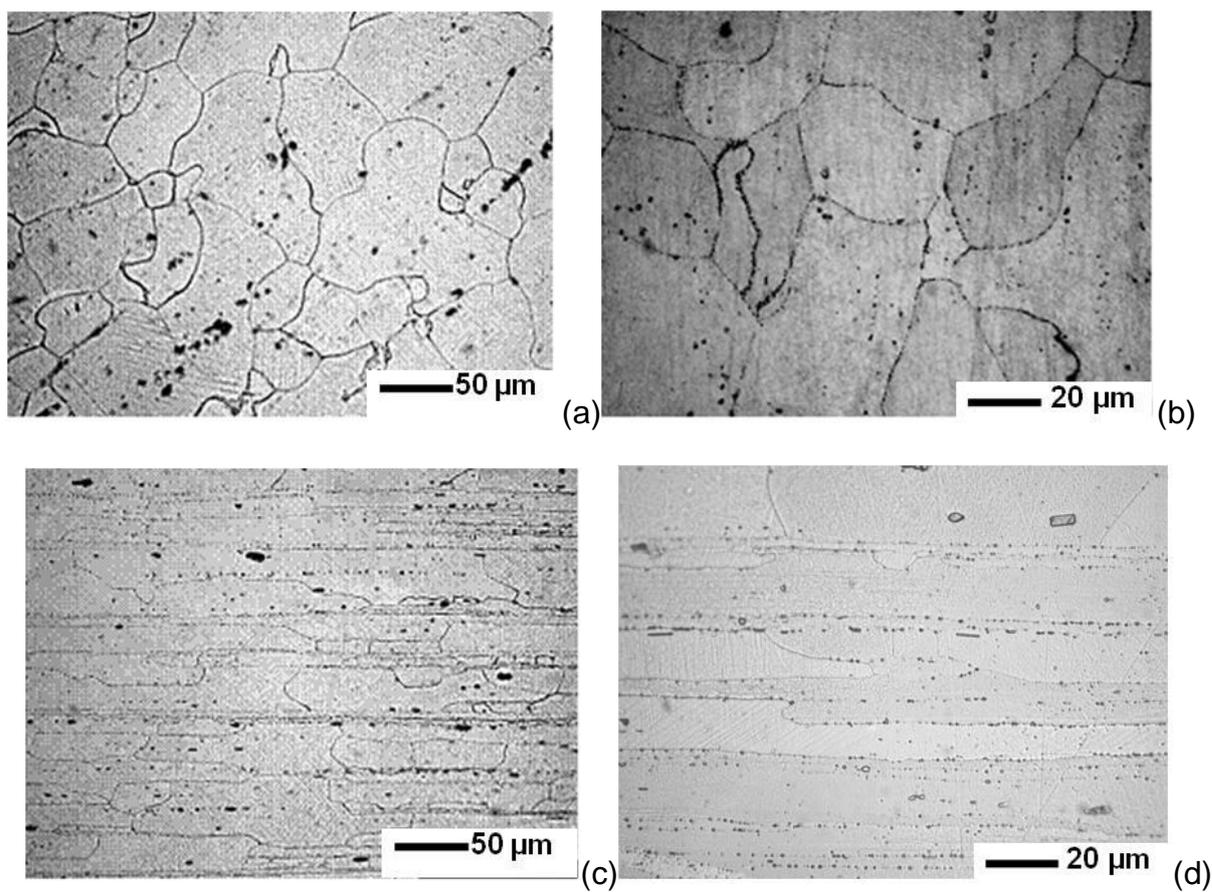


Figura 20 - Microestrutura da liga AA7050 T7 (a,b) plano xy, (b,c) plano xz, atacada com o reagente Keller obtida por microscopia óptica.

Para um estudo mais detalhado dos precipitados existentes nessa liga, analisou-se, por SEM e TEM, a superfície da liga sem (**Figuras 21-26**) e com (**Figuras 27 e 28**) o ataque com reagente Keller.

Na **Figura 21** observa-se a presença de partículas intermetálicas de diferentes tamanhos e formatos por toda a superfície da liga de alumínio. Da análise semi-quantitativa por EDS sobre essas partículas nota-se diferenças em % em massa dos elementos químicos para cada tipo de precipitado (**Tabela 10**). Para os intermetálicos de menores tamanhos podemos ter maior interferência da matriz metálica.

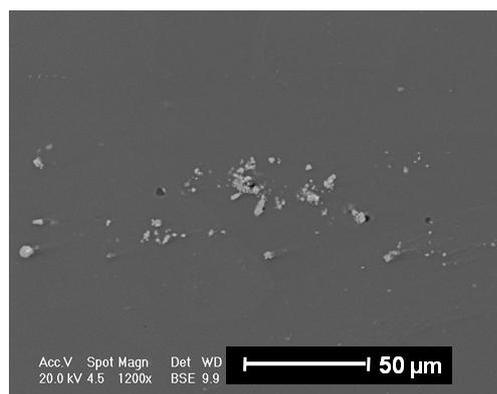


Figura 21 - Micrografia das partículas intermetálicas presentes na liga AA7050 T7,

Tabela 10 - Composição e porcentagem em massa dos elementos presentes nos compostos intermetálicos presentes na liga AA7050 T7.

Região Selecionada	Elemento/% em massa					
	Al	Cu	Mg	Zn	Fe	Si
A1	66,5	20,1	3,4	2,5	7,2	0,3
B1	70,0	18,2	3,2	2,1	6,2	0,2
C1	22,2	0,5	2,4	1,4	72,5	1,0
D1	56,7	28,9	2,2	3,0	9,0	0,2
E1	51,7	31,3	2,1	1,7	12,8	0,4
F1	81,2	7,0	4,1	5,3	2,1	0,5
G1	51,3	33,3	1,6	2,7	11,2	0,0

Comparando-se a % em massa dos intermetálicos presentes na **Tabela 10** com a da matriz metálica (**Tabela 11**), observa-se que os elementos de Fe e Cu aparecem em maior porcentagem, exceto para o intermetálico **D1**. Isso indica que a maioria das partículas intermetálicas (PIs) são do tipo AlCuFe.

Tabela 11 - Composição e porcentagem em massa dos elementos presentes na matriz metálica da liga AA7050 T7.

Elemento/% em massa					
Al	Cu	Mg	Zn	Fe	Si
89,3	1,7	3,6	5,2	0,2	0,2

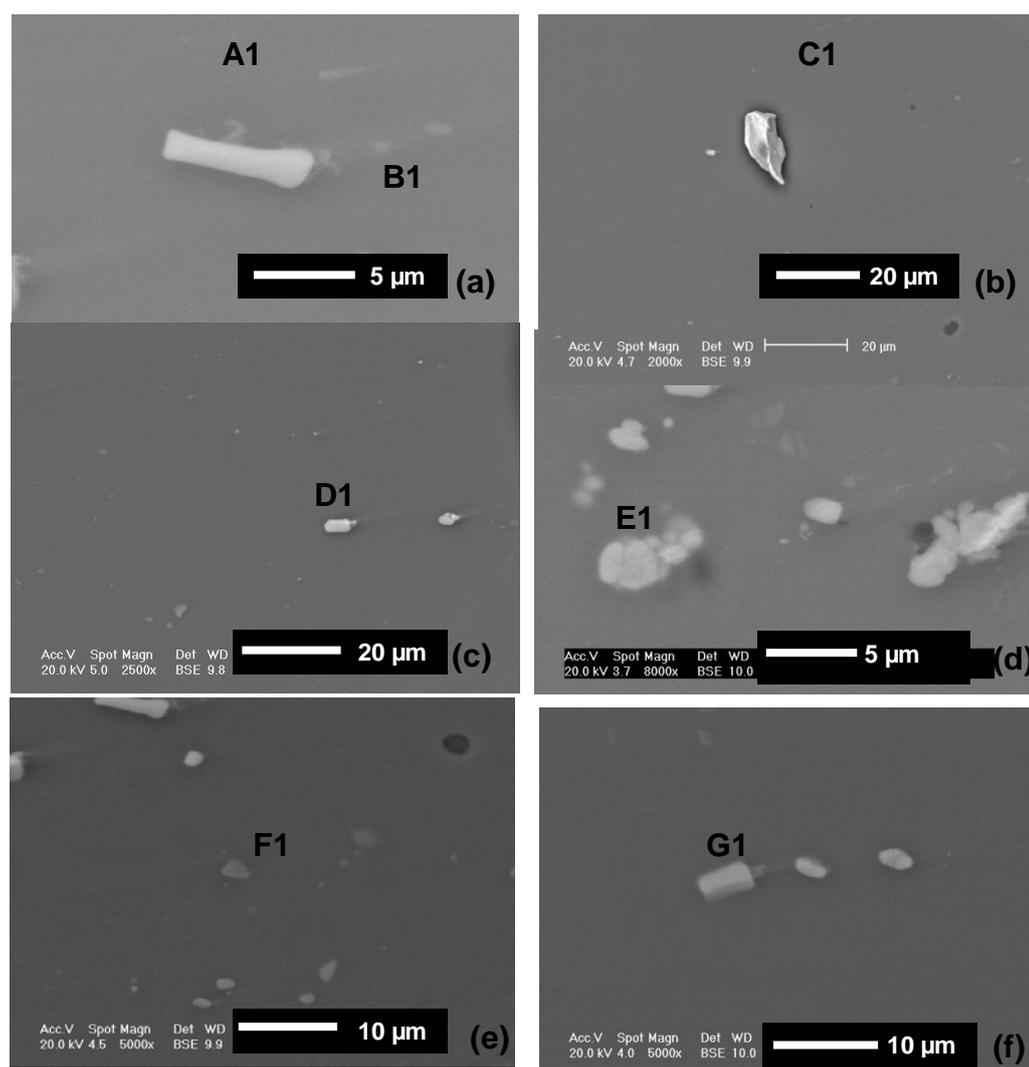


Figura 22 - Micrografia das partículas intermetálicas com elementos principais Al, Cu, Mg, Zn e Fe de diferentes formatos presentes na liga AA7050 T7 (SEM).

Analisando a **Tabela 10**, nota-se que as Pls de forma mais alongadas (**A1**, **D1**, **G1**), quebradiças (**E1**) e circulares (**B1**) apresentam uma maior porcentagem de Cu que as partículas equiaxiais (**F1**) e irregulares (**D1**) (**Figura 22a-f**). Sendo que a porcentagem em massa do elemento Cu nas Pls cresce na seguinte sequência: (**G1**>**E1**>**D1**>**A1**>**B1**)>> **F1**>**D1**. Nota-se que, o intermetálico **F1** apresenta uma maior porcentagem de Mg e Zn e o intermetálico **C1** maior quantidade de Fe que as demais Pls.

A sequência em ordem crescente de porcentagem em massa dos elementos químicos para Pls **A1**, **B1**, **E1** foram Cu > Fe > Mg > Zn e para as as PIS **D1**, **F1**, **G1** Cu > Fe > Zn > Mg, já para as Pls **C1** a sequência encontrada foi: Fe > Mg > Zn

> Cu. Para analisar a distribuição dos elementos químicos nos precipitados, efetuou-se um mapeamento por raios-X (**Figuras 23-25**) com o programa computacional EDAX. Observa-se, no precipitado da **Figura 23a**, que os elementos majoritários são Fe, Cu e Zn. Esses elementos aparecem distribuídos homogeneamente por toda extensão do precipitado. Para o precipitado da **Figura 24a**, observa-se que o Fe e Cu são os elementos majoritários e em um dos precipitados, a forma dessas PIs é parecida com a partícula E1 (**Figura 22d**) sugerindo que elas apresentam porcentagem em massa de cobre maior que de ferro, nota-se a presença do elemento Mg (coloração amarela) em um dos precipitados da **Figura 24b**. Para o precipitado da **Figura 25**, nota-se a presença dos elementos de Mg e Si sobre o precipitado de AlCuFe.

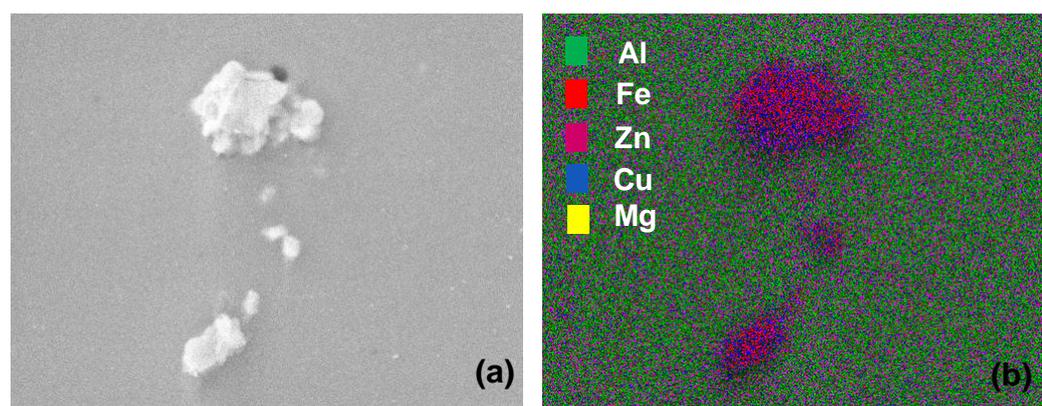


Figura 23 - (a) Micrografia da partícula intermetálica de AlCuFe (b) Mapeamento dos elementos químicos presentes na partícula intermetálica da Figura (a).

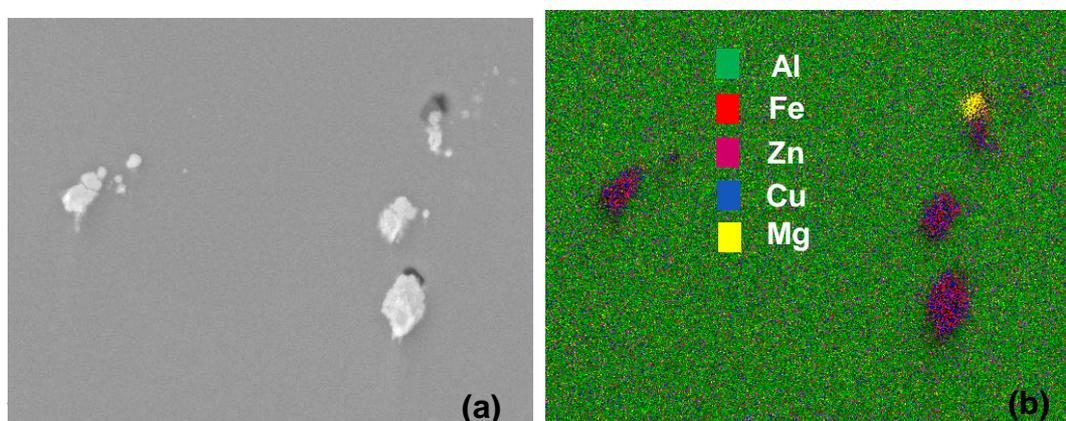


Figura 24 - (a) Micrografia da partícula intermetálica de AlCuFe; (b) Mapeamento dos elementos químicos presentes na partícula intermetálica da Figura (a).

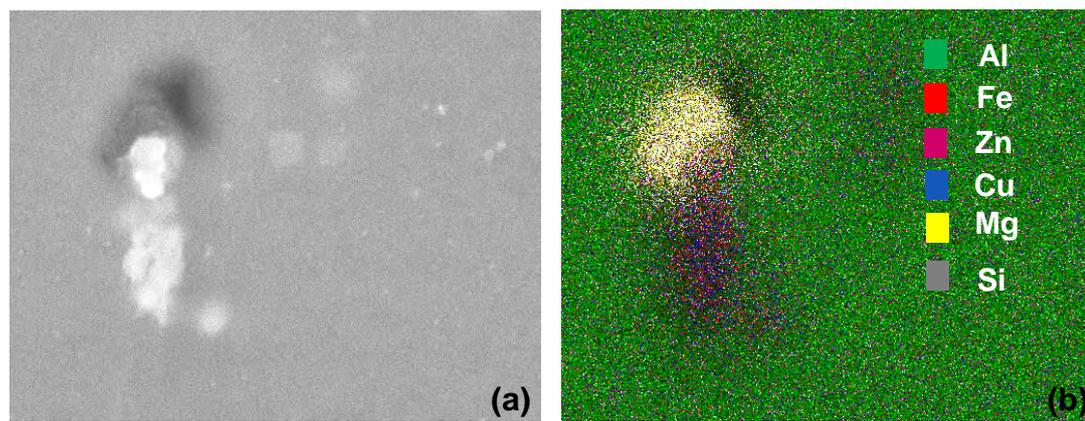


Figura 25 - (a) Micrografia da partícula intermetálica de AlCuFe (b) Mapeamento dos elementos químicos presentes na partícula intermetálica da Figura (a).

Na literatura ⁽¹¹⁾ consta que os precipitados de $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ são muito freqüentes nas ligas de alumínio da série 7xxx e exibem a forma de bastões, podendo estar distribuídos no contorno ou dentro do grão. A presença desses precipitados, identificados como constituintes de fase insolúvel ⁽¹⁰¹⁾, se deve à diminuição da solubilidade do ferro no alumínio pelos elementos de liga ⁽¹⁾. Partículas constituídas pelos elementos Al, Cu e Fe também foram encontradas nas ligas 7075-T6 por Wei; Liao e Gao ⁽²⁰⁾. Eles observaram que, em solução de NaCl 0,5 M, partículas contendo ferro ou cobre, tais como $\text{Al}_{23}\text{CuFe}$ e Al_2Cu tendem a ser catódicas em relação à matriz e promovem a dissolução da matriz, enquanto partículas intermetálicas ricas em Mg são anódicas e se dissolvem preferencialmente. DUTRA *et al.* ⁽¹⁰²⁾ notaram que, conforme aumenta o teor de cobre no composto intermetálico, o potencial torna-se mais nobre. Os valores de potenciais encontrados em partículas intermetálicas de Al_4Cu foram de -0,66 V e para Al_2Cu -0,64V *versus* Ag|AgCl| KCl_{Sat.}.

Na área observada na **Figura 26** traçou-se um perfil de elementos ao longo de uma linha que atravessa toda a extensão do precipitado. No ponto **A3**, correspondente à matriz da liga de alumínio, observou-se a presença majoritária dos elementos Al e Mg; já no ponto **B3**, o **Fe** é o elemento majoritário; no ponto **C3**, os elementos majoritários são **Si**, **Cu** e **Zn** e, no ponto **D3**, o Fe e Cu são majoritários. Analisando a linha como um todo, observa-se uma variação de todos os elementos químicos no precipitado, sugerindo uma distribuição heterogênea dos mesmos. A heterogeneidade de distribuição dos elementos químicos influencia no

comportamento frente à corrosão dessas partículas intermetálicas quando expostas a meios agressivos.

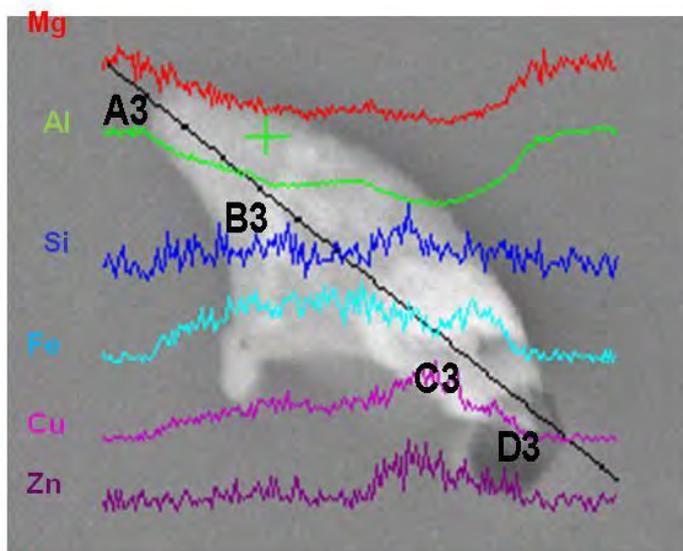


Figura 26 - Micrografia de um intermetálico de AlCuFe com o perfil de elementos ao longo de uma linha que atravessa toda a extensão do precipitado (SEM).

SCHMUTZ *et al.* ⁽¹⁰³⁾ verificaram uma composição heterogênea para as partículas intermetálicas de AlCuFeMn presentes em ligas de alumínio 2024. Eles mostraram que algumas destas partículas possuem composição bastante heterogênea com os elementos mais pesados situando-se nas bordas. Estes precipitados, quando expostos a uma solução de NaCl 0,1 M, sofrem o processo de corrosão por pites em seu interior. Blanc *et al.* ⁽¹⁰⁴⁾ verificaram que, em soluções de nitrato, esses precipitados se dissolveram de forma não homogênea, o que foi atribuído a heterogeneidade do precipitado. Para a liga AA7050 T7, não foram encontrados trabalhos na literatura relacionados com a heterogeneidade dos precipitados.

Após o ataque com reagente Keller, observa-se aglomerados de precipitados (**Figura 27**). Da análise semi-quantitativa por EDS sobre esses precipitados (**A2,B2,C2,D2**) foram encontrados como elementos majoritários Al e Cu (**Figura 28**). Para o precipitado **D2** observa-se a ausência do elemento Fe. As porcentagens em massa dos elementos químicos presentes nesses intermetálicos e na matriz encontram-se na **Tabela 12**. Para analisar a distribuição dos elementos químicos desses precipitados efetuou-se um mapeamento empregando raios-X (**Figura 28b**).

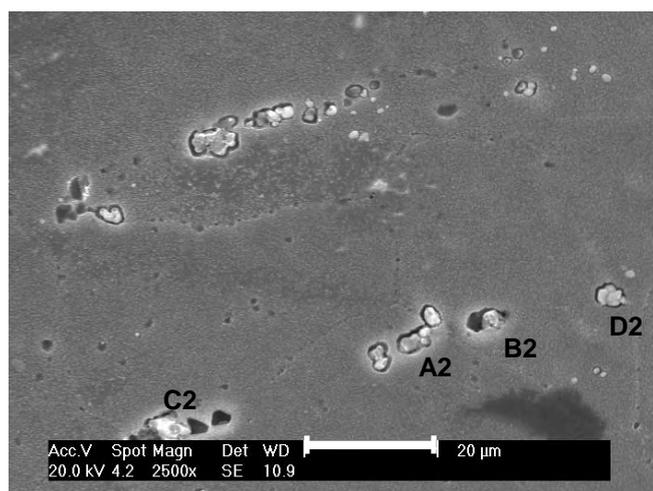


Figura 27 - Micrografia das partículas intermetálicas de diferentes formatos presentes na liga AA7050 T7 após ataque com reagente Keller, Microscopia Eletrônica de Varredura, elétrons secundários.

Tabela 12 - Composição e porcentagem em peso dos elementos presentes nos compostos intermetálicos presentes na liga AA7050 T7.

Região Selecionada	Elemento/% em peso					
	Al	Cu	Mg	Zn	Fe	Si
A2	39,3	54,2	2,1	2,6	1,2	0,7
B2	46,6	48,1	1,7	2,7	0,6	0,4
C2	32,0	63,8	0,2	2,8	0,8	0,8
D2	52,6	41,0	2,8	2,9	0,0	1,0

Observa-se no precipitado da **Figura 28a**, que o elemento majoritário é o Cu e aparece distribuído homogeneamente por toda extensão do precipitado. Pereira C.M.⁽¹⁰⁵⁾ encontrou por SEM para a liga AA7050 recozida, após ataque com reagente Keller, partículas de AlCu e AlCuFe, onde a autora propôs a seguinte estequiometria para esse precipitados: Al_{4,5}Cu e Al₇Cu₂Fe.

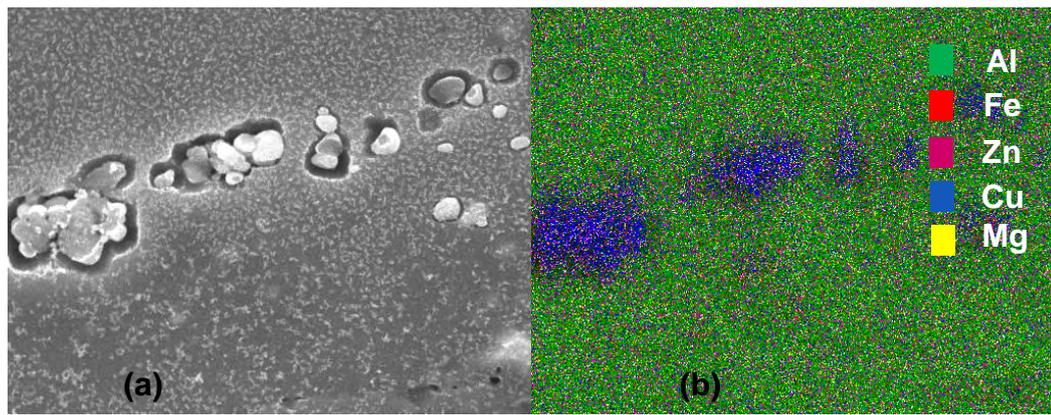


Figura 28 - (a) Micrografia da partícula intermetálica de AlCuFe (b) Mapeamento dos elementos químicos presentes na partícula intermetálica da Figura (a).

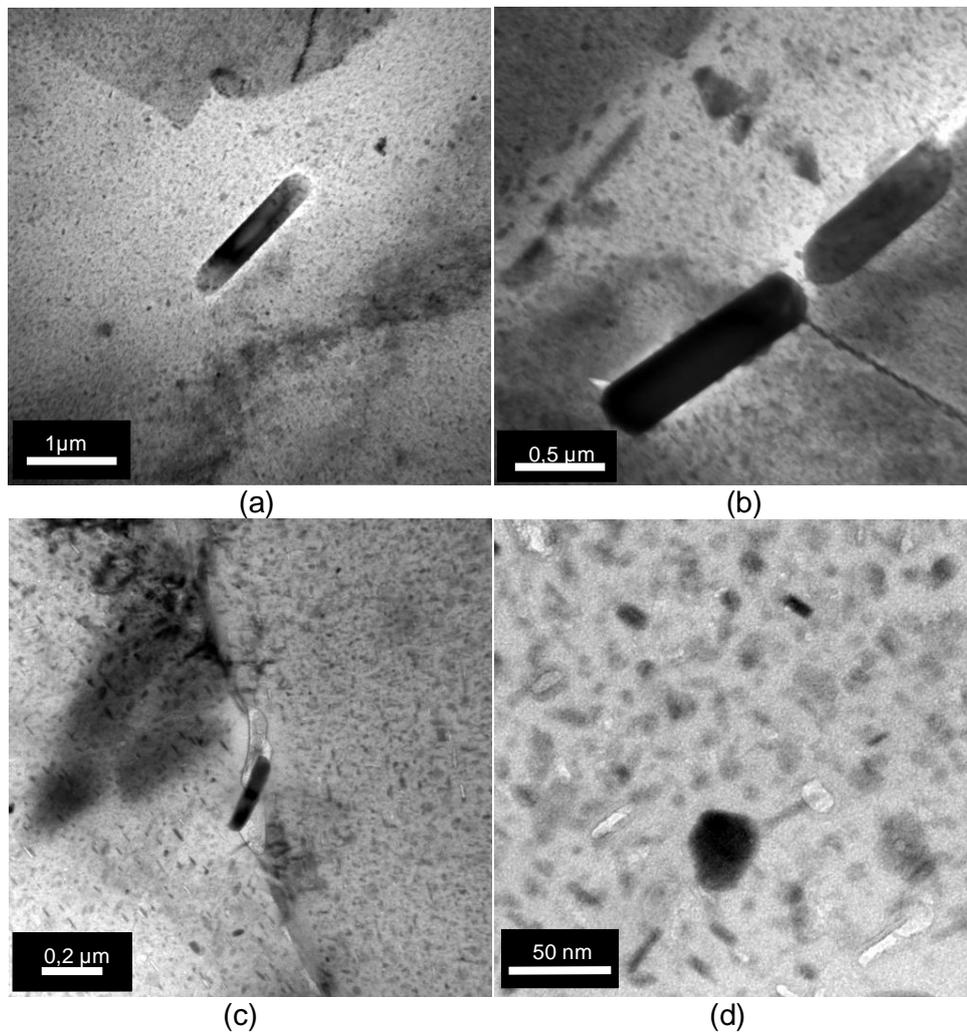


Figura 29 - Micrografia da partícula intermetálica de Al_7Cu_2Fe , Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Micrografias de TEM confirmaram a presença da fase constituída de AlCuFe (**Figura 29**) na liga de alumínio AA7050. Essa fase já é bem conhecida na literatura ⁽¹⁾ ⁽¹⁸⁾ ⁽¹⁰⁶⁾ e apresenta a seguinte proporção dos elementos constituintes: Al₇Cu₂Fe. Esses precipitados constituídos de AlCuFe apresentaram forma de bastão ou haste (**Figura 29a, b e c**) e forma esférica (**Figura 29d**) no metal base e apareceram distribuídos no contorno de grão (**Figura 29c**) ou intragranulares (**Figura 29a,b,d**); o tamanho variou de aproximadamente 0,5 a 3,0 μm. SU *et al.* ⁽¹⁸⁾ também encontraram partículas de Al₇Cu₂Fe como haste, na forma circular e esférica tanto no contorno como dentro dos grãos.

Por TEM também foram encontrados outros diferentes tipos de precipitados (**Figuras 29-32**). Verificou-se a presença de precipitados nos contornos de grão, identificados como MgZn₂ (**Figura 30**). Esse tipo de precipitado também foi encontrado por SU *et al.* ⁽¹⁸⁾, RINGER *et al.* ⁽¹⁶⁾ e WU *et al.* ⁽²⁰⁾ nessa série da liga. Os precipitados de MgZn₂ são nanométricos, mas são visíveis no contorno de grão. Essas partículas são caracterizadas pela distância entre partículas de 30 nm ⁽¹⁰¹⁾.

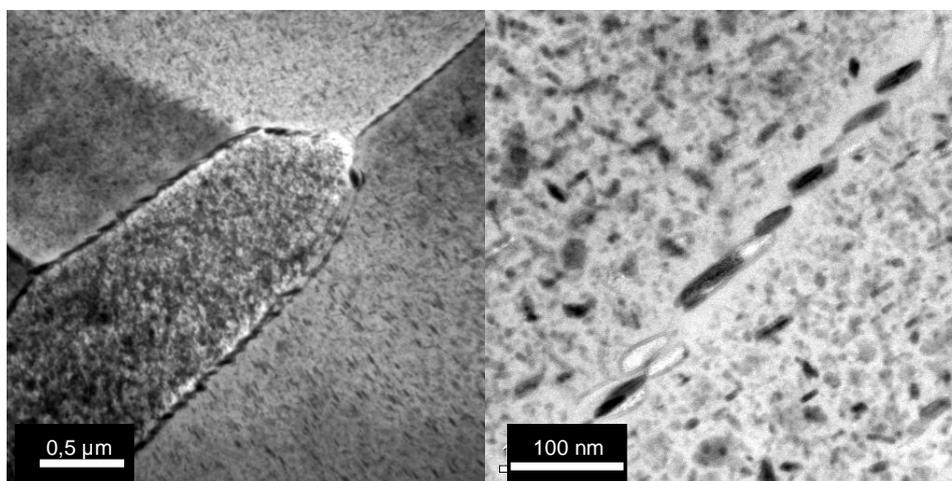


Figura 30 - Micrografia das partículas de MgZn₂ presentes no contorno de grão.

Os precipitados de endurecimento da liga AA7050 são bem conhecidos como η' Mg(Zn,Al,Cu)₂ e precipitados de contorno de grão η MgZn₂ e/ou Mg₃Zn₃Al₂ ⁽¹⁸⁾. No material base observou-se por TEM a distribuição de precipitados intragranulares (η' e η) hexagonais, arredondados e muito finos com um tamanho menor do que 50 nm. (**Figura 31**) onde os precipitados η' estão destacados com um círculo azul enquanto

os precipitados η em vermelho. Os precipitados de endurecimento se formam durante o tratamento de envelhecimento e involuntariamente durante o esfriamento e seus tamanhos são normalmente de 1-10 nm. O tratamento de envelhecimento aplicado nessas ligas aeronáuticas produz três tipos de precipitados na matriz: zona Guinier-Preston (GP), precipitados metaestáveis (η') e precipitados estáveis (η)⁽¹⁾

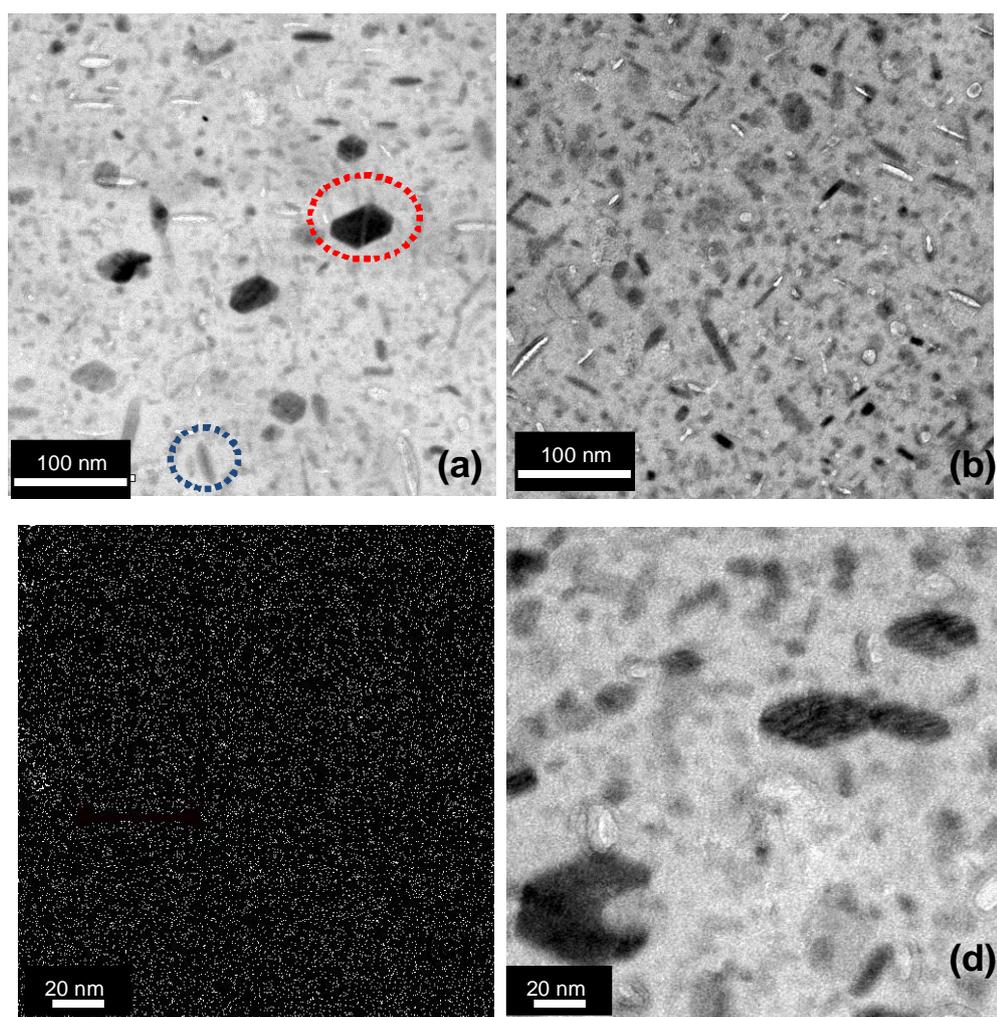


Figura 31 - Micrografias de precipitados η e η' , presentes na liga AA7050 T7(a-d).

De acordo com YAN *et al.*⁽¹⁰⁷⁾, a fase η' do precipitado de endurecimento é a mais importante dentro das ligas de Al-Zn-Mg. Os precipitados normalmente apresentam 3 diferentes estruturas: (a) MONDOLFO *et al.*⁽¹⁰⁶⁾ propuseram que a

fase η' tem uma estrutura hexagonal com $a=0,496$; $c=0,868$; (b) Graf ⁽¹⁰⁸⁾ sugeriu que a fase η' tem uma estrutura hexagonal com $a=0,497$; $c=0,544$ $\gamma = 120^\circ$; (c) Gjønnes e Simenson ⁽¹⁰⁹⁾ acreditam que essa fase tem uma estrutura monoclinica $a=0.497$ nm, $c = 0.544$ nm, $\gamma= 120^\circ$.

Muitos pesquisadores acreditam que a fase η' tem a composição química $MgZn_2$, a mesma que a fase η . Alguns pesquisadores tem proposto a composição química $AlMg_4Zn_{11}$ para a fase η' . ORTNER *et al.* ⁽¹¹⁰⁾ encontraram que precipitados da série η' têm a composição variável $MgZnAl_3 \sim MgZnAl_6 \sim MgZn_2$ próximo ao estágio de envelhecimento.

DUMOND *et al.* ⁽¹¹¹⁾ verificaram que, no tratamento T7 (superenvelhecimento), prevalecem partículas estáveis η de raio aproximadamente de 4 nm e fração de volume de aproximadamente 2,5 %, enquanto que, no tratamento T6 (solubilizado e envelhecido artificialmente), prevalecem os precipitados metaestáveis (η') de raio de aproximadamente 2,5 nm, fração de volume de aproximadamente 2,4%.

Nas ligas de alumínio da série 7xxx, Zr ou Cr são adicionados para retardar a recristalização e para controlar o tamanho do grão ⁽¹⁾. Esse comportamento está associado à presença de partículas finas (20-30 nm) e distribuição não uniforme de partículas Al_3Zr (η') em uma forma cúbica metaestável (**Figura 32**). Essas partículas se formam durante a solidificação e permanecem estáveis durante o subsequente tratamento térmico ou mecânico ⁽¹⁾. Deschamps ⁽¹¹²⁾ notou a presença desses dispersóides na liga de Al-Zn-Mg com aproximadamente 20 nm de diâmetro e todos com orientação epitaxial e totalmente coerentes com a matriz.

Esses dispersóides não dissolvidos desempenham um papel importante na promoção da precipitação heterogênea. A combinação de sua alta densidade com seu tamanho pequeno pode induzir a precipitação extensiva e, daí em diante, a depleção da solução sólida. As interfaces de dispersóides do tipo Al_3Zr são locais para a nucleação de precipitados (η) de equilíbrio durante o resfriamento e estão sendo utilizados em placas espessas por possibilitarem menores sensibilidades ao resfriamento enquanto mantém um tamanho refinado de grão ⁽¹¹³⁾.

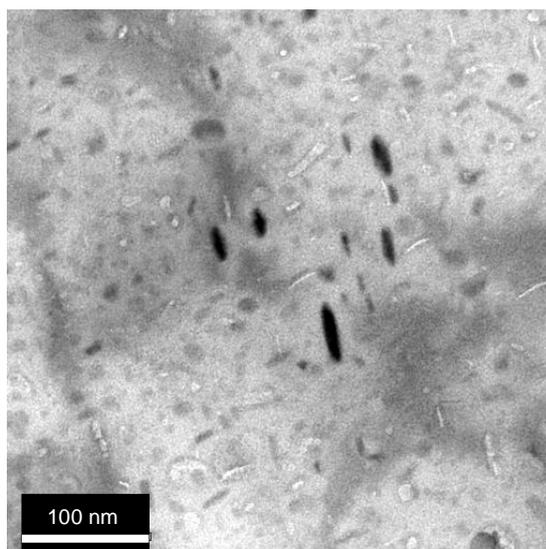


Figura 32 - Micrografia dos dispersóides do tipo Al_3Zr presentes na liga de alumínio AA7050 T7, Microscopia Eletrônica de Transmissão.

4.1.2 Ensaios eletroquímicos

4.1.2.1 Medidas de potencial de circuito aberto

O potencial de circuito aberto (E_{oc} / $Ag|AgCl|KCl_{sat.}$) para a liga de alumínio AA7050 polida com alumina foi medido durante 26 h em NaCl 3,5% e pH 6. O potencial aumenta de -0,77 para -0,68 V até 3 horas, tendendo a se estabilizar ao redor de -0,68 V para maiores tempos de imersão (**Figura 33**). Este aumento pode ser devido ao efeito de um filme de óxido de alumínio na superfície do metal, o que diminui a área ativa do eletrodo.

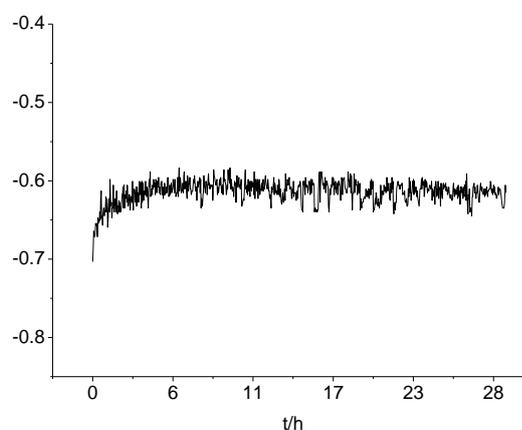


Figura 33 - Curva de potencial em função do tempo para a liga AA7050 em solução aerada de NaCl 3,5%.

Para uma liga de alumínio comercial, o potencial de pite não caracteriza adequadamente a resistência à formação do pite porque há uma heterogeneidade da microestrutura da superfície da liga. Essa heterogeneidade inclui a presença de precipitados e partículas intermetálicas já estudados anteriormente ⁽²⁸⁾. O E_{oc} do alumínio puro é menor do que para a liga AA7050 T7 devido à presença de precipitados encontrados nas ligas tratadas termicamente ⁽¹¹³⁾ ⁽²⁸⁾. Esse deslocamento do E_{oc} pode ser devido ao ataque dos elementos mais ativos dos precipitados, tornando a superfície mais enriquecida nuds elementos mais nobres. As oscilações de potencial, observadas durante todo o experimento, são devidas à formação de pites, originados pelo ataque dos íons cloreto sobre os sítios mais ativos da superfície ⁽²⁷⁾. As microtrincas e o par galvânico que pode existir no filme de óxido devido à presença de sítios heterogêneos e à diferença de potencial entre a partícula e a matriz, podem promover a formação de pite na liga exposta a um eletrólito agressivo ⁽²⁸⁾. Na **Figura 34**, é possível observar a presença de pites na superfície da liga de alumínio após 6 h de imersão em solução de NaCl 3,5%.

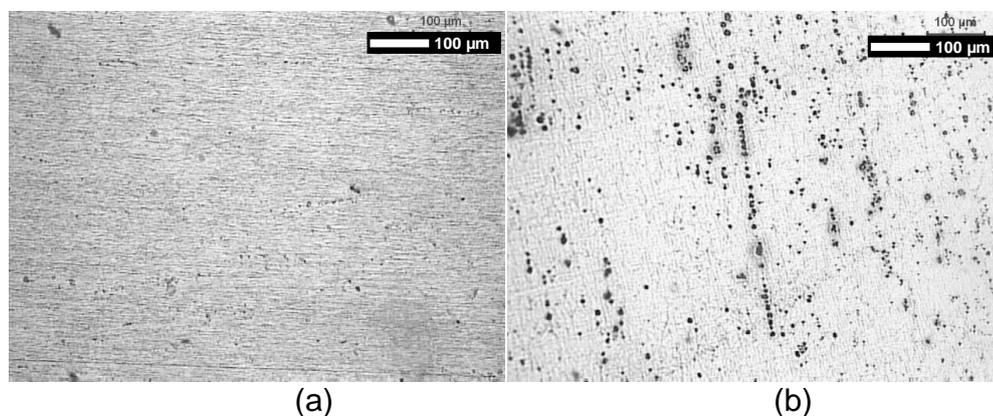


Figura 34 - Micrografia da liga de alumínio antes do ensaio eletroquímico (a) e após 6 h de ensaio (b).

4.1.2.2 Voltametria Cíclica

Nos estudos de corrosão por pite, tem-se o potencial de ruptura do filme (E_{br}), que é o potencial no qual há um aumento significativo na corrente anódica e o potencial de repassivação (E_{rp}), que é determinado pela extrapolação da região

linear da corrente na varredura inversa até o zero de corrente. Na **Figura 35**, observa-se um intervalo de potencial de -0,9 a -0,4 V em que o potencial de ruptura do filme passivo da liga de alumínio AA7050 se desloca para valores mais negativos (de -0,67 para -0,69V / Ag|AgCl|KCl_{sat}) em relação ao alumínio puro com velocidade de varredura igual a 1 mV s⁻¹. Isso significa que a formação de pites na liga de alumínio começa antes que no alumínio puro, o que pode ser devido à presença de precipitados na liga de alumínio, como mostrado anteriormente, antecipando o processo de corrosão por pite. Durante a varredura no sentido oposto, o potencial de repassivação do alumínio puro é praticamente o mesmo que o potencial de ruptura do filme. Já para a liga de alumínio, o potencial de repassivação (E_{rp}) é um pouco mais negativo que o potencial de ruptura do filme. Isso significa que, na repassivação, a superfície sofre modificações e o filme parece não cobrir toda a superfície como no início.

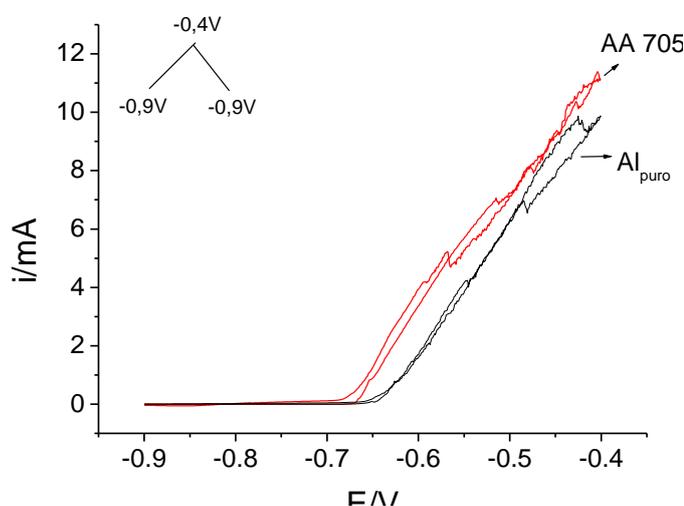


Figura 35 - Voltametria cíclica do alumínio puro e da liga AA7050 em uma velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹.

A corrosão por pite é autocatalítica e o contínuo crescimento do pite é muito fácil depois de sua iniciação. Isso permite determinar o potencial de repassivação (E_{rp}) pela diminuição do potencial anódico na região de propagação por pite. Em potenciais mais negativos que E_{rp} , a liga está protegida por um filme de óxido e o pite ocorrerá em potenciais mais positivos ⁽³³⁾.

4.1.2.2.1 Estudo da Influência da velocidade de varredura na liga AA 7050

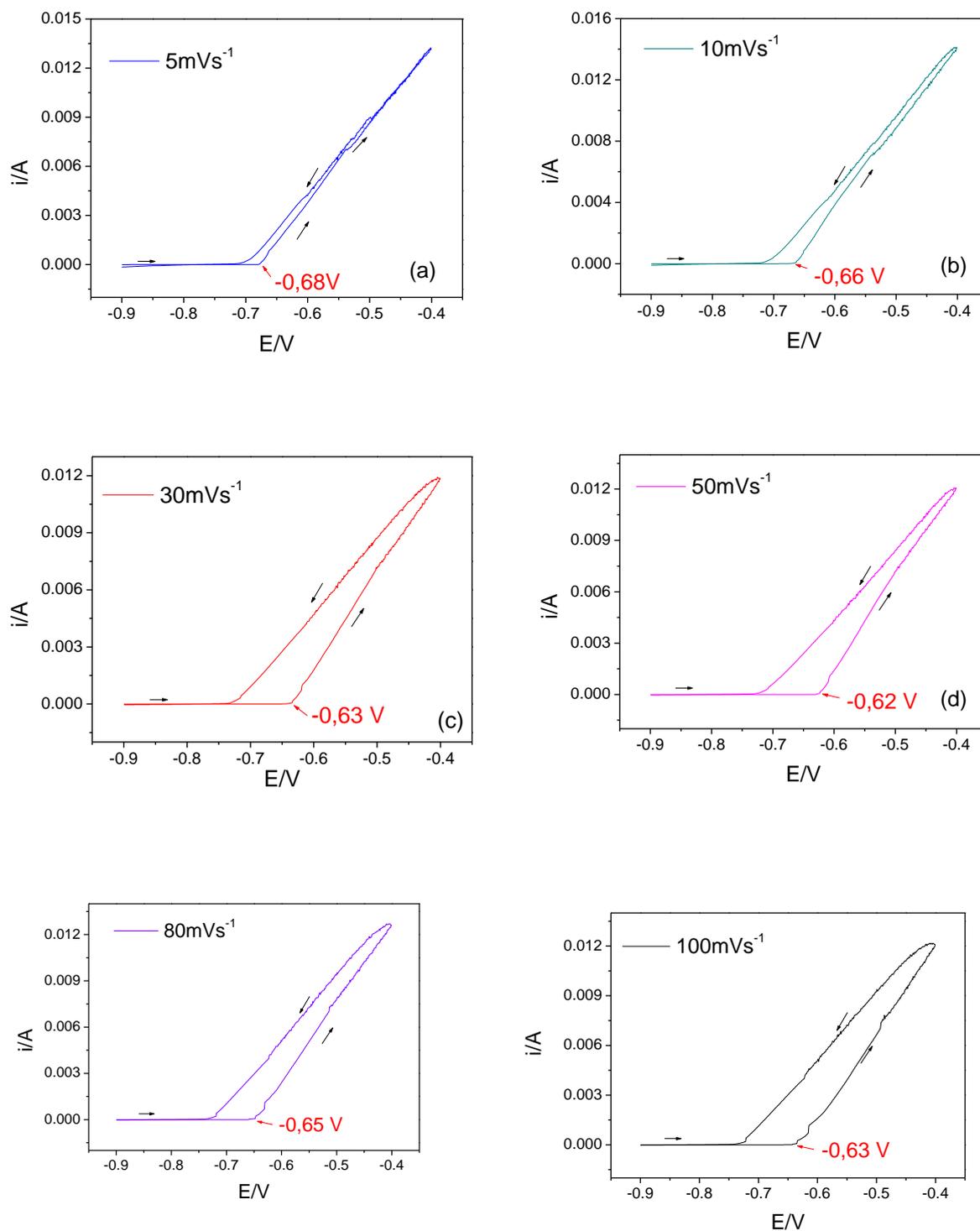


Figura 36 - Voltametria cíclica da liga AA7050 em diferentes velocidades de varredura (5, 10, 30, 50, 80 e 100 mV s^{-1}).

A **Figura 36** mostra os voltamogramas cíclicos da liga AA7050 em diferentes velocidades de varredura (5, 10, 30, 50, 80 e 100 mV s^{-1}). Observa-se que o potencial de ruptura do filme passivo (potencial de início de formação de pites) se desloca para potenciais menos negativos com o aumento da velocidade de varredura do potencial (v). Pela **Figura 37**, nota-se que, em 100 mV s^{-1} , o valor do E_{br} é aproximadamente o mesmo que na velocidade de 50 mV s^{-1} .

O deslocamento de E_{br} para potenciais menos negativos com o aumento de v é porque, em maiores valores de v , há um menor tempo de ataque do cloreto ao filme de óxido, exigindo maior potencial para sua ruptura. Isso pode ser observado nas micrografias da **Figura 38**, quanto menor a velocidade de varredura, maior é a formação de pites. Verificou-se também uma maior histerese nas curvas de polarização cíclica à medida que aumenta a velocidade de varredura, e, portanto, uma maior diferença no potencial de repassivação em relação ao potencial de ruptura (**Figuras 37-38**). Isto pode estar associado a uma maior dificuldade de reconstrução do filme com o aumento da velocidade de varredura do potencial.

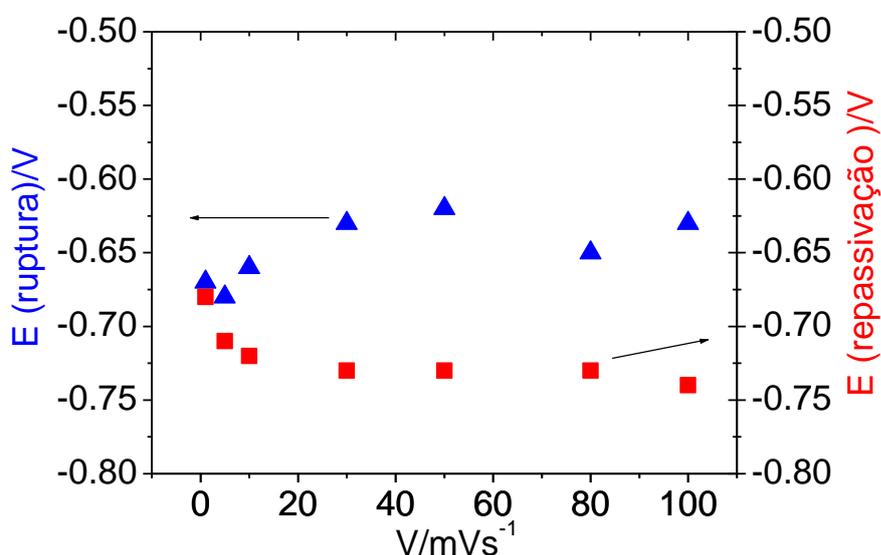


Figura 37 - Potencial de ruptura do filme (E_{br}) e de repassivação (E_{rp}) versus velocidades de varreduras para a liga AA7050 em solução de NaCl 3,5%.

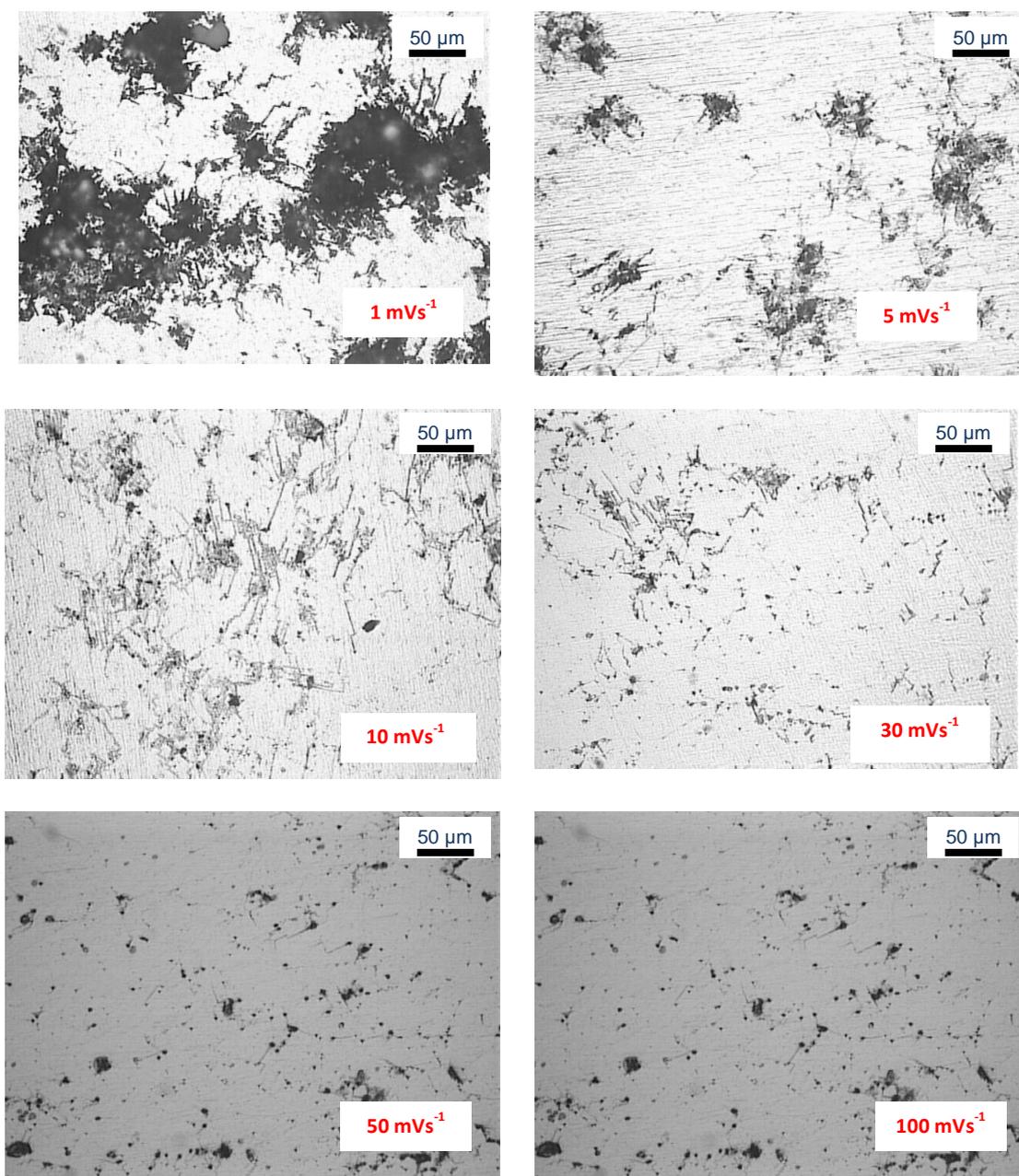


Figura 38 - Voltametria cíclica da liga AA7050 em diferentes velocidades de varredura (1, 5, 10, 30, 50 e 100 mV/s).

- *Curvas de polarização*

Após a estabilização do potencial de circuito aberto, foi obtida uma curva de polarização para a liga de alumínio em solução de NaCl 3,5%, pH 6, saturada em ar,

a $0,17 \text{ mV s}^{-1}$, com o objetivo de comparar essa liga com a liga revestida (**Figura 39**). A região catódica está relacionada com a redução de oxigênio sobre os precipitados catódicos após 26 h de imersão em solução de NaCl 3,5%. Os valores do potencial e corrente de corrosão foram aproximadamente $-0,67 \text{ V}$ e $1,3 \times 10^{-6} \text{ A}$, respectivamente.

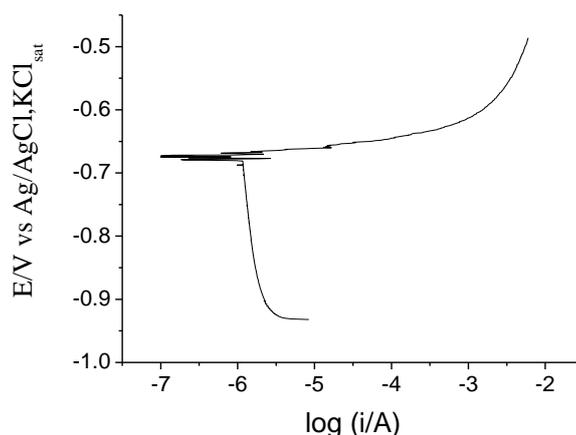


Figura 39 - Curva de polarização para a liga AA7050 T7 em solução de NaCl 3,5%.

- Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIS)

O gráfico de impedância no plano complexo (Nyquist) (**Figura 40a**) mostra pontos dispersos, e a impedância final se encontra com a inicial, indicando que o meio é muito agressivo para a liga. No diagrama de Bode de fase (**Figura 40b**), observa-se um ângulo de fase em torno de 80 graus em frequência média, sugerindo um comportamento capacitivo; porém, em baixa frequência o ângulo de fase diminuiu bruscamente, indicando uma diminuição da resistência da liga. Isso também se verificou pelo diagrama de Bode módulo de Z (**Figura 40b**), no qual a resistência ($\log |Z|$) aumenta até uma frequência ao redor de 4,5 Hz e tende a diminuir para frequências menores, devido à ruptura do filme e formação de pites.

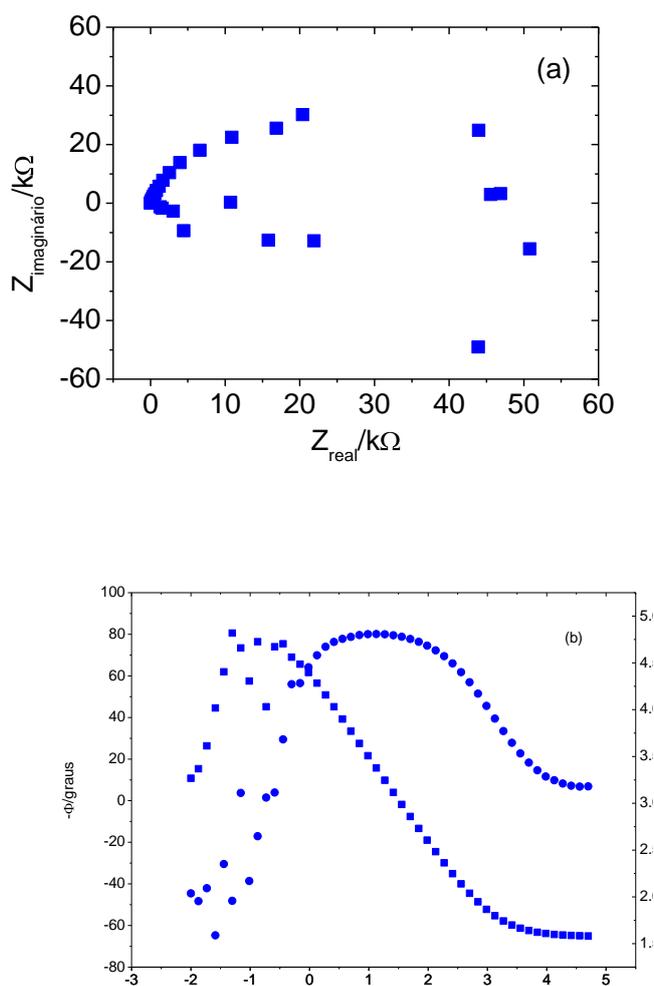


Figura 40 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica da liga AA7050 imersa por 26h em solução aerada de NaCl 3,5% (a) Nyquist, (b) Diagrama de Bode.

4.2 Estudo da influência da chama da pistola de HVOF na liga AA7050

Para estudar o efeito da temperatura de aspersão térmica na liga de alumínio, foi simulada a aspersão, apenas com a chama, sem o pó. Caracterizou-se a amostra por microscopia óptica (OM), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

(a) Caracterização Estrutural

Na **Figura 41** estão apresentadas imagens obtidas por microscopia óptica da seção transversal da liga **AA7050** tratada com a chama da pistola de HVOF. Comparando-se essa amostra (**Figura 41**) com a amostra sem o tratamento com a chama da pistola no plano xz (**Figura 20b**) observa-se um grau de deformação menor dos grãos e um crescimento do grão mais acentuado quando comparado com a amostra original. Isso sugere que a temperatura da chama e o tempo que foi deixado a chama próxima da amostra foram suficientes para promover o crescimento dos grãos.

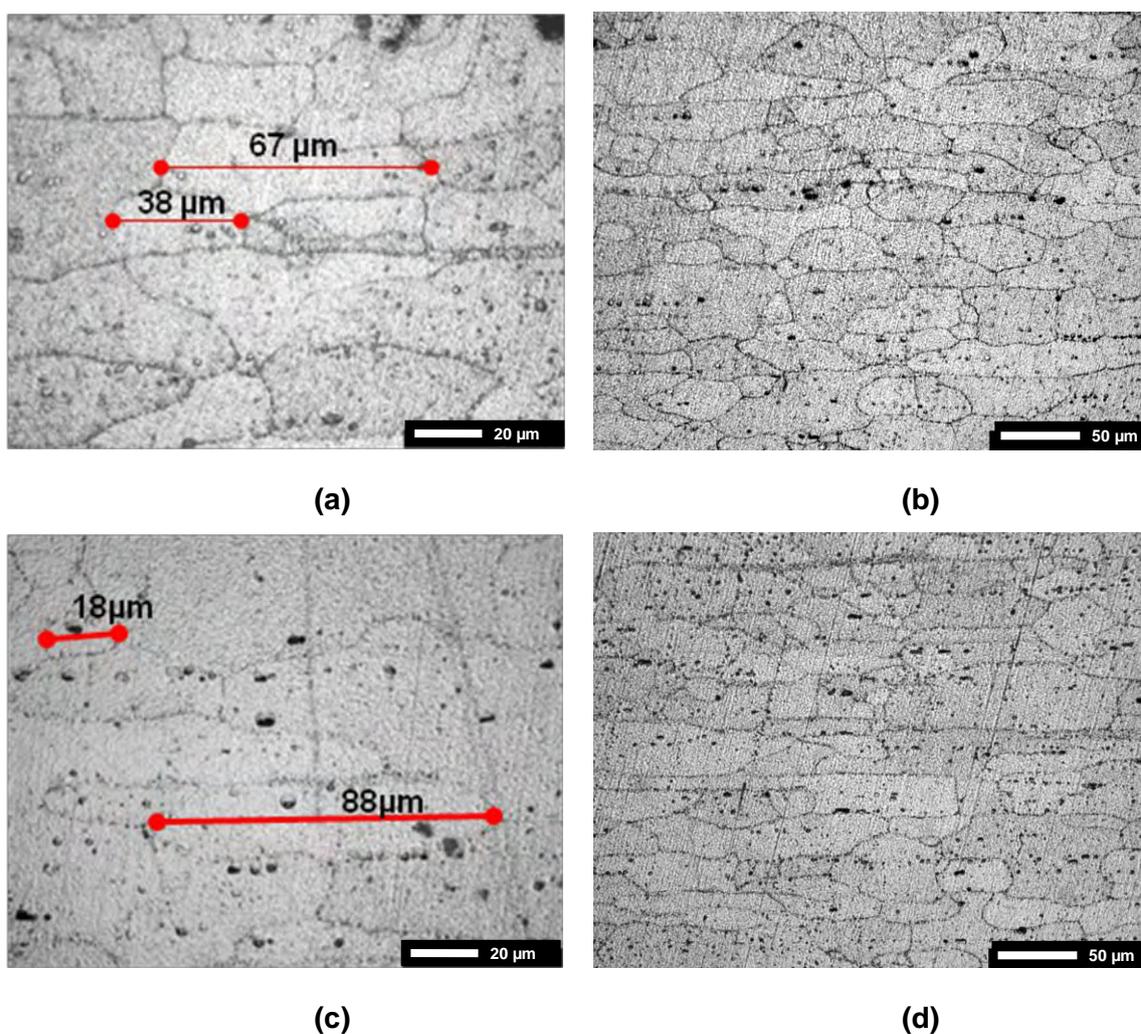


Figura 41 - Imagens de microscopia óptica da seção transversal (a,b) obtidas na região próxima a superfície (até 250 μm), (c,d) distantes da superfície (1000 μm).

Comparando-se a área próxima da superfície tratada (até 250 μm) (**Figura 41 a,b**) com a área distante da superfície (5 mm da superfície) (**Figura 41 c,d**) em profundidade, não se observa uma diferença significativa na forma e no tamanho dos grãos. Isso sugere que o tratamento térmico com a chama da pistola altera toda a amostra em profundidade no plano xz.

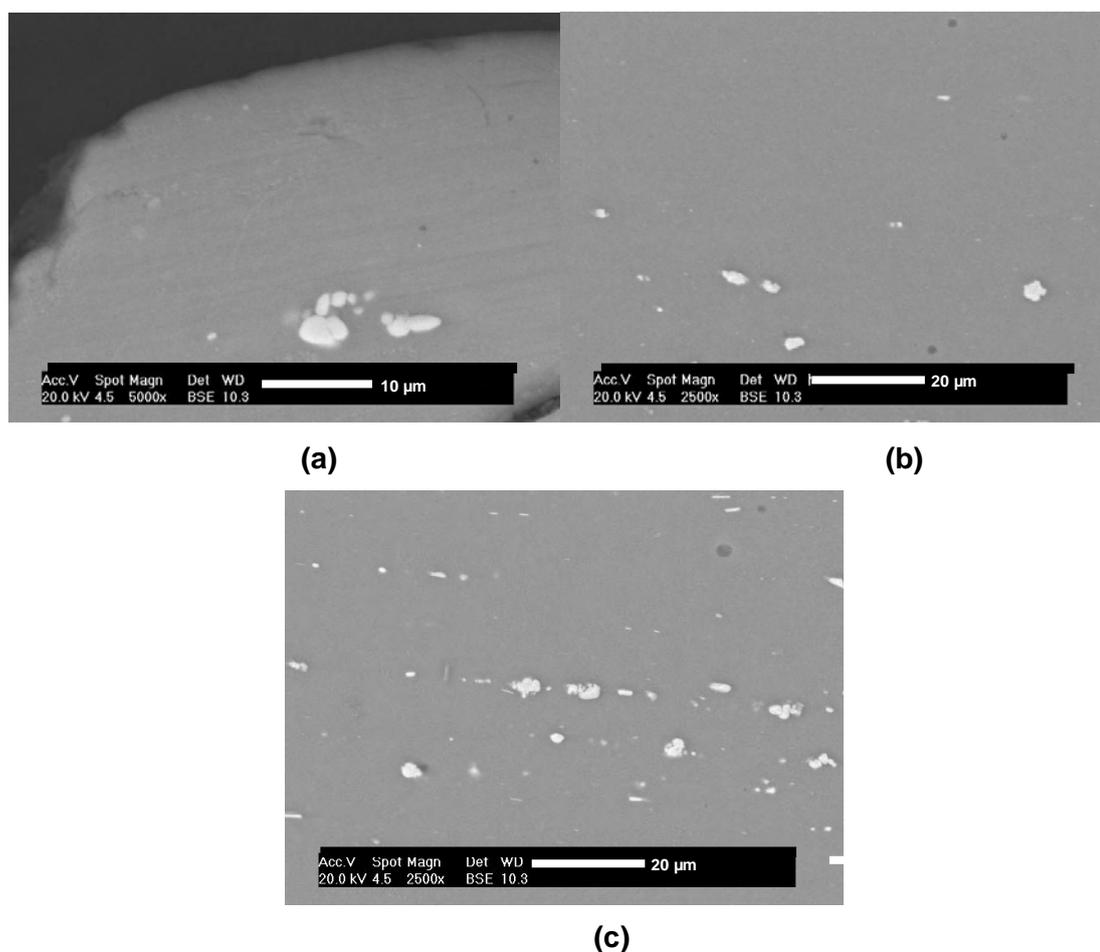


Figura 42 - Micrografia das partículas intermetálicas com elementos principais Al, Cu, Mg, Zn e Fe de diferentes formatos presentes na liga AA7050 T7 após tratamento com a chama da pistola de aspersão aproximadamente (a) 25 μm ; (b) 100 μm ; (c) 600 μm em relação à superfície.

Analisando os precipitados por SEM observa-se ausência dos precipitados maiores de AlCuFe até aproximadamente 25 μm da zona afetada pelo calor da chama da pistola de aspersão (**Figura 42a**). À medida que a análise é feita em regiões mais afastadas da superfície da amostra, observa-se um aumento da quantidade das partículas intermetálicas (**Figura 42b**). Próximo a 600 μm de profundidade em relação à superfície, nota-se a presença de intermetálicos

alinhados no contorno de grão (**Figura 42 c**) e o aumento da quantidade dos precipitados. Nessa amostra, encontraram-se precipitados de diferentes tamanhos e formatos (quebradiços, bastões, arredondados) e as análises semi-quantitativas por EDS desses precipitados mostraram Al, Cu, Mg, Zn e Fe como elementos principais. As porcentagens em massa dos elementos químicos, presentes nesses intermetálicos de diferentes formatos, variaram muito pouco de um precipitado a outro, apresentando: Al (69,24); Cu(19,12%); Fe (5,34%); Mg (3,77%); Zn(2,09%) e Si (0,22%).

Comparando-se, por análise TEM, os precipitados dessa liga tratada termicamente (**Figura 43**) com aqueles da liga original (**Figuras 29-32**) observa-se: (a) um aumento do tamanho dos grãos e um menor grau de deformação (**Figura 43a**); (b) uma menor presença dos precipitados de AlCuFe (**Figura 43b**); (c) presença de precipitados de MgZn₂ nos contornos de grãos (**Figura 43c**); (d) uma maior quantidade dos precipitados hexagonais (**Figura 43d**), para encontrarmos na liga original esse tipo de precipitados foram necessárias muitas horas de análise no TEM. Também se observou o crescimento de precipitados intra-granulares η e η' , cerca de 2 vezes mais que na liga original (**Figura 43d**). Para os precipitados de contorno de grão não foi observado um crescimento e medem em torno de 0,1 μm (**Figura 43c**). Nota-se uma maior orientação dos precipitados η (**Figura 43 e, f**).

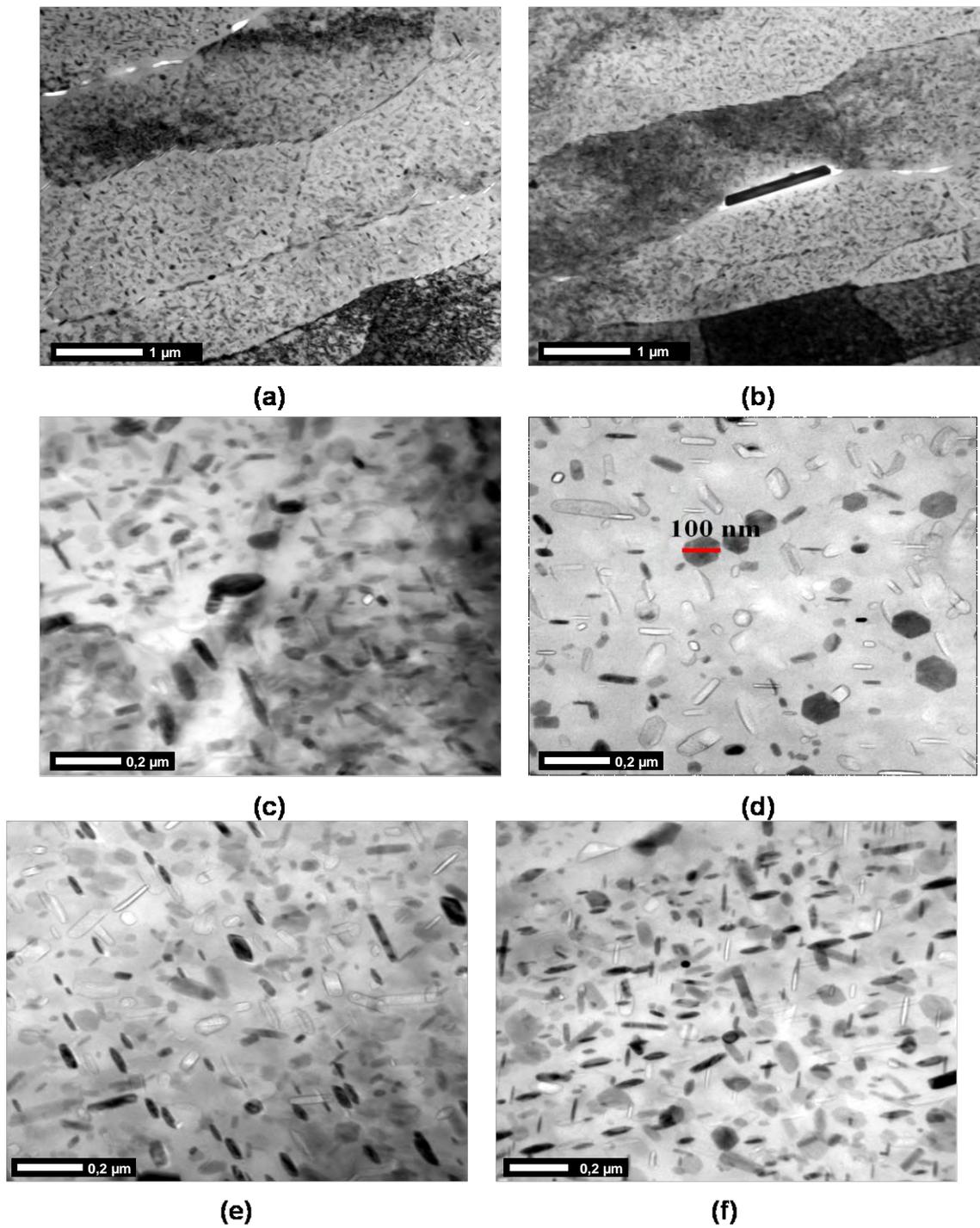


Figura 43 - (a) estrutura dos grãos, Precipitados para a liga tratada termicamente com a chama da pistola: (b) AlCuFe (c) MgZn₂, (d,e,f) η e η'.

b) Caracterização Eletroquímica

Na **Figura 44**, observam-se os diagramas de Bode-ângulo de fase após 1 h e após 30 h de imersão para a amostra tratada com a chama da pistola (**AA7050 ZAC**) e para amostra apenas jateada com alumina (**AA7050G**). Em altas freqüências, pode-se observar que processos se iniciam numa mesma freqüência e diferem no valor do ângulo de fase. Para 1 h de imersão, ambas as amostras apresentam praticamente o mesmo comportamento, diferindo somente em baixas freqüências. Após longos tempos de exposição ao eletrólito, a amostra não tratada apresenta uma diminuição no valor do ângulo de fase, indicando assim que pode estar ocorrendo um ataque ao alumínio. Em baixas freqüências, onde as amostras diferem mais, as amostras não tratadas e a tratada após 1 h mostram comportamento praticamente igual, diferindo somente no valor no ângulo de fase. E após 30 h de imersão, as amostras apresentam, em baixas freqüências, os mesmos valores dos ângulos de fase e mesmo comportamento. Assim, é sugerido que inicialmente os processos em baixas freqüências são ligeiramente diferentes, mas, após algum tempo de imersão, se tornam iguais, ou seja, conforme o ataque do eletrólito se torna maior (mais profundo) e a superfície inicial vai sofrendo alterações, a eletroquímica também não apresentará diferenças significativas porque o interior das amostras é igual.

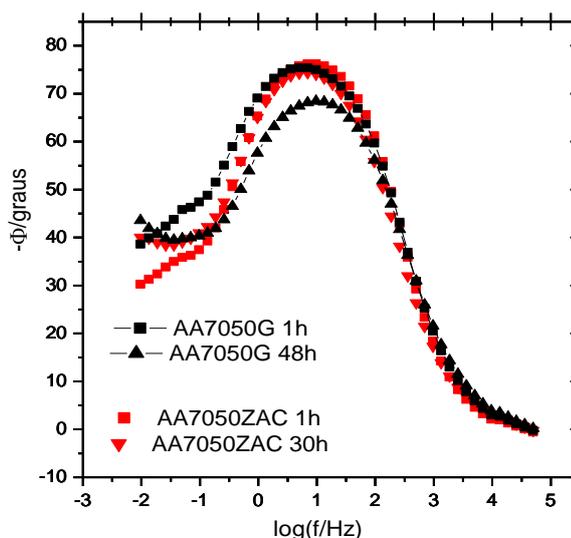


Figura 44 - Diagramas Bode-Fase para a amostra **AA7050ZAC** (zona afetada pelo calor) e **AA7050G** (jateada com Al_2O_3) variando-se o tempo de imersão em solução de NaCl 3,5%.

4.3 Estudo dos revestimentos aspergidos na liga de alumínio AA7050 T7.

4.3.1 Aspersão dos revestimentos sem refrigeração do substrato

Nos primeiros ensaios, aspergiram-se os pós Diamalloy 3007 e Diamalloy 5844 nas condições apresentadas na **Tabela 8**, sem a refrigeração do substrato com nitrogênio líquido.

4.3.1.1 Estudo do revestimento de WC-CoCr (Diamalloy 5844)

O único parâmetro variado, nesse caso, foi o número de passes do revestimento sobre o substrato. Os revestimentos foram depositados em 10 (amostra **W10**), 15 (amostra **W15**) e 20 passes (amostra **W20**).

- Caracterização estrutural

A **Figura 45** mostra a micrografia do pó utilizado na obtenção dos revestimentos. É possível observar a presença de poros que podem facilitar a distribuição do calor e promover melhor fusão ou semi-fusão das partículas. As partículas do pó apresentam tamanho de aproximadamente $(45 \pm 11) \mu\text{m}$ e dentro das partículas do pó, o WC estão bem distribuídos na matriz de Co-Cr com um tamanho médio de $1 \mu\text{m}$ (**Figura 45**).

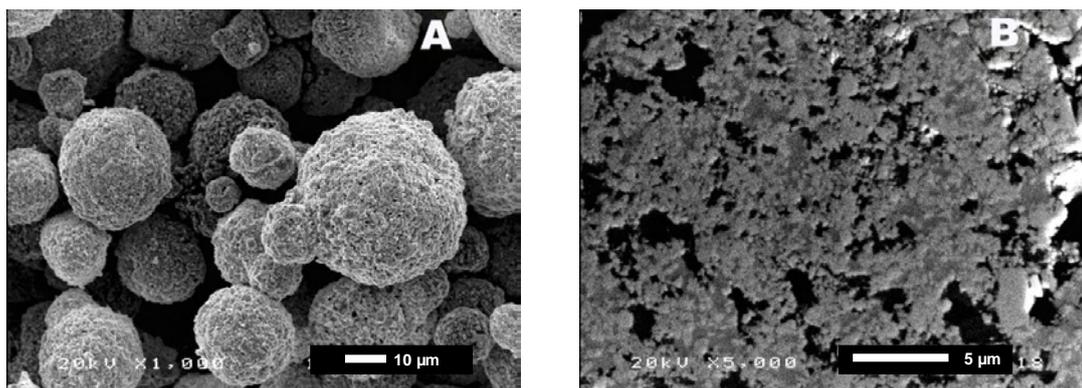


Figura 45 - Pó de WC-CoCr (a) morfologia tridimensional, (b) seção transversal.

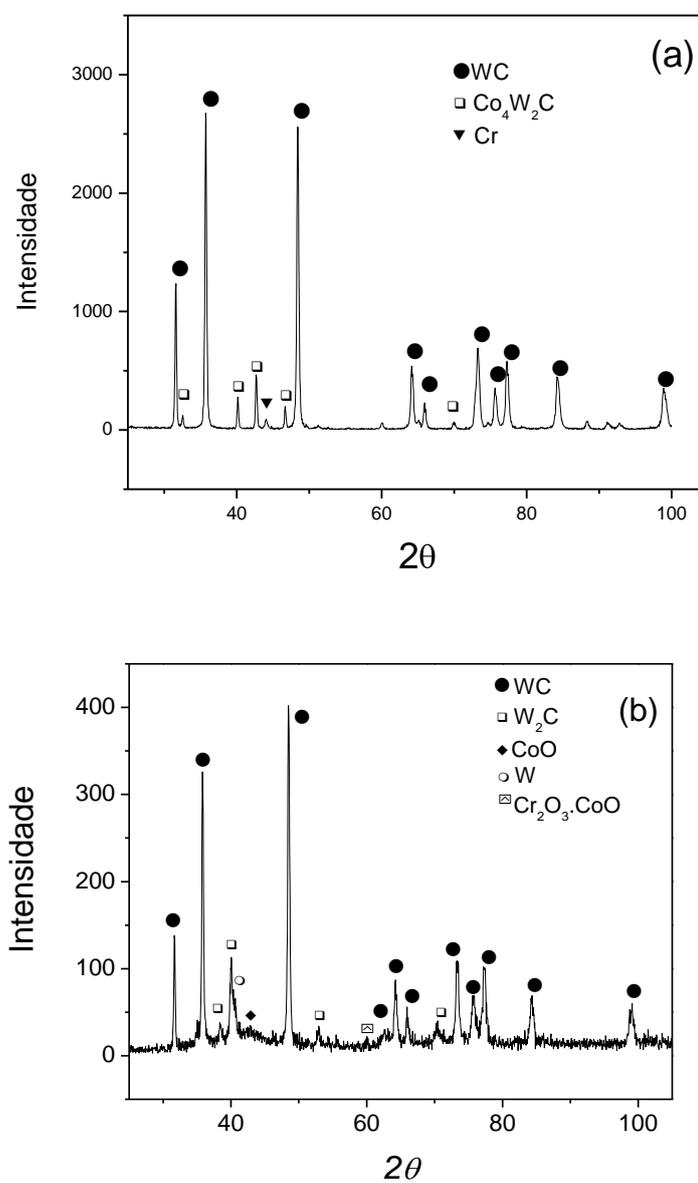


Figura 46 - Difratomogramas de Raios X para o pó WC-CoCr (a) e as amostras revestidas (b).

Para a caracterização do pó e do revestimento, também foi feita a difração de raios-X (XRD). O espectro de difração de raios-X mostrou alto grau de cristalinidade para o pó de aspersão e foram identificadas as fases: WC, $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$ e Cr (**Figura 46a**). Para os revestimentos aspergidos, as fases encontradas foram: WC, W_2C , CoO, W e $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{CoO}$ (**Figura 46b**).

Na **Tabela 13**, estão apresentadas as médias dos valores de espessura e dureza dos revestimentos **W10**, **W15** e **W20** obtidos como uma média de 20 medidas em uma mesma amostra.

Tabela 13 - Valores médios de espessura e dureza para as amostras **W10**, **W15** e **W20**.

	Amostra W10	Amostra W15	Amostra W20
Espessura/ μm	$180 \pm 5,4$	$280 \pm 8,3$	$370 \pm 5,4$
Dureza/HVN	1294 ± 238	1280 ± 243	1256 ± 252

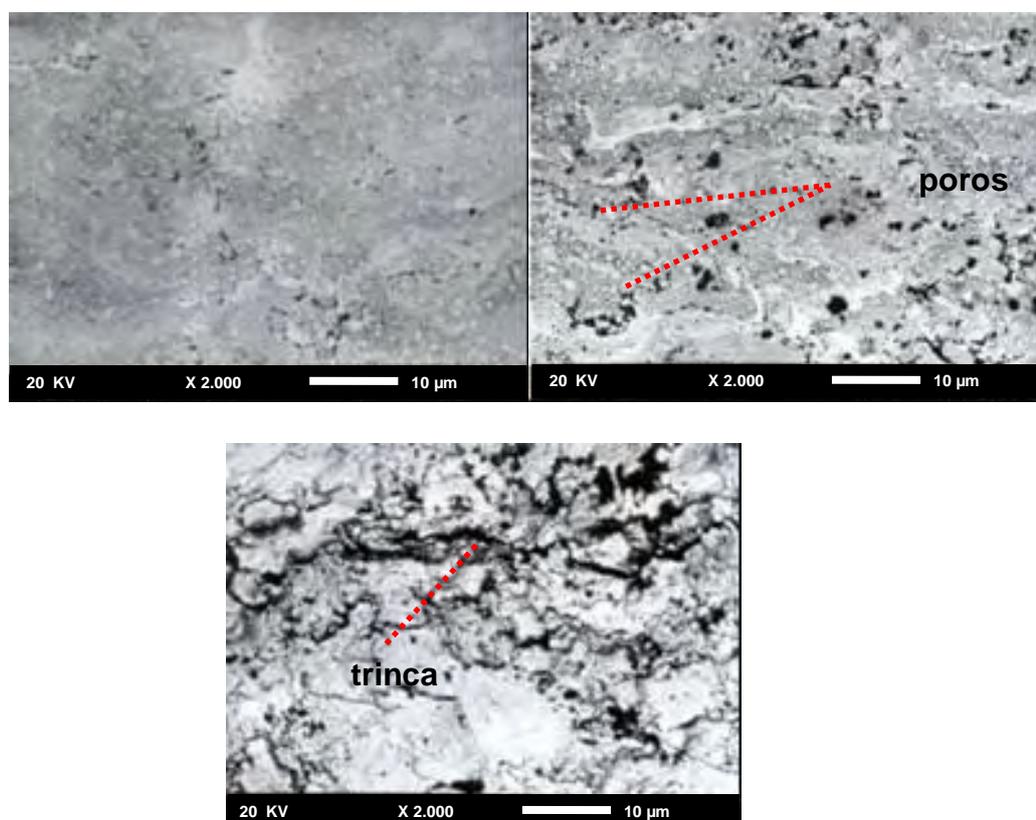


Figura 47 - Imagem de elétrons retro-espalhados na seção transversal das amostras **W10** (a), **W15** (b) e **W20** (c) mostrando a presença de poros e trincas nos revestimentos.

As imagens obtidas por SEM com elétrons retro-espalhados para as amostras **W10**, **W15** e **W20** estão apresentadas na **Figura 47**. Observa-se, para a amostra **W10** (**Figura 47a**), que o revestimento é homogêneo, os carbonetos de tungstênio estão bem distribuídos na matriz de Co-Cr, há pequena quantidade de poros e não foram observadas trincas. Já para as amostras **W15** e **W20**, observou-se a presença de grande quantidade de poros e trincas (**Figura 47 b,c**).

- Caracterização eletroquímica

O potencial de circuito aberto para todas as amostras foi medido durante 26 h de imersão em solução aquosa estática e saturada de ar com NaCl 3,5% (**Figura 48**). Observa-se um aumento do potencial em até 5 h de imersão para todas as amostras estudadas. Para a liga de alumínio AA7050, o potencial de circuito aberto (E_{oc}) estabilizou em -0,6 V, para a amostra **W10**, o potencial aumentou lentamente até o final do experimento (até próximo a -0,50V), para as amostras **W15** e **W20**, o E_{oc} aumentou até 5 e 10 h de imersão, respectivamente, e depois diminuiu até -0,78 V após 26 h de imersão, valor menor que o obtido para a liga de alumínio AA7050.

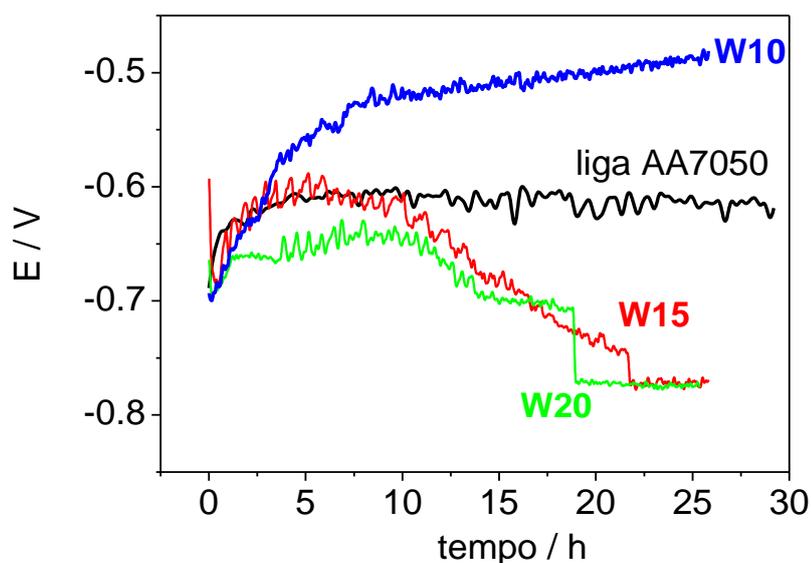


Figura 48 - Potencial de circuito aberto medido durante 26 horas para as amostras W e substrato.

Para todas as curvas, observou-se uma oscilação do potencial durante toda a medida que pode estar relacionada com a penetração do eletrólito até o substrato e formação de bolhas de hidrogênio devido ao ataque por cloreto. O contínuo aumento do valor de E_{oc} com o tempo de imersão para a amostra **W10** pode estar associado à formação de óxido/ hidróxido de alumínio no substrato e obstrução dos poros e/ou oxidação da matriz de Co-Cr, sugerindo um menor ataque na liga de alumínio e/ou no próprio revestimento (matriz metálica). De acordo com a literatura ^{(114) (115) (116) (117) (5) (52)}, revestimentos preparados por HVOF apresentam menor porosidade do que revestimentos preparados com outras técnicas de aspersão, mas, considerando a resistência à corrosão, essa porosidade é suficiente para o eletrólito penetrar e atacar o substrato. Para as amostras **W15** e **W20** observou-se uma maior oscilação no potencial do que para a amostra **W10** que pode ser atribuída aos poros e trincas presentes no revestimento.

Outro motivo que pode levar ao aparecimento das oscilações do potencial pode estar relacionado às diferentes reações envolvendo o ataque de cloreto no substrato, resultando na corrosão por pite, evolução de hidrogênio e formação de micro-célula galvânica entre o carboneto de tungstênio, fases da matriz e substrato. Também, devido à tensão residual presente nessas amostras, observou-se delaminação entre as camadas do revestimento, próximo ao substrato, mas não na interface revestimento/substrato. É possível que os baixos valores E_{oc} para as amostras **W15** e **W20** depois de 10 h de imersão em solução de NaCl 3,5% possam refletir uma alta influência da formação de pite no substrato (liga de alumínio), enquanto, para a liga de alumínio sem o revestimento, o processo de pite/repassivação está presente durante todo o decorrer do experimento, mantendo o potencial constante e maior do que para as amostras **W15** e **W20**. Provavelmente,, o valor de E_{oc} para ligas de alumínio diminua depois de longos tempos de imersão em solução de NaCl quando os pites são maiores e não é possível a repassivação. Portanto, um dos caminhos para a penetração do eletrólito até o substrato é representado pelas trincas, poros ou pela delaminação do revestimento.

Um problema desses revestimentos é saber quando o eletrólito atingiu o substrato. De acordo com a literatura ⁽¹¹⁸⁾ íons Al^{3+} reagem com Aluminon (triammonium salt of aurin tricarboxylic acid), o qual está sendo usado para determinação das espécies Al (III) por colorimetria. Então, uma solução de Aluminon

1,0% + NaCl 3,5% foi preparada para ser utilizada como eletrólito. Quando íons cloretos alcançam o substrato, como o substrato de Al é menos nobre que o revestimento e acelera o processo corrosivo. Como resultado, íons Al^{3+} são liberados para a solução, formando um complexo vermelho com Aluminon. Utilizando um estereomicroscópio com uma câmera digital acoplada e um computador, foi possível registrar e observar o que acontece na superfície do revestimento ao longo do tempo de imersão na solução de Aluminon + NaCl 3,5% (**Figura 49**).

A **Figura 49(a, b)** mostra a superfície da amostra **W15** sem bolhas ou pontos vermelhos. Depois de 2 h de imersão (**Figura 49c**), é possível observar a formação do complexo vermelho indicando que o eletrólito atingiu o substrato e já se iniciou o processo de corrosão. Após 3 h de imersão (**Figura 49d**), bolhas de hidrogênio também aparecem sobre a superfície. Com o aumento do tempo de imersão, o ataque continua, aumentando os produtos de corrosão na superfície do revestimento. O mesmo teste foi feito para as amostras **W10** e **W20**. Bolhas de hidrogênio e pontos vermelhos somente foram observados após 6 h de teste para a amostra **W10**, enquanto elas apareceram em tempo de imersão menor do que 2 h para as amostras **W15** e **W20**.

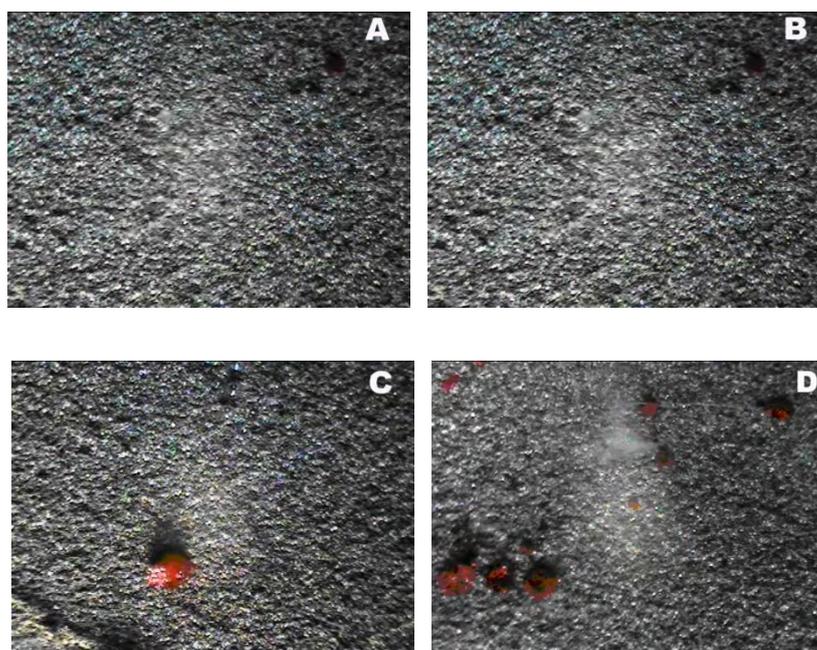


Figura 49 - Micrografia da superfície da amostra **W15** imersa em solução de NaCl 3,5% em diferentes tempos/h: (a) 0, (b) 1, (c) 2 e (d) 8 (magnificação:80X).

A **Figura 50** mostra diagramas de impedância para as amostras **W10**, **W15** e **W20**, registrados após 26 horas de imersão em solução de NaCl 3,5%. O gráfico no plano complexo (**Figura 50a**) para a amostra **W10** mostrou um semicírculo bem definido em frequências médias e outro não tão bem definido em baixas frequências, enquanto para as amostras **W15** e **W20** somente uma constante de tempo foi observada; a constante de tempo para a amostra **W15** aparece em frequências intermediárias (**Figura 50b**). Isso significa que, para a amostra **W10**, o primeiro processo ocorre em médias frequências (1-10 Hz) e com um ângulo de fase ao redor de 70 graus, que está relacionado ao revestimento, e o outro em baixas frequências (0,1-0,01 Hz), com um ângulo de fase abaixo de 30 graus, é devido ao processo de corrosão do substrato..

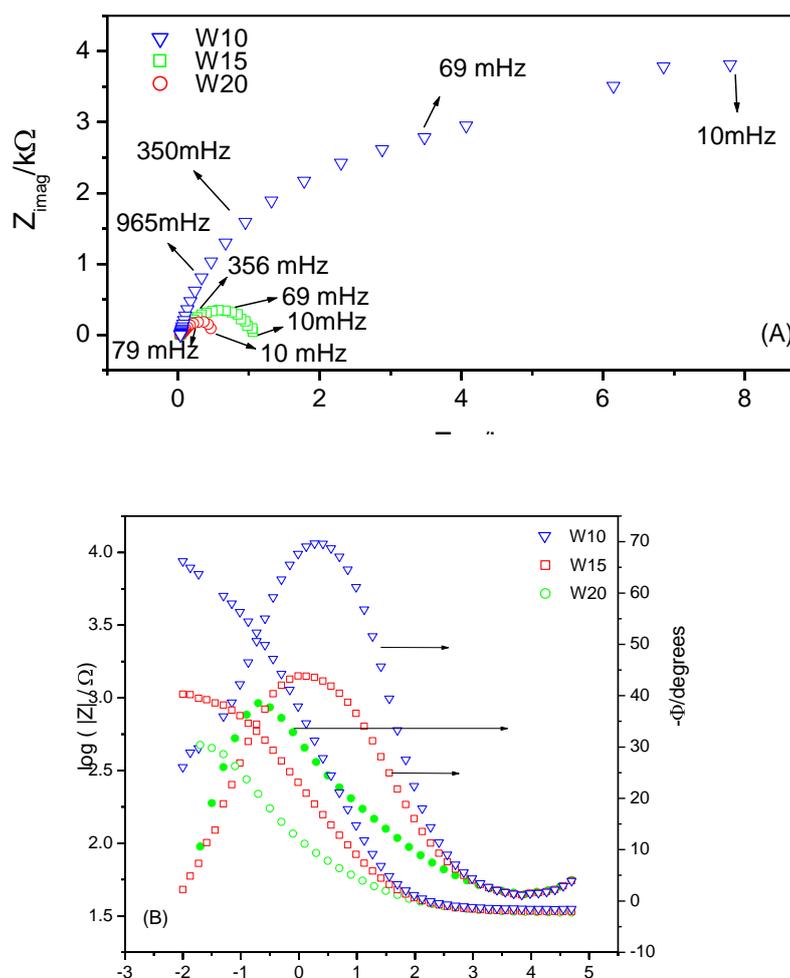


Figura 50 - Diagramas de impedância experimental: (a) Plano complexo; (b) Gráfico de Bode $\log |Z|$ e $-\phi$ vs. $\log(f)$ para as amostras **W10**, **W15** e **W20** depois de 26 h em solução de NaCl 3,5% saturada em ar e não agitada.

No caso das amostras **W15** e **W20**, a constante de tempo está atribuída à resposta do substrato, uma vez que poros e trincas são maiores e mais freqüentes nestas amostras. O maior valor da impedância total foi encontrado para a amostra **W10** e é possível observar que, quando o número de passes aumenta, o valor da impedância diminui. Esse fato mostra que a tensão térmica gerada dentro do revestimento especialmente entre as subcamadas pode influenciar na resistência à corrosão do sistema revestimento/substrato. Os valores de impedância total encontrados foram, aproximadamente, 30 k Ω , 1 k Ω e 0,4 k Ω para as amostras **W10**, **W15** e **W20**, respectivamente

Uma análise similar pode ser feita para o gráfico de Bode-ângulo de fase. Os valores dos máximos de ângulo de fase para as amostras **W10**, **W15** e **W20** são 70, 45 e 38 graus, respectivamente. Isso indica que a amostra **W10** apresenta um melhor comportamento capacitivo quando comparada com as outras amostras. Esse fato pode ser atribuído à microestrutura do revestimento **W10**, que apresenta menor espessura, menor quantidade de defeitos, porosidades e imagina-se que seja menos tensionada que as demais amostras. Assim, a amostra **W10** poderia atrasar por mais tempo o ataque do eletrólito ao substrato de alumínio. Para as amostras **W15** e **W20**, os menores ângulos de fase observados podem estar relacionados com o acúmulo de tensão residual e defeitos, que facilitam o ataque do substrato pelo eletrólito. Como conseqüência, há menor caráter capacitivo e menor resistência do sistema revestimento/substrato. Os defeitos são mais facilmente atacados pelo eletrólito, aumentando a porosidade do revestimento, facilitando a penetração do eletrólito e, conseqüentemente, as reações de corrosão. Quando somente uma constante de tempo é observada (amostras **W15** e **W20**), pode ser que tenha ocorrido sobreposição de duas constantes, desde que a constante de tempo relacionada ao revestimento se desloca para menores freqüências e que a relacionada com o substrato se desloca para maiores freqüências. Esse fenômeno ocorre quando o revestimento é degradado e o substrato é facilmente atacado pelo eletrólito.

A **Figura 51** mostra medidas de EIS para a amostra **W10** como função do tempo de imersão. O valor da impedância total diminui com o tempo, indicando deterioração do revestimento e substrato, mostrando que o revestimento atua como uma barreira contra a penetração do eletrólito por certo período. Esses resultados

chamam a atenção para a importância da tensão residual, porosidade e trincas presentes no revestimento e a necessidade da otimização dos parâmetros de aspersão quando materiais metálicos leves são revestidos com revestimentos metálico-cerâmicos.

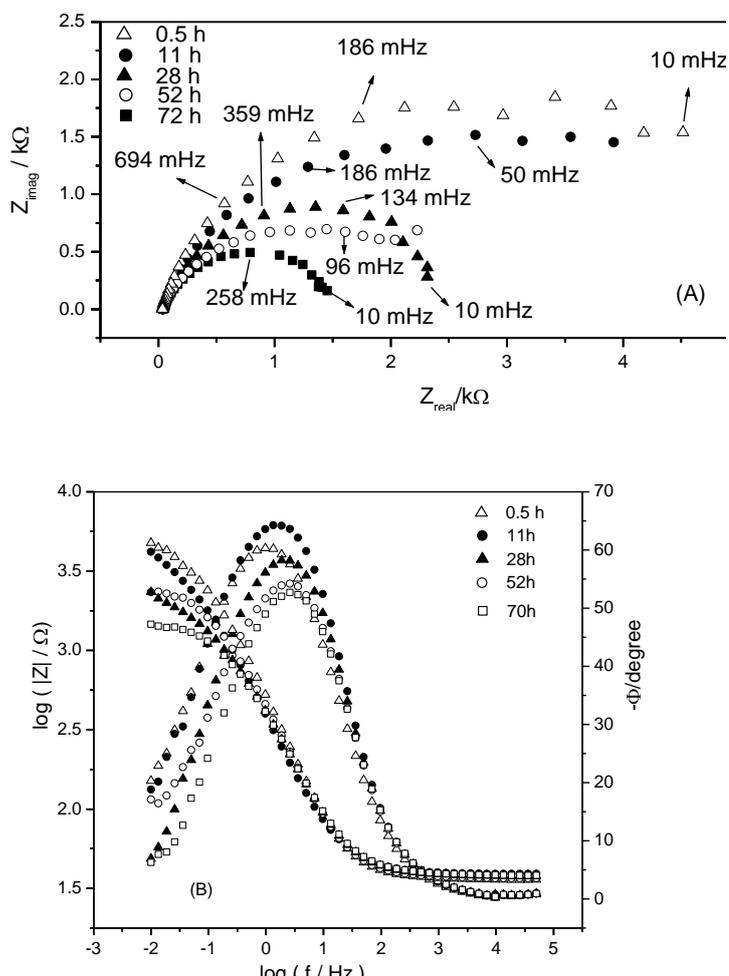


Figura 51 - Diagramas de impedância experimental: (a) Plano complexo; (b) Gráfico de Bode $\log |Z|$ e $-\phi$ vs. $\log(f)$ para a amostra **W10** em diferentes tempos de imersão em solução de NaCl 3,5%.

Após 30 h de imersão em solução de NaCl 3,5%, as amostras foram observadas por SEM (**Figura 52**). Na amostra **W10**, não foram observadas trincas e delaminação do revestimento após 30 h de imersão em solução de NaCl 3,5%, (**Figura 52a**), enquanto que, nas amostras **W15** e **W20**, após esse mesmo tempo de imersão em solução de NaCl 3,5%, observaram-se trincas e delaminação entre as camadas (número de passes) (**Figura 52 b-d**). Isso ocorre porque quando o eletrólito penetra através do revestimento ocorrem reações de corrosão na matriz e

pode-se formar um par galvânico entre o revestimento e o substrato, acelerando o processo de corrosão. Produtos de corrosão como alumínio e outros íons podem ser formados e se difundir para a superfície do revestimento, enquanto sais podem precipitar dentro das subcamadas dos revestimentos (formadas entre os passes) e na interface revestimento/substrato, causando delaminação do revestimento (**Figura 52d**).

No local demarcado como **A** na **Figura 52d**, foi realizada a análise de EDS que está apresentada na **Figura 52e**. O espectro de EDS mostrou a presença de alumínio e cloreto, provavelmente AlCl_3 proveniente do ataque do eletrólito ao substrato. O ataque do cloreto ao alumínio e suas ligas depende da estabilidade do filme de óxido que se forma espontaneamente sobre sua superfície em diferentes condições ambientais. Entretanto, a complexa natureza química e cristalográfica desses filmes de óxidos dificulta uma previsão sobre a resistência ao ataque do alumínio e suas ligas baseado apenas na solubilidade dos diferentes óxidos de alumínio que poderiam estar formados.

De um modo geral, o ataque do filme de óxido depende do meio, ou seja, em meios ácidos ou básicos concentrados, ocorre dissolução do filme de óxido e, conseqüentemente, dissolução do alumínio. Em meios neutros ou em solução fracamente ácida, o alumínio é bastante resistente à corrosão ⁽¹¹⁹⁾.

Flis e Kowalczyk ⁽¹²⁰⁾ propuseram um esquema de ataque da superfície do alumínio em solução contendo íons cloretos, conforme mostra a **Figura 53**. Essa figura esquematiza o efeito dos íons cloreto na superfície de alumínio:

-nucleação de pites na superfície externa: o início da formação de pites na superfície ocorre devido ao acúmulo de íons cloreto em um determinado local;

-dissolução na extremidade dos túneis do óxido: os íons cloreto se difundem para a extremidade do pite, formando o sal AlCl_3 ;

-passivação no interior dos túneis: o sal AlCl_3 é bastante agressivo, e, portanto, ocorre uma dissolução do filme passivo formado no interior do túnel.

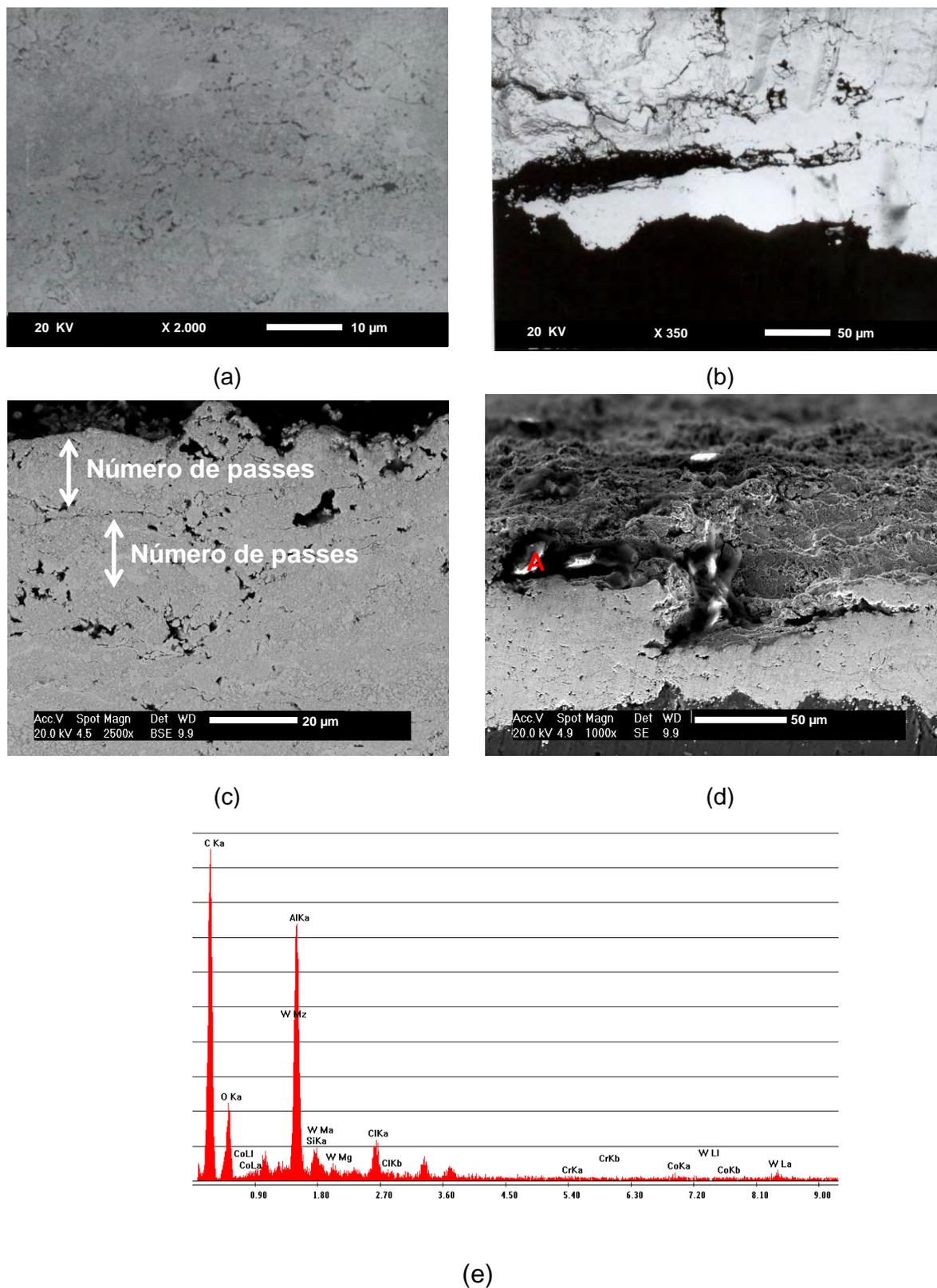


Figura 52 - Imagem de elétrons retro-espalhados das amostras, **W10** (a), **W15**(b,c), **W20** (d) após 26 horas em solução saturada em ar e não agitada de NaCl 3,5% (d) EDS da partícula representada como ponto A no item (e).

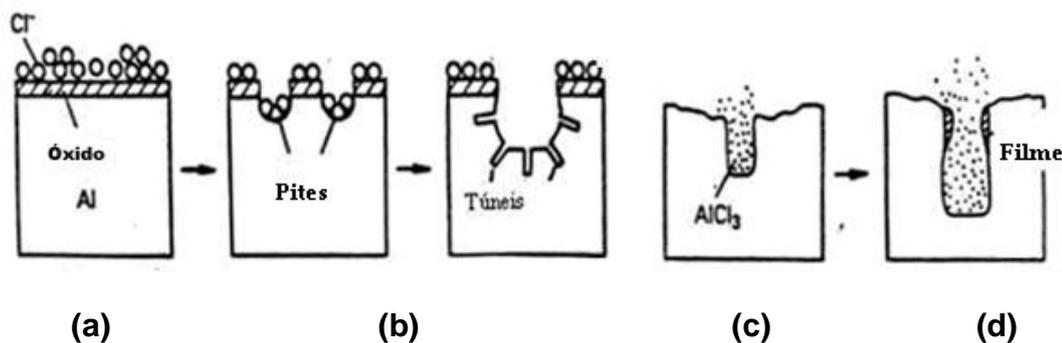


Figura 53 - Representação esquemática de cada estágio sugerido para o efeito do ânion cloreto: (a) Iniciação dos pites, (b) Início dos pites nos túneis é facilitado pelos íons Cl^- da superfície metálica, (c) Dissolução nas extremidades das paredes dos túneis devido à formação de AlCl_3 , (d) Passivação do filme nas paredes dos túneis ⁽¹¹⁹⁾.

O sal ou sais formados dentro dos túneis são transportados para o interior do revestimento de WC-CoCr e ficam alojados nos poros e trincas do revestimento (nesse caso nas trincas pré-existentes ou formados devido a penetração do eletrólito até o substrato), causando a delaminação do revestimento (**Figura 52**).

Assim, a delaminação do revestimento pode estar relacionada com a existência de tensões residuais, criadas durante o processo de aspersão térmica e tensões criadas pela precipitação do sal dentro do revestimento e na interface revestimento/substrato. A **Figura 52c** também indica que as zonas sob tensão são as regiões entre cada subcamada, que corresponde a um passe (subcamada - cada subcamada $\approx 20 \mu\text{m}$).

Para o tratamento dos dados obtidos por meio das medidas de impedância eletroquímica, tentou-se ajustar diversos circuitos equivalentes usando o programa desenvolvido por Boukamp. O circuito que apresentou melhor ajuste e menores erros relativos é apresentado na **Figura 54** e **Tabela 14**.

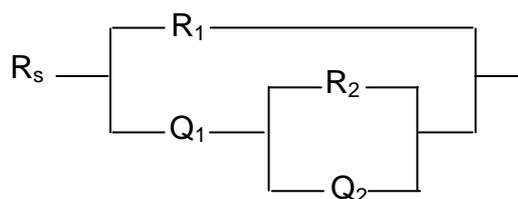


Figura 54 - Modelo de circuito elétrico equivalente correspondente às amostras **W10**, **W15** e **W20** imersas em solução de NaCl 3,5%.

Tabela 14 - Valores obtidos a partir do tratamento dos dados de EIS para as amostras **W10**, **W15** e **W20** após 30 h de imersão em NaCl 3,5%.

Amostra	$\lambda^2/10^{-4}$	R_s/Ω	$R_1/k\Omega$	$Y_1/10^{-4}$	$S s^n$	n_1	$R_2/k\Omega$	$Y_2/10^{-4}$	n_2
								$S s^n$	
W10	4,5	36	1,3	5,5	0,8	32,2	4,2	0,9	
Erro/%		0,5	3,7	5,8	1,2	10,4	4,2	2,0	
W15	4,5	33	1,0	12,0	0,9	0,3	17,6	0,7	
Erro/%		0,6	1,6	5,3	5,0	37,8	12,3	2,0	
W20	8,6	32	0,45	41,0	1,0	0,2	43,0	0,5	
Erro/%		1,3	2,8	10,7	7,4	64,7	14,5	5,9	

Q significa o elemento de fase constante e substitui a capacitância quando a superfície é rugosa ou apresenta heterogeneidades, e está composto por dois parâmetros Y_0 e n .

Neste circuito, R_s é a resistência não compensada da solução entre a ponta do capilar de Luggin do eletrodo de referência e a superfície do eletrodo de trabalho; R_1 e Q_1 estão relacionados com a resistência e a capacitância do eletrólito no interior dos poros do revestimento e/ou do próprio revestimento, e R_2 e Q_2 com a resistência de transferência de carga para a oxidação do substrato e a capacitância da interface revestimento/eletrólito.

Observa-se que R_1 e R_2 para a amostra **W10** são muito maiores do que para as amostras **W15** e **W20**, indicando que a resistência do revestimento e do substrato é bem maior que as demais amostras e, portanto, o revestimento protege mais o substrato contra a corrosão. O elemento de fase constante Q é muito maior para a amostra **W20**, indicando uma maior penetração do eletrólito e maior porosidade. Para as amostras **W10** e **W15**, os valores de n indicam uma superfície rugosa e e/ou

com grande heterogeneidade. Para a amostra **W20** um valor de n_1 igual a 1 sugere um comportamento do revestimento como um capacitor, e o valor de n_2 igual a 0,5 sugere um processo de difusão ou um eletrodo poroso que mimetiza difusão. O ajuste desse circuito indica que o eletrólito penetra homogeneamente pelo revestimento. Os gráficos de Bode com o ajuste do circuito $R(R(Q(RQ)))$ estão representados na **Figura 55**.

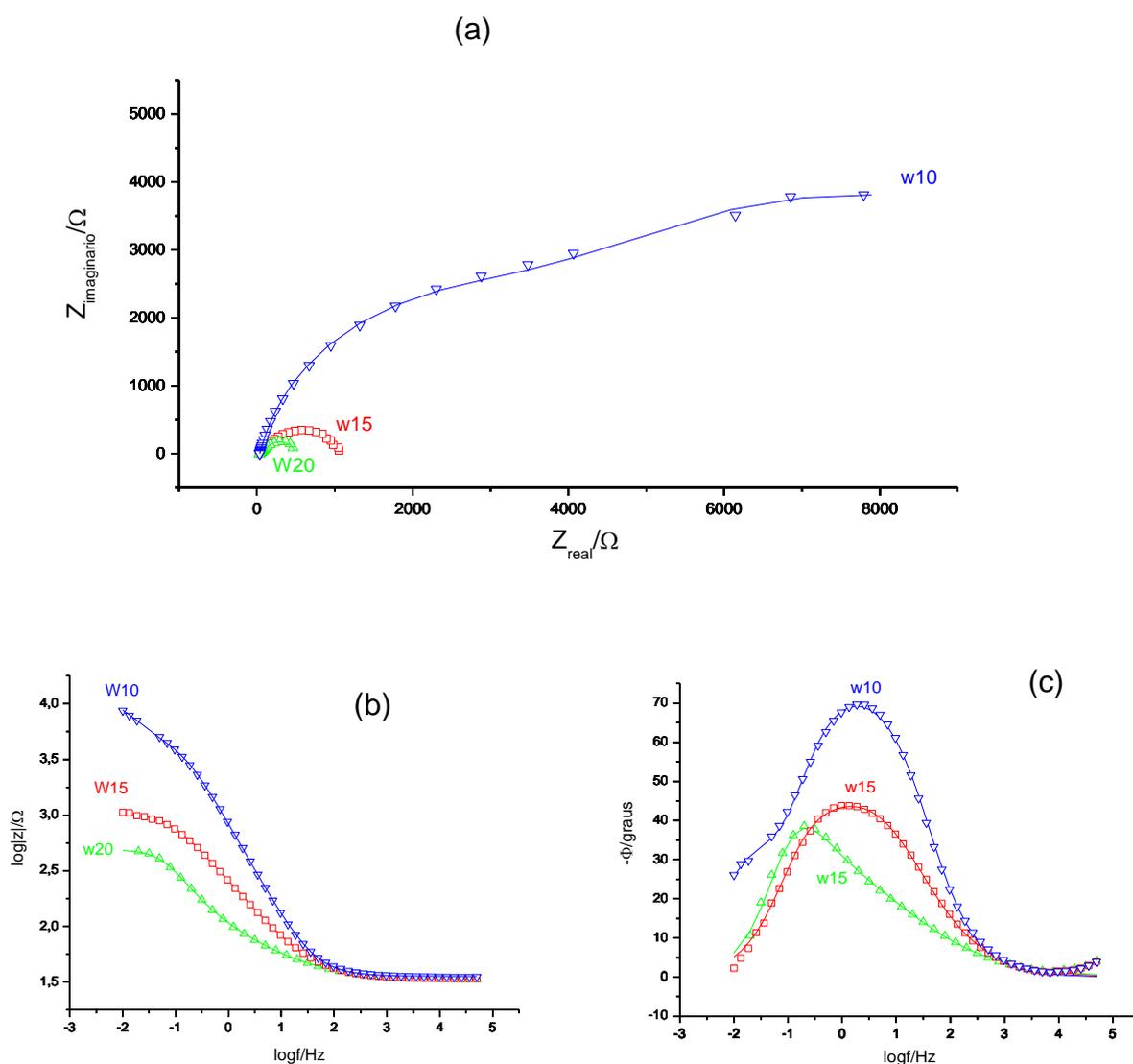


Figura 55 - (a) Gráfico de Nyquist; (b,c) diagramas de Bode experimental (\square , Δ , ∇) e ajustado (—) para as amostras **W10**, **W15** e **W20** depois de 30 h em solução de NaCl 3,5% .

Resultados e Discussão

Tabela 15 - Valores obtidos a partir do tratamento dos dados de EIS para as amostras **W10** após 30 h de imersão em NaCl 3,5% ajustando diversos circuitos.

Circuito Elétrico	$\lambda^2 / 10^{-4}$	R_s / Ω	$R_1 / k\Omega$	$Y_1. / 10^{-4} S s^n$	n_1	$R_2 / k\Omega$	$Y_2 / 10^{-4} S s^n$	n_2	$C_1 / 10^{-4} F$
R(R[Q(RQ)])	4,5	36	1,3	5,5	0,8	32,2	4,2	0,9	-
Erro/%		0,5	3,7	5,8	1,2	10,4	4,2	2,0	
R(R[Q(RC)])	5,9	35	1,3	4,8	0,8	23,2	-	-	4,5
Erro/%		0,6	3,4	3,2	0,7	6,0			4,1
R(RQ)(RQ)	4,0	36	1,1	8,3	0,8	28,9	3,3	0,9	-
Erro/%		0,5	1,6	8,2	1,1	8,3	2,9	1,6	
R(RQ)(RC)	5,7	36	5,1	2,6	0,9	65,0	-	-	26,0
Erro/%		0,5	3,3	1,1	0,4	5,0			7,0

Tabela 16 - Valores obtidos a partir do tratamento dos dados de EIS para as amostras **W15** após 30 h de imersão em NaCl 3,5% ajustando diversos circuitos

Circuito Elétrico	$\lambda^2 / 10^{-4}$	R_s / Ω	$R_1 / k\Omega$	$Y_1. / 10^{-4} S s^n$	n_1	$R_2 / k\Omega$	$Y_2 / 10^{-4} S s^n$	n_2	$C_1 / 10^{-4} F$
R(R[Q(RQ)])	4,5	33	1,0	12,0	0,9	0,3	17,6	0,67	-
Erro/%		0,6	1,6	5,3	5,0	37,8	12,3	2,0	
R(R[Q(RC)])	10,2	34	1,1	10,3	0,7	0,8	-	-	81,0
Erro/%		0,8	1,8	1,9	1,4	30,6			28,7
R(RQ)(RQ)	4,7	34	0,3	14,6	0,6	0,7	18,5	0,9	-
Erro/%		0,6	49,8	13,9	1,8	21,3	29,5	5,8	
R(RQ)(RC)	5,0	34	0,7	12,0	0,7	0,4	-	-	40,6
Erro/%		0,6	10,4	2,7	1,0	13,8			13,9

Tabela 17 - Valores obtidos a partir do tratamento dos dados de EIS para as amostras **W20** após 30 h de imersão em NaCl 3,5% ajustando diversos circuitos.

Circuito Elétrico	$\lambda^2 / 10^{-4}$	R_s / Ω	$R_1 / k\Omega$	$Y_1. / 10^{-4} S s^n$	n_1	$R_2 / k\Omega$	$Y_2 / 10^{-4} S s^n$	n_2	$C_1 / 10^{-4} F$
R(R[Q(RQ)])	8,6	32	0,45	41,0	1,0	0,2	43,0	0,5	-
Erro/%		1,3	2,8	10,7	7,4	64,7	14,5	5,9	
R(R[Q(RC)])	4,6	34	0,52	33,2	0,7	0,02	-	-	2,78
Erro/%		1,8	6,0	4,6	4,2	17,9			20,8
R(RQ)(RQ)	10,1	33	0,14	40,8	0,5	0,3	61,5	1,0	-
Erro/%		1,4	54,6	19,4	7,27	20,2	24,5	6,7	
R(RQ)(RC)	9,9	33	0,16	41,3	0,5	0,3	-	-	67,0
Erro/%		1,3	21,1	12,1	4,9	7,0			8,7

Uma das desvantagens do ajuste por circuito elétrico equivalente é que, para uma mesma amostra, pode-se ajustar mais de um circuito, como ocorreu nessa amostra. Nas **Tabelas 15-17**, são mostrados os resultados obtidos para os elementos dos circuitos que também podem ser ajustados para as amostras **W10**, **W15** e **W20**, respectivamente, com os respectivos elementos do circuito.

Observando-se as **Tabela 15-17** fica pouco evidente qual é o melhor circuito equivalente a ser adotado. Se forem observados os valores de λ^2 , o circuito R(RQ)(RQ) seria o melhor para o revestimento **W15**, enquanto que R(R(Q(RC))) seria o mais adequado para a amostra **W20**.

Por outro lado, esses circuitos equivalentes mostram um erro relativo que pode ser considerado alto em um ou outro elemento, exceto o revestimento **W10** que parece ter como melhor ajuste o circuito R(RQ)(RQ), sugerindo que há a resistência e “capacitância” do filme e a resistência e “capacitância” da interface revestimento/solução, ou revestimento/substrato com o substrato bastante protegido.

As curvas de polarização das amostras **W10**, **W15** e **W20**, obtidas em solução de NaCl 3,5%, são apresentadas na **Figura 56**. Estas curvas de polarização foram obtidas partindo do potencial de circuito aberto em direção ao ramo catódico ($\eta = -0,150 \text{ V}/E_{oc}$), esperou-se estabilizar o potencial de circuito aberto novamente e depois foi feita a varredura no ramo anódico ($\eta = +0,350 \text{ V}/E_{oc}$).

O tratamento da curva de Tafel foi feito pelo método da regressão linear com intuito de usar os parâmetros de Tafel (E_{corr} e I_{corr}) do substrato e das amostras **W10**, **W15** e **W20** para efeito de comparação e não para obter informação sobre o mecanismo, uma vez que, rigorosamente, não se aplica a equação de Tafel a esses sistemas. Os parâmetros de Tafel estimados estão na **Tabela 18**.

A amostra **W10** apresentou um potencial de corrosão maior que para as demais amostras e para o substrato, e uma corrente de corrosão menor. A corrente de corrosão aumentou na seguinte ordem: **W10** < AA7050 < **W15** < **W20**, sugerindo que a tensão térmica, os defeitos presentes no revestimento e a natureza da matriz definem o comportamento do revestimento.

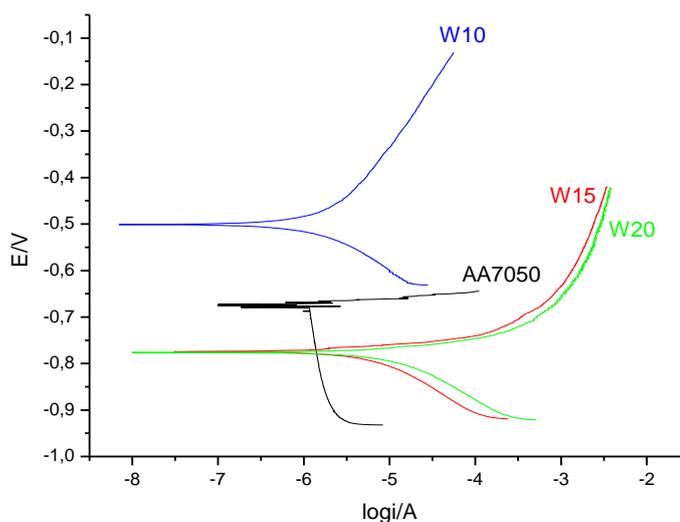


Figura 56 - Curvas de Tafel para o substrato e amostras **W10**, **W15** e **W20**.

Tabela 18 - Parâmetros de Tafel calculados para as amostras **W10**, **W15** e **W20** em solução de NaCl 3,5%.

Amostra	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/\mu\text{Acm}^{-2}$
W10	-0,60	1,4
W15	-0,78	5
W20	-0,77	6,4
AA7050	-0,67	1,7

- Estudo da tensão dos revestimentos por Teste de Rockwell-C

Os coeficientes de expansão térmica (CTE) do revestimento e da liga de alumínio são muito diferentes. Para os revestimentos de cermetes o valor de CTE é em torno de $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ e para a liga de alumínio $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Durante o período de resfriamento da amostra, a alta contração do substrato (metal leve) causa tensões térmicas compressivas no revestimento. Essas tensões térmicas compressivas podem causar delaminação do revestimento na interface ou no próprio revestimento (entre camadas)⁽⁸⁾. As tensões térmicas podem estar relacionadas com a espessura do revestimento, principalmente para substratos com baixa dureza e ponto de fusão comparado ao revestimento. Uma informação interessante pode ser

fornecida pela análise das micro-fraturas feitas na amostra quando aplicada uma carga, como na medida de dureza.

Para avaliar a tensão desses revestimentos, foi utilizado um durômetro Rockwell C. Este método utiliza uma força de 1471N, que causa danos na camada adjacente ao contorno da indentação. Para cada amostra, três indentações foram produzidas.

A **Figura 57** mostra a micrografia das amostras **W5** (amostra com 5 camadas, preparada somente para esse ensaio de dureza), **W10**, **W15** e **W20** depois da medida de dureza de Rockwell-C. Comparando as imagens das amostras **W5** e **W10** (**Figura 57 a,b**), é possível observar menores quantidades de trincas do que para as amostras **W15** e **W20** (**Figura 57 c,d**). A literatura ⁽¹²¹⁾ sugere que menores quantidades de trincas radiais (menor do que cinco) são uma evidência de boa adesão, onde a presença conjunta de trincas ramificadas e camadas de delaminação significa baixa adesão entre as subcamadas.

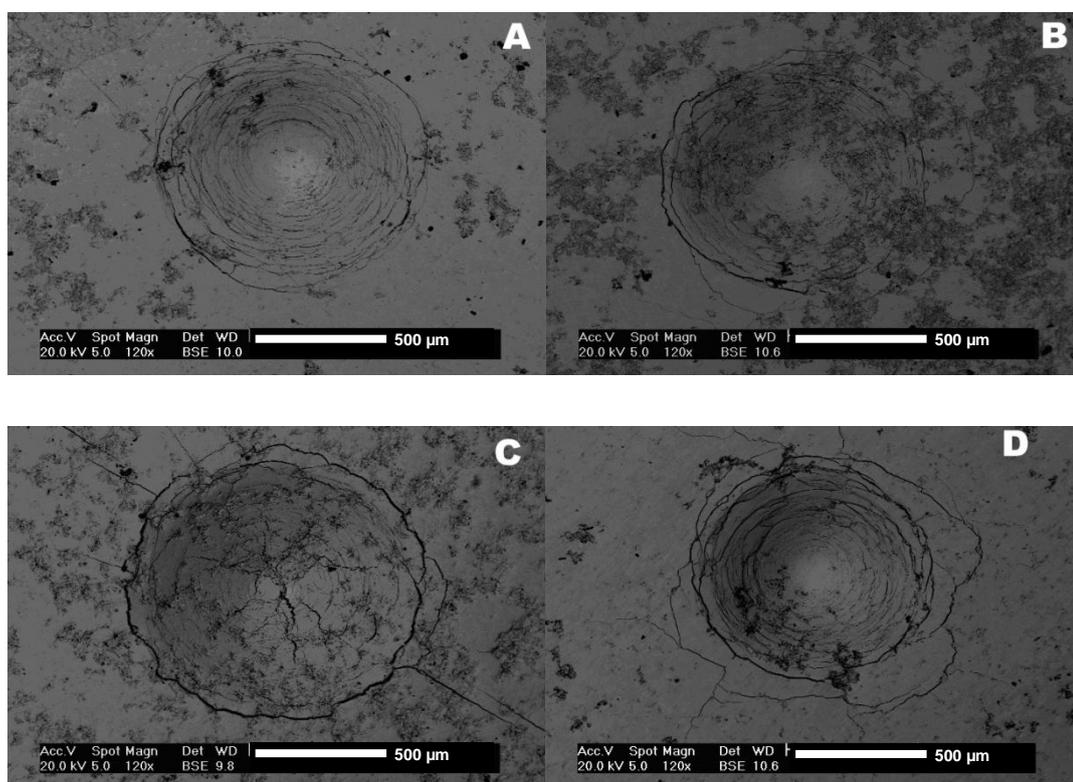


Figura 57 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida com elétrons retro-espalhados das indentações HRC: amostras (a) **W5**, (b) **W10**, (c) **W15** e (d) **W20**.

Outra indicação da presença da tensão entre as subcamadas pode ser vista para a amostra **W15** na **Figura 58**. É possível observar que a distância entre as trincas é, aproximadamente, 20 μm (20,8; 18,3; 24,5 e 17,3 μm sem a correção do ângulo) nas camadas externas. Amostras de menor espessura apresentam menores tensões térmicas e, conseqüentemente, menor concentração de defeitos.

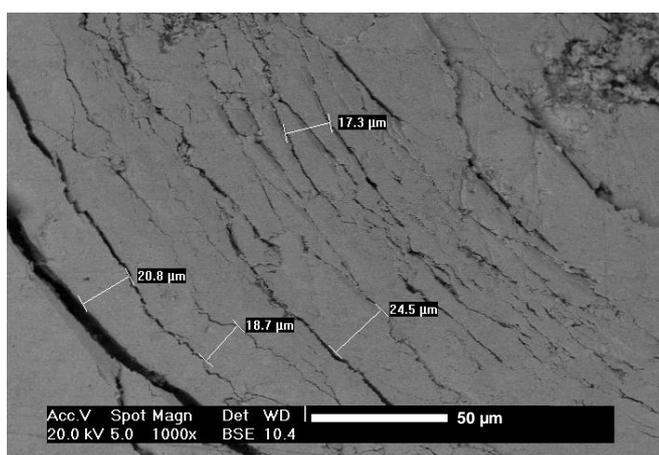


Figura 58 - Imagem BEI obtida com elétrons retro-espalhados da amostra **W15** após indentações HRC.

4.3.1.2 Estudo do revestimento de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ (Diamalloy 3007)

Para essas amostras, também verificou-se a influência do número das subcamadas nos revestimentos de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{NiCr}$. Os revestimentos foram depositados em 5 (amostra **C5**), 10 (amostra **C10**) e 15 (amostra **C15**) passes.

(a) Caracterização Estrutural

As partículas do pó $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ Diamalloy 3007 (**Figura 59**) mostraram morfologias facetadas, assim como uma superfície rugosa e contínua devido a fase NiCr envolver as partículas de Cr_xC_y , como especificado pelo fabricante.

A **Figura 60a** mostra a seção transversal das partículas do pó Diamalloy 3007. Os tamanhos das partículas variam entre 30 e 10 μm . Na **Figura 60b**, observam-se as fases presentes no pó; em contraste escuro observa-se a fase cerâmica de carboneto de cromo e, contornando-a (contraste claro) aparece a fase metálica de NiCr.

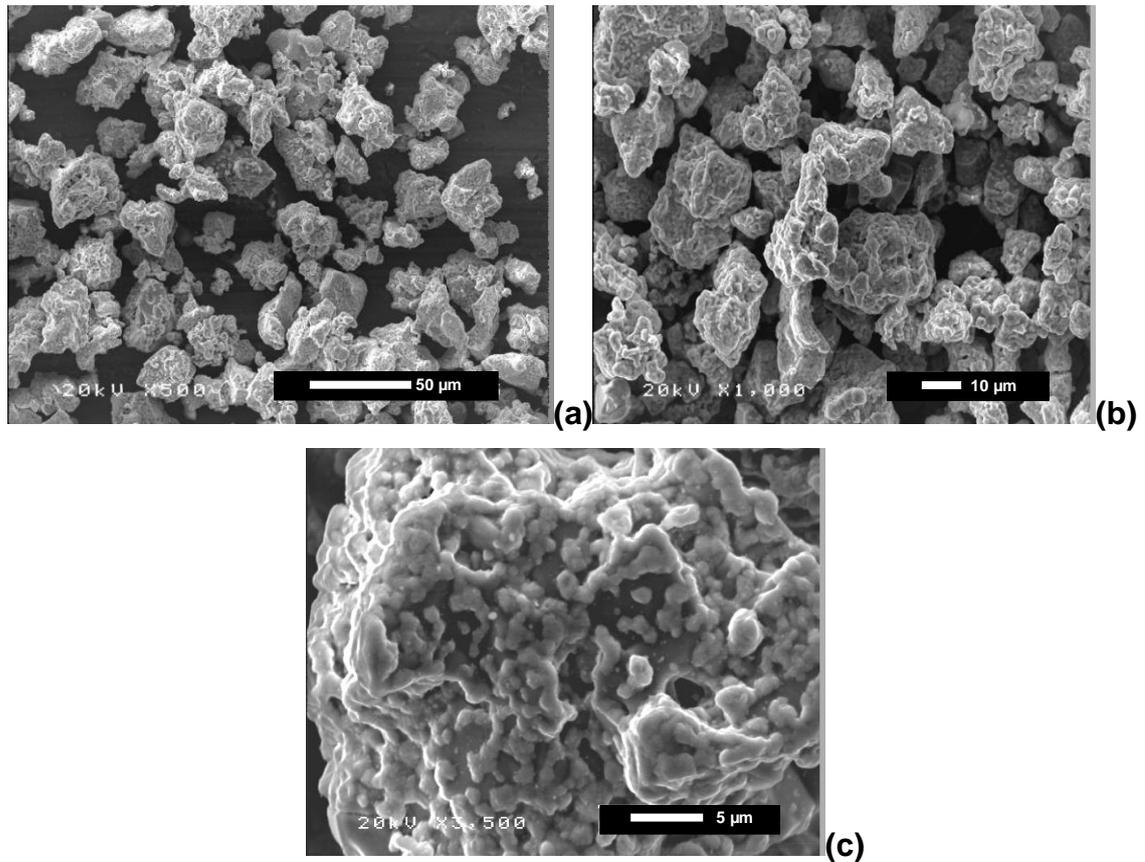


Figura 59 - Morfologias tridimensionais do pó Diamalloy 3007 nos aumentos de (a) 500x; (b) 1000X e (c) 3500X.

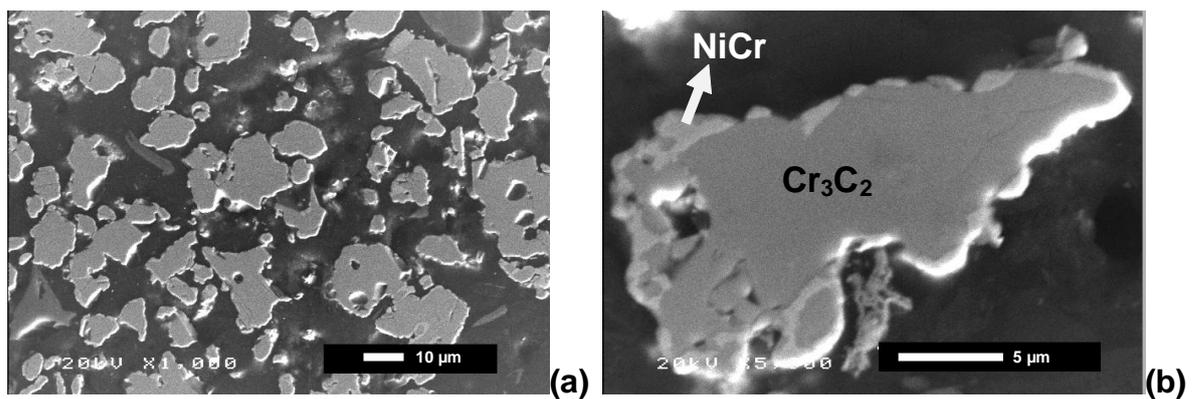


Figura 60 - Seção transversal do pó Diamalloy 3007 nos aumentos de (a) 1000X; (b) 5000X.

As fases Cr_3C_2 , Cr_7C_3 e Ni foram detectadas por difração de raios-X como mostra o difratograma da **Figura 61**. Nesta figura, observa-se o alto grau de

crystalinidade do pó. Nota-se, também, que o pico da fase metálica Ni se encontra deslocado para ângulos mais baixos (**Figura 61b**) devido à incorporação de elementos como o Cr em sua rede cristalina em solução sólida substitucional. Isso faz com que a rede de níquel se deforme, aumentando seu parâmetro de rede, pois o raio atômico do cromo (1,30 Å) é maior que o do níquel (1,24 Å) e, portanto, segundo a lei de Bragg ($\lambda = 2d \sin \theta$) o ângulo difratado será menor.

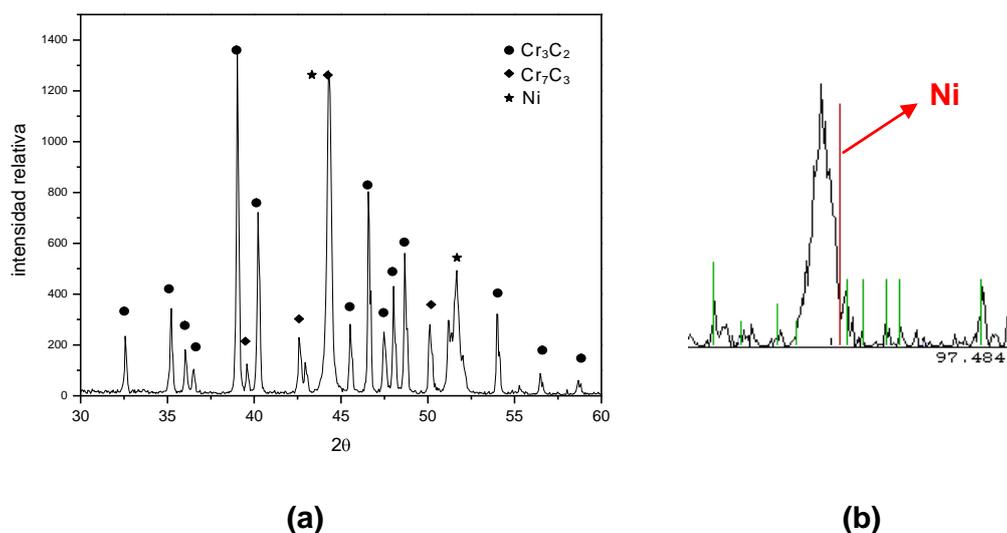


Figura 61 - (a) XRD do pó de Cr_3C_2 -NiCr Diamalloy 3007 e (b) detalhe do difratograma do pó Cr_3C_2 -NiCr Diamalloy 3007.

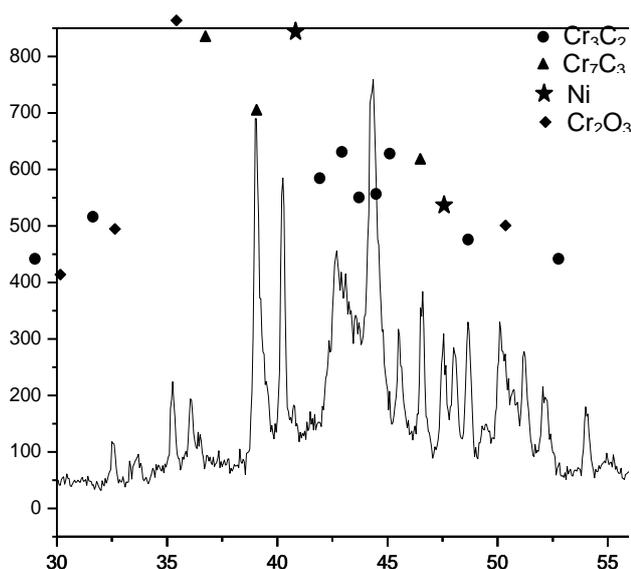


Figura 62 - Difratograma do revestimento obtidos do pó Cr_3C_2 -NiCr Diamalloy 3007.

A **Figura 62** mostra o difratograma do revestimento da amostra **C15**, tendo sido constatadas as fases Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr_2O_3 e Ni. A fase Cr_2O_3 aparece como consequência do processo de aspersão térmica, já que não foi encontrada nos difratogramas do pó de partida. Observa-se uma pequena diminuição na intensidade dos picos de Cr_3C_2 , o que se atribui ao processo de dissolução/descarbonização que ocorre durante a aspersão térmica.

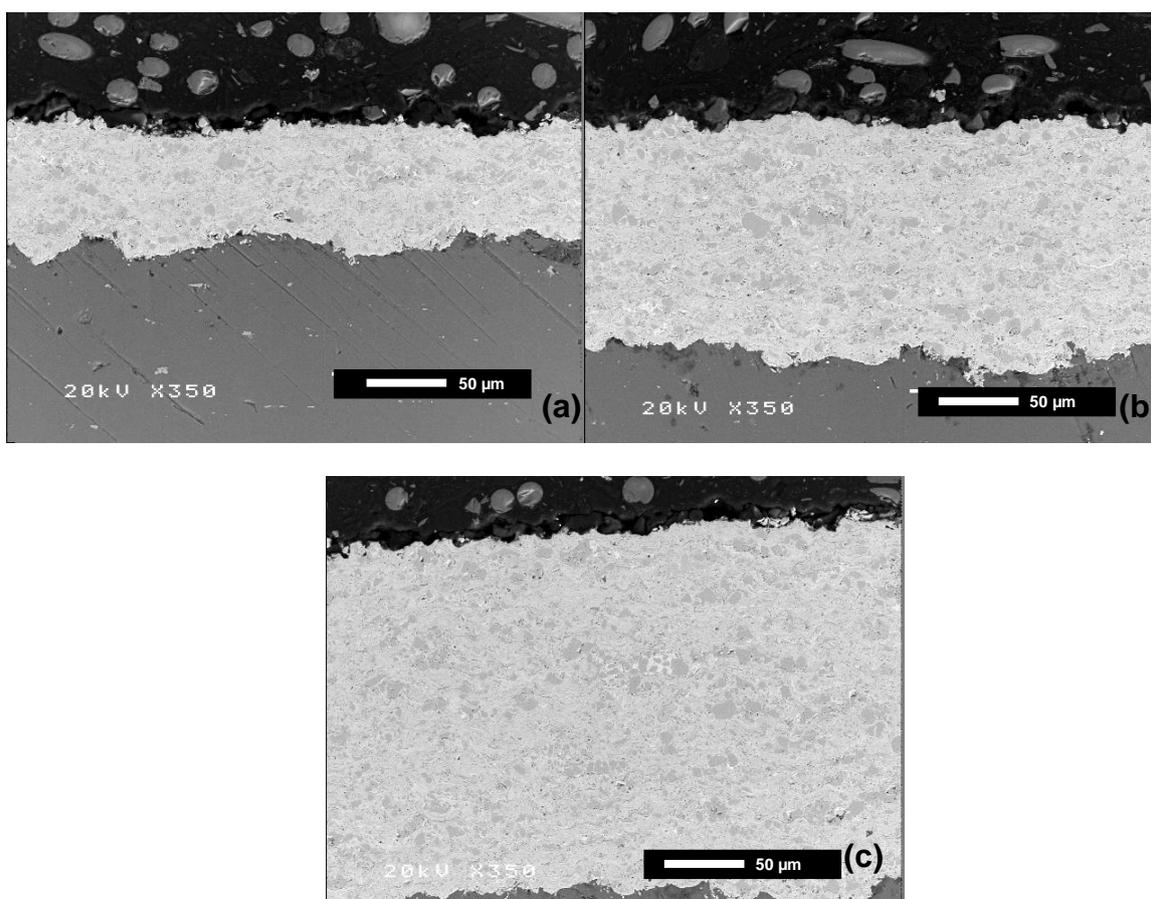


Figura 63 - Imagens de SEM (aumento de 350x) da seção transversal das amostras **C5** (a), **C10** (b) e **C15** (c).

A imagem da seção transversal da interface revestimento/substrato (**Figura 63**) mostrou camadas bem compactadas para todas as amostras e não se observaram trincas ou delaminação. Na **Tabela 19**, estão apresentados os valores médios de espessura e dureza dos revestimentos **C5**, **C10** e **C15**; os valores apresentados são uma média de 15 medidas em uma amostra. Como já era de se esperar, a amostra **C5** apresenta uma menor espessura que as amostras **C10** e **C15**

e os valores de dureza de todas as amostras são bem próximos, já que o material não foi alterado.

Tabela 19 - Espessuras e valores de dureza para todos os revestimentos obtidos.

	C5	C10	C15
Espessura (μm)	86 ± 08	150 ± 13	223 ± 12
Dureza (HVN)	1102 ± 74	1150 ± 103	1093 ± 120

Não se observaram diferenças nas microestruturas dos revestimentos **C5**, **C10** e **C15**; assim, a imagem da microestrutura do revestimento para a amostra **C15** (**Figura 64**) é representativa para as demais amostras. Em função da natureza da técnica de aspersão, todos os revestimentos apresentaram partículas fundidas e semi-fundidas (**Figura 64**). Essas partículas são uma mistura de Cr_3C_2 na matriz de NiCr. Aumentando-se uma região da imagem que constitui o revestimento **C15** (**Figura 64b**), observa-se a presença de carbonetos (**A**), separação entre as subcamadas (**B**), poros (**C**) e matriz (**D**). Os carbonetos apresentam formas facetadas e mais arredondadas, com tamanho variando entre 8 e 1 μm .

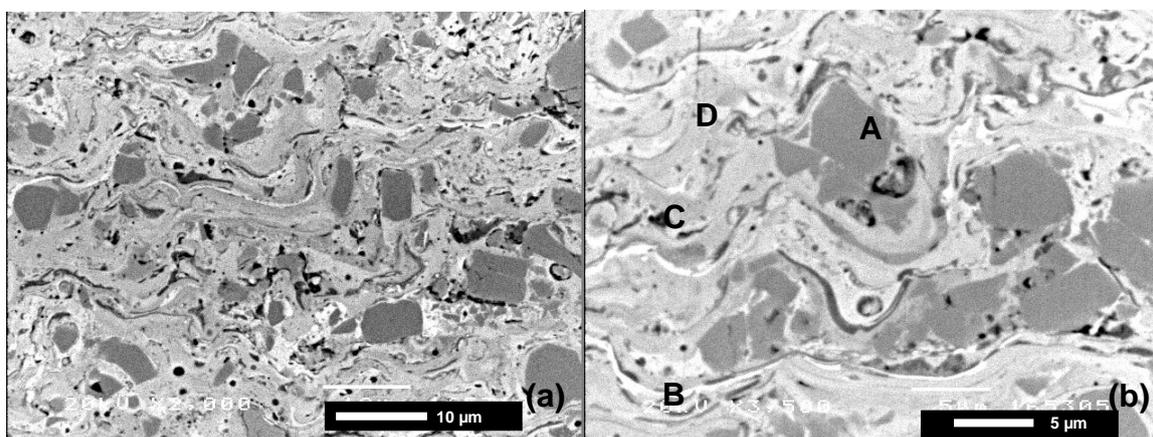


Figura 64 - Microscopia Eletrônica de Varredura para a amostra **C15** (BEI) (a) 2000X; (b) 3500X.

A **Figura 65** mostra imagens de SEM das amostras após 30 h de imersão em solução de NaCl 3,5%. Para a amostra **C5**, observa-se ataque do substrato próximo a interface revestimento/substrato, mas não ocorre delaminação do revestimento do

substrato e nem entre as camadas (**Figura 65a**). Se houvesse a delaminação do revestimento notar-se-ia um contorno escuro (buraco) na interface revestimento/substrato. Para as amostras **C10** e **C15** nota-se apenas o ataque do revestimento. Na **Figura 65b** está ilustrado a imagem da seção transversal para o revestimento **C10**, que também é representativa para a amostra **C15**, indicando que o eletrólito atacou apenas a superfície do revestimento, não chegando a sua base. Esse fato pode estar relacionado com a ausência de trincas nos revestimentos que facilitariam a penetração do eletrólito até o substrato.

Dado que a matriz é menos nobre que os carbonetos, aquela será atacada, sendo dissolvida e deixando, assim, os carbonetos soltos, fazendo o revestimento perder resistência ao desgaste, uma vez que são os carbonetos que possuem maior dureza.

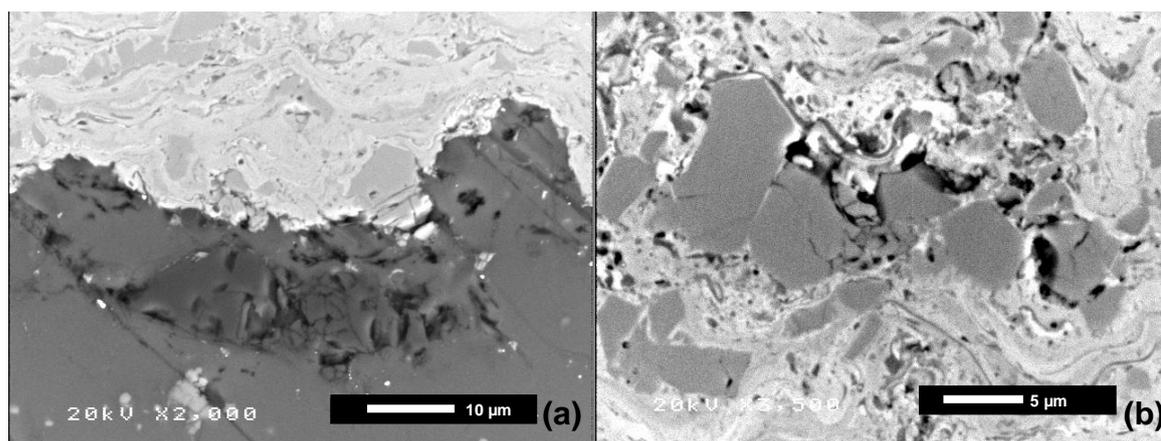


Figura 65 – Microscopia Eletrônica de Varredura (BEI) para a amostra (a) **C5**, (b) **C10** após 30 h em solução de NaCl 3,5%.

(b) Ensaios eletroquímicos

- Medidas de Potencial de Circuito Aberto

Os ensaios de potencial de circuito aberto para as amostras **C5**, **C10** e **C15** mostraram uma diminuição do potencial nas primeiras horas de imersão (**Figura 66**) devido à penetração do eletrólito e adsorção de cloretos no revestimento. Nota-se que a diminuição do potencial até 2 horas de imersão é mais brusca para a amostra **C10**, sugerindo uma rápida penetração do eletrólito pelo revestimento. O potencial

se estabiliza nessas amostras em -0,45; -0,47 e -0,62 V para as amostras **C15**, **C10** e **C5**, respectivamente. Observa-se que o valor do potencial de circuito aberto para a amostra **C5** após 5 horas de imersão já é bem próximo do valor do potencial para a liga AA7050, indicando que o eletrólito já atingiu o substrato. A maior velocidade de penetração no revestimento **C5** pode ser atribuída à menor espessura desse revestimento. Para os revestimentos **C10** e **C15**, o potencial tende a se estabilizar em valores maiores que o do substrato, indicando que o eletrólito pode não ter atingido a liga de alumínio, e, portanto, o substrato ainda se encontra protegido, ou é apenas consequência do caráter mais nobre do próprio revestimento.

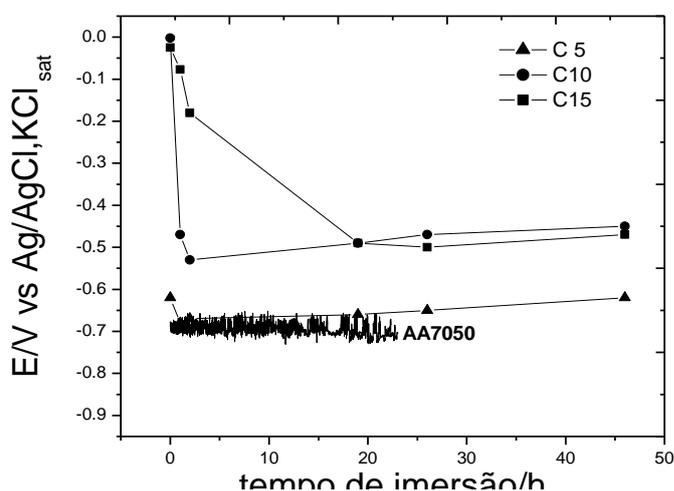


Figura 66 - Curvas de potencial de circuito aberto para as amostras **C5**, **C10**, **C15** e AA7050 obtidas em solução de NaCl 3,5% durante 26 horas de imersão.

- Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados em diferentes tempos de imersão. Um exemplo da natureza destes espectros, após 46 horas de imersão, está ilustrado na **Figura 67**. Nos gráficos de Nyquist e de Bode $\log |Z|$ (**Figura 67**), é possível observar que a amostra **C10** apresenta maior impedância total que as amostras **C15** e **C5**. Pelos gráficos de Bode ângulo de fase (**Figura 67c**) é possível observar, para todas as amostras, uma ou duas constantes de tempo que abrangem um amplo intervalo de freqüências e apresentam altos valores para o ângulo de fase.

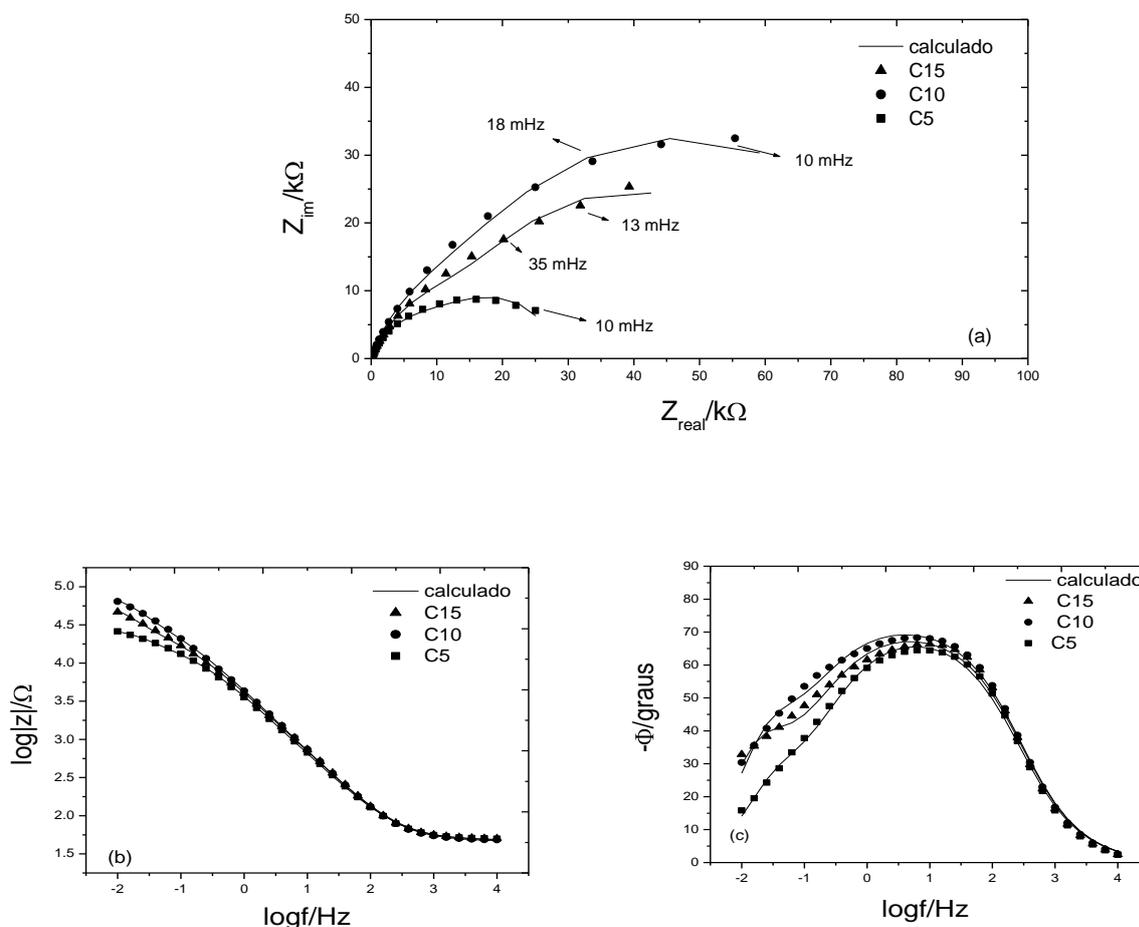


Figura 67 - Espectros de impedância obtidos para as amostras **C5**, **C10** e **C15** após 46 horas de imersão em solução de NaCl 3,5% (a) Gráfico de Nyquist; (b,c) Diagramas de Bode experimental (▲, ●, ■) e calculado (—).

Para a análise dos resultados das amostras **C5**, **C10** e **C15** em todos os tempos de imersão, tentou-se ajustar, por meio do programa desenvolvido por BOUKAMP, os diversos circuitos equivalentes:

- | | |
|-----------------|-------------------|
| 1) R(RQ)(RQ); | 9) R(Q[R(RQ)]); |
| 2) R(RC)(RC); | 10) R(Q[R(RC)]); |
| 3) R(RQ)(RC); | 11) R(C[R(RC)]); |
| 4) R(RC)(RQ); | 12) R(C[R(RQ)]); |
| 5) R(R[C(RC)]); | 13) R(RQ)(Q(RW)); |
| 6) R(R[Q(RQ)]); | 14) R(RC)(C(RW)); |
| 7) R(R[C(RQ)]); | 15) R(RQ)(C(RW)); |
| 8) R(R[Q(RC)]); | 16) R(RC)(Q(RW)). |

A qualidade dos ajustes efetuados com base em modelos de circuitos elétricos equivalentes foi estimada, primeiramente, pelos valores de χ^2 e pelos erros de cada parâmetro, comparando-se os resultados experimentais e calculados. χ^2 representa a soma dos desvios quadráticos entre os dados experimentais e os calculados. A **Figura 68** mostra o modelo de circuito escolhido, que pode ser utilizado satisfatoriamente nos ajustes dos espectros obtidos em diferentes períodos de exposição.

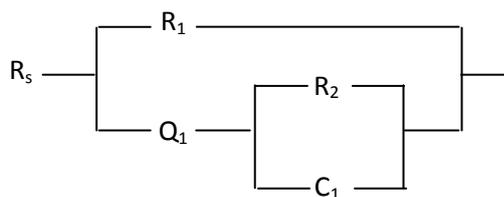


Figura 68 - Modelo de circuito elétrico equivalente correspondente as amostras **C5**, **C10** e **C15** imersas em solução de NaCl 3,5%.

Os elementos incluídos nestes circuitos representam:

R_s : Resistência ôhmica do eletrólito.

R_1 : Resistência elétrica no interior dos poros do revestimento e do próprio revestimento.

Q_1 : Elemento de Fase Constante (Capacitância no interior dos poros do revestimento e do próprio revestimento).

R_2 : Oxidação do substrato e matriz metálica.

C_1 : Capacitância da interface eletrodo/solução.

Observando-se os diagramas de impedância (**Figura 67**), as amostras **C10** e **C15** apresentam uma impedância total maior do que a amostra **C5**, indicando que os revestimentos aplicados em 10 e 15 passes, talvez por serem mais espessos, estejam dificultando a penetração do eletrólito até o substrato, aumentando a resistência do material. No Diagrama de Bode-ângulo de Fase (**Figura 67c**), observam-se duas constantes de tempo para todas as amostras, sendo que para amostra **C5** estas constantes estão mais difíceis de serem identificadas. As constantes aparecem no mesmo intervalo de frequências, indicando que pode se

tratar dos mesmos processos. Os ângulos de fase em frequências médias para as amostras **C5**, **C10** e **C15** são 64, 68 e 66 graus, respectivamente, sugerindo um comportamento capacitivo muito próximo para todas as amostras. Em baixas frequências, o ângulo de fase para a amostra **C5** é menor do que para as amostras **C10** e **C15**, confirmando que os revestimentos aplicados em 10 e 15 passes protegem melhor o substrato, o que também é comprovado pelo gráfico de Bode (**Figura 67b**), onde o $\log|z|$ é menor para a amostra **C5**.

Na **Tabela 20**, os valores de Y_1 estão na ordem de 10^{-4} para todas as amostras, relacionados com a alta capacitância do revestimento. A admitância Y_1 é proporcional à soma das áreas dos defeitos presentes no revestimento, e pode informar sobre a degradação do revestimento causada pela exposição ao eletrólito. A área geométrica exposta à solução é a mesma para ambos os revestimentos, mas a penetração do eletrólito depende da quantidade e tamanho dos poros e trincas existentes no revestimento. Na **Tabela 20**, observa-se que Y_1 é um pouco menor para a amostra **C15**, podendo indicar que essa amostra apresenta uma área menor exposta ao eletrólito. Os valores de n entre 0,7-0,8 indicam a existência de heterogeneidades no revestimento (diferentes fases metálicas, rugosidade, óxidos, contornos de grãos etc).

Tabela 20 - Resultados dos ajustes aos espectros de impedância obtidos as amostras **C5**, **C10** e **C15** após 46 horas em solução de NaCl 3,5%.

Amostra	$\lambda^2 \times 10^{-4}$	R_s/Ω	$R_1/k\Omega$	$Y_1 \times 10^{-4}/S s^n$	n_1	$R_2/k\Omega$	$C_1 \times 10^{-4}/F$
C5	9,20	47,7	27,8	7,8	0,76	18,5	1,58
Erro/%		1,26	2,55	2,56	0,61	10,1	6,79
C10	13,7	46,3	80,4	7,2	0,77	21,9	1,14
Erro/%		1,54	3,70	2,85	0,70	11,05	4,94
C15	20,6	47,6	64,8	6,8	0,77	22,8	1,57
Erro/%		1,89	5,56	3,03	0,78	9,92	7,36

Na análise dos dados das **Tabela 21-23**, correspondentes aos resultados dos ajustes do circuito ilustrado na **Figura 68** para as amostras **C5**, **C10** e **C15**, variando-se o tempo de imersão, observa-se que a R_s se mantém constante durante todo o período de imersão.

Resultados e Discussão

Tabela 21 - Resultados dos ajustes aos espectros de impedância obtidos para a amostra **C5** variando-se o tempo de imersão em solução de NaCl 3,5%.

Tempo de Imersão/h	$\lambda^2 \times 10^{-3}$	R_s/Ω	$R_1/k\Omega$	$Y_1/\mu S s^n$	n_1	$R_2/k\Omega$	$C_1/\mu F$
0	1,38	46,9	20,2	99,5	0,76	9,5	474
Erro/%		1,47	4,19	2,58	0,73	4,96	6,30
2	0,78	47,1	21,6	92,4	0,77	1,71	271
Erro/%		1,18	2,95	2,20	0,54	7,47	7,78
19	0,45	47,4	22,1	85,5	0,76	21,6	222
Erro/%		0,87	2,25	1,98	0,43	7,74	7,45
26	0,23	46,7	24,3	84,8	0,76	20,2	197
Erro/%		1,04	2,41	2,19	0,50	8,97	7,25
46	0,92	47,7	27,8	78,0	0,76	18,5	158
Erro/%		1,26	2,55	2,56	0,61	10,1	6,79

Tabela 22 - Resultados dos ajustes aos espectros de impedância obtidos para a amostra **C10** variando-se o tempo de imersão em solução de NaCl 3,5%.

Tempo de Imersão/h	$\lambda^2 \times 10^{-3}$	R_s/Ω	$R_1/k\Omega$	$Y_1/\mu S s^n$	n_1	$R_2/k\Omega$	$C_1/\mu F$
0	1,00	44,5	68,4	137	0,74	18,5	228
Erro/%		1,07	3,9	2,75	0,78	12,0	7,85
2	2,00	46,4	46,1	95	0,76	15,8	170
Erro/%		1,31	4,01	2,80	0,57	11,3	5,04
19	0,84	44,3	52,5	84	0,77	25,9	168
Erro/%		1,17	3,62	2,48	0,54	10,6	6,86
26	0,98	45,2	59,4	78	0,76	26,3	150
Erro/%		1,29	3,78	2,56	0,58	11,1	6,67
46	13,7	46,3	80,4	72	0,77	21,9	114
Erro/%		1,54	3,70	2,85	0,70	11,05	4,94

Tabela 23 - Resultados dos ajustes aos espectros de impedância obtidos para a amostra **C15** variando-se o tempo de imersão em solução de NaCl 3,5%.

Tempo de imersão/h	$\lambda^2 \times 10^{-3}$	R_s/Ω	$R_1/k\Omega$	$Y_1/\mu S s^n$	n_1	$R_2/k\Omega$	$C_1/\mu F$
0	0,74	46,8	70,4	150	0,73	16,2	319
Erro/%		1,06	6,03	1,88	0,55	9,32	5,27
2	5,03	47,5	46,5	93,9	0,76	13,7	193
Erro/%		2,83	6,75	5,22	1,42	16,33	9,16
19	1,48	46,6	52,9	77,7	0,76	21,6	194
Erro/%		1,59	4,63	2,64	0,68	9,44	7,00
26	4,30	46,8	42,2	75,0	0,77	20,8	177
Erro/%		2,70	6,72	4,86	1,21	17,13	12,63
46	2,06	47,6	64,8	68,0	0,77	22,8	157
Erro/%		1,89	5,56	3,03	0,78	9,92	7,36

Analisando-se R_1 , observa-se um aumento contínuo para as amostras **C5**, enquanto que, para as amostras **C10** e **C15** apresentou variações até 46 horas. Essa variação da resistência ao longo do tempo de imersão pode ser devido à formação/dissolução de óxidos nos poros do revestimento. Entretanto, analisando os perfis de R_1 para as três amostras ao longo do período de imersão estudado (até 46 horas), observa-se que, o revestimento com menor número de camadas, **C5**, é o mais influenciado pelas características do substrato no meio de NaCl, daí o aumento contínuo observado em R_1 somente nesse caso.

Os valores de R_2 são menores nos tempos iniciais de imersão e maiores nos períodos finais, permanecendo em torno de 20 k Ω , mostrando uma estabilidade do filme passivo formado após a corrosão do substrato no meio estudado.

As capacitâncias nos tempos iniciais são altas para todas as amostras, e permanecem praticamente constantes após 19 horas de imersão. Nota-se que a capacitância da interface eletrodo/solução é bem maior que a capacitância do revestimento, sugerindo uma impedância menor para todas as amostras na interface eletrodo/solução.

O valor de n praticamente não variou com o tempo de imersão, e indica a presença de heterogeneidade na amostra durante todo o experimento.

Pelo Diagrama de Bode (Figura 69), a partir do tempo de 2 horas, observa-se um comportamento capacitivo similar para todos os tempos de imersão de todas as amostras. Nos tempos iniciais, o comportamento é diferente quando comparado a longos períodos de imersão; essa diferença pode ser devida à não estabilização do potencial e de corrente das amostras nos tempos iniciais de imersão.

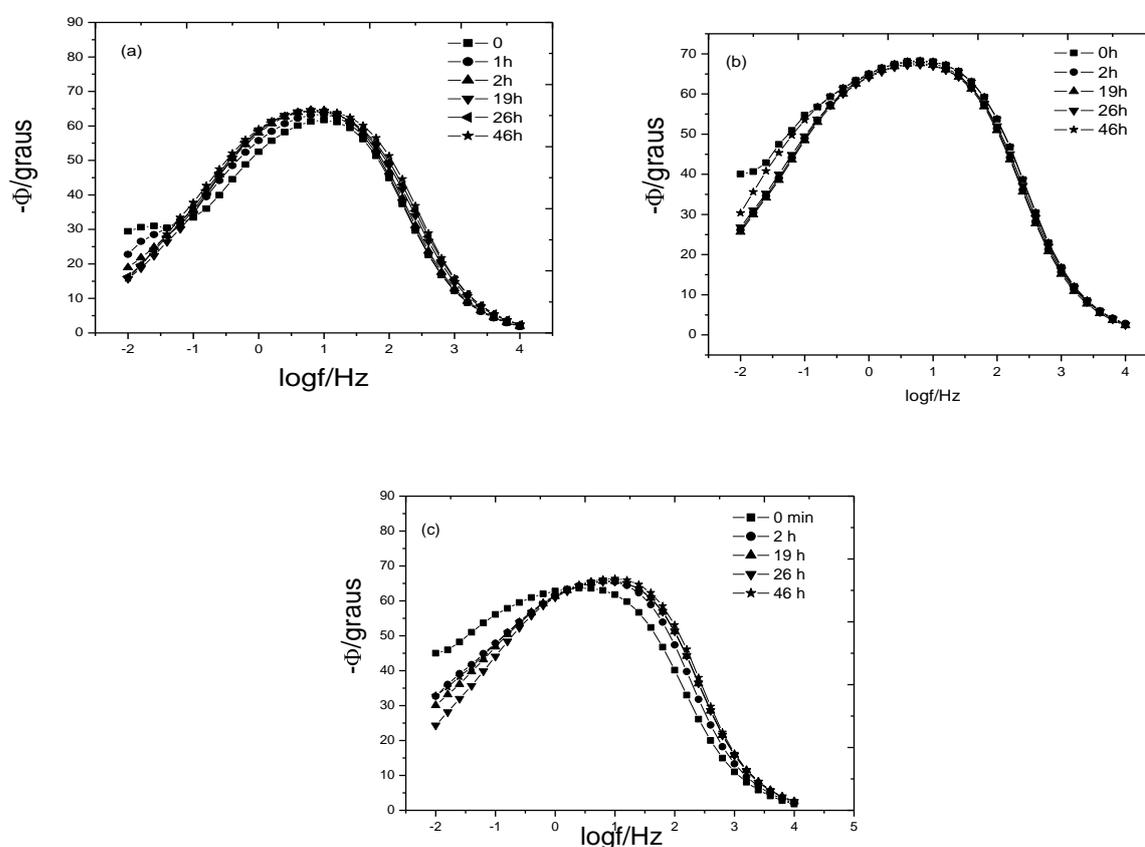


Figura 69 - Diagrama de Bode-fase (a) C5; (b) C10, (c) C15; variando-se o tempo de imersão em solução de NaCl 3,5%.

As curvas de polarização das amostras C5, C10 e C15 obtidas em solução de NaCl 3,5%, são apresentadas na Figura 70. As amostras C15 e C10 apresentaram um potencial de corrosão mais positivo e uma corrente menor em relação à amostra

C5 e a liga AA7050, indicando, assim, que as amostras com maiores números de passes do revestimento são mais resistentes à corrosão.

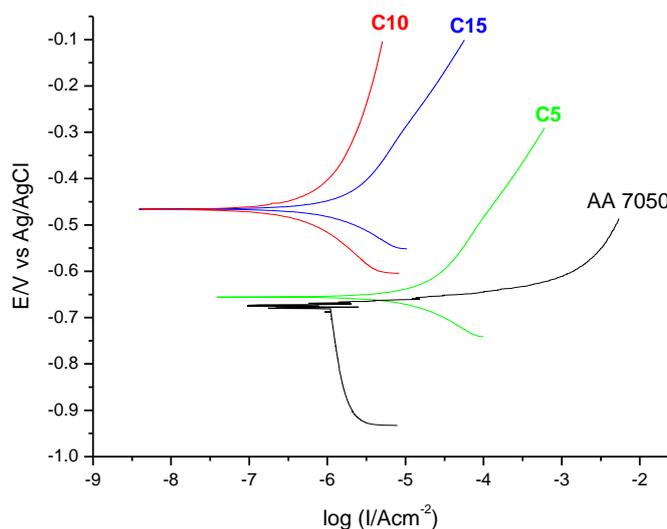


Figura 70 - Curva de polarização para as amostras **C5**, **C10** e **C15** obtidas em solução de NaCl 3,5%, $v = 0,166 \text{ mV s}^{-1}$.

4.3.2 Aspersão com refrigeração do substrato com Nitrogênio líquido

A literatura ⁽⁸⁾ sugere a refrigeração do substrato para minimizar o efeito de tensões quando o substrato é uma liga leve. Por isso, os resultados a serem apresentados e discutidos foram obtidos com revestimentos de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ e WC-Co aspergidos sobre a liga AA7050 refrigerada com nitrogênio líquido.

Para o estudo de espectroscopia de impedância eletroquímica dos revestimentos a serem apresentados a seguir, tentou-se ajustar os circuitos elétricos equivalentes utilizados e testados para os revestimentos estudados anteriormente. Nenhum dos circuitos testados exibiu um bom ajuste para os dados experimentais dos revestimentos de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ e WC-Co aspergidos sob refrigeração do substrato, assim, os espectros de impedância serão discutidos qualitativamente.

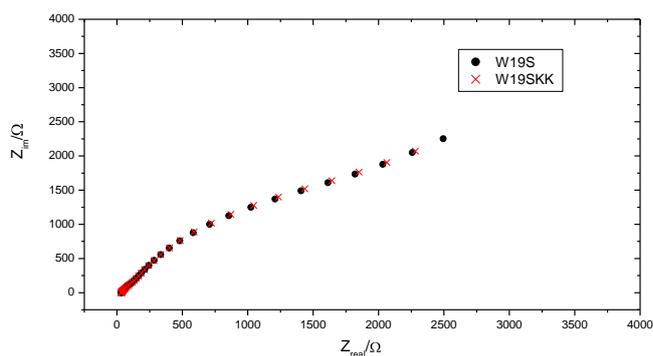
Para confirmar a confiabilidade dos dados de impedância, ou seja, se as respostas das medidas de impedância são realmente dos sistemas investigados, aplicou-se as transformadas de Kramers-Kronig (KKT). Se há uma boa concordância entre os 2 gráficos, os dados experimentais podem ser considerados confiáveis.

As KKTs são relações matemáticas entre as partes reais e imaginárias da impedância, que devem ser obedecidas por uma série de dados válidos. De acordo com o teste, se o Z_{imag} é conhecido para um amplo intervalo de frequência, é possível calcular o Z_{real} para cada frequência e vice-versa ⁽⁸⁸⁾. O teste KKT é baseado em quatro condições gerais que devem ser obedecidas pelo sistema ⁽⁸⁸⁾.

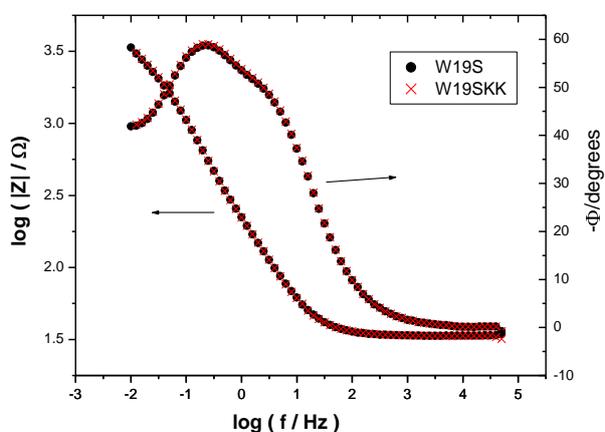
1. Causalidade: a resposta do sistema é devida somente à perturbação aplicada e não contém componentes significativos provenientes de fontes de ruídos ou outros sinais espúrios.
2. Linearidade: a perturbação e a resposta do sistema são lineares, isto é, a impedância é independente da amplitude da perturbação do sinal.
3. Estabilidade: o sistema deve ser estável, ou seja, deve retornar ao seu estado original depois de removida a perturbação.
4. A impedância deve ser finita avaliada em $\omega \rightarrow 0$ e $\omega \rightarrow \infty$ e deve ser função contínua e ter valor finito em toda a frequência intermediária.

A KKT mostra a natureza causal da resposta dos materiais: as partes reais e imaginárias em um espectro de impedância são acopladas se o sistema for causal, estável, e linear. Normalmente, para testar a exatidão de uma série de dados, eles são colocados no mesmo gráfico que a transformada de KKT.

Na **Figura 71**, são mostrados os diagramas de EIS com os dados experimentais obtidos para a amostra **W19S** e a transformada de KKT (**W19SKK**) em 24 horas de imersão em solução de NaCl 3,5%. Observa-se que há uma excelente concordância com ambos os dados de KKT e os dados experimentais obtidos, ou seja, o sistema estudado obedece aos componentes de linearidade, estabilidade e causalidade. A boa concordância entre os dados de KKT e os dados experimentais obtidos foi observada para todas as amostras estudadas.



(a)



(b)

Figura 71 - Diagramas de EIS com os dados experimentais obtidos para a amostra (**W19S**) e a transformada de KKT (**W19SKK**) em 24 horas de imersão em solução de NaCl 3,5%(a) Gráfico de Nyquist; (b) Diagramas de Bode.

4.3.3 Revestimentos de WC-Co

A seguir, serão apresentados os resultados dos revestimentos de WC-Co aspergidos por HVOF sobre uma liga AA7050 em 3 condições: (1) condição padrão (**W19S**), (2) maior temperatura de chama (**W19Q**), (3) maior fluxo de ar comprimido (**W19R**).

(a) Difração de raios X

A **Figura 72** mostra algumas diferenças nos difratogramas de raios-X (XRD) do pó com os obtidos para os revestimentos (amostras **W19S**, **W19Q** e **W19R**). O XRD para o pó mostrou uma estrutura cristalina e detectou-se somente a presença das fases WC e Co. Já o XRD para todos os revestimentos, mostrou as fases WC, W_2C , W e Co. Além disso, há um aumento da intensidade do sinal de fundo do espectro XRD em 2θ entre 35 and 45 °, indicando alguma zona de amorfização-nanocristalinização que se forma durante o processo de aspersão térmica.

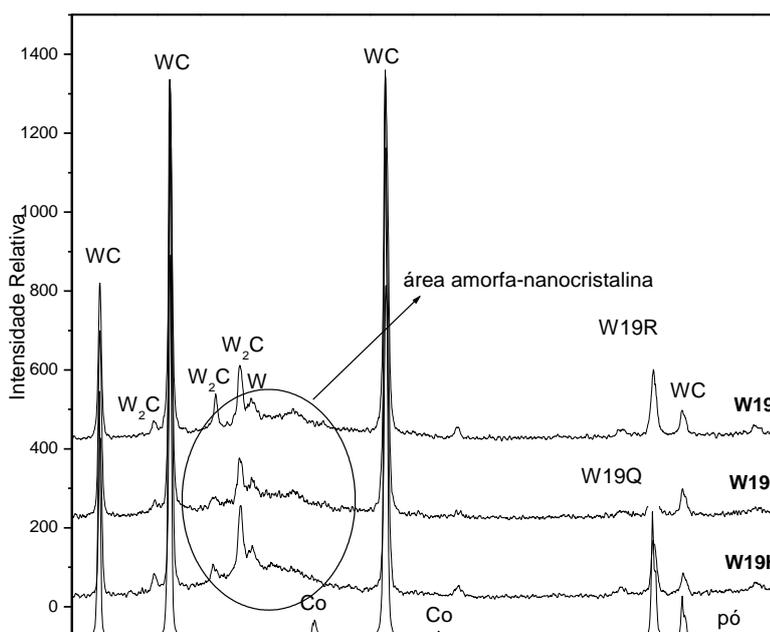
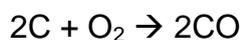
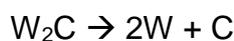
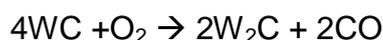


Figura 72 - Difratogramas de raios-X obtido para pó de WC-CO (Amperit 518.074) e revestimentos (**W19S**, **W19Q** e **W19R**).

A segunda fase (W_2C e W) aparece devido ao processo de descarbonificação que ocorre na alta temperatura da chama. A degradação consiste na perda do carbono da fase WC, promovendo o aparecimento da fase frágil W_2C e a fase metálica WC. Os seguintes mecanismos são sugeridos para a degradação do pó (122).



e:



A formação das fases W_2C e W é a responsável pelo desenvolvimento da região amorfa-nanocristalina. Essa região amorfa foi provavelmente formada devido à dissolução do carboneto ou tungstênio e/ ou à difusão do W para dentro da matriz, que provoca a supersaturação da matriz ($D_{C-Co}^0 = 1.76 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ dentro do intervalo de temperatura de 850 até 1100 °C, $D_{W-Co}^0 = 8 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ dentro do intervalo de temperatura de 1100 até 1300 °C) (**Figura 73**)⁽¹²³⁾.

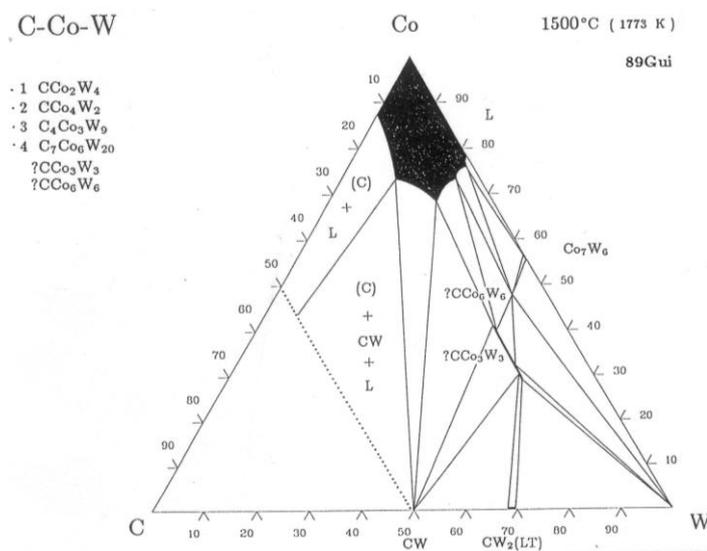


Figura 73 - Diagrama ternário a 1500 °C do sistema C-Co-W.

Para os revestimentos obtidos, os dados de XRD mostraram uma grande quantidade da fase W formada depois da deposição. Esses resultados de XRD e o

alto valor do coeficiente de difusão de W em Co sugerem que o tungstênio poderia ser responsável pela supersaturação da matriz. O processo de amorfização (e a supersaturação da matriz) promove a alta resistência à corrosão dos revestimentos. Quanto menor forem as partículas de WC, mais efetiva será a transferência de calor. Então, para pequenas partículas de WC, a descarbonificação será completa se houver tempo suficiente para que ocorra o processo completo. Para as partículas maiores de WC, o processo de descarbonificação ocorre na superfície e uma parte interna da partícula mantém a composição química inicial.

Três mecanismos podem explicar o processo de amorfização: (1) rápido resfriamento, (2) difusão dos elementos; (3) ambos os processos ocorrendo simultaneamente ⁽¹²⁴⁾. A solidificação do revestimento aspergido por HVOF pode ocorrer em frações de μs ⁽²⁾. No presente trabalho, um sistema de refrigeração do substrato foi utilizado durante o processo, o que pode facilitar um processo de rápida solidificação. Assim, a amorfização da fase metálica pode ser atribuída ao rápido resfriamento. É possível ter uma contribuição da difusão do carbono e tungstênio dentro da fase metálica (o tempo de solidificação é curto) devido ao alto coeficiente de difusão em altas temperaturas. Todos esses fatos promovem a supersaturação da matriz e é visto que, para a amostra **W19Q**, o processo de amorfização ocorre em uma escala maior do que para as outras amostras, o que pode influenciar em suas propriedades.

(b) Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de SEM mostram porosidade característica do pó aglomerado e sintetizado com morfologia esférica, que foi produzida durante o processo de manufatura do pó (**Figura 74**). A porosidade interna promove uma melhor distribuição térmica dentro da partícula e a microestrutura do revestimento pode ser mais homogênea. A imagem da seção transversal mostra duas fases com diferentes contrastes: partícula WC, fase cerâmica, exibe um contraste mais claro e a fase metálica de cobalto (matriz) contraste escuro (**Figura 74b**). Também se observou que as partículas finas de WC estão bem distribuídas e embebidas na matriz de cobalto.

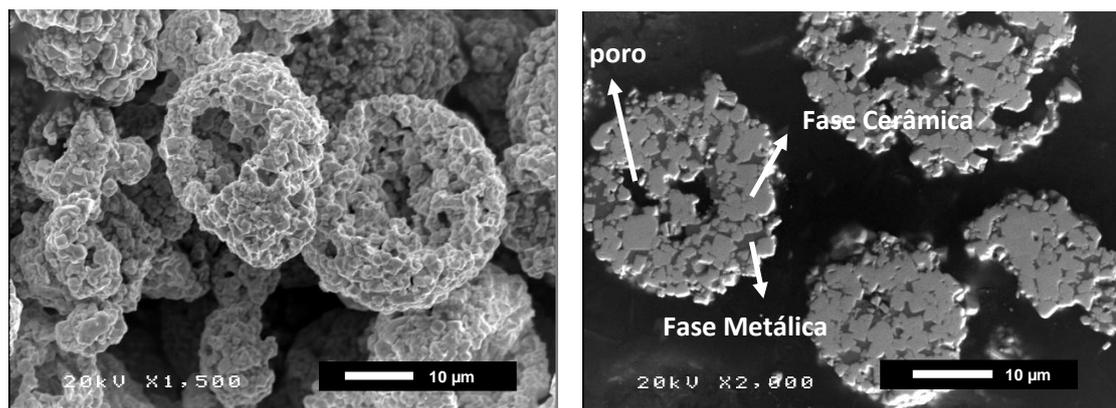


Figura 74 - Imagens de SEM do pó WC-Co: (a) 3D, (b) seção transversal.

A imagem da seção transversal da interface revestimento/substrato (**Figura 75**) mostrou camadas bem compactadas para todas as amostras e não se observou trincas ou delaminação. Já os revestimentos de WC-CoCr na condição padrão fornecida pelo fabricante do pó estudado anteriormente sem a refrigeração do substrato, mostraram trincas e delaminação do revestimento entre as camadas, próximo, mas não na interface revestimento/substrato. Já o revestimento de WC-Co obtido na mesma condição padrão, mas com refrigeração do substrato com nitrogênio líquido não mostrou trincas ou delaminação do revestimento. Isso significa que o sistema de refrigeração reduz a tensão residual no revestimento durante o processo de deposição. A redução pode ser devida à minimização da contração do resfriamento.

Alguns trabalhos mostraram uma correlação entre a tensão residual e a delaminação e/ou trincas do revestimento ^{(125) (126) (127)}. TAKEUCHI *et al.* ⁽¹²⁷⁾ encontraram uma forte dependência entre a tensão residual gerada no revestimento obtido por aspersão térmica e a temperatura do substrato. Quando o coeficiente de expansão térmica (CTE) do revestimento é menor que o CTE do substrato, esses autores encontraram que a alta temperatura do substrato induz a tensão compressiva e que a baixa temperatura do substrato gera tensão trativa. Ambas as tensões podem gerar delaminação e trincas no revestimento. Então, há uma temperatura ótima do substrato que minimiza a tensão residual e, assim, reduz delaminação e trincas. Nos trabalhos recentes, WENZELBURGER *et al.* ⁽⁸⁾ mostraram uma alta correlação entre a tensão residual no revestimento e o gás

combustível utilizado no processo HVOF (usando sistema de refrigeração). Então, há uma forte dependência do estado final da tensão residual com a velocidade da partícula, como também com a temperatura da partícula no jato de aspersão.

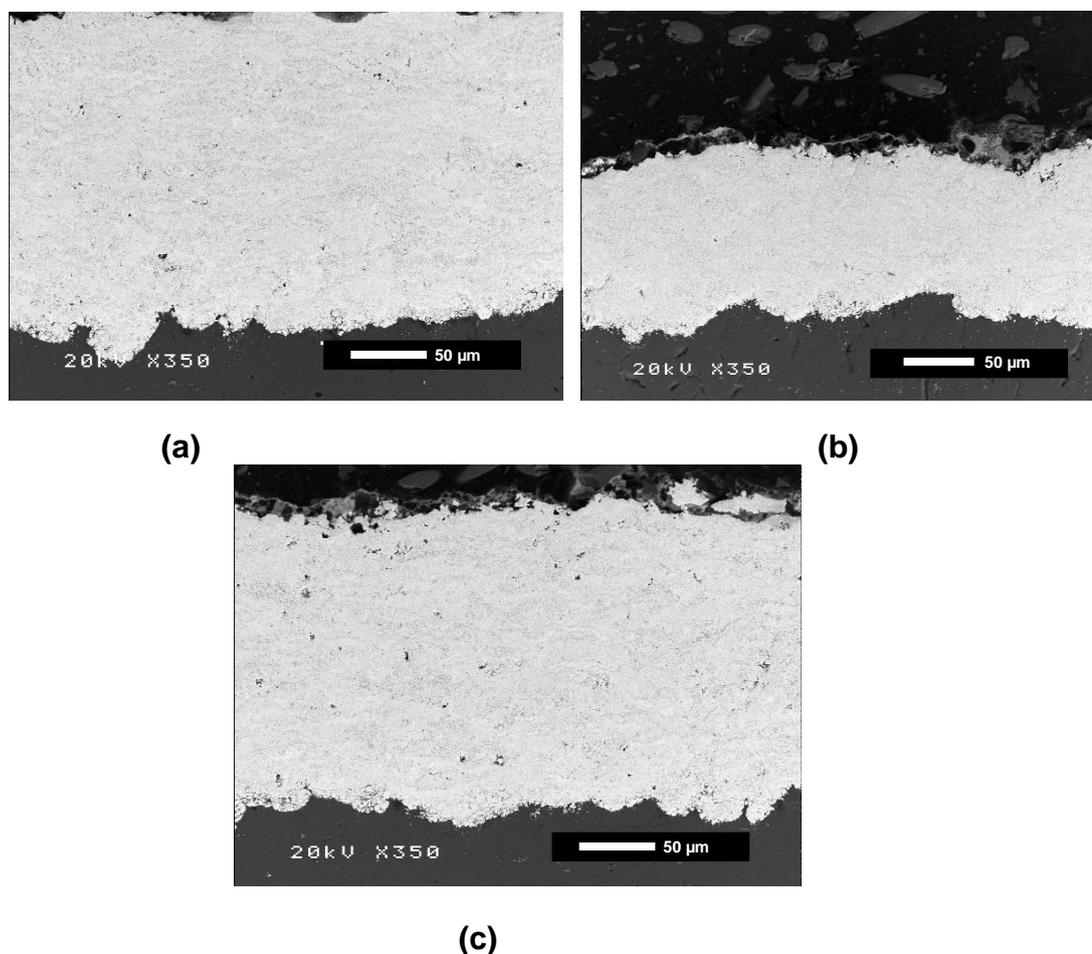


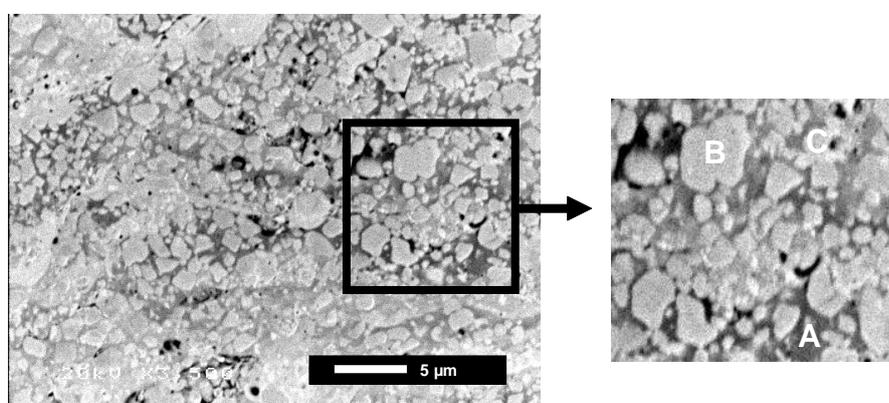
Figura 75 - Imagens de SEM (aumento de 350x) da seção transversal das amostras **W19S** (a), **W19R** (b) e **W19Q** (c).

As imagens para as amostras **W19Q** (Figura 75a), **W19R** (Figura 75b) e **W19S** (Figura 75c) no mesmo aumento mostraram diferenças nas suas espessuras. Valores de espessura e dureza para esses revestimentos são mostrados na Tabela 24. A diferença de espessura pode ser atribuída ao efeito da energia de chama combinado com o tempo de exposição à chama ⁽¹¹⁵⁾. A amostra **W19Q** foi obtida usando maior quantidade de oxigênio do que as demais amostras, promovendo uma melhor fusão do pó, que promove a formação de um revestimento mais homogêneo e compacto com menor espessura do que a amostra **W19S**. A amostra **W19R** foi a

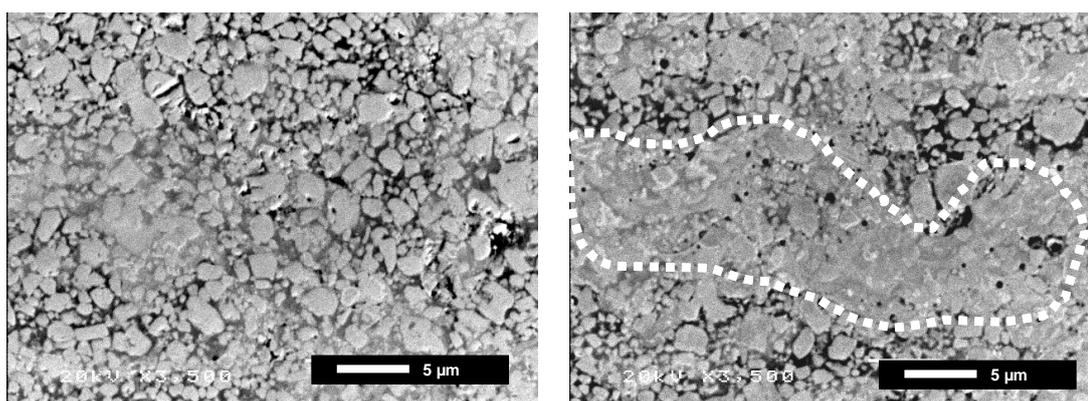
que apresentou o menor valor de espessura devido ao maior fluxo de ar comprimido usado durante a aspersão térmica, resultando em uma maior velocidade de partículas, que resulta num revestimento mais compacto. Todas as amostras apresentaram mesma ordem de dureza.

Tabela 24 - Espessura e valor de dureza para todos os revestimentos obtidos.

	W19S	W19R	W19Q
Espessura (μm)	230 ± 12	147 ± 16	191 ± 14
Dureza (HVN)	1094 ± 21	1094 ± 19	1046 ± 12



(a)



(b)

(c)

Figura 76 - Imagens de SEM (aumento de 3500X) da seção transversal das amostras **W19S** (a), **W19R** (b) e **W19Q** (c).

A **Figura 76** mostra a seção transversal da amostra **W19S** que consiste de: (A) matriz de Co, (B) carbonetos, (C) poros. O revestimento obtido com os três

parâmetros de aspersão térmica mostrou diferenças significativas. O revestimento **W19Q** mostrou a presença de maiores zonas de oxidação-dissolução de carbonetos do que as demais amostras (região pontilhada da (**Figura 76c**), que foi atribuído à alta temperatura da chama na aspersão das partículas. Essas regiões foram observadas em menor quantidade para as amostras **W19S** e **W19R** (**Figura 76 a,b**) respectivamente.

(c) Desgaste por Fricção.

A evolução do coeficiente de fricção durante o teste de Ball on Disk para todos os revestimentos e para a liga de alumínio AA7050 estão mostrados na **Figura 77**. Pode-se ver que os coeficientes de fricção para todos os revestimentos são menores que para a liga AA7050 e são estáveis durante todo o experimento. A liga de alumínio mostrou um aumento do coeficiente de fricção nos últimos 300 metros de ensaio, que pode estar relacionado a dois diferentes mecanismos de desgaste envolvidos durante o processo de deslizamento. Esses dois mecanismos consistem da deformação plástica do alumínio no começo do ensaio, seguido pela adesão entre o material da superfície e a contra-amostra nos últimos 300 metros de ensaio (115).

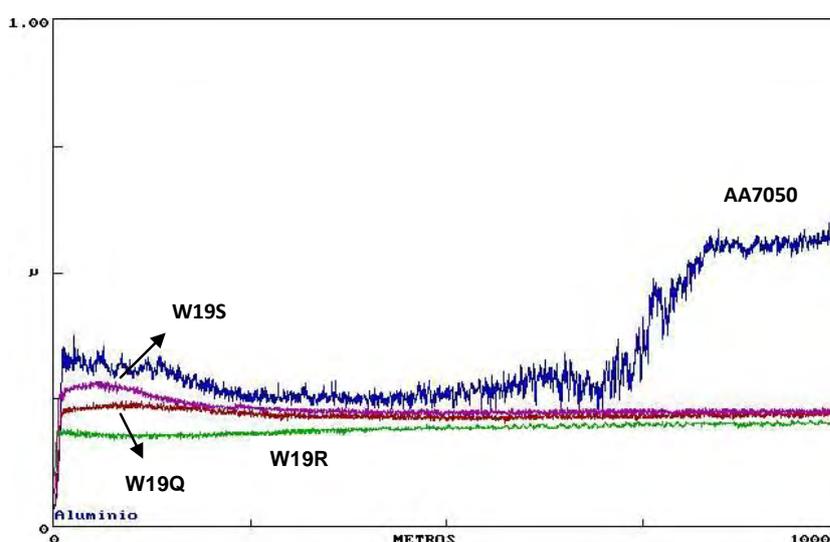


Figura 77 - Evolução do coeficiente de fricção para as amostras **W19Q**, **W19S**, **W19R** e **AA7050-T7**.

Para todos os revestimentos, o mecanismo que pode explicar o baixo coeficiente de fricção é a formação de óxidos, como CoO e WO_3 ⁽¹²⁸⁾. A perda do material vem, principalmente, da remoção da matriz de Co devido ao processo da abrasão que ocorre no começo do teste. Esse processo de abrasão pode ser identificado pela formação de *scratching* na superfície, como pode ser visto na **Figura 78**.

O salto para fora da matriz metálica é seguido pela diminuição da adesão das partículas de WC , que são retiradas durante o deslizamento, resultando na formação de partículas de detritos ou fragmentos de material. Essas partículas de detritos ou fragmentos de material são geralmente compostas do material da contra-amostra e, em alguns casos, da mistura entre a contra-amostra e o material da superfície, ou em outros casos, podem saltar devido à força centrífuga. A **Figura 78b** mostra os detritos ou fragmentos de material retidos entre a superfície da amostra **W19Q** e as contra-amostras. Observa-se que os detritos ou fragmentos de material foram descamados durante o teste e também oxidados (análise de EDS mostrou grande quantidade de oxigênio), que resulta em um melhor deslizamento devido à formação de óxidos que se comportam como lubrificantes (CoO e WO_3).

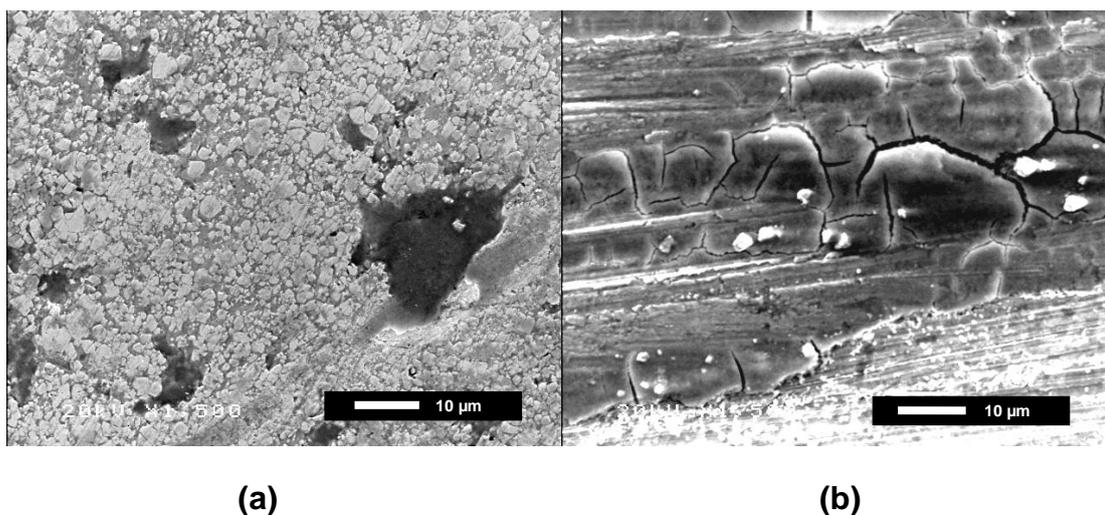


Figura 78 - Imagem de SEM para o revestimento de WC-Co depois do ensaio de Ball on Disk (a) processo de abrasão e (b) oxidação e formação de detritos ou fragmentos de material.

Outros autores ⁽¹²⁸⁾ ⁽¹²⁹⁾ notaram que as altas temperaturas atingidas durante o processo de deslizamento promovem a oxidação do revestimento. Esta oxidação resulta na formação de óxidos de W e Co, que, como dito anteriormente, apresentam boas propriedades lubrificantes. Então, a oxidação dos detritos ou fragmentos de material retidos entre a contra-amostra e a superfície dos revestimentos resulta em um coeficiente de fricção muito baixo e, assim, em uma perda de material também muito baixa.

Não há diferença significativa no comportamento frente ao desgaste das amostras aspergidas termicamente obtidas nas diferentes condições de aspersão. No entanto, quando se comparam os resultados desses revestimentos com o revestimento de WC-CoCr obtido sem refrigeração, há uma grande diferença entre os mecanismos de desgaste. Essa diferença pode advir do acúmulo da tensão residual dentro do revestimento. A **Figura 79** mostra a retirada de blocos do material do revestimento de WC-CoCr depois do teste de Ball on Disk, que é devido à formação de trincas sobre a superfície do revestimento devido à carga normal aplicada.

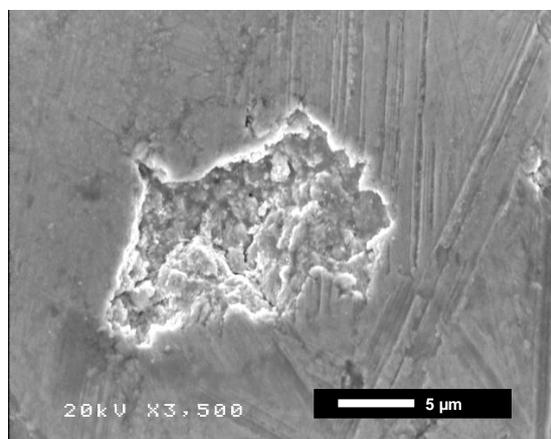


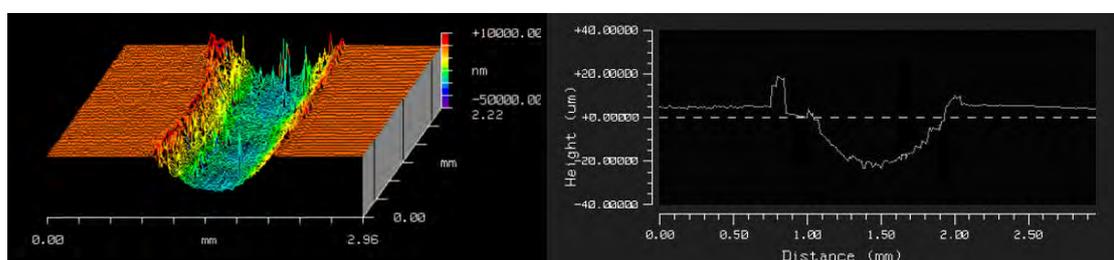
Figura 79 - Imagem de SEM da superfície de WC-CoCr depois do teste de Ball on Disk.

Uma vez que as trincas são formadas, inicia-se sua propagação depois de alguns ciclos de deslizamento até que alcançam a superfície e, então, o material salta para fora do revestimento. A propagação da trinca é promovida pelo acúmulo de tensões residuais durante a construção do revestimento.

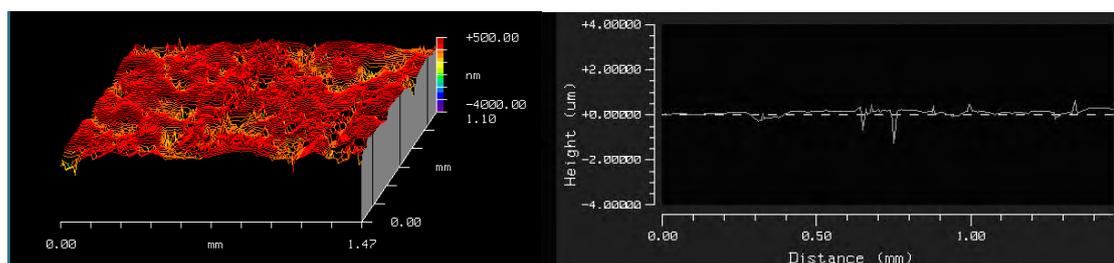
Esse mecanismo de desgaste resulta numa perda de quantidade maior de material do que o mecanismo abrasivo e de oxidação. Não obstante, um coeficiente de fricção com a mesma ordem de magnitude (como das amostras de WC-Co) foi obtido para os revestimentos de WC-CoCr. Isso pode ser atribuído à formação de uma pequena quantidade de óxidos de Co e W devido à temperatura atingida durante o teste.

Tabela 25 - Coeficiente de fricção e perda de volume após o teste de Ball on Disk.

	AA7050	W19R	W19S	W19Q
Coeficiente de Fricção	0,6	0,2	0,2	0,2
Perda de volume (mm³)	0,7	-	-	-



(a)



(b)

Figura 80 - Imagens de SWLI (a) liga de alumínio AA7050 e (b) W19Q depois do teste de Ball on Disk.

Com o objetivo de quantificar a perda do material após o teste de fricção (**Tabela 25**), foram feitas medidas perfilométricas (SWLI) do caminho do desgaste e

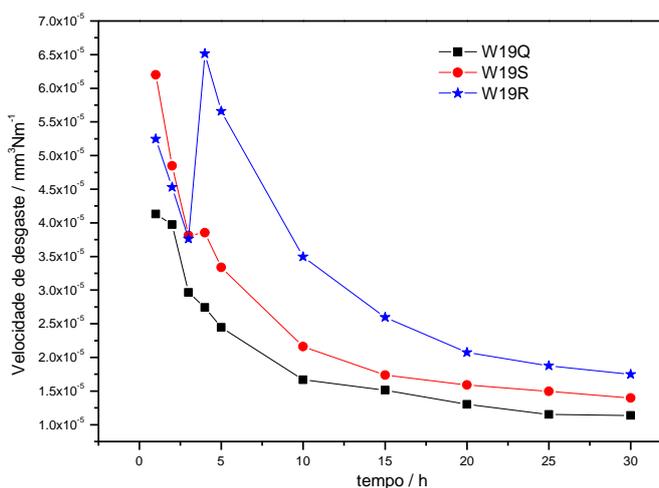
os resultados encontram-se na **Figura 80**. Nesta figura, está evidente que a liga de alumínio (**Figura 80a**) perde uma quantidade muito maior de material do que os revestimentos aspergidos termicamente (**Figura 80b**). É impossível medir a perda de volume de material dos revestimentos aspergidos termicamente porque é muito pequena depois do teste, provavelmente devido ao mecanismo de desgaste envolvido durante o deslizamento. Não há evidências do caminho de desgaste e de danos significativos produzidos após os ensaios de Ball on Disk nos revestimentos aspergidos termicamente (**Figura 80b**). Os caminhos de desgaste para todas as amostras apresentaram dimensões de mesma ordem de magnitude e a (**Figura 80b**) é um exemplo de um deles. Então, é possível assumir que a perda do material para os revestimentos aspergidos termicamente é próxima de zero quando comparada com a liga de alumínio (**Tabela 25**).

(d) Desgaste por Abrasão

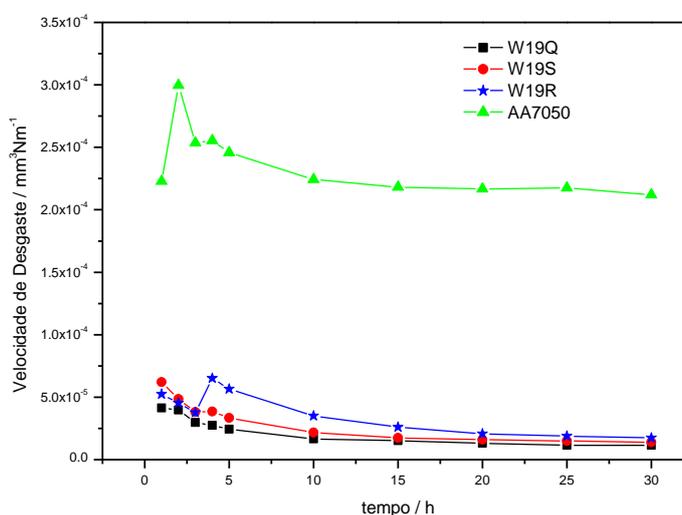
Depois de 30 minutos de teste de abrasão, as velocidades de desgaste encontradas para os revestimentos foram dez vezes menores que da liga de alumínio (**Figura 81**). As velocidades de desgaste após a estabilização da perda de massa foram $1.39 \cdot 10^{-5}$; $1.14 \cdot 10^{-5}$; $1.74 \cdot 10^{-5}$ e $2.12 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N m}^{-1}$ para as amostras **W19S**, **W19Q**, **W19R** e liga de alumínio AA7050, respectivamente. Para tempos curtos de teste (**Figura 81a**), os revestimentos mostraram maior diminuição na velocidade de desgaste quando comparados com a liga de alumínio (**Figura 81b**) devido à diferença no valor inicial da rugosidade superficial (R_a). Para os revestimentos, a rugosidade inicial foi a mesma medida para o substrato preparado para a aspersão ($R_a = 5,50 \mu\text{m}$) que é maior do que da liga de alumínio ($R_a = 2.3 \mu\text{m}$). O valor da velocidade de desgaste para a liga de alumínio ficou constante após 15 minutos de teste e a estabilização foi mais rápida em uma superfície mais lisa do que em uma rugosa. Conseqüentemente, todos os revestimentos melhoraram as propriedades abrasivas frente ao desgaste da liga de alumínio.

A alta velocidade de desgaste obtida para a liga de alumínio é devida à alta diferença de dureza entre o material abrasivo (SiO_2 , $\text{HVN} \approx 1100$) e o alumínio, ($\text{HVN} \approx 148$), resultando numa maior perda de material para a liga leve devido à

deformação plástica ⁽¹³⁰⁾. Revestimentos aspergidos termicamente mostram maior dureza do que o material abrasivo e também mostraram boa distribuição de carbonetos na matriz metálica (com tamanho homogêneo do carboneto).



(a)



(b)

Figura 81 - Velocidade de desgaste abrasivo em função do tempo (a) amostras **W19Q**, **W19S**, **W19R** (b) revestimentos e liga de alumínio AA7050-T7.

Estes fatos promovem uma baixa perda do material, que se deve à remoção das partículas de WC. O pequeno tamanho e homogeneidade ($\approx 2-3 \mu\text{m}$) e a boa distribuição de partículas de WC na matriz metálica (Co), promovem uma alta

resistência à abrasão. Isso significa que as partículas abrasivas não podem indentar a fase do carboneto, devido à baixa dureza da partícula abrasiva e seu grande tamanho ($\approx 200 \mu\text{m}$) comparado com partículas de WC. Então, a força e pressão geradas entre as partículas abrasivas de SiO_2 e partículas de WC resultam na extrusão da fase metálica, que ajuda na remoção de carbonetos. A perda do material é menor que a ocorrida pela deformação plástica, que pode ser vista na **Figura 82**.

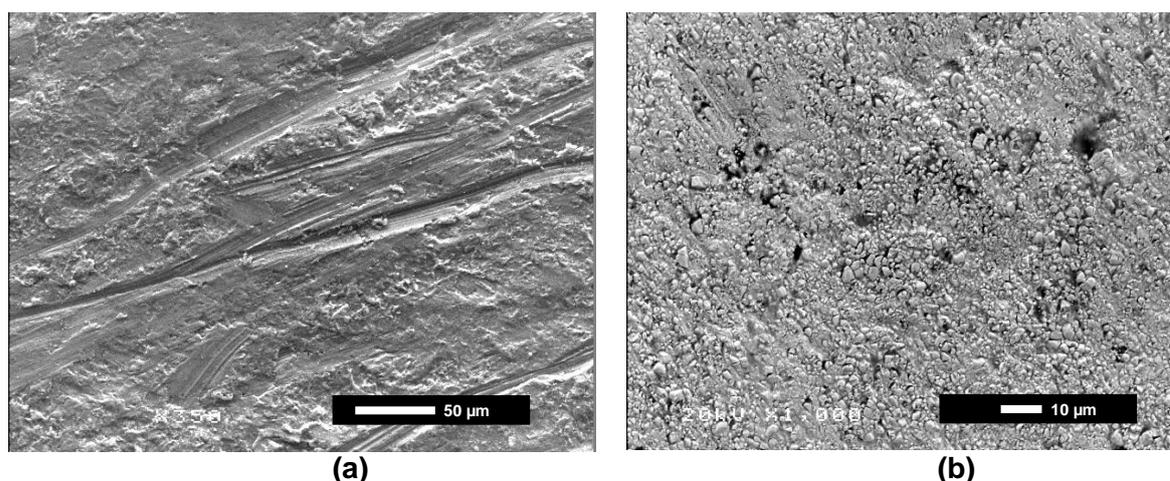


Figura 82 - Superfície (a) liga de alumínio e (b) revestimento de WC-Co depois do teste de abrasão.

A **Figura 82a** mostra a deformação plástica produzida na superfície da liga de alumínio depois do teste de Rubber Wheel e a **Figura 82b** mostra a remoção de partículas de WC na amostra **W19S**. Nota-se que o mecanismo de deformação plástica produz uma maior retirada do material bruto do que para os revestimentos aspergidos termicamente.

(e) Resistência à corrosão

A **Figura 83** mostra as curvas de E_{OC} obtidas em solução de NaCl 3,5% saturada em ar para o pó WC-Co, para as amostras **W19S**, **W19Q**, **W19R** e para a liga AA7050 T7, durante 26 h de imersão a 25°C . Valores intermediários de E_{OC} entre o pó e o substrato foram encontrados para todos os revestimentos durante os vários tempos de imersão. As mudanças nos valores do potencial de circuito aberto entre pó e revestimento podem estar relacionadas com a microestrutura do

revestimento e a fase matriz metálica. As oscilações do potencial ao redor de certo valor foram observadas durante todo o tempo em que o experimento estava em andamento e para todas as amostras revestidas. Isso pode estar relacionado com a penetração e mudanças na interface eletrólito/região do revestimento aspergido exposta ao eletrólito devido à micro heterogeneidades dentro do revestimento e à fase matriz metálica das camadas de carboneto cimentadas.

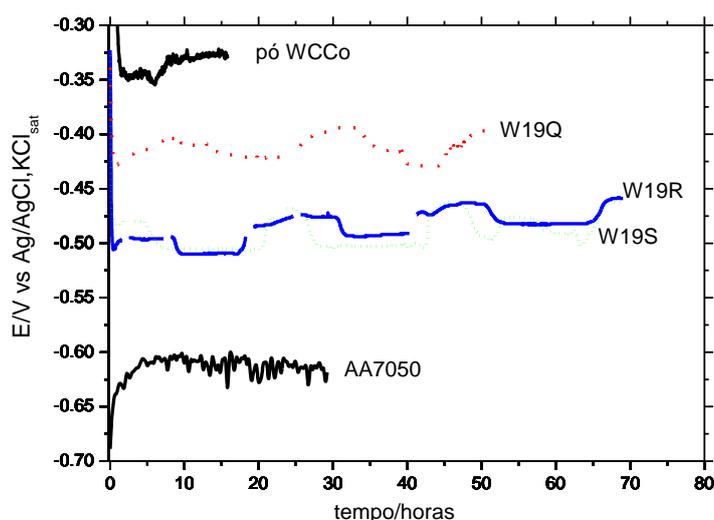


Figura 83 - Medidas de Potencial de Circuito Aberto (EOC) versus tempo para o pó de WC-Co e as amostras **W19S**, **W19Q**, **W19R** e substrato de Al obtido em solução não desoxigenada de 3.5% NaCl, a 25 °C.

A adsorção de íons cloreto, dissolução do óxido e ataque da fase matriz metálica podem também influenciar no comportamento do potencial de circuito aberto. Os valores médios de E_{OC} medidos ao final do tempo de teste de imersão foram: -0,43 V (**W19Q**), -0,48 V (**W19S**) e -0,49 V (**W19R**) (**Figura 83**). A amostra **W19Q** mostrou um maior valor de E_{OC} , que sugere uma penetração mais lenta do eletrólito. Isso pode ser atribuído a uma estrutura mais densa quando comparada com os outros revestimentos. A alta porosidade das amostras **W19S** e **W19R** pode ocasionar uma maior velocidade de penetração do eletrólito através do revestimento, facilitando o ataque ao substrato, dando como resultado um valor de E_{OC} mais próximo daquele obtido para a liga de alumínio.

Os revestimentos de WC-CoCr preparados sem a refrigeração do substrato e com a mesma espessura que a amostra **W19S** mostraram valores de E_{OC} ao redor

de -0.8 V para o mesmo tempo de imersão em NaCl 3.5%, valores ainda menores que os obtidos para a liga de alumínio, e conseqüentemente mais negativos que para a amostra **W19S**. Esse comportamento indica a grande importância de refrigerar o substrato durante a aspersão térmica para o aumento da resistência à corrosão.

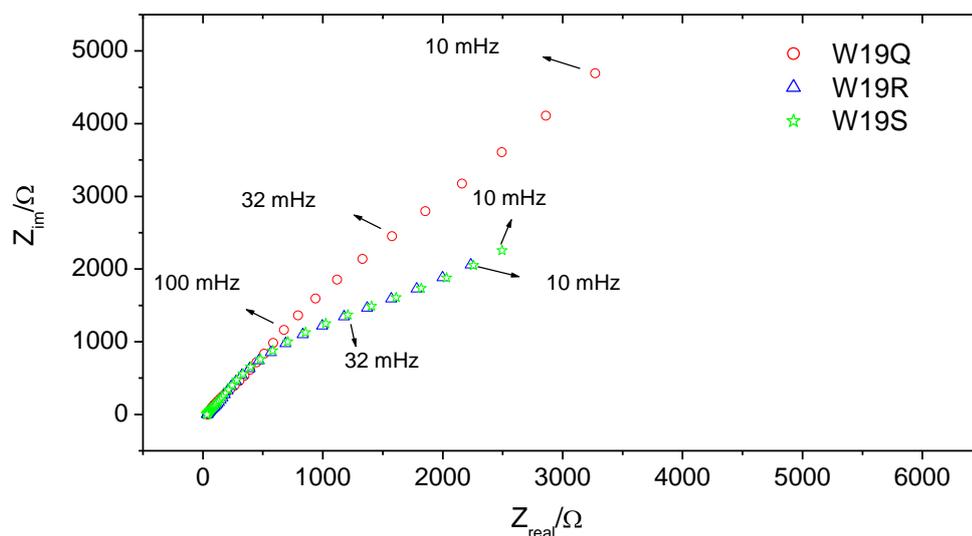
O diagrama de impedância para a liga de alumínio não será mostrado juntamente com os diagramas dos revestimentos devido à alta dispersão dos pontos observadas em 26 h de imersão (vide **Figura 40**).

A **Figura 84** mostra o diagrama no plano complexo e diagramas de Bode para as amostras **W19S**, **W19Q**, **W19R** obtidos após 26 h de imersão em solução não desoxigenada de NaCl 3.5%, a 25 °C.

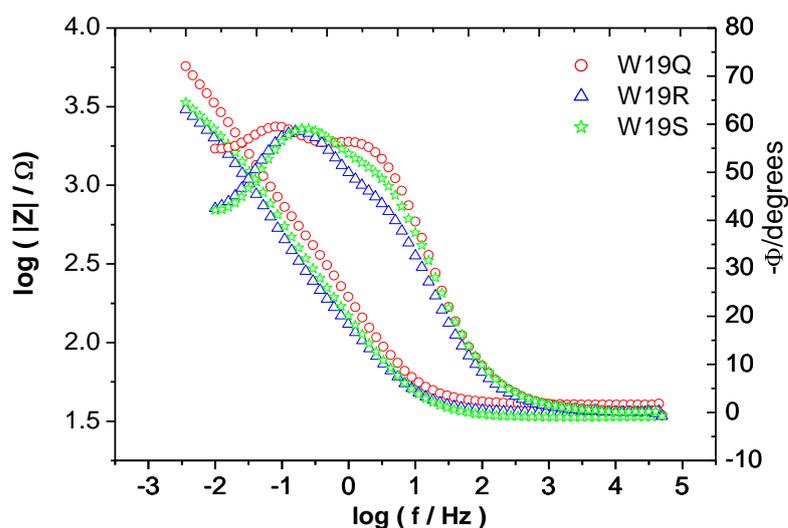
O diagrama de impedância no plano complexo (Nyquist) (**Figura 84a**) mostrou que a amostra **W19Q** apresentar um semicírculo capacitivo maior que para as amostras **W19S** e **W19R**, indicando que a amostra **W19Q** pode apresentar uma maior impedância total, concordando com os resultados de E_{oc} . A **Figura 84b** ilustra o diagrama de Bode de fase para as amostras **W19Q**, **W19R** e **W19S**. Na região de freqüências intermediárias (2Hz), as amostras **W19Q** e **W19S** apresentam uma constante de tempo bem definida, mas a amostra **W19S** apresenta um menor valor de ângulo de fase. Nesse intervalo de freqüência, a amostra **W19R** apresenta apenas um ombro. Essa constante de tempo pode estar relacionada com a contribuição do revestimento. Na região de menores freqüências (de 10 a 25 mHz), outra constante de tempo pode ser observada para todas as amostras, a qual foi relacionada com a resposta da interface eletrólito/substrato, que significa reação de oxidação por transferência de carga.

A amostra **W19Q** apresentou o maior ângulo de fase para ambas as constantes, mostrando que o eletrólito tem mais dificuldade de penetrar no revestimento. A constante de tempo relacionada com a oxidação do substrato para as amostras **W19S** e **W19R** está deslocada para mais altas freqüências, indicando uma maior interação entre o eletrólito e o substrato, enquanto que, para a amostra **W19Q**, essa constante de tempo é deslocada para mais baixas freqüências. Esse deslocamento está relacionado com a cinética do processo eletroquímico (corrosão do substrato), e um deslocamento para mais baixas freqüências significa uma

reação de transferência de carga mais lenta e/ou menor contato do eletrólito com o substrato. Isso indica que a amostra **W19Q** apresenta estrutura mais homogênea e compacta comparada aos outros revestimentos, que retarda o ataque do substrato pelo eletrólito.



(a)



(b)

Figura 84 - Diagramas de impedância experimental (a) Gráfico de Nyquist; (b) diagramas de Bode, das amostras **W19S**, **W19Q**, **W19R** obtido após 26 h de imersão em solução não desoxigenada de NaCl 3.5%, a 25 °C.

Pelo teste com Aluminon + NaCl 3,5% (**Figura 85**) pode ser observado que a amostra **W19Q** (**Figura 85b**), após 2 horas de imersão em solução Aluminon + NaCl 3,5%, não apresenta pontos vermelhos; já as amostras **W19R** (**Figura 85d**) e **W19S** (**Figura 85c**) formam o complexo vermelho indicando que o eletrólito atingiu o substrato e já se iniciou o processo de corrosão. A **Figura 85a** mostra uma micrografia da amostra **W19Q** antes da imersão em solução Aluminon + NaCl 3,5%, que é representativa para as demais amostras.

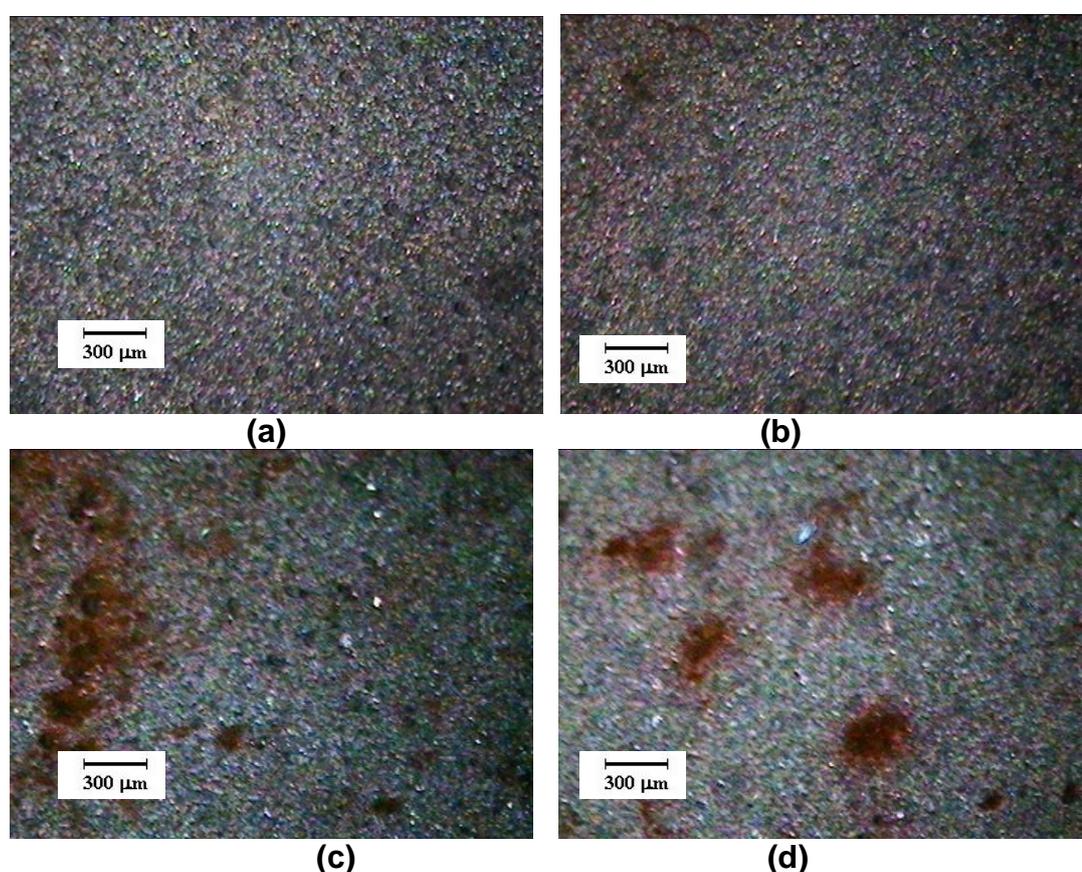


Figura 85 - Micrografia da superfície das amostras (a) **W19Q** antes da imersão em aluminon + NaCl; (b) **W19Q** após 2 h; (c,d) **W19S** e **W19R** respectivamente após 10 min de imersão em solução de Aluminon + NaCl 3,5% (magnificação: 40X).

Na **Figura 84b**, a primeira constante de tempo (em 2Hz) foi atribuída ao revestimento com ângulo de fase máximo por volta de 56° (**W19Q**), 52° (**W19S**) e 47° (**W19R**), o que mostra pequena diferença entre as amostras. Um valor de ângulo de fase $< 90^\circ$ indica que o comportamento capacitivo se desvia do esperado para um capacitor ideal. Mesmo considerando a pequena diferença nos valores de ângulo

de fase, esse foi maior para a amostra **W19Q**, sugerindo uma melhor proteção contra a corrosão. A presença de poros e trincas nos revestimentos porosos favorece o ataque localizado na liga de alumínio pela penetração do eletrólito, assim a segunda constante de tempo, pode ser atribuída ao ataque e oxidação do substrato, aparece ao redor de 10 mHz para a amostra **W19Q**, e 25 mHz para as amostras **W19S** e **W19R**, com ângulo de fase ao redor de 60° para todas as amostras. A segunda constante de tempo para a amostra **W19Q** aparece em mais baixa frequência, o que indica um atraso no ataque do substrato pelo eletrólito, enquanto que, para as amostras **W19S** e **W19R**, parece ser similar a capacidade de proteção do substrato contra a corrosão, mas menor que para a amostra **W19Q**.

O melhor comportamento contra a corrosão da amostra **W19Q** em relação às demais amostras pode estar relacionado com as largas regiões de oxidação-dissolução de carbonetos e grandes quantidades de óxidos formados devido à alta temperatura da chama utilizada durante o processo de aspersão térmica. Essas regiões são observadas em menor quantidade para as amostras **W19R** e **W19S**. Então, a amostra **W19Q** que foi obtida utilizando um maior fluxo de oxigênio, mostrou melhor fusão do pó, promovendo a formação de um revestimento mais homogêneo e mais compacto com menor espessura entre as subcamadas quando comparado à amostra **W19S**. Esses fatores resultam em uma maior impedância total para a amostra **W19Q**.

4.3.4 Revestimentos de Cr₃C₂-NiCr

A seguir, serão apresentados os resultados dos revestimentos de Cr₃C₂-NiCr aspergidos a partir dos pós Diamalloy 3007 (**DMA15**) e Amperit 586.04 (**C19**) por HVOF sobre uma liga AA7050 em 3 condições: (1) condição padrão (**C19S**; **DMA15S**), (2) maior temperatura de chama (**C19Q**; **DMA15Q**), (3) maior fluxo de ar comprimido (**C19R**; **DMA15R**).

(a) Caracterização estrutural

As partículas do pó Cr₃C₂-NiCr Diamalloy 3007 já foram caracterizadas anteriormente (**Figuras 59-60**) e mostraram morfologias facetadas, assim como uma

superfície rugosa e contínua atribuída à fase NiCr envolvendo as partículas de Cr_xC_y como especificado pelo fabricante. O pó Amperit 586.05 (**Figura 86 a-c**) também mostrou partículas de Cr_3C_2 revestidas por uma camada metálica de NiCr porque foi submetido a um processo de aglomeração e sinterização. Em geral, as partículas apresentam forma esferoidal.

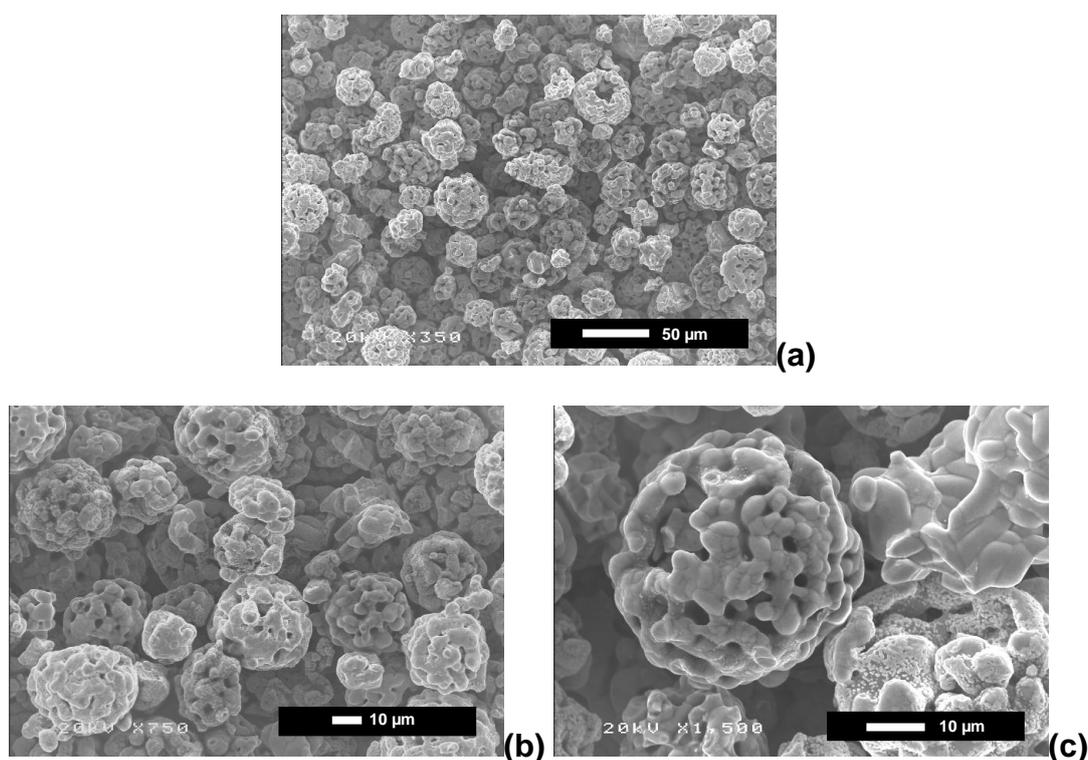


Figura 86 - Morfologias tridimensionais do pó Amperit 586.054 (a) 350X, (b) 750X, (c) 1500X.

Para o pó Amperit, observa-se uma estrutura porosa (**Figura 87a-c**). Isso é devido ao método de fabricação deste tipo de pó que produz uma elevada porosidade no material, o que é benéfico no ato da aspersão, já que a porosidade permite que a energia calorífica agregada pela chama se distribua de maneira mais homogênea na partícula, resultando em revestimentos mais uniformes. As fases presentes no pó podem se diferenciar com clareza na **Figura 87c**, onde a fase metálica (contraste claro) encontra-se envolvendo a fase cerâmica (contraste escuro).

Para os dois pós, detectaram-se as fases Cr_3C_2 , Cr_7C_3 e Ni como mostram os difratogramas da **Figura 61** e **Figura 88**. Nestas figuras, é possível observar o alto

grau de cristalinidade que apresentam ambos os pós. Assim mesmo, para ambos os pós, os picos da fase metálica Ni (FCC) se encontram deslocados para ângulos baixos.

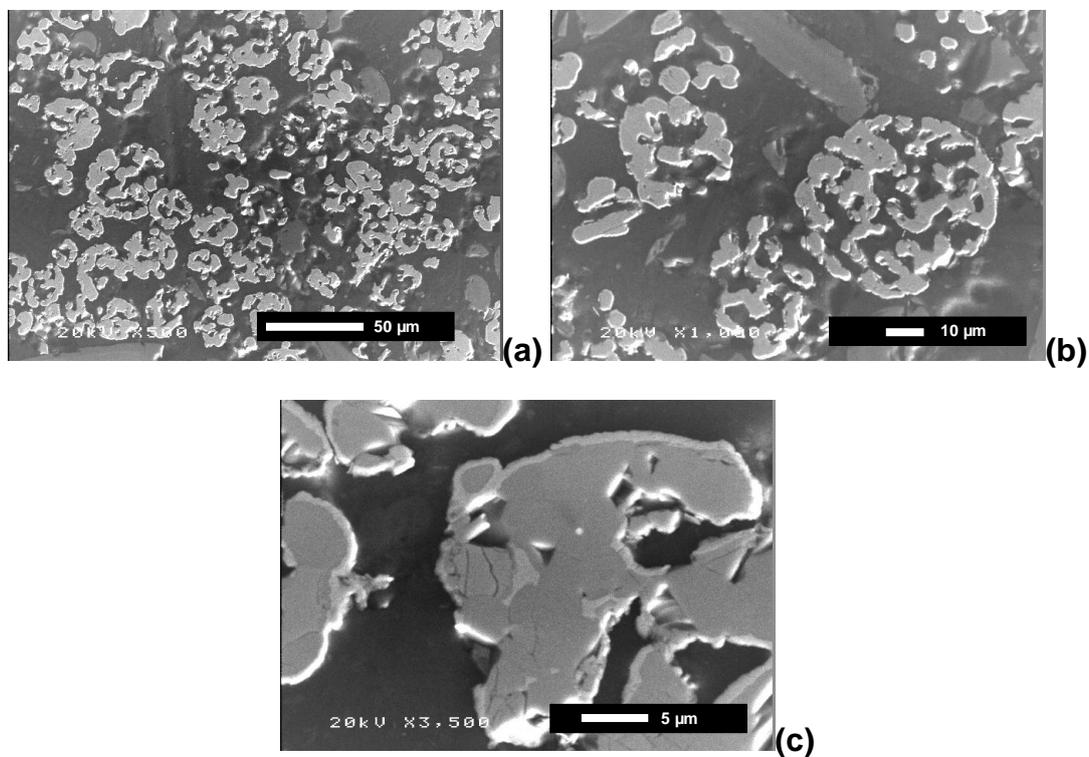


Figura 87 - Micrografia da seção transversal do pó Amperit 586.054 (a) 500X, (b) 1000X, (c) 3500X.

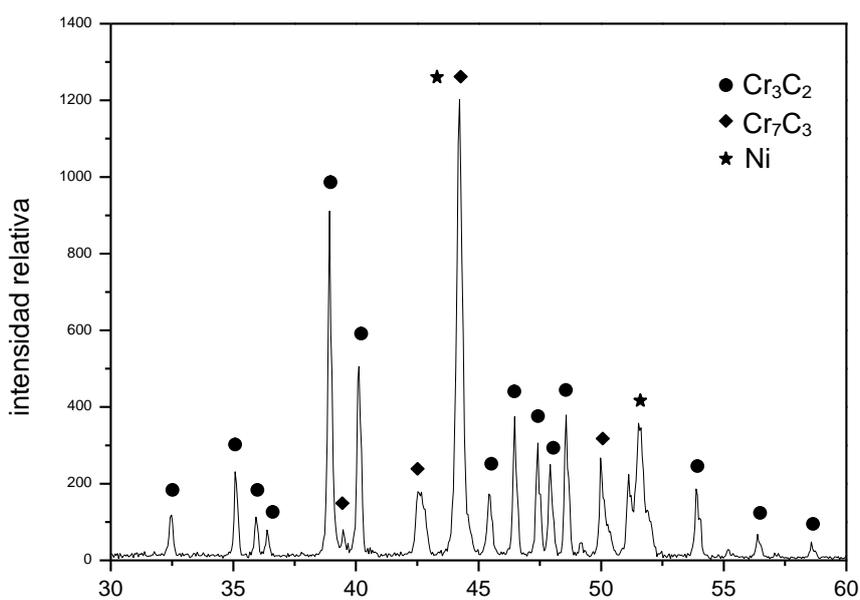
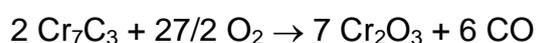
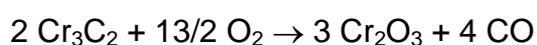
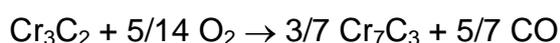
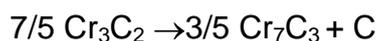


Figura 88 - XRD do pó Cr₃C₂-NiCr Amperit 586.054

Durante os processos de aspersion térmica, os materiais de partida, compostos por Cr_3C_2 , perdem carbono devido aos processos de descarbonificação a alta temperatura. Para estes pós contendo Cr_3C_2 , há na literatura ⁽¹³¹⁾ diversos mecanismos de reação em altas temperaturas e atmosferas oxidantes a 1200 °C, que podem oferecer uma explicação razoável aos processos de aspersion térmica, em que tal temperatura é facilmente alcançável:



Os difratogramas obtidos para todos os revestimentos de Cr_3C_2 -NiCr se encontram nas **Figuras 89-91**. O difratograma da **Figura 91** mostra a influência das condições de aspersion na estrutura dos revestimentos de mesmo material, mas com morfologia inicial diferente. Os difratogramas para todos os revestimentos diferem muito daquele do pó de partida. A principal diferença é observada na base dos difratogramas dos revestimentos, os quais apresentam uma curvatura em forma de banda larga (aumento da intensidade da base), sugerindo que a formação de fases amorfas e/ou de baixa cristalinidade é favorecida durante o processo de aspersion térmica (**Figura 92 e Figura 93**). Este fenômeno é mais acentuado nos revestimentos obtidos com o pó Diamalloy 3007 do que para os obtidos com o pó Amperit 586.054 (**Figura 91**) devido, provavelmente, ao menor tamanho de partículas de carboneto de cromo no Diamalloy 3007 e do pó de NiCr. A fase amorfa se forma devido à difusão e/ou dissolução do carbono procedente dos carbonetos para a matriz metálica. A transferência de calor da chama será mais efetiva quanto menor for o tamanho das partículas de carboneto; portanto, um menor tamanho dessas partículas facilita sua dissolução. O processo de amorfização pode ser explicado por três mecanismos: (1) rápido esfriamento que provoca o fenômeno de amorfização durante a preparação do revestimento, (2) o carbono se difunde para a matriz e, por isso, é o elemento que facilita a amorfização, (3) ambos os processos ocorrem simultaneamente.

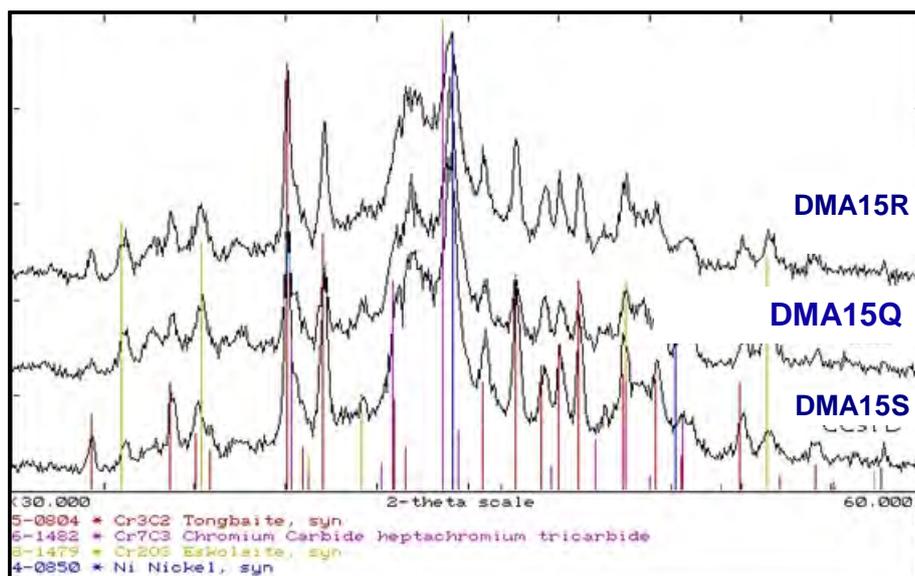


Figura 89 - Difractogramas dos revestimentos obtidos do pó Cr₃C₂-NiCr Diamalloy 3007.

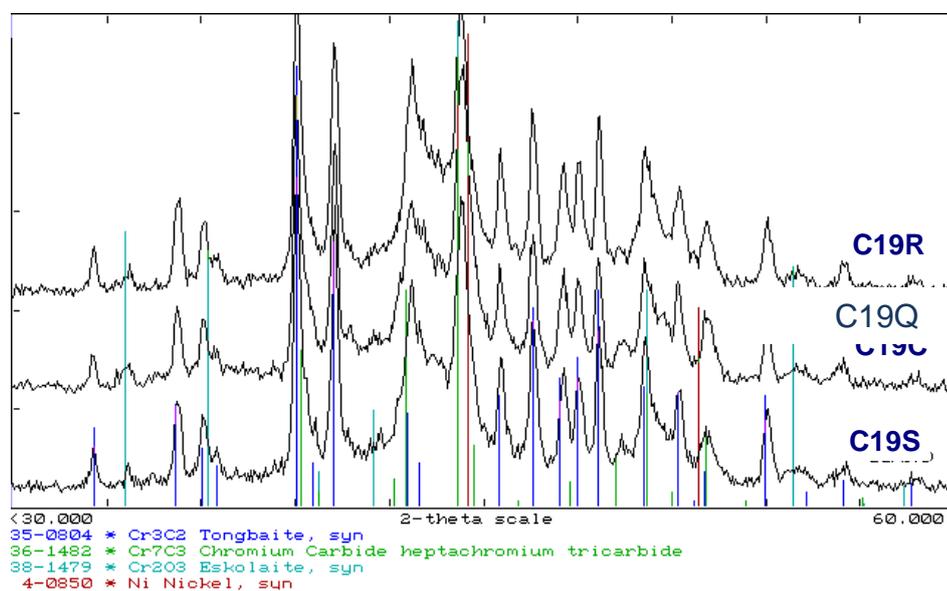


Figura 90 - Difractogramas dos revestimentos obtidos com Cr₃C₂-NiCr Amperit 586.054.

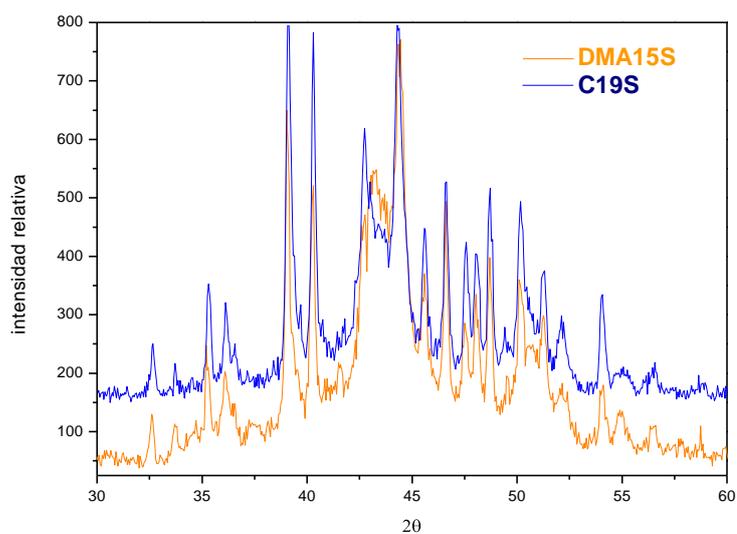


Figura 91 - Comparação entre os difratogramas das amostras **DMA15S** e **C19S**.

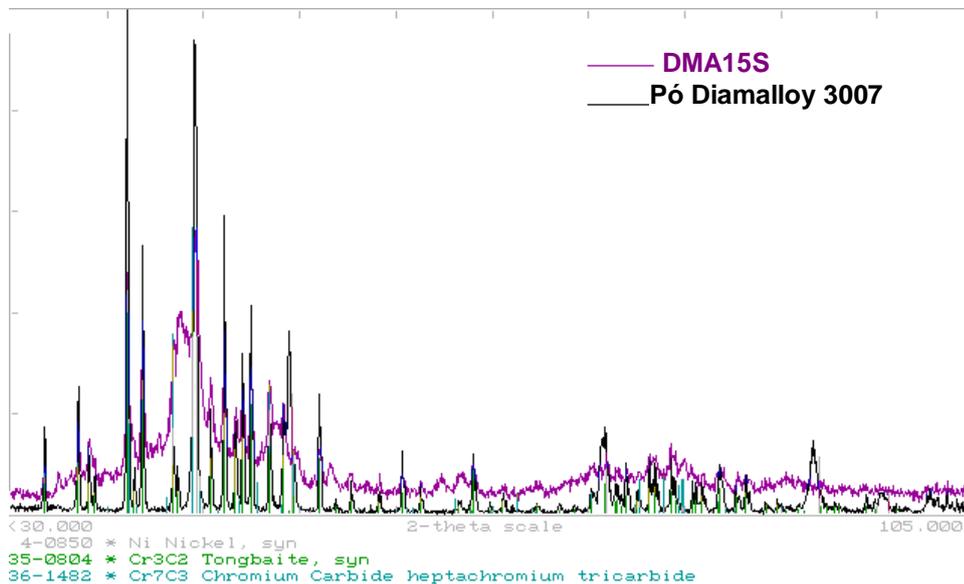


Figura 92 - Comparação entre os difratogramas do revestimento **DMA15S** e do pó de partida.

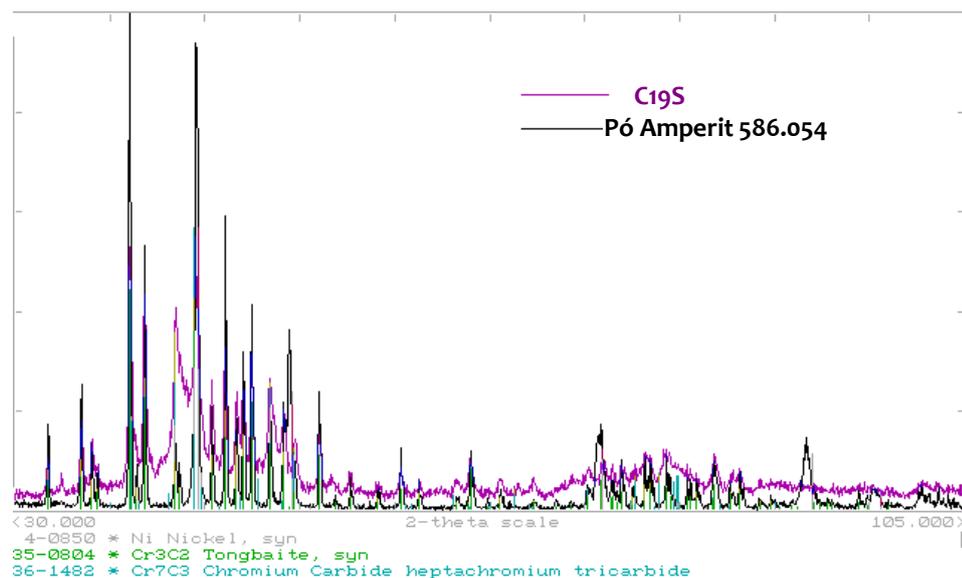


Figura 93 - Comparação entre os difratogramas do revestimento **C19S** e do pó de partida.

O primeiro mecanismo de amorfização pode ser devido à velocidade de esfriamento das partículas já que o processo de aspersão térmica ocorre em tempos curtos, da ordem de micro-segundos. Quando uma partícula se choca com a superfície do substrato existe uma velocidade de esfriamento crítica, onde uma parte da fase fundida não tem tempo de se ordenar, ocorrendo à formação de fase amorfa.

Se as partículas são pequenas, chegarão mais fundidas e, portanto, ao se chocarem com o substrato, se “adaptarão” melhor à superfície, promovendo maiores velocidades de esfriamento, o que favorece a amorfização. No caso dos revestimentos obtidos com o pó Diamalloy 3007, em que o tamanho das partículas é menor, essas chegam mais fundidas e, portanto, deve haver maior interação mecânica com o substrato e uma maior velocidade de resfriamento, favorecendo assim, a amorfização. Esse pode ser o motivo porque as amostras **DMA15S**, **DMA15Q**, **DMA15R** apresentam uma maior zona amorfa.

Estudos realizados com aspersão térmica por plasma de arco não-transferido (APS) de ligas de NiCr⁽¹³¹⁾ colocaram em evidência que estes revestimentos tinham uma estrutura com alto grau de cristalinidade. Na técnica de APS, o aumento da temperatura pode exceder 17000 °C e, portanto, altas velocidades de esfriamento

⁽³⁹⁾. Assim, comparando os resultados obtidos com os do presente trabalho, a velocidade de esfriamento não é o fator determinante para a amorfização da matriz de NiCr nos revestimentos de Cr₃C₂-NiCr.

Os resultados obtidos sugerem o mecanismo da difusão como responsável pela amorfização e indicam que o elemento que amorfiza é o carbono, já que sua difusão na fase metálica ocorre mais rapidamente que a difusão do cromo, conforme confirmam os valores de coeficientes de difusão ($D_{C-Ni} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ no intervalo de temperaturas de 730 a 1020 °C, $D_{Cr-Ni} = 6,0 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ de 850 a 1200 °C). A diferença nas velocidades de difusão deve ser devida ao menor raio atômico do carbono (0,91 Å) comparado com o do cromo (1,30 Å), o que favorece a difusão intersticial do carbono. Portanto, desde o ponto de vista da aspersion térmica e, mesmo que essa ocorra em períodos de ordem de micro-segundos, é viável um mecanismo por um processo de difusão intersticial.

Assim, a incorporação do carbono na fase metálica NiCr é favorecida pela presença de Cr na solução sólida de níquel, devido ao cromo fazer com que a rede cristalina do Ni fique mais aberta, conseguindo aumentar o tamanho dos vazios tetraédricos, sendo favorecida a acomodação do carbono nesses interstícios. O diagrama ternário da **Figura 94** mostra uma zona de alta estabilidade C-Cr-Ni a 1100 °C (temperatura facilmente alcançada no processo de aspersion térmica) marcada em negro, que evidencia a facilidade do carbono se difundir na rede cristalina de Ni-Cr. Uma matriz de níquel puro, ao apresentar uma estrutura mais fechada, não admite tanto carbono em solução e, portanto, o grau de amorfização diminui significativamente.

Com relação aos constituintes dos revestimentos; encontraram-se as fases Cr₃C₂, Cr₇C₃, Cr₂O₃ e Ni, como mostram os difratogramas das **Figura 89** e **Figura 90**. A fase Cr₂O₃ aparece como consequência do processo de aspersion térmica, já que não foi encontrada nos difratogramas do pó de partida. Nos difratogramas dos revestimentos observa-se uma pequena diminuição na intensidade dos picos de Cr₃C₂, o que se atribui ao processo de dissolução/descarbonização que ocorre durante a aspersion térmica, sendo um pouco maior para a amostra **DMA151Q** devido às temperaturas maiores alcançadas durante o processo de aspersion que facilitam a dissolução de carbono.

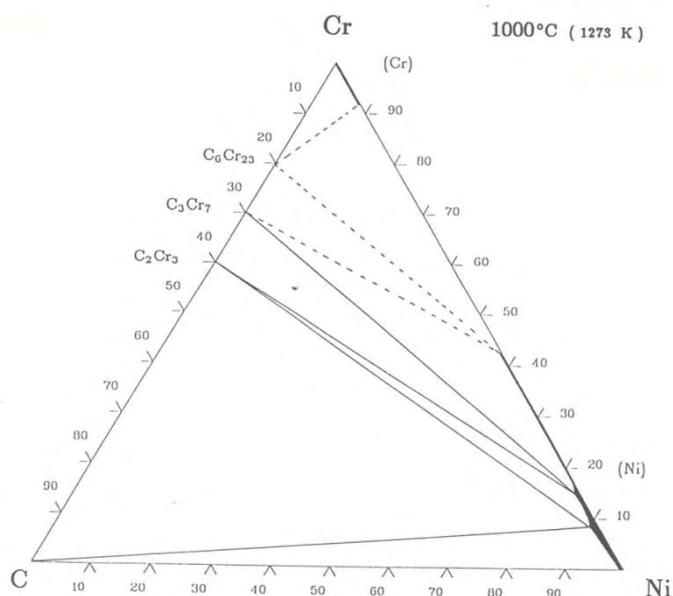


Figura 94 - Diagrama ternário C-Cr-Ni a 1000 °C, onde se pode ver como a fase Cr_7C_3 aceita Ni em solução sólida.

Analisando o difratograma da **Figura 89** observa-se que os picos da fase de óxido para as amostras **DMA15Q** e **DMA15R** são maiores do que os picos da amostra **DMA15S**, uma vez que, para sua obtenção, foram empregados maiores fluxos de oxigênio (**DMA15Q**) e de ar comprimido (**DMA15R**). O aumento do fluxo de oxigênio implica num incremento da temperatura da chama, facilitando a fusão das partículas, as quais, uma vez no estado líquido, reagem com o oxigênio da chama para formar óxidos. Um maior fluxo de ar comprimido também implica num aumento na quantidade de oxigênio da chama, assim como um aumento da velocidade, ocorrendo processos similares ao caso anterior; a maior velocidade das partículas (menor tempo na chama) faz com que a quantidade de Cr_2O_3 que se forma na amostra **DMA15R** seja ligeiramente menor que na amostra **DMA15Q**. Nas amostras **C19S**, **C19Q** e **C19R** não se encontram diferenças na intensidade dos picos de Cr_2O_3 , o que pode ser atribuído à morfologia do pó.

- Revestimentos DMA15S, DMA15Q e DMA15R.

Nas **Figuras 95-97** são mostradas as microestruturas de todos os revestimentos obtidos com o pó DIAMALLOY 3007. Todos os revestimentos apresentaram estrutura uniforme, baixa porosidade e espessuras que oscilam entre

200 e 260 μm . As espessuras mais baixas foram obtidas para as amostras **DMA15R**, o que pode ser devido a muitos fatores, entre eles a maior velocidade das partículas e, portanto, um maior impacto com o substrato ou maior reboteamento das partículas, o que permite compactar mais o revestimento ou o reboteamento das partículas.

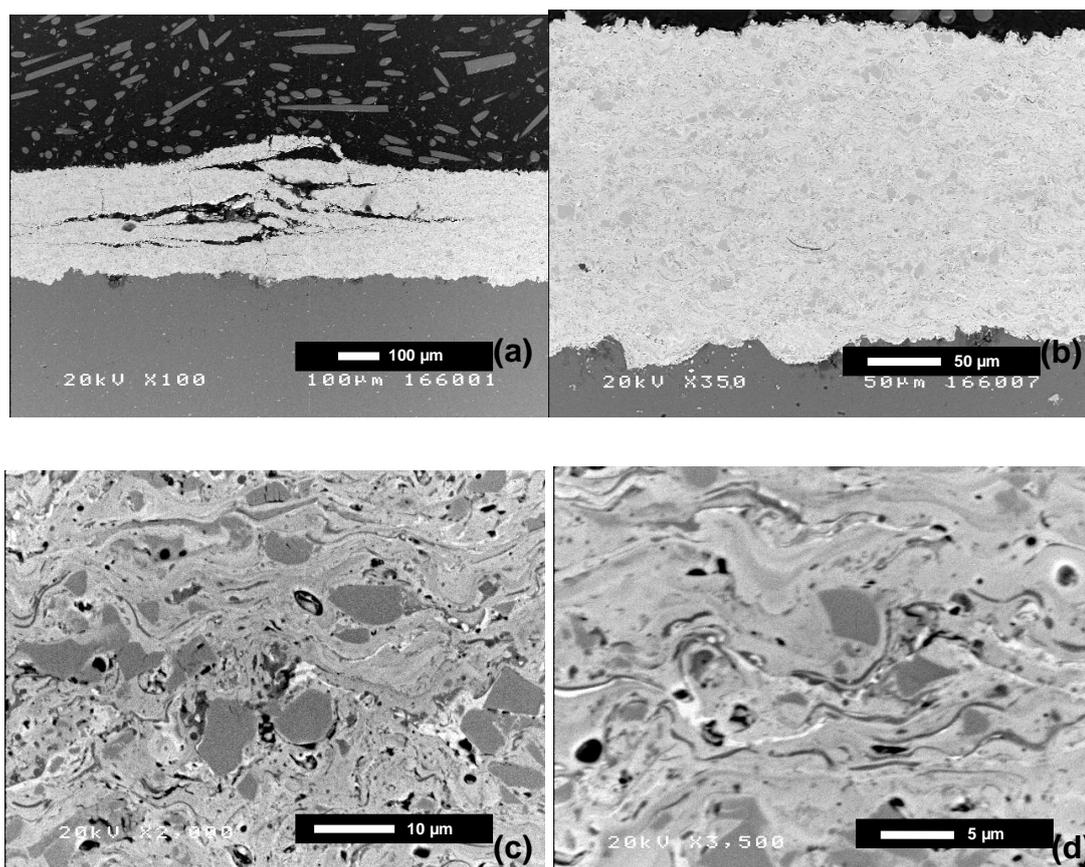


Figura 95 - Revestimento **DMA15S** (a) seção transversal mostrando o rompimento do revestimento entre subcamadas, (b) seção transversal de uma área não tensionada do revestimento. (c,d) detalhe da seção transversal onde se observam bandas de oxidação e dissolução, assim como a distribuição dos carbonetos na matriz.

As microestruturas dos revestimentos de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ obtidas para os pós Diamalloy 3007 e Amperit 586.054 diferem muito entre si. As morfologias laminares dos revestimentos **DMA15R**, **DMA15Q** e **DMA15S** aparentam ter sofrido processos térmicos mais severos que os revestimentos **C19S**, **C19R**, **C19Q**, os quais mostram uma estrutura com menor dissolução e com uma distribuição mais homogênea de carbonetos.

Para a amostra **DMA15S**, observou-se que o revestimento não está bem compactado, pois houve o reboteamento do mesmo entre as camadas, próximo, mas não na interface revestimento/liga AA7050 (**Figura 95a**). Esse comportamento sugere a existência de um excesso de tensão térmica, gerada durante a aspersão, nas proximidades da interface revestimento/substrato, o que facilitaria a ruptura entre as camadas.

Analisando-se uma área homogênea do revestimento sem delaminação aparente (**Figura 95 b,c,d**), observa-se a presença de partículas de carbonetos, tanto facetadas, como arredondadas, assim como a presença de bandas de oxidação e bandas de dissolução, as quais aparecem num contraste mais claro que as bandas de oxidação. Já os revestimentos **DMA15Q** e **DMA15R** não apresentaram delaminação dos revestimentos na interface ou entre as camadas.

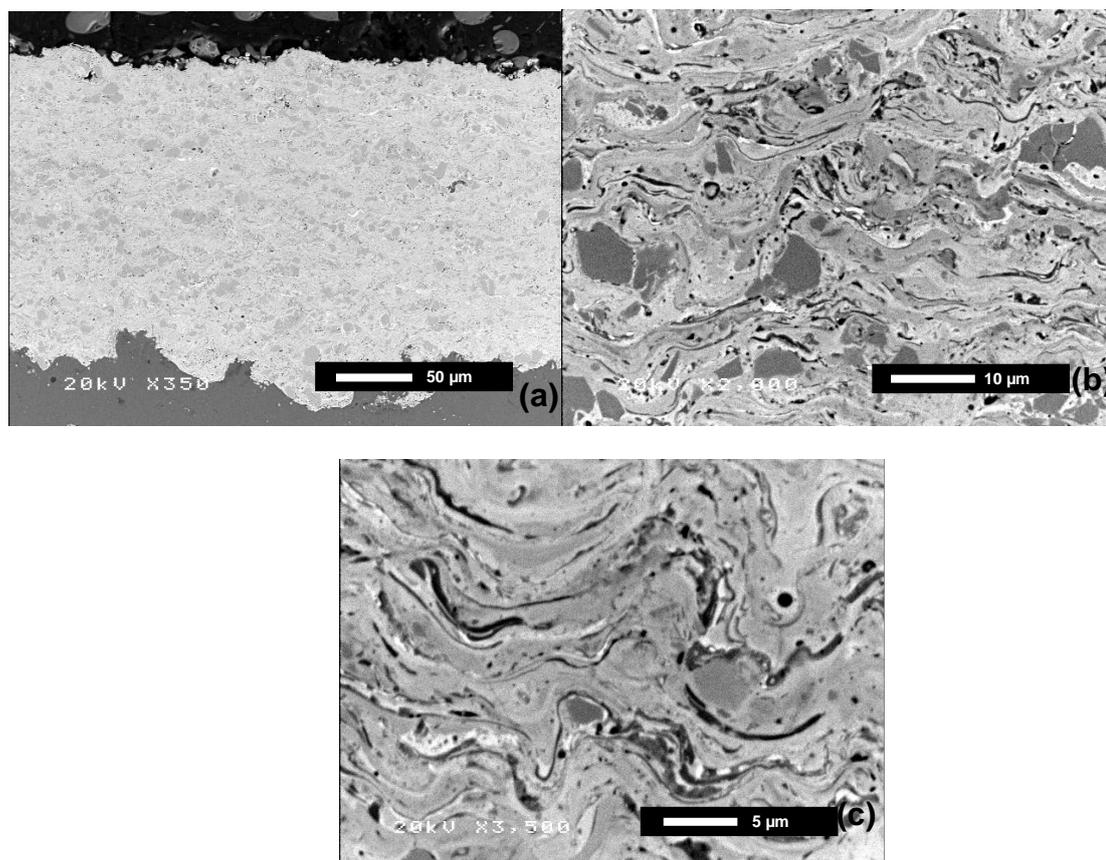


Figura 96 - Revestimento **DMA15Q** (a) seção transversal, (b) ampliação da microestrutura do revestimento, (c) detalhe de uma região de oxidação-dissolução.

Os revestimentos **DMA15Q** (**Figura 96**) apresentam uma microestrutura com maior quantidade de regiões de oxidação-dissolução, assim como maior quantidade de carbonetos de cromo arredondados devido à maior temperatura alcançada durante o processo de aspersão (**Figura 96 b,c**). Na **Figura 96c**, é mostrado, com mais detalhe, uma zona de oxidação-dissolução. Assim, as bandas de óxido de cromo na amostra **DMA15Q** apresentam uma maior espessura devido à maior quantidade de oxigênio, que é favorecida nestas condições de aspersão.

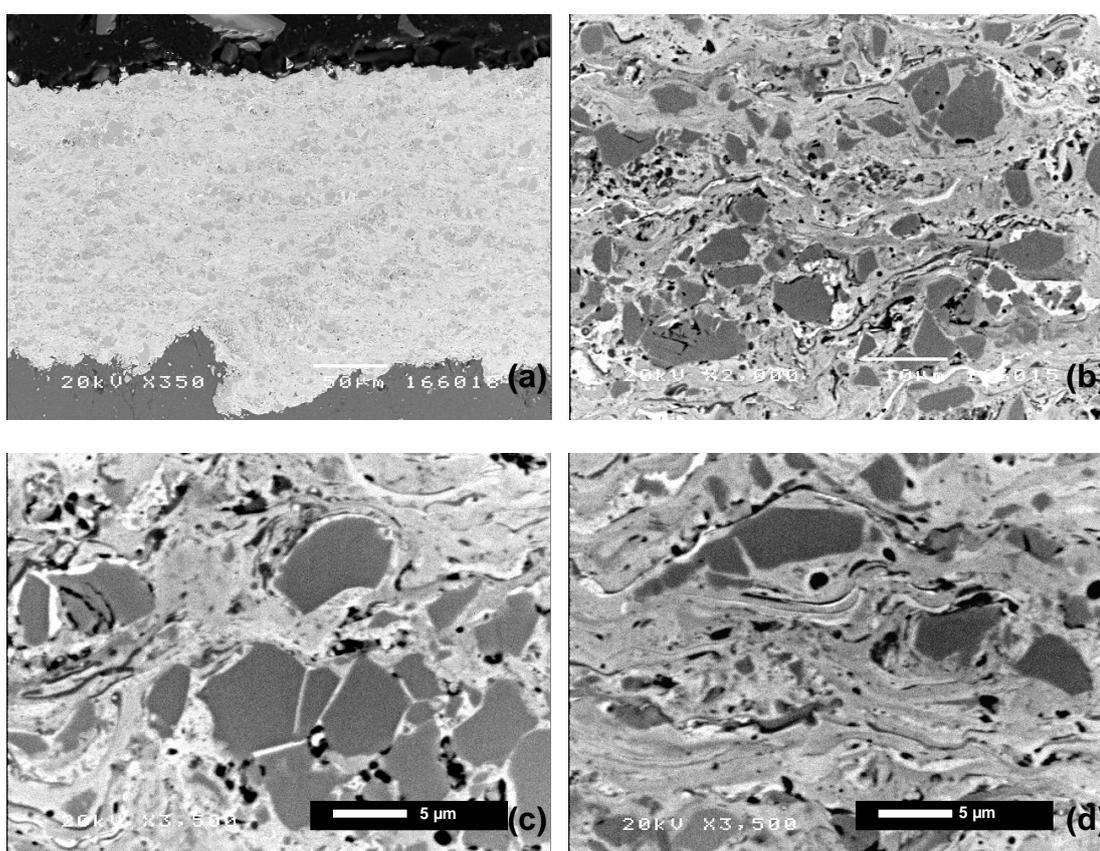


Figura 97 - Revestimento **DMA15R** (a) seção transversal, (b) ampliação da microestrutura do revestimento, (c,d) morfologia dos carbonetos e bandas de oxidação/dissolução.

Nas **Figura 97 (b,c,d)** observam-se detalhes, em diferentes aumentos, da estrutura dos revestimentos **DMA15R**, indicando que continuam presentes as regiões de oxidação-dissolução. A microestrutura é mais parecida à que se observou no revestimento **DMA15S**, mas com morfologia e distribuição de fases mais heterogêneas e deformadas devido à maior velocidade de impacto das partículas

com o substrato, que, por sua vez, produziu, em muitos casos, a ruptura das fases mais frágeis de carboneto de cromo (b).

- Revestimentos C19S, C19R e C19Q

As **Figuras 98-100** mostram as estruturas de todos os revestimentos obtidos com o pó $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ Amperit 586.054. Pode-se observar uma grande diferença dessas estruturas com respeito às obtidas com o pó Diamalloy 3007. Nesse caso, observa-se, para todas as condições, uma alta porosidade devida à natureza do pó, também de elevada porosidade. Isso dificulta sua compactação no momento da aspersão, já que os carbonetos de cromo são partículas grandes. As espessuras de todos esses revestimentos estão em torno de 200 micrometros.

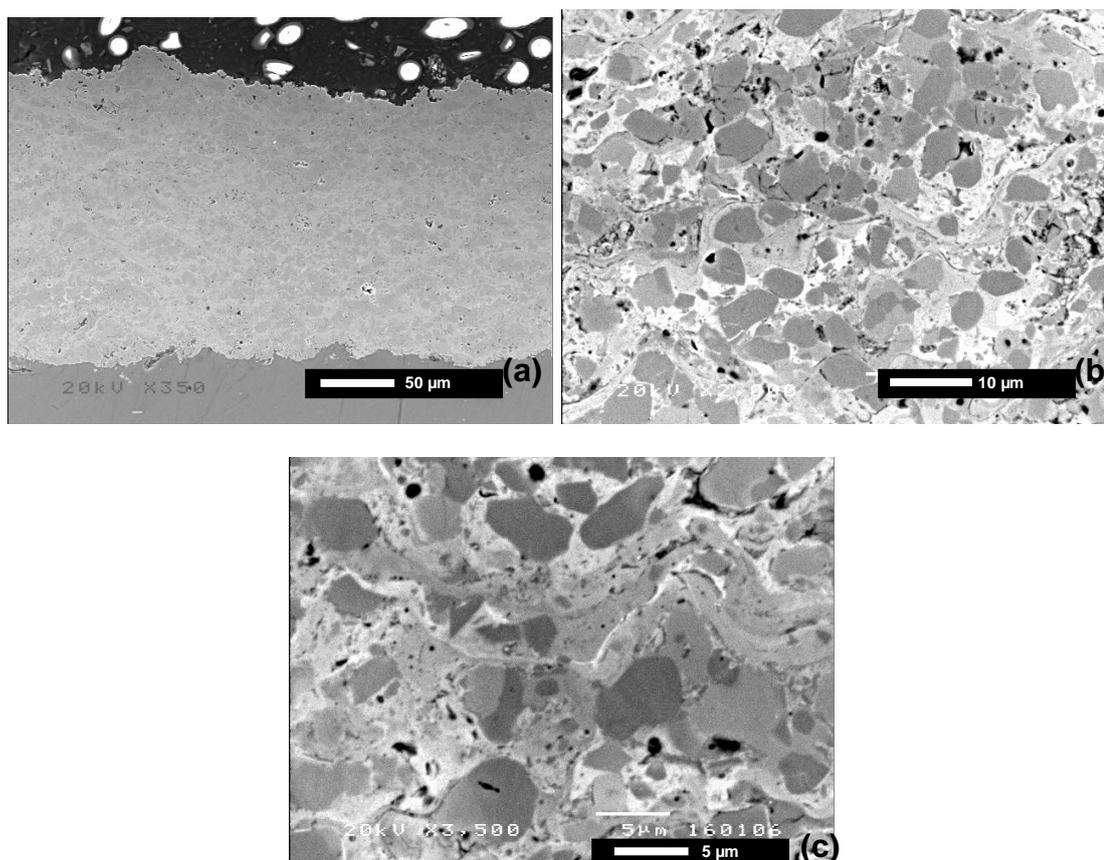


Figura 98 - Revestimento **C19S**: (a) seção transversal, (b) detalhe da microestrutura do revestimento onde se observa a distribuição de carbonetos, (c) regiões de dissolução.

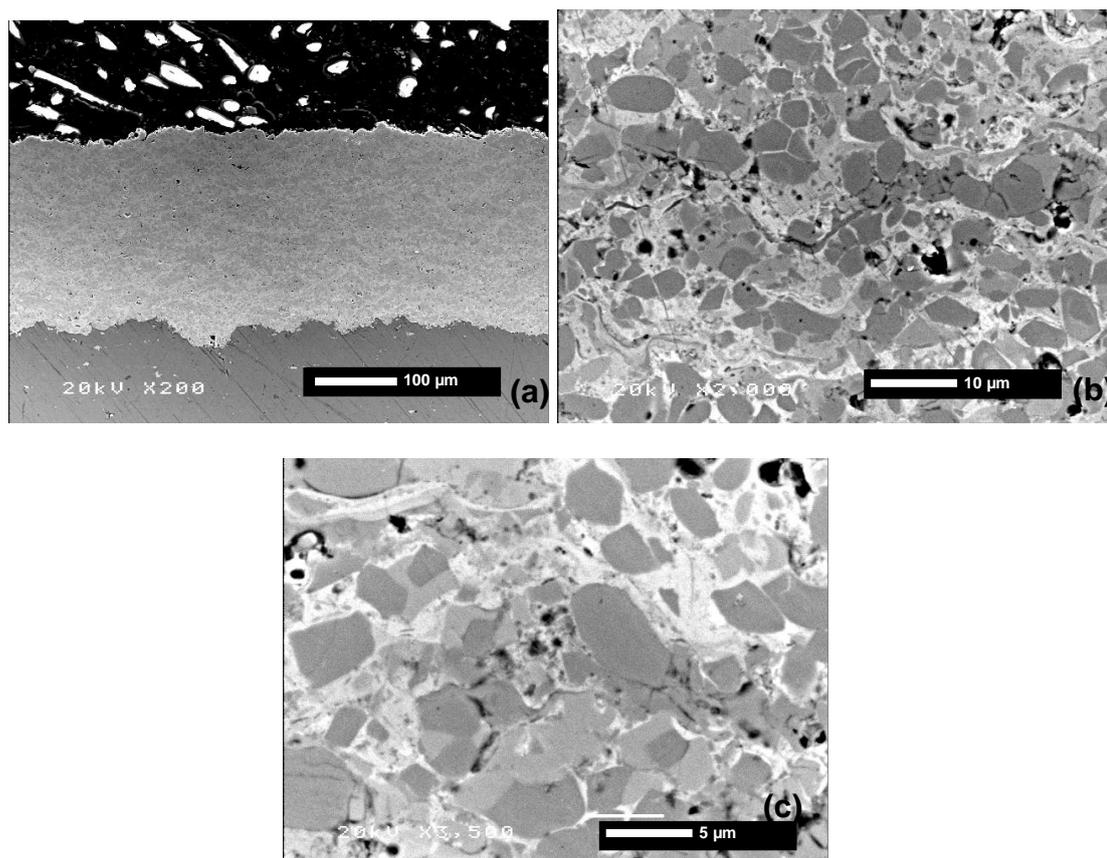


Figura 99 - Revestimento **C19R**: (a) seção transversal, (b) ampliação da microestrutura do revestimento onde se observa fratura entre partícula, (c) poucas regiões de dissolução.

Os revestimentos **C19S** e **C19R** (**Figuras 98-99**) apresentam estruturas bem parecidas, sendo que a amostra **C19R** apresenta uma maior quantidade de carbonetos facetados porque, durante a aspersão térmica, não foi dado tempo para solubilizá-los devido à grande velocidade das partículas e impacto com o substrato (**Figura 99**). As regiões de dissolução não estão bem definidas como nos revestimentos de Diamalloy 3007, sendo essas mais evidentes nos revestimentos **C19Q** (**Figura 100**), devido ao fato de se atingir uma temperatura maior da partícula.

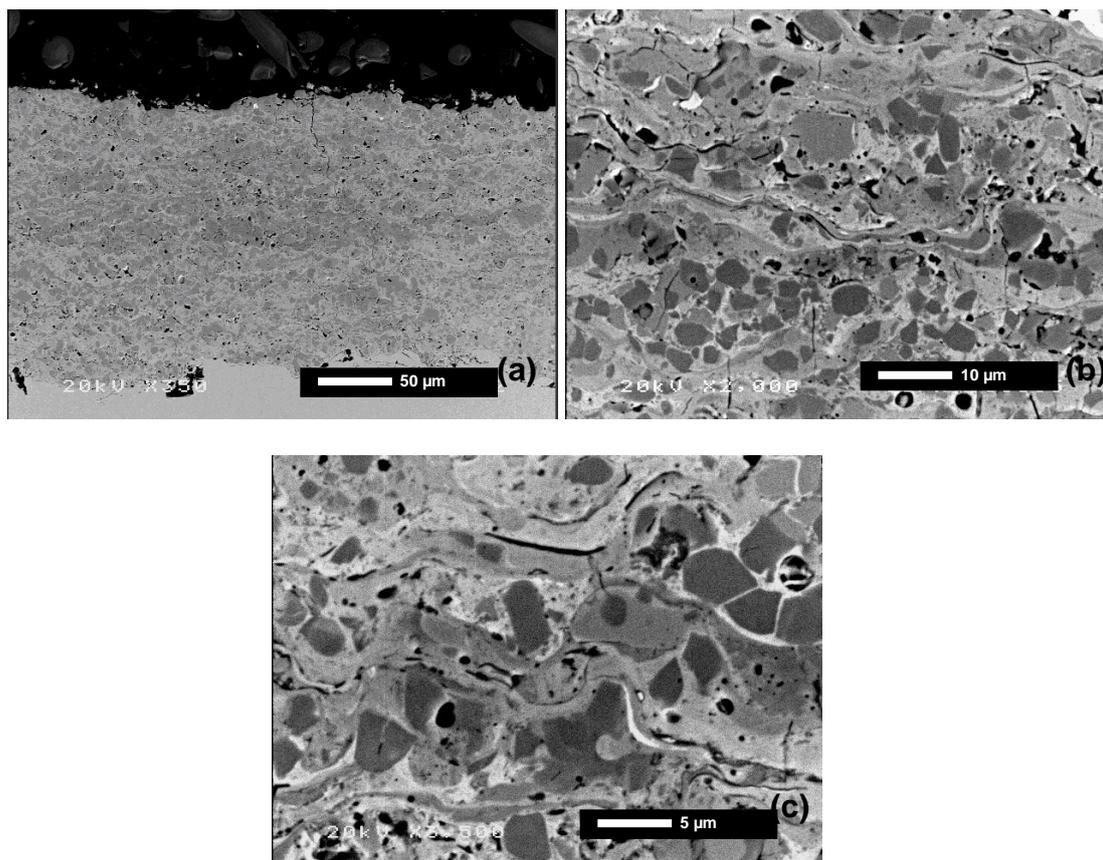


Figura 100 - Revestimento **C19Q**: (a) seção transversal, (b) ampliação da microestrutura do revestimento onde se observa regiões de dissolução, (c) regiões de dissolução

(b) Medidas de dureza

As diferenças apresentadas nas microestruturas dos revestimentos nas diferentes condições de aspersão também influenciam nas medidas de dureza. A **Tabela 26** apresenta os valores de dureza Vickers para os revestimentos de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{NiCr}$. Observa-se que as amostras que foram aspergidas com uma maior temperatura de chama (**DMA15Q** e **C19Q**) foram as que apresentaram menores valores de dureza, devido a uma maior dissolução de carbono. As amostras aspergidas na condição fornecida pelo fabricante da pistola para o pó utilizado (**DMA15S** e **C19S**) apresentaram valores de dureza próximos ao das amostras aspergidas com maior fluxo de ar comprimido (**DMA15R** e **C19R**) devido à menor dissolução de carbono.

Tabela 26 - Valores de dureza para os revestimentos de Cr₃C₂-NiCr

Amostras	Dureza (HVN ₃₀₀)
DMA15S	960 ± 43
DMA15Q	913 ± 37
DMA15R	950 ± 39
C19S	840 ± 44
C19Q	721 ± 35
C19R	830 ± 40

(c) Resistência ao desgaste por fricção

Os ensaios de desgaste por fricção (Ball on Disk) foram realizados em todos os revestimentos de Cr₃C₂-NiCr utilizando uma bola de metal duro para que as superfícies friccionantes sejam de naturezas parecidas. Ensaios realizados previamente ⁽¹³²⁾ mostraram que o mecanismo de desgaste produzido nesse tipo de amostras é do tipo abrasivo. A **Tabela 27** mostra os parâmetros de desgaste (determinados por interferometria de luz branca) para os revestimentos de Cr₃C₂-NiCr depois do ensaio de Ball on Disk. Observa-se que os revestimentos **C19R** e **DMA15S** apresentaram menor perda de volume. Assim, esses revestimentos são os que apresentam maior resistência ao desgaste. Mas, ainda é necessário um estudo do mecanismo pelo qual ocorre o desgaste para se chegar a uma conclusão definitiva.

Tabela 27 - Parâmetros de desgaste obtidos para os revestimentos de Cr₃C₂-NiCr depois do ensaio Ball on Disk.

Amostras	Volume perdido (mm ³)	Coefficiente fricção
AA7050	0,85 ± 0,15	0,5 ± 0,009
C19Q	0,06 ± 0,012	0,7 ± 0,03
C19S	0,05 ± 0,004	0,6 ± 0,005
C19R	0,003 ± 0,0002	0,6 ± 0,01
DMA15Q	0,06 ± 0,03	0,5 ± 0,008
DMA15S	0,007 ± 0,002	0,5 ± 0,02
DMA15R	0,03 ± 0,010	0,5 ± 0,010

A **Figura 101** mostra os perfis dos caminhos de desgaste obtidos mediante SWLI para as amostras de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, onde nota-se, em todas as amostras (exceto para a amostra **C19R**), o material aderido em forma de baixadas e subidas no centro da imagem.

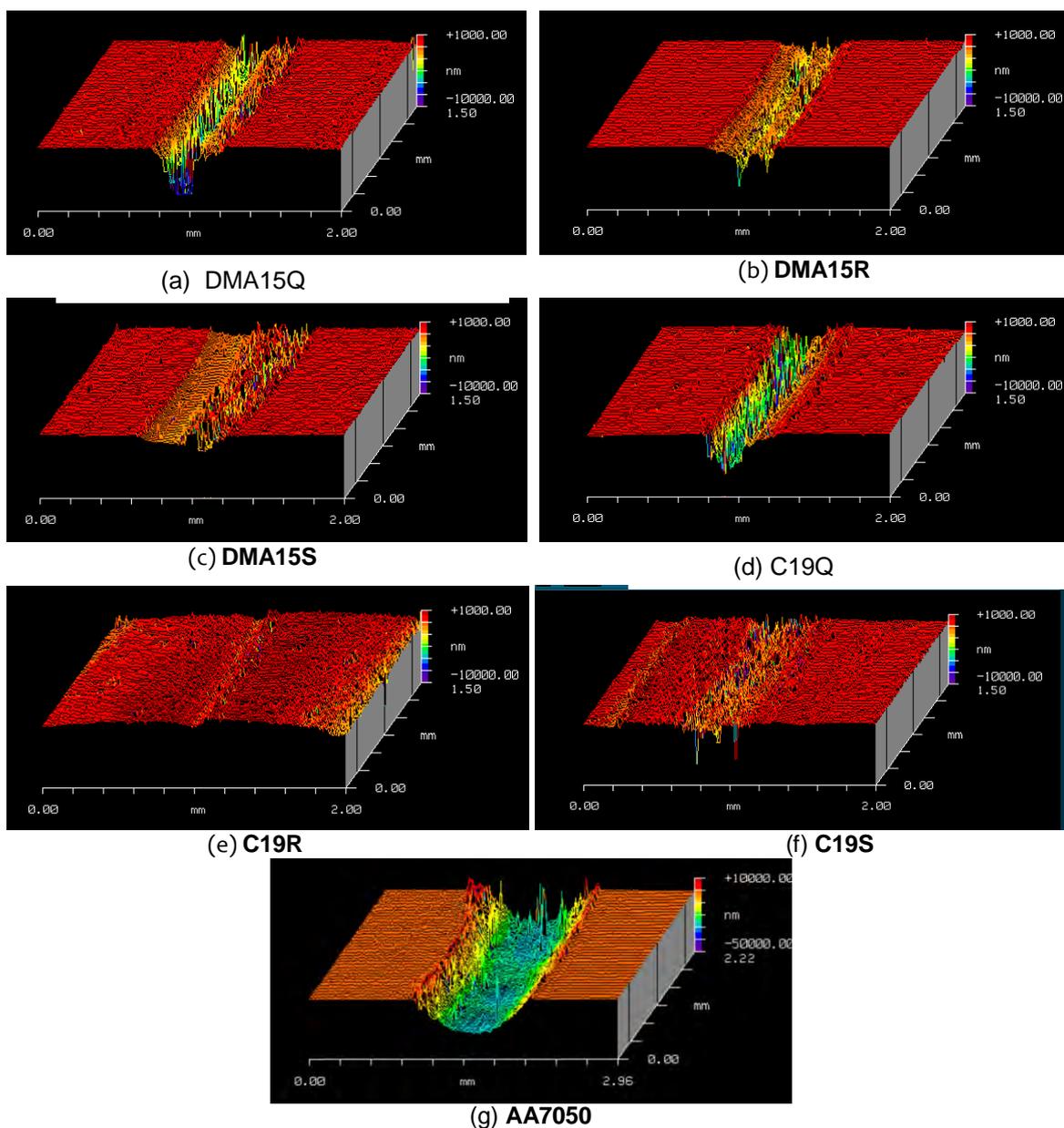


Figura 101- Perfis interferométricos dos caminhos de desgaste para as amostras de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ e da liga AA7050.

- **Revestimentos obtidos a partir do pó Diamalloy 3007**

A **Figura 102** mostra a evolução do coeficiente de fricção para os revestimentos de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ obtidos a partir do pó DIAMALLOY 3007. Não se observa diferença significativa nos perfis dos coeficientes de fricção. Analisando esses perfis, as várias microestruturas que se obtém nas diferentes condições de aspersão parecem não ter nenhum efeito sobre a resistência ao desgaste por fricção. Não obstante, quando se realiza um estudo sobre a resistência ao desgaste de um material, somente a evolução do coeficiente de fricção não oferece informação sobre os mecanismos de desgaste. É necessário complementar a análise por microscopia eletrônica de varredura para avaliar o dano gerado nos revestimentos estudados

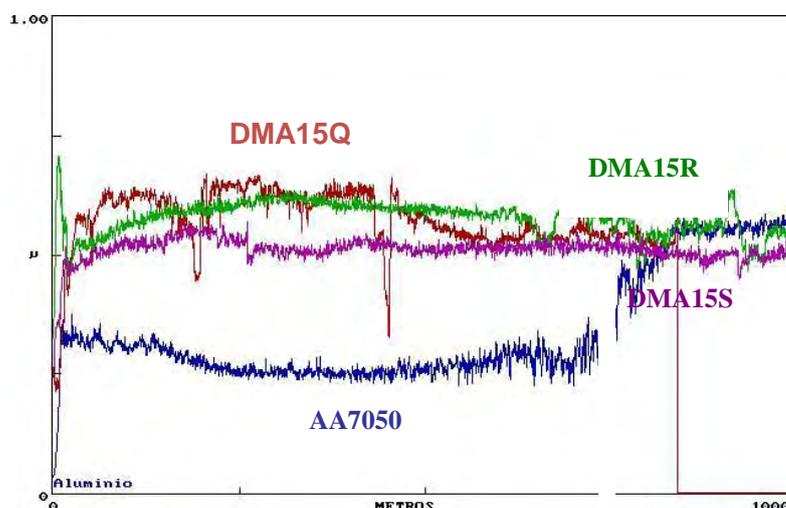


Figura 102 - Perfil do coeficiente de fricção em função do caminho do ensaio dos revestimentos de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ obtidos com o pó Diamalloy 3007.

A **Figura 103** mostra imagens da superfície do caminho do desgaste para a amostra **DMA15S**. A **Figura 103a** mostra uma visão geral do caminho, enquanto na **Figura 103b**, pode-se ver uma ampliação do material, em forma de lâminas (contraste escuro) aderido na superfície do revestimento. O material aderido

durante o processo de deslizamento corresponde, em grande parte, à formação de óxido de cromo (como mostrou a análise por EDS), tungstênio e cobalto procedentes da contra-amostra.

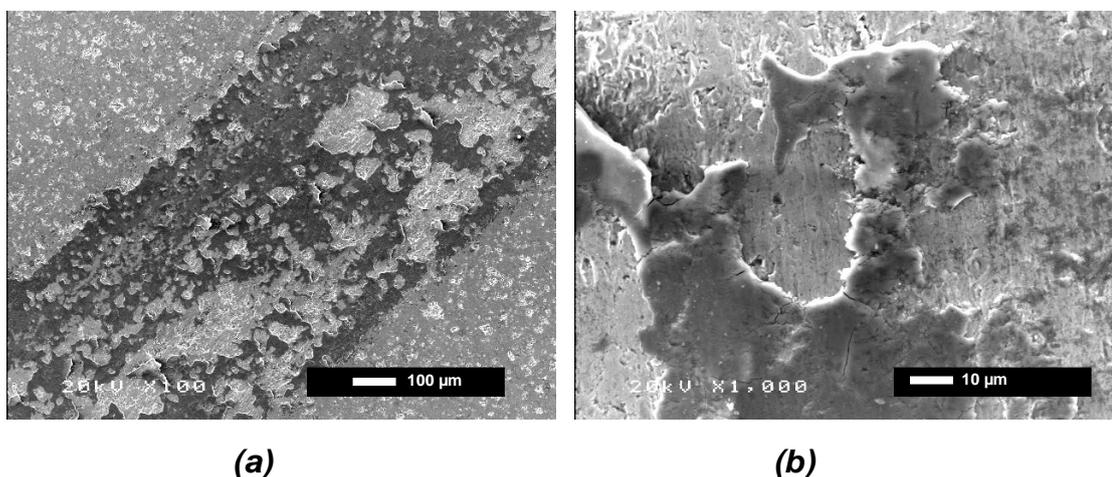


Figura 103 - Imagens SEM da superfície do caminho do desgaste para a amostra **DMA15S** (a) aspecto geral; (b) detalhe de uma região com placas de oxidação.

Este material aderido foi arrancado previamente da superfície do revestimento de carboneto de cromo devido à ação da contra-amostra. Uma vez arrancado, atuará como um terceiro corpo no processo de deslizamento e funcionará como uma barreira entre a superfície do revestimento e a bola de metal duro. Devido ao processo de fricção, as temperaturas locais podem atingir valores elevados e, portanto, facilitam a reação entre o cromo (presente no terceiro corpo) e o oxigênio atmosférico. A formação do óxido de cromo não promove um melhor deslizamento entre as superfícies, pois o coeficiente de fricção apresenta aumentos e diminuições no decorrer do experimento, colocando em evidência que a camada de óxido formada não é estável durante o processo de fricção (formação de detritos).

Os mecanismos de desgaste das amostras **DMA15S**, **DMA15Q** e **DMA15F** diferem muito pouco entre si, mas todas têm em comum a formação do terceiro corpo e sua posterior oxidação. Na amostra **DMA15Q** (**Figura 104**), aparecem regiões de fratura e o material aderido procedente da bola, sugerindo que, além dos mecanismos de adesão, ocorre um mecanismo de fadiga, que, para essas amostras, é fratura frágil. Essa fratura frágil também se observa no revestimento **DMA15R**

(Figura 105). O deslizamento constante da bola sobre o revestimento, passando inúmeras vezes pelo mesmo ponto durante certo número de ciclos, pode causar a fadiga.

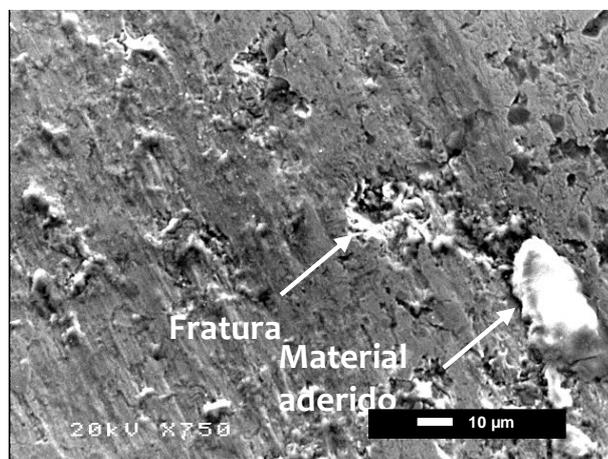


Figura 104 - Imagem SEM da superfície do caminho do desgaste para a amostra DMA15Q.

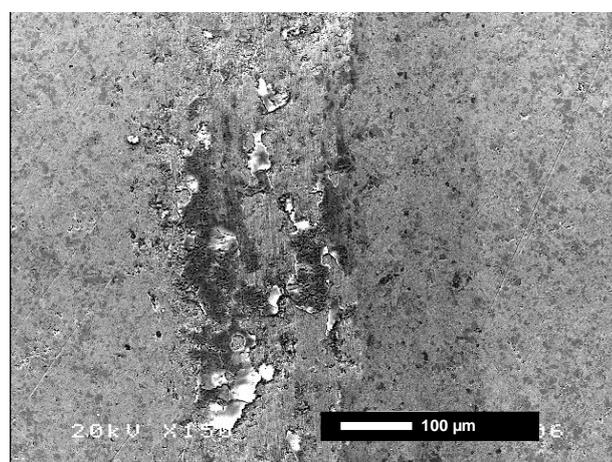


Figura 105 - Imagem SEM da superfície do caminho do desgaste para a amostra DMA15R.

- **Revestimentos obtidos a partir do pó Amperit 586.054**

A Figura 106 mostra a evolução do coeficiente de fricção para os revestimentos de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ obtidos a partir do pó AMPERIT 586.054. Comparando estes perfis com os obtidos para o DIAMALLOY 3007 (Figura 102) nota-se um maior coeficiente de fricção para os revestimentos obtidos com o pó AMPERIT. Esse

aumento pode ser devido aos diferentes mecanismos de desgaste que ocorrem nessas amostras, associado à morfologia e distribuição dos carbonetos no revestimento.

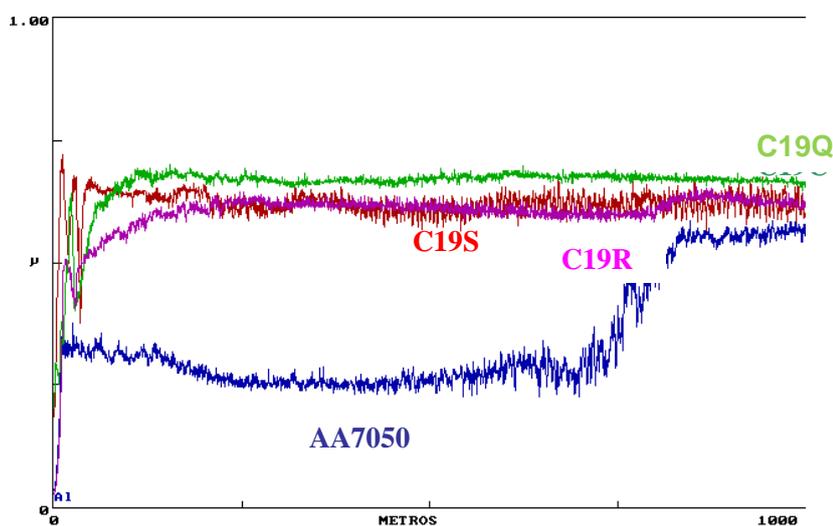


Figura 106 - Perfil do coeficiente de fricção em função do caminho do desgaste dos revestimentos de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ obtidos com o pó Amperit 586.054.

As **Figuras 107a-109a** mostram o aspecto geral dos caminhos de desgaste obtidos para os revestimentos, onde se observa que os revestimentos **C19S** e **C19Q** apresentam material da bola aderido na superfície, enquanto que o revestimento **C19R** parece ter sofrido um menor desgaste. Nas imagens com maiores aumentos (**Figuras 107-109b**) fica claro que o revestimento **C19R** apresenta um mecanismo de desgaste diferente dos outros revestimentos. O mecanismo de desgaste dos revestimentos **C19S** e **C19Q** é principalmente por adesão, seguido, de oxidação, apesar de que em menor intensidade que no caso anterior. Já o revestimento **C19R** se desgasta por um mecanismo puramente abrasivo, que causa o arranque das partículas de carboneto de cromo (**Figura 109b**), apesar de que, em pequenas regiões dos caminhos estudados, observou-se certa adesão do material procedente da contra-amostra. Os diferentes mecanismos de desgaste encontrados podem estar relacionados com as várias microestruturas obtidas como consequência das condições de aspersão.

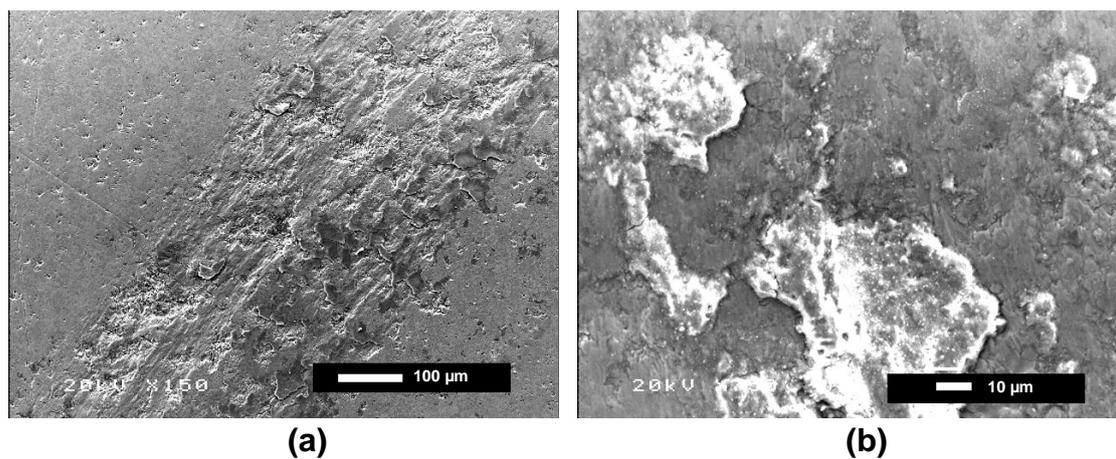


Figura 107 - Imagem SEM da superfície do caminho do desgaste da amostra **C19S**: (a) visão geral, (b) região ampliada.

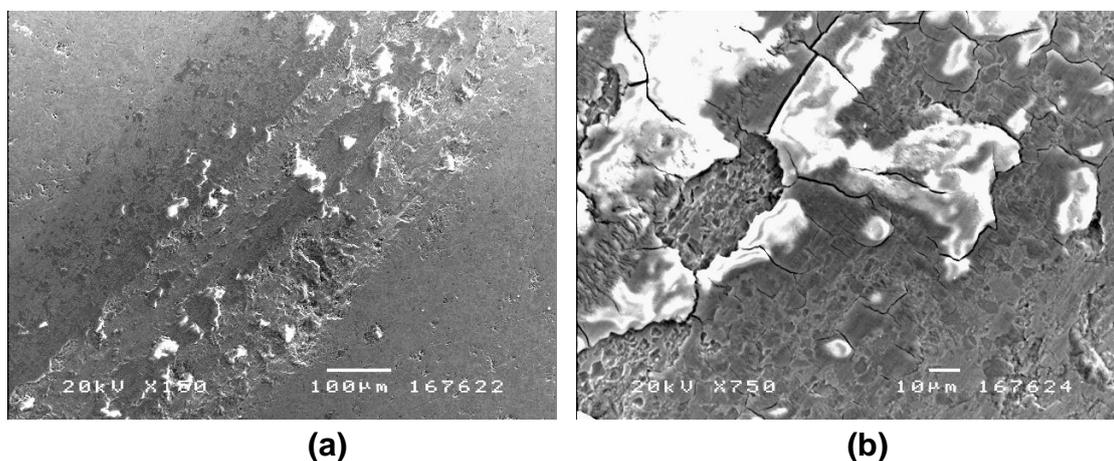


Figura 108 - Imagem SEM da superfície do caminho do desgaste da amostra **C19Q**: (a) visão geral, (b) região ampliada.

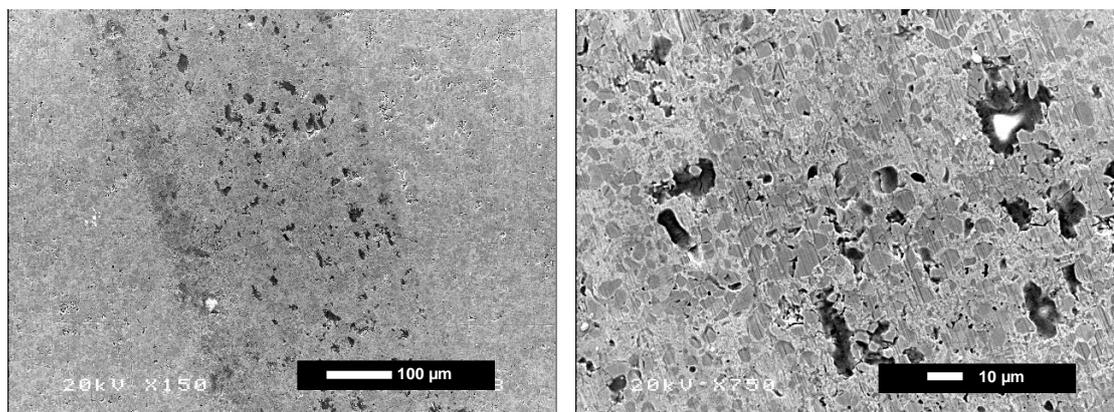
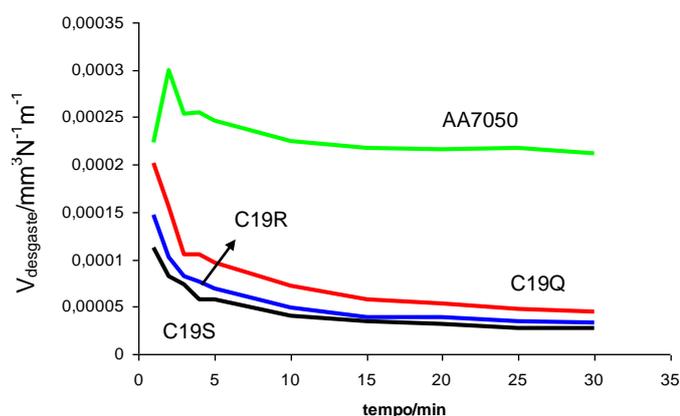


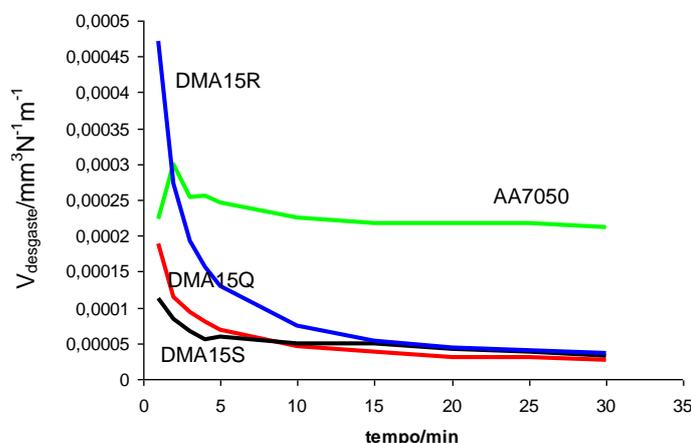
Figura 109 - Imagem SEM da superfície do caminho do desgaste da amostra **C19R**: (a) visão geral, (b) região ampliada.

(d) Resistência ao desgaste por abrasão

A **Figura 110** mostra a evolução da velocidade de desgaste frente ao tempo para os revestimentos de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ obtidos a partir dos pós Amperit 586.054 e Diamalloy 3007, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 110 - Evolução da velocidade de perda de volume frente ao tempo para o substrato e os revestimentos de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$: (a) Amperit 586.054, (b) Diamalloy 3007.

Nas **Tabela 28-29** encontram-se os valores de velocidade de desgaste abrasivo obtidos para os diferentes revestimentos e para o substrato. Comparando-se os revestimentos da **Figura 110**, pode-se observar que todos apresentam valores de velocidade de desgastes da mesma ordem de grandeza, sendo um pouco maior

para a amostra **DMA15R**. Mas, comparando-se as velocidades de desgaste desses revestimentos com a da liga de alumínio **AA 7050**, verifica-se que os revestimentos se desgastam a uma velocidade de uma ordem de grandeza menor (**Tabela 28-29**).

Tabela 28 - Valores de velocidade de desgaste abrasivo para os diferentes revestimentos de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ a partir do pó Diamalloy 3007.

	AA7050	DMA15S	DMA15R	DMA15Q
Vel. Desgaste ($\text{mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$)	$2,1 \cdot 10^{-4} \pm$ $5,4 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5} \pm$ $3,4 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-5} \pm$ $4,7 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-5} \pm$ $2,3 \cdot 10^{-6}$

Tabela 29 - Valores de velocidade de desgaste abrasivo para os diferentes revestimentos de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ a partir do pó Amperit 586.054.

	AA7050	C19S	C19R	C19Q
Vel. Desgaste ($\text{mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$)	$2,1 \cdot 10^{-4} \pm$ $5,4 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5} \pm$ $2,9 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-5} \pm$ $4,7 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-5} \pm$ $2,8 \cdot 10^{-6}$

Em geral, o mecanismo de abrasão que é encontrado para esses revestimentos é a fratura frágil. Os revestimentos que apresentaram maiores velocidades de desgaste (**DMA15R** e **C19Q**) são os que apresentaram maiores quantidades de regiões de ruptura e, em alguns casos, observaram-se regiões onde as partículas de SiO_2 deixaram buracos de indentação na superfície (**Figura 111**).

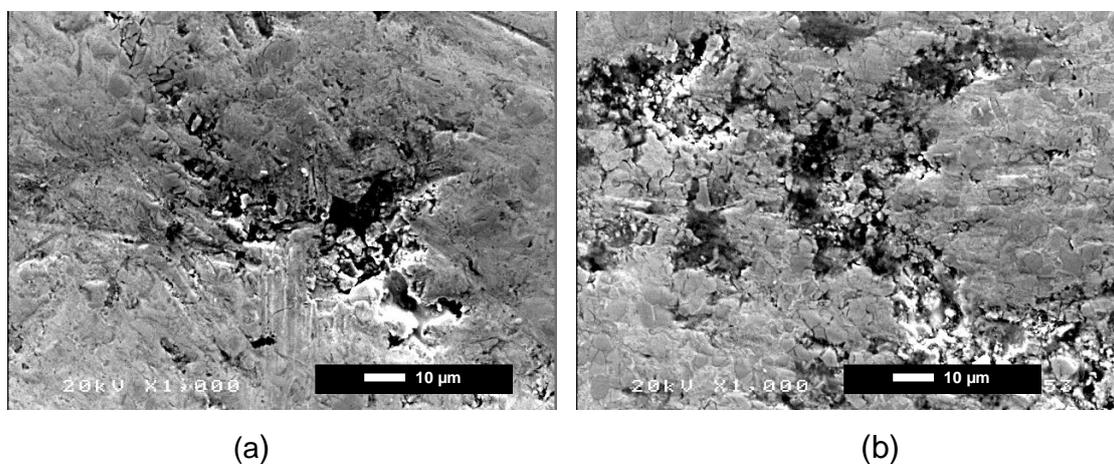


Figura 111 - Imagem SEM da superfície das amostras **DMA15R** (a) e **C19Q** (b) após o ensaio de Rubber Wheel.

(e) Estudos eletroquímicos**- Revestimento obtido a partir do pó Amperit 056.054**

A **Figura 112** mostra curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5% para todas as amostras. Nos tempos iniciais, observa-se uma queda brusca do potencial, que está associada com a penetração do eletrólito no revestimento e adsorção de íons cloreto, seguida de um aumento e uma diminuição do potencial de circuito aberto. O aumento do potencial pode estar associado à formação de óxidos dentro dos poros, e sua diminuição à dissolução desses óxidos e à penetração do eletrólito através dos poros.

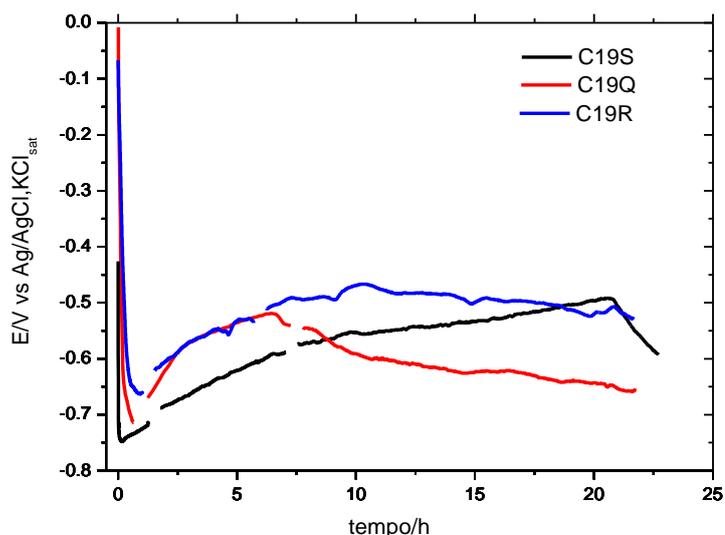


Figura 112 - Potencial de Circuito Aberto (EOC) em função do tempo para as amostras **C19S**, **C19R** e **C19Q**.

Para a amostra **C19S**, observa-se um aumento do potencial até o tempo de 20 h, seguido de sua diminuição para -0,59 V. A amostra **C19Q** mostrou um aumento do potencial até 8 h e uma diminuição para -0,65 V. Já a amostra **C19R** exibiu um aumento do potencial até 10 h e, a partir desse tempo, o potencial tornou-se estável, $E_{OC} = -0,53$ V. A amostra **C19R** apresentou um potencial menos negativo

que as demais, possivelmente porque o revestimento era mais compacto devido à alta velocidade com que as partículas chegaram ao substrato

Analisando o plano complexo (Nyquist) para todos os revestimentos nos diversos tempos de imersão (**Figuras 113-115a**), observa-se um arco capacitivo aberto com valores de impedância em frequências intermediárias entre 30 a 80 k Ω , indicando uma alta resistência à corrosão para todos os revestimentos. Nas **Figura 114-115a**, nota-se que a impedância total aumenta com o tempo de imersão e pode estar relacionada à formação de óxidos nos poros e na superfície dos revestimentos, impedindo a chegada do eletrólito ao substrato.

Nos gráficos de Bode (**Figuras 113-115b**), são observadas duas constantes de tempo bem nítidas, uma em altas frequências, que foi relacionada com o revestimento e uma em baixas frequências atribuída à oxidação do substrato. Observa-se que, no tempo de 1 h, as duas constantes de tempo não estão tão separadas para todos os revestimentos. Conforme aumenta o tempo de imersão, as constantes se tornam mais nítidas e, com o maior tempo de imersão, o ângulo de fase relacionado à resposta do revestimento diminui e alcança o valor mais baixo (60°). O ângulo de fase do substrato aumenta, indicando que as características do processo estão se alterando, ou seja, cada vez há maior contribuição do substrato ao processo eletroquímico.

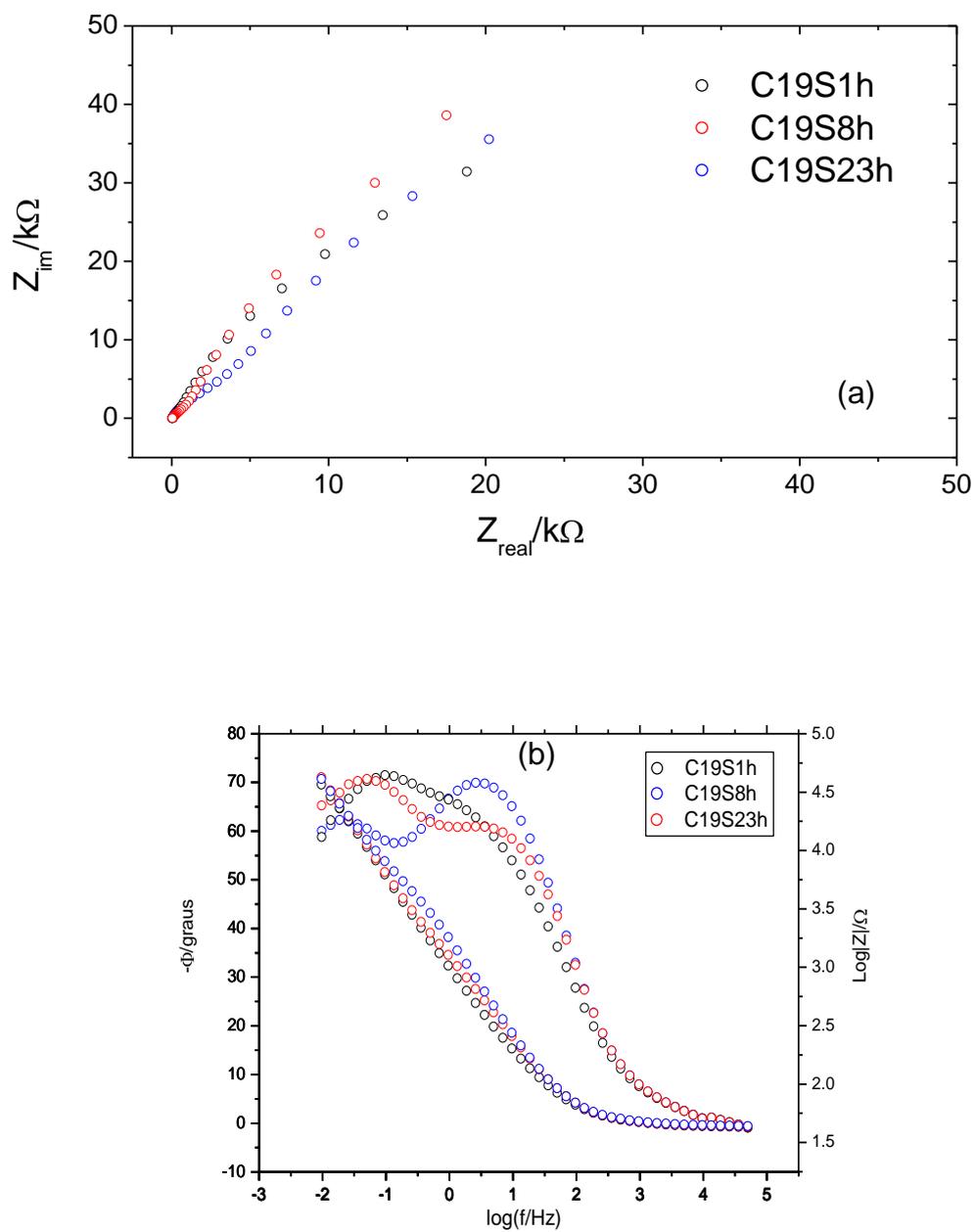


Figura 113 - (a) Diagramas de impedância experimental (b) diagramas de Bode, para as amostras **C19S** variando-se o tempo de imersão entre 1, 8 e 23 h em solução de NaCl 3,5%.

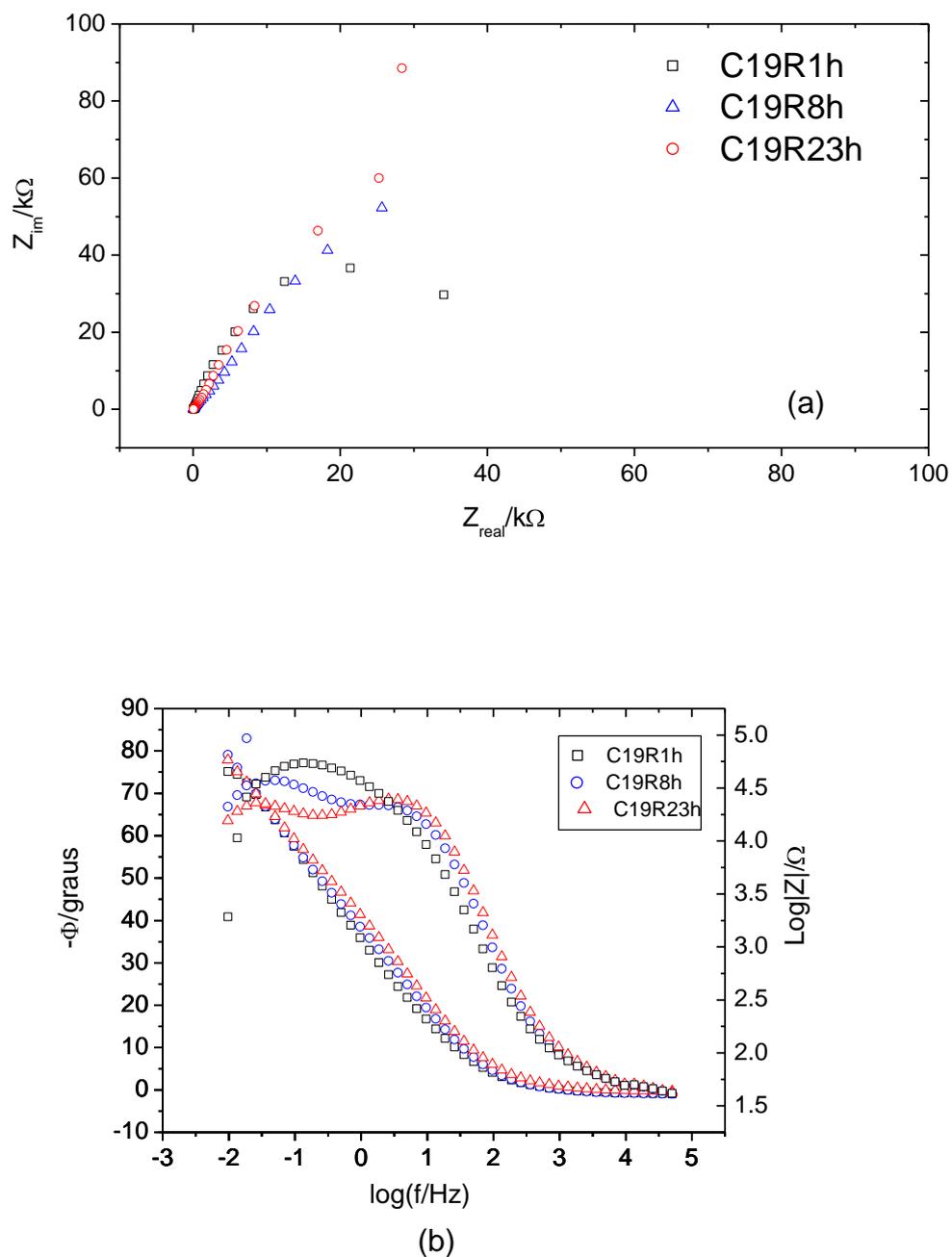


Figura 114 - (a) Diagramas de impedância experimental (b) diagramas de bode, para as amostras **C19R** variando-se o tempo de imersão entre 1, 8 e 23 h em solução de NaCl 3,5%.

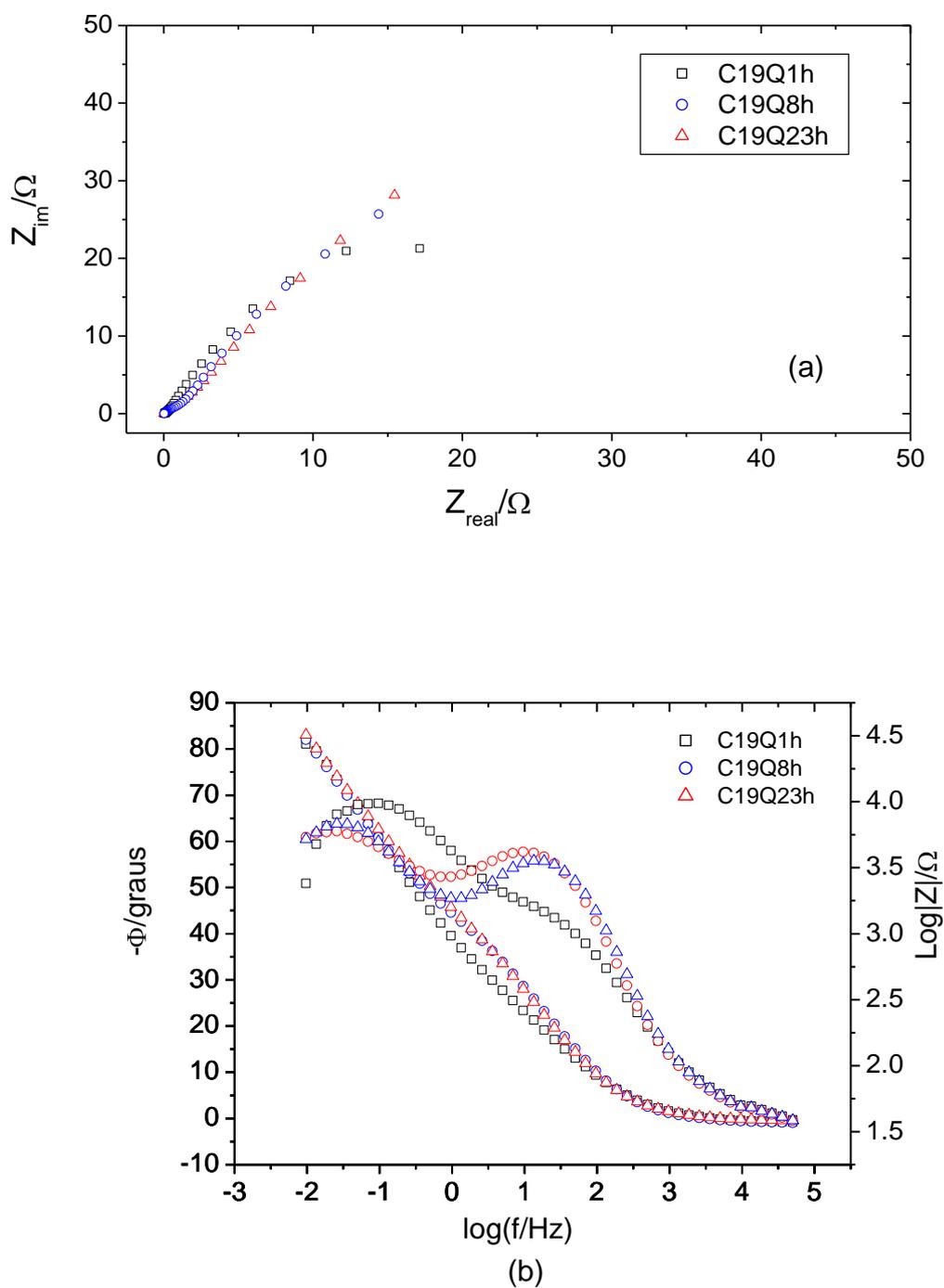


Figura 115 - (a) Diagramas de impedância experimental (b) diagramas de Bode, para as amostras **C19Q** variando-se o tempo de imersão entre 1, 8 e 23 h em solução de NaCl 3,5%.

- Revestimento obtido a partir do pó Diamalloy 3007

A **Figura 116** mostra as curvas de E_{OC} obtidas em solução de NaCl 3,5% para as amostras **DMA15S**, **DMA15R** e **DMA15Q**. Para estes revestimentos também há uma queda brusca no potencial nas primeiras horas de imersão, devido à rápida penetração do eletrólito até o substrato. Para a amostra **DMA15S**, observa-se um valor de E_{OC} próximo ao obtido para o substrato, o que pode ser devido às trincas e delaminação do revestimento entre camadas geradas durante a aspersão térmica (que facilita a penetração do eletrólito). Após algumas horas de imersão, a resposta do E_{OC} será praticamente a do substrato. Já o valor de E_{OC} para as amostras **DMA15R** e **DMA 15C** após 23 h de imersão é menos negativo (-0,5 e -0,21 V respectivamente) que para a amostra **DMA15S**. A amostra **DMA15R** foi a que apresentou maior valor de E_{OC} comparada às demais amostras, inclusive maior que para as amostras aspergidas com o pó Amperit 054.056 (**Figura 112**).

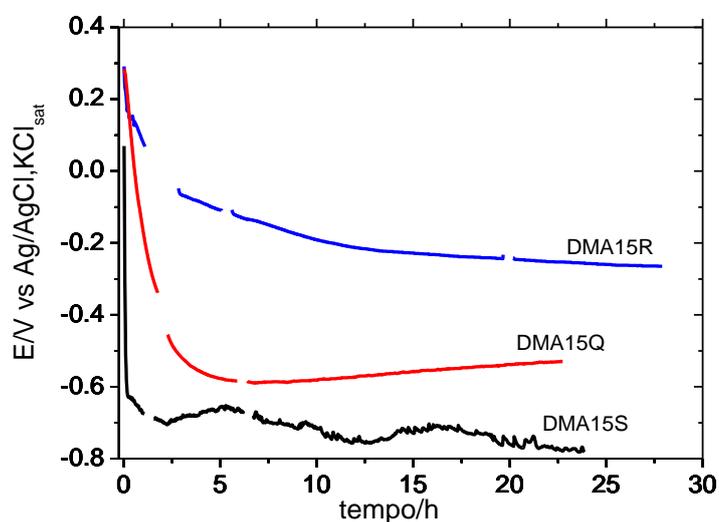


Figura 116 - Potencial de Circuito Aberto (E_{OC}) em função do tempo para as amostras **DMA15S**, **DMA15R** e **DMA15Q**.

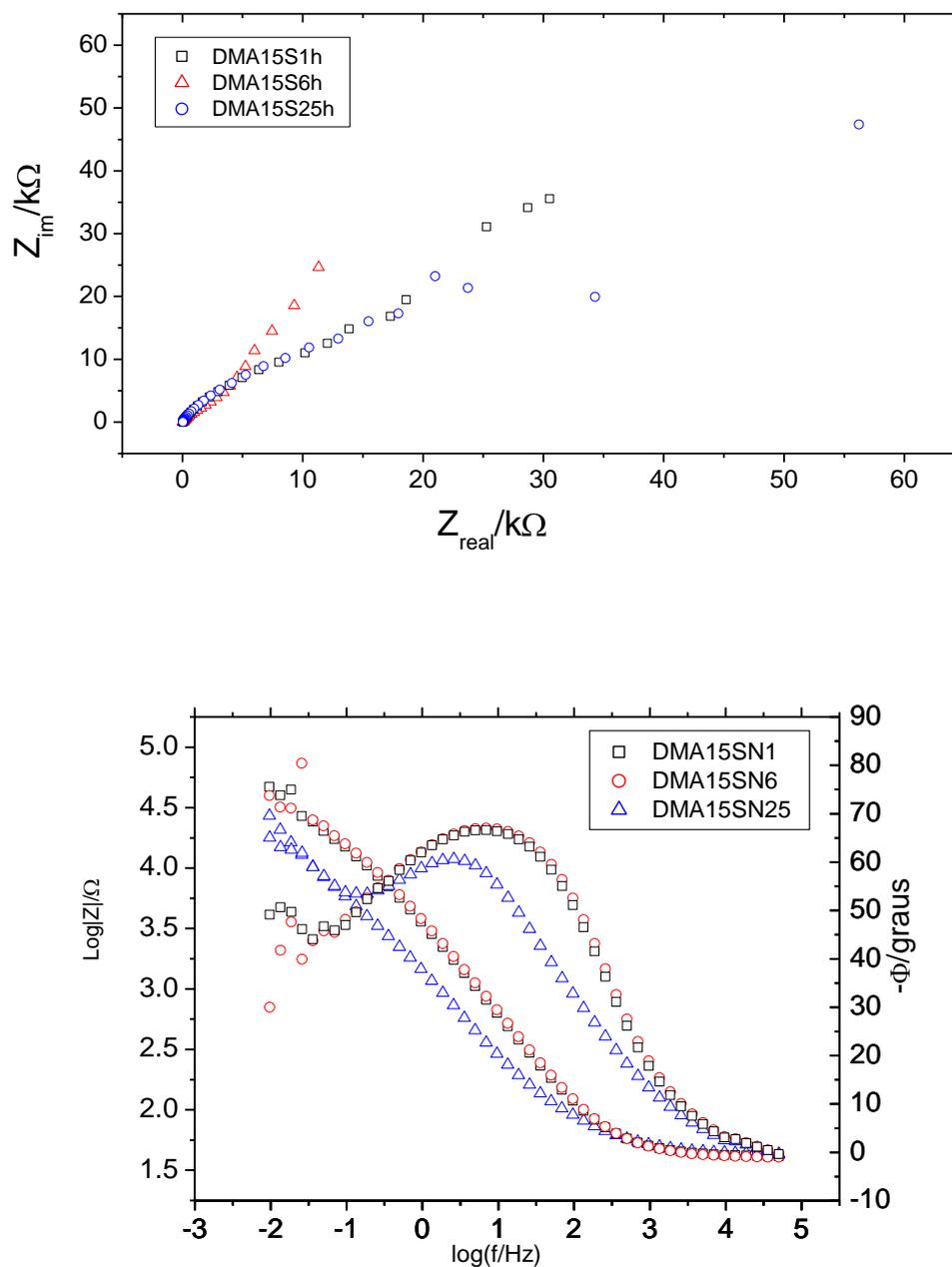


Figura 117 - (a) Diagramas de impedância experimental (b) diagramas de Bode, para as amostras **DMA15S** variando-se o tempo de imersão em 1, 8 e 23 h em solução de NaCl 3,5%.

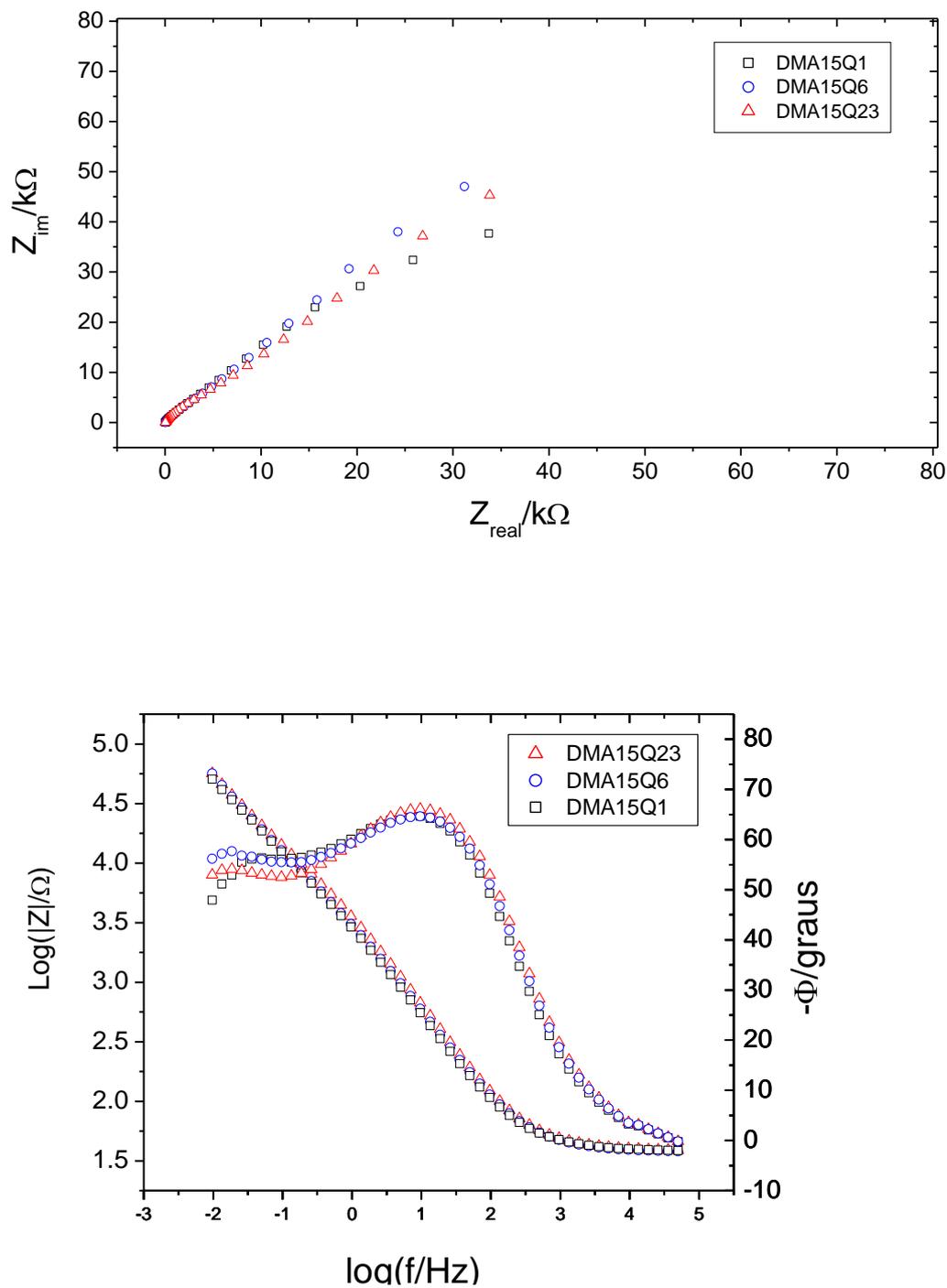


Figura 118 - (a) Diagramas de impedância experimental (b) diagramas de Bode, para as amostras **DMA15Q** variando-se o tempo de imersão em 1, 8 e 23 h em solução de NaCl 3,5%.

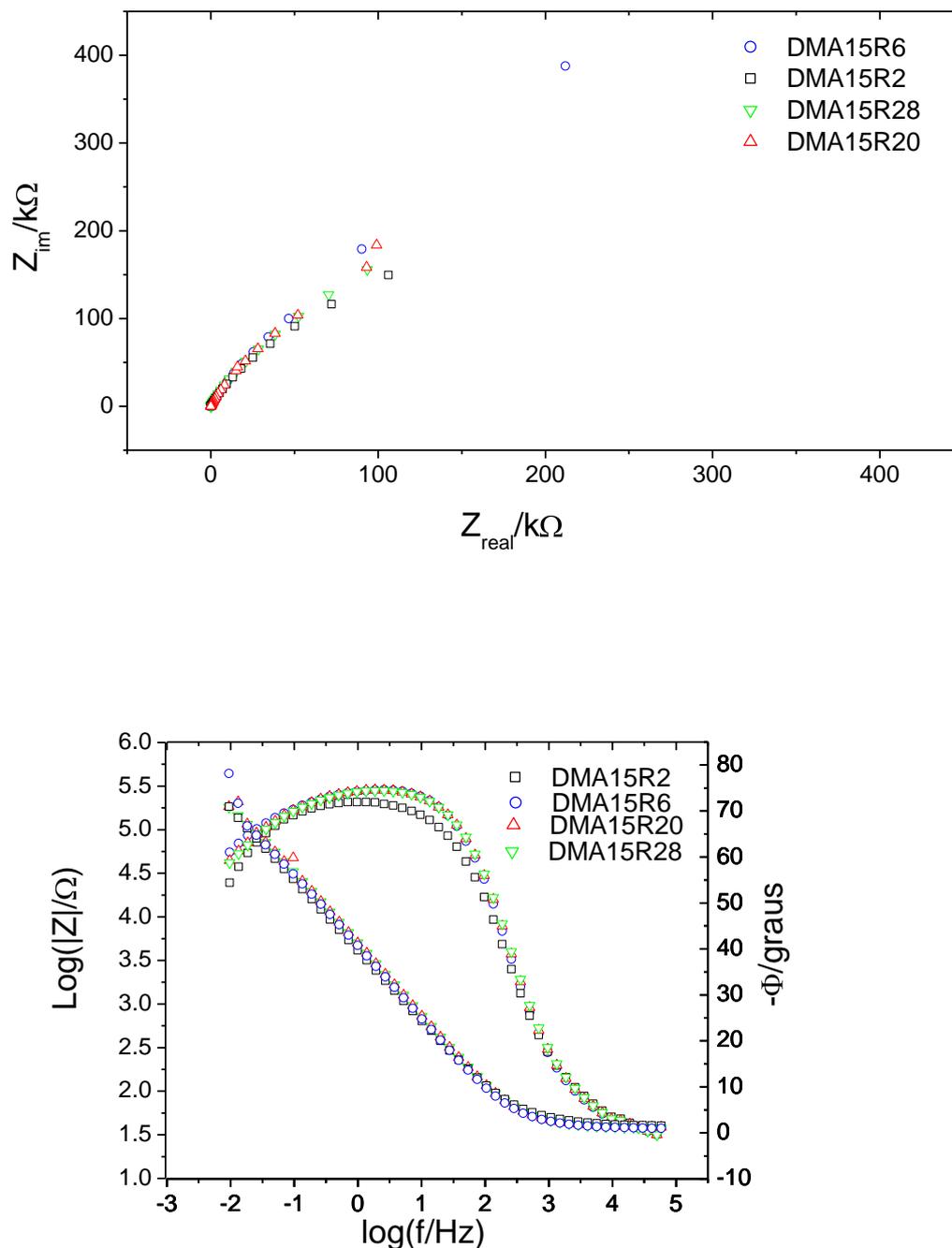


Figura 119 - (a) Diagramas de impedância experimental; (b) diagramas de Bode para as amostras **DMA15R** variando-se o tempo de imersão em 1, 8 e 23 h em solução de NaCl 3,5%.

Analisando-se os diagramas de impedância para a amostra **DMA15S** (**Figura 117**), observa-se um baixo valor de ângulo de fase (**Figura 117b**), que pode ser devido à que a resposta é praticamente a do substrato, por razões já explicadas

anteriormente. Os gráficos de Nyquist mostram pontos dispersos devido à corrosão por pite do substrato (formação e dissolução de óxidos). A amostra **DMA15Q** apresentou valores de impedância na ordem de 20 k Ω (**Figura 118a**) e duas constantes de tempo, sendo a de alta frequência relacionada ao revestimento, e a de baixa frequência atribuída ao substrato. Já a amostra **DMA15R** apresentou uma elevada impedância, da ordem de 200 k Ω (**Figura 119a**) e, no diagrama de Bode-ângulo de fase, observa-se um pico alargado, ou seja, há 2 constantes de tempo e esses dois processos ocorrem em intervalos de frequências muito próximos (**Figura 118b**). Comparando-se com os resultados obtidos para os demais revestimentos, o de Cr₃C₂NiCr, em particular o **DMA19R**, exibiu maior resistência à corrosão.

4.4 Estudo da influência da Aspersão Térmica no revestimento WC-Co na liga AA7050-T7.

No item 4.2 estudou-se o efeito da temperatura de aspersão térmica na liga de alumínio, apenas com a chama da pistola de aspersão, sem o pó. Nesta parte do trabalho estudou-se a influência da aspersão do pó de WC-Co na liga de alumínio AA7050. Escolheu-se estudar a interface dos revestimentos a base de tungstênio, devido aos maiores problemas encontrados na obtenção dos revestimentos de WC-CoCr, conforme discutido anteriormente,

Na **Figura 120**, estão apresentadas imagens obtidas por microscopia óptica da interface **WC-Co/AA7050**. Assim como observado para a amostra tratada com a chama da pistola de HVOF (**Figura 41**), os grãos apresentam menores graus de deformação e maiores tamanhos quando comparados com a amostra original (**Figura 20**). Os grãos maiores apresentam um tamanho de aproximadamente 100 μm , e os menores, em torno de 10 μm . Isso sugere que a aspersão dos revestimentos de WC-Co altera as características estruturais da liga AA7050. Nota-se a presença de precipitado na forma de bastão a partir de aproximadamente 7,5 μm da interface revestimento/substrato.

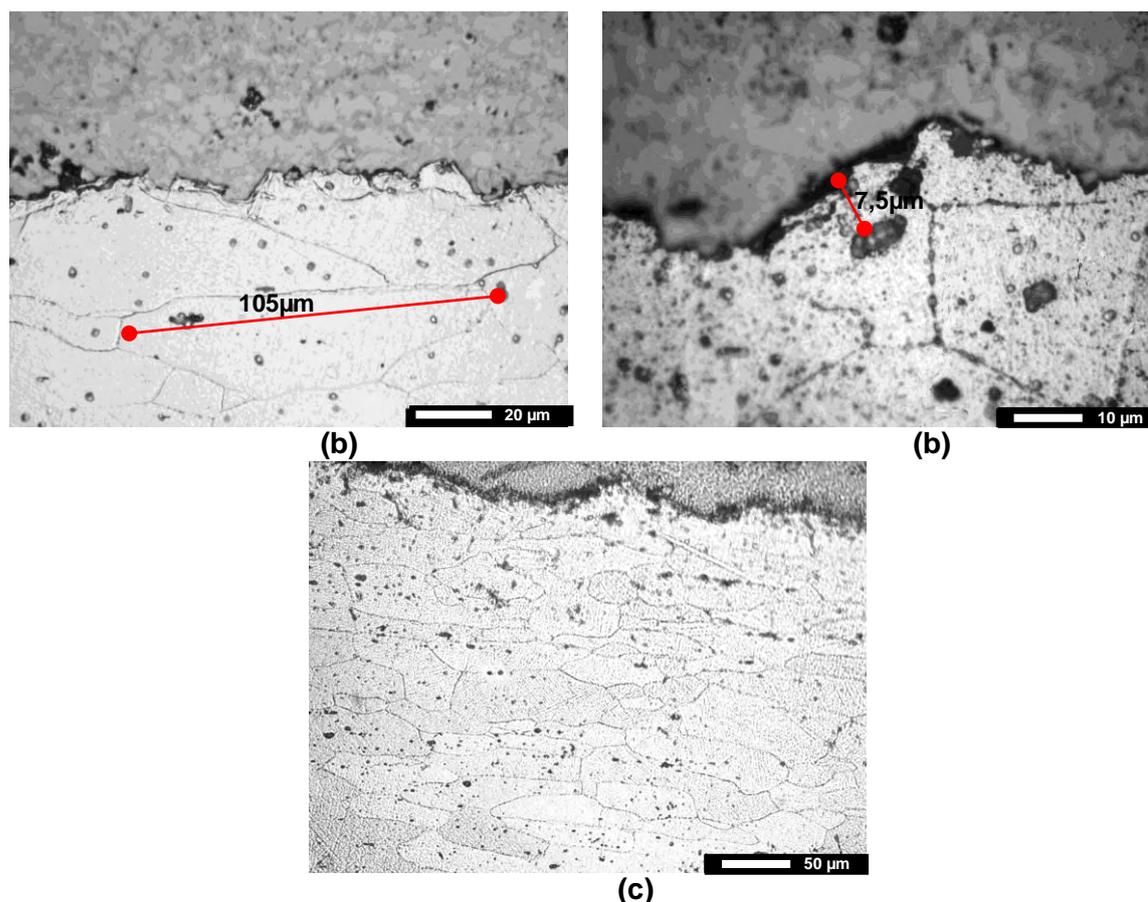


Figura 120 – Imagens de microscopia óptica da interface revestimento/substrato em diversos aumentos (a) 500X; (b) 1000X e (c) 200 X.

Por Microscopia eletrônica de transmissão, observou-se, depois da aspersão de WC-Co sobre a liga de alumínio, que a região do substrato, adjacente ao revestimento ($3,8 \mu\text{m}$), apresenta uma maior região livre de precipitados (**Figura 121b**). Esse aumento da região livre de precipitados está relacionado com o crescimento em volume dos precipitados mais estáveis e com a dissolução de outros. Esta região consiste de precipitados finos orientados, precipitados hexagonais de $0,16 \mu\text{m}$, cerca de 3 vezes maiores que os encontrados no substrato original; nota-se a permanência de precipitados de MgZn_2 no contorno de grão e ausência de precipitados de $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$. Também há alguns precipitados arredondados e hexagonais que parecem estar sobrepostos, mas, na verdade, são precipitados “lath” que estão em diferentes planos. Isso não foi observado no substrato original. Com o aumento da profundidade (cerca de $5 \mu\text{m}$) em relação à interface há um aumento da quantidade de precipitados, predominando os

precipitados hexagonais (**Figura 121c**). Já a partir de 20 μm em relação à interface, a microestrutura do substrato é muito parecida com a amostra original.

Comparando essas amostras com as tratadas com a chama da pistola nota-se que apresentaram as mesmas características na interface revestimento/substrato, a diferença observada está em um maior crescimento dos precipitados hexagonais.

Assim, a aspersão dos revestimentos metálico-cerâmicos na liga AA7050 assim como o tratamento com a chama da pistola altera as características da interface substrato/revestimento dissolvendo alguns precipitados e promovendo o crescimento dos precipitados hexagonais.

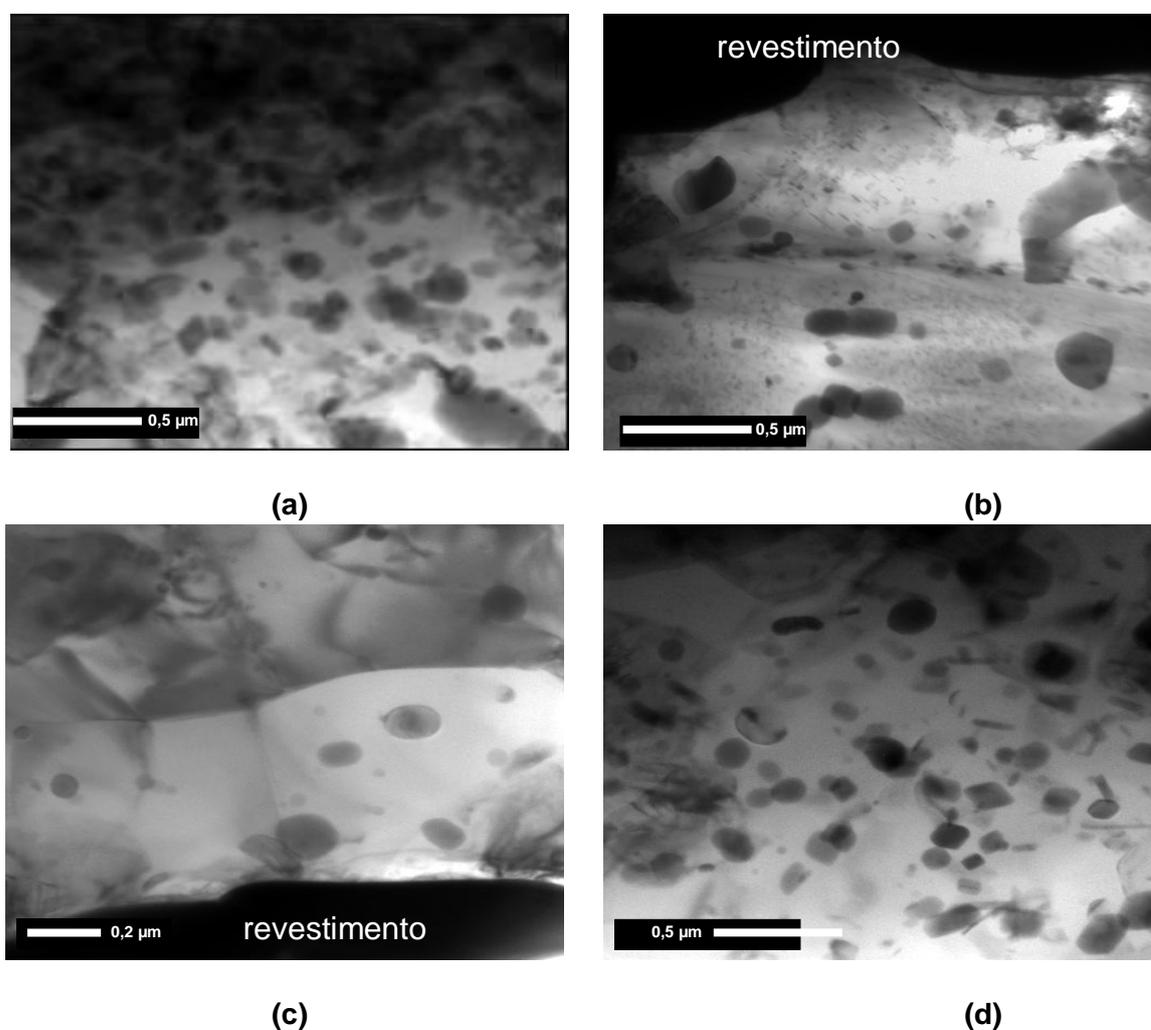


Figura 121 - Microscopia de transmissão eletrônica do substrato AA7050 T7 após aspersão do pó WC-Co (a,b) e interface: (c) 5,0 μm e (d) 20,0 μm em relação à interface.

5 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos nesse trabalho, conclui-se:

1. A liga de alumínio 7050 apresenta grãos heterogêneos de 20 a 145 μm no plano xy, e grãos deformados e alongados no plano xz. Foram caracterizados e identificados diferentes tipos de precipitados por microscopia eletrônica de transmissão (TEM): AlCuFe, precipitados de contorno de grão de MgZn₂, h' Mg(Zn,Al,Cu)₂ e h MgZn₂ e/ou Mg₃Zn₃Al₂ e dispersóides de Al₃Zr.
2. É possível preparar revestimentos metálico-cerâmicos sobre ligas de alumínio mesmo considerando as diferenças de coeficiente de dilatação térmica entre os dois materiais;
3. As variações dos parâmetros e os pós de aspersão térmica influem nas microestruturas e propriedades ao desgaste e à corrosão dos revestimentos;
 - (a) Sobre a Microestrutura: A maior temperatura de chama produz uma maior dissolução de carbonetos e saturação da fase metálica, assim como uma maior formação de óxidos. Um aumento da velocidade das partículas produz um revestimento mais compacto e com uma menor formação de óxidos e dissolução do carboneto e carbono na matriz.
 - (b) Sobre a Resistência ao desgaste:
 - O desgaste por fricção dos revestimentos de Cr₃C₂-NiCr e WC-Co foi menor que o da liga de alumínio AA7050 após 1000 metros de ensaio. Os revestimentos de WC-Co apresentam um melhor desempenho frente à fricção.
 - Os revestimentos de WC-Co apresentaram maior resistência à abrasão, $1 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, que os revestimentos de Cr₃C₂-NiCr, $3 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, devido a sua

maior tenacidade a ruptura. Sendo que ambos revestimentos apresentam uma velocidade de desgaste cerca de dez vezes menores que da liga AA7050.

- A variação das condições de aspersão não alteraram significativamente os valores de coeficiente de fricção e da velocidade de desgaste para os revestimentos de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ e WC-Co.

(c) Sobre a Resistência à Corrosão

- Os revestimentos refrigerados com nitrogênio exibiram uma maior resistência à corrosão que os aspergidos sem refrigeração. As medidas eletroquímicas mostraram que os revestimentos obtidos com o pó $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ Diamalloy 3007 nas condições de aspersão rápidas (maior fluxo de ar e, portanto, maior velocidade nas partículas) apresentam maior resistência à corrosão em solução de NaCl 3,5% após 23 h de imersão.

- Os revestimentos de WC-Co e WC-CoCr exibiram uma menor proteção contra a corrosão da liga AA7050 que os revestimentos de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$. Comparando-se as condições de aspersão dos revestimentos WC-Co, o preparado com maior temperatura de chama (**W19Q**) apresentou maior resistência à corrosão. Os revestimentos de WC-CoCr aspergidos em 15 e 20 passes sem refrigeração do substrato exibem uma resistência a corrosão próxima da liga AA7050.

4. A refrigeração do substrato com nitrogênio líquido minimiza as tensões residuais originadas durante a aspersão térmica, principalmente para os revestimentos a base de tungstênio e aumenta significativamente a resistência à corrosão dos revestimentos em meio de NaCl 3,5%;

5. A chama da pistola de aspersão altera as características da liga AA7050 especialmente na interface substrato/revestimento promovendo a dissolução de alguns precipitados e o crescimento dos precipitados hexagonais.

REFERÊNCIAS

- 1 STARKE, E. A. Jr.; STALEY, J. T. Application of modern aluminum alloys to aircraft. *Progress in Aerospace Sciences*, v. 32, p. 131-172, 1996.
- 2 PAWLOWSKI, L. *The science and engineering of thermal spray coatings*. New York: Wiley & Sons, 1995. 414 p.
- 3 CABOT, P. L.; FERNANDEZ, J.; GUILMANY, J. M. Electrochemical corrosion of cermet coatings in artificial marine water. *Materials Science Forum*, v. 289-292, p. 667-678, 1998.
- 4 SUEGAMA, P. H. *Revestimentos de Cr₃C₂-NiCr obtidos por aspersão a alta velocidade: caracterização eletroquímica em solução 0,5 M de H₂SO₄*. 2001. 156 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1999.
- 5 SUEGAMA, P. H.; FUGIVARA, C. S.; FERNÁNDEZ, J.; DELGADO, J.; GUILMANY, J. M.; BENEDETTI, A. V. Electrochemical behaviour of thermally sprayed Cr₃C₂-NiCr coatings in 0.5m H₂SO₄ environment. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 32, n. 11, p. 1287-1295, 2002.
- 6 SUEGAMA, P. H.; FUGIVARA, C. S.; GUILMANY, J.; DELGADO, J.; BENEDETTI, A. V. . Microstructure of coatings obtained by high velocity oxygen-fuel spraying (HVOF). *Acta Microscopica*, v. 12, p. 159-164, 2003.
- 7 SUEGAMA, P. H.; FUGIVARA, C. S.; GUILMANY, J. M.; DELGADO, J.; BENEDETTI, A. V. Electrochemical characterization study of coatings obtained by high velocity oxy-fuel spraying (HVOF). *Portugaliae Electrochimica Acta*, v. 21, p. 141-154, 2003.
- 8 WENZELBURGER, M.; ESCRIBANO, M.; GADOW, R. Modeling of thermally sprayed coatings on light metal substrates: layer growth and residual stress formation. *Surface and Coatings Technology*, v. 180-181, p. 429-435, 2004.
- 9 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. *Fundamentos e aplicações do alumínio*. São Paulo, 2007. 102 p.

-
- 10 CALLISTER, W. D. Jr. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

 - 11 ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE. (Dir.). *ASM handbook*. [Metals Park]: ASM International, 1992. v. 2, 1328 p.

 - 12 GOMES, R. M.; BRESCIANI, E. F. *Propriedades e usos dos metais não ferrosos*. São Paulo: ABM, 1987.

 - 13 HATCH, J. E. *Aluminum: properties and physical metallurgy*. Ohio: Metals Park, 1984.

 - 14 DAVIS, J. R. *Aluminum and aluminum alloys*. Ohio: Materials Park, 1993.

 - 15 SMITH, W. F. *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. [S.l.]: Mc Graw Hill, 1992. 453 p.

 - 16 RINGER, S. P.; HONO, K. Microstructural evolution and age hardening in aluminum alloys: atom probe field-ion microscopy and transmission electron microscopy studies. *Materials Characterization*, v. 44, p. 101-103, 2000.

 - 17 FERRAGUT, R.; SOMOZA, A.; TOLLEY, A. Microstructural evolution of 7012 alloy during the early stages of artificial ageing. *Acta Materialia*, v. 47, n. 17, p. 4355-4364, 1999.

 - 18 SU, J. Q.; NELSON, T. W.; MISHRA, R.; MAHONEY, M. Microstructural investigation of friction stir welded 7050-T651 aluminum. *Acta Materialia*, v. 51, p. 713-729, 2003.

 - 19 WU, Y. L.; FROES, F. H.; ALVAREZ A.; LI, C. G.; LIU, J. Microstructure and properties of a new super-high-strength Al-Zn-Mg-Cu alloy C912. *Materials Design*, v. 18, p. 211-215, 1997.

 - 20 WEI, R. P.; LIAO, C. M.; GAO, M. A transmission electron microscopy study of constituent-particle-induced corrosion in 7075-T6 and 2024-T3 aluminum alloys. *Metallurgical and Materials Transaction*, v. 29, n. 4, p. 1153-1160, 1988.

 - 21 PANOSSIAN, Z. *Corrosão e proteção contra a corrosão em equipamentos e estruturas metálicas*. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993. v. 2.

-
- 22 WERNICK, S.; PINNER, R.; SHEASBY, P. G. *The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys*. Teddington: Finishing Publications, 1987. 129 p.
- 23 BRILLAS, E.; CABOT, P. Q.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J. A.; PÉREZ, E.; RODRIGUEZ, R. M. Electrochemical oxidation of high-purity and homogeneous Al-Mg alloys with low Mg contents. *Electrochimica Acta*, v. 43, n. 7, p. 799–800, 1998.
- 24 VIJH, A. K. The dependence of the pitting potentials of aluminum alloys on the solid-state cohesion of the alloying metals. *Corrosion Science*, v. 36, n. 9, p. 1615-1623, 1994.
- 25 GENTIL, V. *Corrosão*. 2. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1996. 453 p.
- 26 GEMELLI, E. *Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000. 183 p.
- 27 SMIALOWSKA, Z. S. Pitting corrosion of aluminum. *Corrosion Science*, v. 41, n. 1, p. 1743-1767, 1999.
- 28 CHI-MIN, L.; ROBERT, P. Galvanic coupling of model alloys to aluminum - a foundation for understanding particle - induced pitting in aluminum alloys. *Electrochimica Acta*, v. 45, p. 881-888, 1999.
- 29 WINKLER, S. L.; RYAN, M. P.; FLOWER, H. M. Pitting corrosion in cast 7XXX aluminium alloys and breereinforced MMCs. *Corrosion Science*, v. 46, p. 893-902, 2004.
- 30 SUTER, T.; ALKIRE, C. R. Microelectrochemical studies of pit initiation at single inclusions in Al 2024-T3. *Journal of Electrochemical Society*, v. 148, p. B36-42, 2001.
- 31 GARRIDO, J. A.; CABOT, P. L.; RODRIGUEZ, R. M.; PÉREZ, E.; MOREIRA, A. H.; SUMODJO, P. T. A.; BENEDETTI, A. V. Voltammetric study of Al-Zn alloys in chloride solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 29, p. 1241-1244, 1999.
- 32 CABOT, P. L.; CENTELLAS, F. J.; GARRIDO, A.; ROGRÍGUEZ, R. M.; BRILLAS, E.; PÉREZ, E.; BENEDETTI, A. V.; SUMODJO, P. T. A. Influence of the heat treatment in the electrochemical corrosion of Al-Zn-Mg alloys. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 22, p. 541-552, 1992.

-
- 33 MOREIRA, A. H.; BENEDETTI, A. V.; SUMODJO, P. T. A.; GARRIDO, J. A.; CABOT, P. L. Electrochemical behaviour of heat-treated Al-Zn-Mg alloys in chloride solutions containing sulphate. *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 2823-2831, 2002.
- 34 CABOT, P. L.; GARRIDO, J. A.; PÉREZ, E.; MOREIRA, A. H.; SUMODJO, P. T. A.; PROUD, W. EIS study of heat-treated Al-Zn-Mg alloys in the passive and transpassive potential region. *Electrochimica Acta*, v. 40, p. 447-454, 1995.
- 35 SUAY, J. J.; GIMÉNEZ, E.; RODRÍGUEZ, T., HABBIB, K.; SAURA, J. J. Characterization of anodized and sealed aluminium by EIS. *Corrosion Science*, v. 45, p. 611-62, 2003.
- 36 HAMDY, A. S.; BECCARIA, A. M.; TEMTCHENKO, T. Corrosion protection of AA6061 T6 by fluoropolymer coatings in NaCl solution. *Surface and Coatings Technology*, v. 155, p. 176-18, 2002.
- 37 CAMPESTRINI, P.; VAN WESTING, E. P. M.; WIT, J. H. W. Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminium alloy. Part II: EIS investigation. *Electrochimica Acta*, v. 46, p. 2631-264, 2001.
- 38 FEDRIZZI, L; BIANCHI, A.; DEFLORIAN, F.; ROSSI, S.; BONORA, P.L. Effect of chemical cleaning on the corrosion behaviour of painted aluminium alloys. *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 2159-2168, 2002.
- 39 LIMA, C. C.; TREVISAN, R. *Aspersão térmica: fundamentos e aplicações*. São Paulo: ArtLiber, 2002. 148 p.
- 40 SOVOLEV, V.; GUILMANY, J. M.; NUTTING, J. *High velocity oxy-fuel spraying*. London: Maney, 2004. 397p.
- 41 SANTOS, A. J. M. *Caracterización de recubrimientos de acero inoxidable obtenidos mediante proyección térmica*. 1999. 237 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Facultad de Física Química, Universitat de Barcelona, Barcelona, 1999.
- 42 HERMAN, H. Plasma - spray coating. *Scientific American*, v. 259, p. 78-83, 1985.
- 43 GUILMANY, J. M.; NUTTING, J.; DONG, Z.; DE PACO, J. M. The influence of WC-Co HVOF thermal spraying on the microstructure of an Al-4%Cu alloy substrate. *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 33, p. 1055-1062, 1995.

-
- 44 HOFFMAN, R.; VREIJLING, M. P. W.; FERRARI, G. M.; DE WIT, J. H. W. Electrochemical methods for characterization of thermal spray corrosion resistant stainless steel coatings. *Materials Science Forum*, v. 280-292, p. 641-654, 1998.
- 45 NEVILLE, A.; HODGKIESS, T. An analysis of environmental factors affecting corrosion behavior of thermal spray cermet coatings. In: INTERNATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 15th, 1998, Nice. *Proceedings...* Ohio: ASM International, 1998. v. 1, p. 161-166.
- 46 KIM, D. Y.; HAN, M. S.; YOUN, J. G. Characterization of erosion resistant Cr₃C₂-NiCr plasma sprayed coatings. In: NATIONAL SPRAY CONFERENCE, 9th, 1996, Cincinnati. *Proceedings...* Ohio: ASM International, 1996. v. 1, p. 123-128.
- 47 BARNARD, P. M.; SUTTON, J. Service Experience of environmental coatings in Industrial gas turbines. In: HIGH TEMPERATURE SURFACE ENGINEERING CONFERENCE, 1st, 1997, Edinburg. *Proceedings...* London: Institute of Materials, 1997. p. 1-4.
- 48 ROGNE, T.; SOLEM, T.; BERGET, J. Effect of metallic matrix composition on the erosion-corrosion behaviour of WC-coatings. In: UNITED THERMAL SPRAY CONFERENCE, 1st, 1997, Indianapolis. *Proceedings...* Indianapolis: ASM International, 1997. v. 1, p. 113-118.
- 49 DVORAK, M.; HEIMGARTNER, P. Assessment of HVOF coating for wet corrosion protection. In: INTERNATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 15th, 1998, Nice. *Proceedings...* Ohio: ASM International, 1998. v. 1, p. 95-100.
- 50 DELGADO, J. *Fenomenología y caracterización de la resistencia a la corrosão electroquímica en diversos medios agresivos de recubrimientos obtenidos por Aspersión Térmica*. 2001. 516 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Facultad de Física Química, Universitat de Barcelona, Barcelona, 2001.
- 51 NORMAND, B.; HERBIN, W.; LANDEMARRE, O.; CODDET, C.; PAGETTI, J. Corrosion resistance of thermal spray inconel 690 coatings. In: INTERNATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 15th, 1998, Nice. *Proceedings...* Ohio: ASM International, 1998. p. 69-73.
- 52 GUILMANY, J. M.; FERNÁNDEZ, J.; DELGADO, J.; BENEDETTI, A. V. *Influence of thermal treatments in the corrosion behaviour of HVOF Cr₃C₂-NiCr coatings*. INTERNATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 2nd, 2001, Singapore. *Proceedings...* Ohio: ASM International, 2001. v. 1, p. 1165-1169.

-
- 53 GUILMANY, J. M.; FERNÁNDEZ, J.; DELGADO, J.; BENEDETTI, A. V.; CLIMENT, F. Effects of thickness coating on the electrochemical behaviour of thermal spray Cr₃C₂-NiCr coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 153, p. 107-113, 2002.
- 54 GUILMANY, J. M.; FERNÁNDEZ, J.; BENEDETTI, A. V.; DELGADO, J. Corrosion Behaviour of Thermally Sprayed Stainless Steel Coating Against Aqueous Environments In: INTERNATIONAL CORROSION CONGRESS FRONTIERS IN CORROSION SCIENCE AND TECHNOLOGY, 15th, 2002, Granada. *Proceedings...* Granada: ICC, 2002.
- 55 SOUZA, V. A. D.; NEVILLE, A. Linking electrochemical corrosion behaviour and corrosion mechanisms of thermal spray cermet coatings (WC/CrNi and WC/CrC/CoCr). *Materials Science and Engineering A*, v. 352, p. 202-21, July, 2003.
- 56 CHIDAMBARAM, D.; CLAYTON, C. R.; DORFMAN, M. R. Evaluation of the electrochemical behaviour of HVOF-sprayed alloy coatings. *Surface and Coating Technology*, v. 176, p. 307-317, 2004.
- 57 FEDRIZZI, L.; ROSSI, S.; CRISTEL, R.; BONORA, P. L. Corrosion and wear behaviour of HVOF cermet coatings used to replace hard chromium. *Electrochimica Acta*, v. 49, n. 17-18, p. 2803-2814, July 2004.
- 58 SAHRAOUI, T.; FENINECHE, N. E.; MONTAVON, G.; CODDET, C. Structure and wear behaviour of HVOF sprayed Cr₃C₂-NiCr and WC-Co coatings. *Materials and Design*, v. 24, p. 309-313, 2003.
- 59 VUORISTO, P.; LAURILA, J.; VIPPOLA, M.; MÄNTYLÄ, T.; NIEMI, K.; REDOLA, S. Advanced oxide ceramic coatings for applications demanding high wear resistance In: INTERNATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 3rd, 2003, Orlando. *Proceedings...* Ohio: ASM International, 2003. v. 1, p. 233-236.
- 60 IRONS, G.; KRATOCHVIL, W. R.; BULLOCK, W. R.; ROY, A. Investigations of erosion-resistant chromium carbide coatings sprayed with the high pressure HVOF process. In: INTERNATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 7th, 1994, Boston. *Proceedings...* Ohio: ASM International, 1994. v. 1, p. 127-133.
- 61 KURODA, S.; KAWAKITA, J.; FUKUSHIMA, T. Importance of the adhesion of HVOF sprayed coatings for aqueous corrosion resistance. In: INTERNATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 2nd, 2001, Singapore. *Proceedings...* Ohio: ASM International, 2001. v. 1, p. 1123-1130.

-
- 62 TAN, J. C.; LOONEY, L.; HASHMI M, S. J. Component repair using HVOF thermal spraying. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 92-93, p. 203-208, 1999.
- 63 KAWAKITA, J.; FUKUSHIMA, T.; KURODA, S. Corrosion Behaviour of HVOF sprayed coatings in seawater. INTERNATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 2nd, 2001, Singapore. *Proceedings...* Ohio: ASM International, 2001. v. 1, p. 1137-1142.
- 64 TOBE, S. A review on protection from corrosion, oxidation and hot corrosion by thermal spray coatings. In: INTERNATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 15th, 1998, Nice. *Proceedings...* Ohio: ASM International, 1998. v. 1, p. 3-11.
- 65 HODGKIESS, T.; NEVILLE, A. An analysis of environmental factors affecting corrosion behaviour of thermal spray cermet coating. In: INTERNATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 2nd, 2001, Singapore. *Proceedings...* Ohio: ASM International, 2001. v. 1, p. 63-68.
- 66 CALLA, E.; MODI, S. C.; NIKU-LARI, A. Characterisation of molibdenum coatings by a newly developed flame spray process. In: INTERNATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 15th, 1998, Nice. *Proceedings...* Ohio: ASM International, 1998. v. 1, p. 1445-1451.
- 67 JIA, Y.; YU, F. A Comparison of properties of NiCrBSi-WC coatings deposited by HVOF and flame-fused processes. In: INTERNATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 1st, 1995, Kobe. *Proceedings...* Ohio: ASM International, 1995. v. 1, p. 639-643.
- 68 DING, C.; LI, J.; ZHANG, L.; YU, X. Wear evaluation of plasma sprayed oxide and carbide coatings. In: INTERNATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 15th, 1998, Nice. *Proceedings...* Ohio: ASM International, 1998. v. 1, p. 275-280.
- 69 TOMA, D.; BRANDL, W.; MARGINEAN, G. Wear and corrosion behaviour of thermally sprayed cermet coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 138, p. 149-158, 2001.
- 70 NATISHAN, P. M.; LAWRENCE, S. H.; FOSTER, R. L.; LEWISB, J.; SARTWELL, B. D. Salt fog corrosion behavior of high-velocity oxygen-fuel thermal spray coatings compared to electrodeposited hard chromium. *Surface and Coatings Technology*, v. 130, p. 218-223, 2000.

-
- 71 PICAS, J. A.; FORN, A.; RILLA, R.; MARTIN, E. HVOF thermal sprayed coatings on aluminium alloys and aluminium matrix composites. *Surface & Coatings Technology*, v. 200, n. 1-4, p. 1178-1181, Oct. 2005.
- 72 RABINOWICZ, E. *Friction and wear of materials*. 2nd ed. New York: John Wiley, 1995. 315 p.
- 73 MIYAMOTO, T.; SUGIMOTO, S. Current conditions in a future trends of thermal spray technology in the japanese automobile industry. In: INTERNATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 1st, 1995, Kobe. *Proceedings...* Ohio: ASM International, 1995. v. 1, p. 3-8.
- 74 NAKAGAWA, P. M.; KAWAKA, F.; KUDOH, T. Trends in automotive applications of thermal spray technology in Japan. In: INTERNATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 7th, 1994, Boston. *Proceedings...* Boston: ASM International, 1994. v. 1, p. 1-6.
- 75 MCGRAN, R. T. R.; SHADLEY, J. R.; RYBICKI, E. F.; BODGER, B. E.; EMERY, W. A.; SOMERVILLE, D. A.; GREVING, D. J. Evaluation of residual stresses and fatigue life of WC thermal spray coated aircraft landing gear materials. In: INTERNATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 15th, 1998, Nice. *Proceedings...* Ohio: ASM International, 1998. v. 1, p. 557-562.
- 76 SAWA, M.; OOHORI, J. Application of thermal spray technology at steelworks. In: INTERNATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 1st, 1995, Kobe. *Proceedings...* Kobe: ASM International, 1995. v. 1, p. 37-42.
- 77 HEATH, G. R.; POLAK, R.; GUSTAFSSON, S.; TSUJITA, T. Development of reliable spray and fuse coatings for boiler protection. In: INTERNATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 2nd, 2001, Singapore. *Proceedings...* Ohio: ASM International, 2001. v. 1, p. 21-28.
- 78 KUMAR, A.; BOY, J.; ZATORSKI, R.; MARCH, P. Cavitation resistance of thermal spray coatings. In: INTERNATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 3rd, 1997, Indianapolis. *Proceedings...* Ohio: ASM International, 1997. v. 1, p. 83-90.
- 79 RAINGER, S.; BLUNT, J. *Engineering coatings: design and applications*. 2nd ed. Cambridge: England Woodhead Publishing, 1998. 336 p.

-
- 80 DALLAIRE, S.; LEVERT, H. Erosion resistance of arc sprayed coatings to iron or at 25^oC and 330^oC. In: INTERNATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 3rd, 1997, Indianapolis. *Proceedings...* Ohio: ASM International, 1997. v. 1, p. 65-72.
- 81 ZHAO, L.; LUGSCHEIDER, E. Influence of the spraying processes on the properties of 316L stainless steel coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 162, p. 6-10, 2003.
- 82 BOCKRIS, J. O. M.; CONWAY, B. E. *Modern aspects of electrochemistry*. 2nd ed. New York: Plenum Press, 1998. 521 p.
- 83 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *G59-97: standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance*. Philadelphia, 2000. 3 p.
- 84 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *G102-89: standard practice for calculation of corrosion rates and related Information from electrochemical*. Philadelphia, 1994. 6 p.
- 85 NICHOLSON, R. S.; SHAIN, I. Theory of stationary electrode polarography: single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems. *Analytical Chemistry*, v. 36, p. 706-723, 1964.
- 86 LEVIE, R. *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*. New York: P. Delahay and C. W. Tobias, 1967. v. 6.
- 87 BRUG, G. J.; VAN DEN EEDEN, A. L. G.; SLUYTERS-REHBACH, M.; SLUYTER, J. H. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal Electroanalytical Chemistry*, v. 176, p. 275-295, 1984.
- 88 MACDONALD, J. R.; KENAN, W. R. *Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems*. New York: Wiley-Interscience, 1987. 368 p.
- 89 CAI, M.; PARK, S. M. Oxidation of zinc in alkaline solutions studied by electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 143, p. 3895-3902, 1996.

-
- 90 FUGIVARA, C. S. *Comportamento eletroquímico de eletrodos a base de dióxido de estanho e sua aplicação na oxidação do cianeto*. 1997.153 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.
- 91 BERTHIER, F.; DIARD, J. P.; MICHEL, R. Distinguishability of equivalent circuits containing CPEs. Part I: Theoretical part. *Journal of the Electroanalytical Chemistry*, v. 510, p. 1-11, 2001.
- 92 WALTER, G. W. A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. *Corrosion Science*, v. 26, p. 681-703, 1986.
- 93 TAIT, W. S. Using electrochemical measurements to estimate coating and polymer film durability. *Journal of Coatings Technology*, v. 75, p. 45-50, 2003.
- 94 BOUKAMP, A. B. A package for impedance/admittance data analysis. *Solid State Ionics*, v. 18-19, p.136-140, 1986.
- 95 BOUKAMP, A. B. A Nonlinear least squares fit procedure for analysis of admittance data of electrochemical systems. *Solid State Ionics*, v. 20, p. 31-44, 1986.
- 96 LEE, G. L.; SELMAN, J. R. Ac-superimposed-on-dc characteristics of fuel cell electrode reactions - part I. Partially submerged smooth electrode. *Electrochimica Acta*, v. 38, p. 2281-2290, 1993.
- 97 PIRNÁT, A.; MÉSZÁROS, L.; LENGYEL, B. Study of the formation of chromate layer on zinc by impedance technique. *Electrochimica Acta*, v. 35, p. 515-522, 1990.
- 98 BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. *Electrochimica Acta*, v. 41, p. 1073-1082, 1996.
- 99 WESTING, E. P. M. VAN.; FERRARI, G. M.; WIT, J. H. W. DE. The determination of coating performance with impedance measurements-IV. Protective mechanism of anticorrosion pigments. *Corrosion Science*, v. 36, p.1323-1346, 1994.
- 100 MANSFELD, F.; LIN, S., CHEN, Y. C.; SHIH, H. Minimization of High-Frequency Phase Shifts in Impedance Measurements. *Journal of Electrochemical Society*, v.135, p. 906-907, 1988.

-
- 101 SONG, G. Equivalent circuit model for AC electrochemical impedance spectroscopy of concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 30, p. 1723-1730, 2000.
- 102 ROBSON, J. D. Microstructural evolution in aluminum alloy 7050 during processing. *Materials Science Engineering A*, v. 382, p. 112-121, 2004.
- 103 DUTRA, C. A. M.; PEREIRA, M. C.; BALDUCCI, I.; CODARO, E. N.; NAKAZATO, R. Z. Estudo da corrosão das ligas Al (2024) e Al (7050) em solução de NaCl contendo nitrato e nitrito a diferentes pHs. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSAO, 21.; CONFERENCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 5., 2001, Sao Paulo. *Anais...* Sao Paulo: ABRACO, 2001. v. 1.
- 104 SCHMUTZ, P.; FRANKEL, G. S. Characterization of AA 2024-T3 by scanning kelvin probe force microscopy. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 145, p. 2285-2295, 1998.
- 105 BLANC, C.; GASTAUD, S.; MANKOWSKI, G. Mechanistic studies of the corrosion of 2024 aluminum alloy in nitrate solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 150, p. B396-B404, 2003.
- 106 PEREIRA, M. C. *Efeito do tratamento térmico na resistência à corrosão das ligas de alumínio 7010, 7050 e 7475 utilizadas na indústria aeronáutica*. 2002. 203 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2002.
- 107 MONDOLFO, L. F. *Aluminum alloys: structure and properties*. London: Butterworths, 1976. 971 p.
- 108 YAN, J.; CHUNZHI, L.; MINGGAO, Y. On the r' precipitate phase in 7050 aluminium alloy. *Materials Science and Engineering*, v. 141, p.123-128, 1991.
- 109 WU, Y. L.; CHENGGONG, L.; FROES, F. H.; ALVAREZ, A. Microalloying of Sc, Ni, and Ce in an advanced Al-Zn-Mg-Cu alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 30, n. 4, p. 1017-1024, 1998.
- 110 GJONNES, J.; SIMENSON, C. J. An electron microscope investigation of the microstructure in an aluminium-zinc-magnesium alloy. *Acta Metallurgica*, v. 18, p. 881-890, 1970.

-
- 111 ORTNER, S. R.; GROVENOR, C. R. M.; SHOLLOCK, B. A. On the structure and composition of G-P zones in high purity AlZnMg alloys. *Scripta Metallurgica*, v. 22, p. 839-842, 1988.
- 112 DUMONT, M.; LEFEBVRE, W.; DOISNEAU-COTTIGNIE, B.; DESCHAMPS, A. Characterisation of the composition and volume fraction of η precipitates in an Al-Zn-Mg alloy by a combination of atom probe, small-angle X-ray scattering and transmission electron microscopy. *Acta Materialia*, v. 53, p. 2881-2892, 2005.
- 113 DESCHAMPS, A.; BRECHET, Y. Influence of quench and heating rates on the ageing response of an Al-Zn-Mg-(Zr) alloy. *Materials Science and Engineering*, v. A251, p. 200-207, 1998.
- 114 ABALLE, A.; BETHENCOURT, M.; BOTANA, F. J.; CANO, M. J.; MARCOS, M. Influence of the cathodic intermetallics distribution on the reproducibility of the electrochemical measurements on AA5083 alloy in NaCl solutions. *Corrosion Science*, v. 45, p.161-180, 2003.
- 115 GUILMANY, J. M.; ESPALLARGAS, N.; SUEGAMA, P. H.; BENEDETTI, A. V. Comparative study of Cr_3C_2 -NiCr coatings obtained by HVOF and hard chromium coatings. *Corrosion Science*, v. 48, p. 2998-3013, 2006.
- 116 GUILMANY, J. M.; FERNÁNDEZ, J.; ESPALLARGAS, N.; SUEGAMA, P. H.; BENEDETTI, A. V. Influence of spraying parameters on the electrochemical behaviour of HVOF thermally sprayed stainless steel coatings in 3.4% NaCl. *Surface and Coatings Technology*, v. 200, p. 3064-3072, 2006.
- 117 SUEGAMA, P. H.; ESPALLARGAS, N.; GUILMANY, J. M.; FERNÁNDEZ, J.; BENEDETTI, A. V. Electrochemical and structural characterization of treated Cr_3C_2 -NiCr coatings. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 153, n.10, p.B434-445, 2006.
- 118 SUEGAMA, P. H.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V.; FERNÁNDEZ, J.; ESPALLARGAS, N.; DELGADO, J.; GUILMANY, J. M. Microstructure and electrochemical studies of Cr_3C_2 -NiCr coatings. In: VARGUS, E. P. (Ed.). *New research on electrochemistry*. New York: Nova Science Publishers, 2007. cap. 4.
- 119 REBECCA, A. C.; GERALDINE, L. K. Aluminon: its limited application as a reagent for the detection of aluminum species. *Journal of Histochemistry and Cytochemistry*, v. 33, p. 729-732, 1985.

-
- 120 MALACHESKY, P. Aluminum. In: BARD, A. J. (Ed.). *The encyclopedia of the electrochemistry of elements*. New York: Marcel Dekker, 1976. v. 6, cap. 3, p. 130-142.
- 121 FLIS, J.; KOWALCZYK, K. Effect of sulphate anions on tunnel etching of aluminium. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 25, p. 507, 1995.
- 122 BEMPORAD, E.; SEBASTIANI, M.; DE FELICIS, D.; CARASSITI, F.; VALLE, R.; CASADEI, F. Modelling, production and characterisation of duplex coatings (HVOF and PVD) on Ti-6Al-4V substrate for specific mechanical applications. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, p. 7652-7662, 2007.
- 123 GUILMANY, J. M.; DE PACO, J. M.; MIGUEL, J. R.; NUTTING, J. Characterization of the W₂C phase formed during the high velocity oxygen fuel spraying of a WC + 12 pct Co powder. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 30, p. 1913-1921, 1998.
- 124 MEHER, H. *Diffusion in solid metals and alloys*. New York: Springer-Verlag, 1990. v. 26.
- 125 PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. *Phase transformations in metals and alloys*. London: Chapman & Hall, 1992. 514 p.
- 126 ELSING, R.; KNOTEK, O.; BALTING, U. The influence of physical properties and spraying parameters on the creation of residual thermal stresses during the spraying process. *Surface and Coatings Technology*, v. 41, p. 147-156, 1990.
- 127 ELSING, R.; KNOTEK, O.; BALTING, U. Calculation of residual thermal stress in plasma sprayed coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 43, p. 416-425, 1990.
- 128 TAKEUCHI, S.; ITO, M.; TAKEDA, K. Modelling of residual stress in plasma-sprayed coatings: effect of substrate temperature. *Surface and Coatings Technology*, v. 43, p. 426-435, 1990.
- 129 GUILMANY, J. M.; MIGUEL, J. M.; VIZCAINO, S.; CLIMENT, F. Role of three-body abrasion wear in the sliding wear behaviour of WC-Co coatings obtained by thermal spraying. *Surface and Coatings Technology*, v. 140, p. 141-146, 2001.

- 130 FERVEL, V.; NORMAND, B.; LIAO, H.; CODDET, C.; BÊCHE, E.; BERJOAN, R. Friction and wear mechanisms of thermally sprayed ceramic and cermet coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 111, p. 255-262, 1999.
- 131 HUTCHINGS, I. M. *Tribology, friction and wear of engineering materials*. London: CRC Press, 1992. 273 p.
- 132 JENG, C. A.; HUANG, J. L. The influence of oxidation on crack resistance in injection moulded $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composites. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 23, p. 1477-1484, 2003.
- 133 ARMADA, S. *Recubrimientos obtenidos mediante proyección térmica de materiales compuestos con estructuras convencional y gradual para aplicaciones de barrera térmica*. 2001. 200 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Facultad de Física Química, Universitat de Barcelona, Barcelona, 2001.