UNESP – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" Instituto de Química

Fernando Santos da Silva

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE REVESTIMENTOS À BASE DE ALUMÍNIO, CARBETOS DE TUNGSTÊNIO E COBRE OBTIDOS POR ASPERSÃO FRIA

> Araraquara 2017

FERNANDO SANTOS DA SILVA

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE REVESTIMENTOS À BASE DE ALUMÍNIO, CARBETOS DE TUNGSTÊNIO E COBRE OBTIDOS POR ASPERSÃO FRIA

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

Orientador: Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti

Araraquara 2017

FICHA CATALOGRÁFICA

S586a	Silva, Fernando Santos da Avaliação das propriedades mecânicas e de resistência à corrosão de revestimentos à base de alumínio, carbetos de tungstênio e cobre obtidos por Aspersão Fria / Fernando Santos da Silva. – Araraquara : [s.n.], 2017 286 f. : il.
	Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Assis Vicente Benedetti
	1. Revestimentos. 2. Eletroquímica. 3. Espectroscopia de impedância. 4. Corrosão. 5. Propriedades mecânicas. I. Título.

Elaboração: Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara

FERNANDO SANTOS DA SILVA

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

Araraquara, 15 de setembro de 2017.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato Faculdade de Engenharia – UNESP, Guaratinguetá - SP

Prof. Dr. Nerilse Bocchi Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR, São Carlos - SP

Prof. Dr. Paulo Olivi Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras – USP, Ribeirão Preto - SP

Jugana

Prof^a. Dr^a. Patricia Hatsue Suegama Universidade Federal da Grande Dourados – UFGD, Dourados - MS

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Fernando Santos da Silva Nascimento: 24 de junho de 1988 Nacionalidade: Brasileiro Naturalidade: Dourados – MS Estado Civil: Solteiro Filiação: Necildo Santos da Silva e Santina Leonardo da Silva Endereço: Francisco Aréco, 330, Parque das Nações II, Dourados - MS E-mail: fernandoquimicauems@gmail.com Nome em citações bibliográficas: SILVA, F. S.; da Silva, F. S.; Da Silva, F. S.; DA SILVA, F. S.; SILVA, F. S. DA; DA SILVA, FERNANDO SANTOS.

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Doutorado em Química

Doutorado em Química, área de concentração: Físico-Química. Instituto de Química da UNESP – Campus de Araraquara – SP. 2013-2017.

Título da Tese: Avaliação das propriedades mecânicas e de resistência à corrosão de revestimentos à base de alumínio, carbetos de tungstênio e cobre obtidos por Aspersão Fria

Orientador: Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti.

Período de Doutorado Sanduíche

Centre de Projecció Tèrmica - CPT, Universidade de Barcelona - UB - Barcelona, Espanha. Concluído 2015-2016 (1 ano).

Orientador: Prof. Dr. José Maria Guilemany.

Mestrado em Química

Mestrado em Química, área de concentração: Físico-Química. Universidade Federal da Grande Dourados – UFGD – Dourados - MS. Concluído em 2013. Título da dissertação: Filmes híbridos de TEOS-MPTS/TEOS-GPTMS aditivados com íons cério como pré-tratamentos protetores contra corrosão do aço carbono. Orientadora: Prof. Dra. Patrícia Hatsue Suegama

Licenciatura em Química

Curso de Licenciatura em Química. Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul – UEMS – Campus de Dourados - Concluído em Dezembro de 2009. Título do trabalho de conclusão de curso: Aplicação de microeletrodos de fibra de carbono para a determinação voltamétrica do pesticida bentazon. Orientador: Prof. Dr. Antonio Rogério Fiorucci.

Ensino Médio

Escola Estadual Presidente Tancredo Neves – Dourados – MS. Concluído em 2005.

Ensino Fundamental

Escola Municipal Etalívio Penzo – Dourados – MS. Concluído em 2002. Escola Municipal Profa. Antônia Cândida de Melo – Dourados – MS. Escola Municipal Prof. Manoel Santiago de Oliveira – Dourados – MS.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Crystallography X-ray Absorption. (Carga horária: 40h). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil. 2014.

Web of Science EndNote THOMSON REUTERS. (Carga horária: 3h). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil. 2013.

1° Escola de Impedância Eletroquímica. (Carga horária: 40h). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil. 2013.

School of Advanced Science on Electrochemistry. (Carga horária: 40h). Universidade de São Paulo, USP, Brasil. 2013.

Microscopia e Análise Térmica T.A. Instruments. (Carga horária: 20h). Universidade Federal da Grande Dourados, UFGD, Brasil. 2010.

Extensão universitária em Física e Química da Atmosfera. (Carga horária: 68h). Pró-Reitoria de Ensino - UEMS, PROE - UEMS, Brasil. 2010. Extensão universitária em Qualidade do Ar e Condicionantes Meteorológicos. (Carga horária: 68h). Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, UEMS, Brasil.2009. Química forense. (Carga horária: 8h). Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, UEMS, Brasil. 2009.

Conteúdo mínimo de um certificado de calibração. (Carga horária: 4h). Instituto Luterano de Ensino Superior Universidade Luterana Brasileira, ILES/ ULBRA, Brasil. 2009.

Configuração e Instalação do módulo ECD em AUTOLAB. (Carga horária: 12h). Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, UEMS, Brasil. 2009.

Cromatografia: Uma técnica analítica. (Carga horária: 8h). Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, UEMS, Brasil. 2008.

Treinamento Cromatógrafo Gasoso Varian CP-3800. (Carga horária: 32h). Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária CPAO, EMBRAPA, Brasil. 2008.

Microfabricação de sistemas analíticos. (Carga horária: 6h). Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil. 2008.

Treinamento Cromatógrafo Gasoso Varian CP-8410. (Carga horária: 32h). Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária CPAO, EMBRAPA, Brasil. 2008.

Workstation Galaxie WS-CG - Varian CP3800-8410. (Carga horária: 32h). Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária CPAO, EMBRAPA, Brasil. 2008.

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso do Sul, IFMS, Brasil.

Vínculo: Professor Contratado 2013 - 2013 Vínculo: Professor temporário, Enquadramento Funcional: Professor, Carga horária: 40 h.

Outras informações

Ensino, EBTT - Disciplina ministrada: Química Geral 136 h.

Centro Universitário da Grande Dourados, UNIGRAN, Brasil.

Vínculo: Professor

2013 - 2013 Vínculo: Contratado, Enquadramento Funcional: Professor, Carga horária: 80 h. Outras informações Disciplinas ministradas: Química Geral 80 h.

2013 - 2013

Vínculo: Docente, Enquadramento Funcional: Professor, Carga horária: 80 h. Outras informações Disciplinas ministradas: Química geral e Bioquímica 80 h.

2012 - 2012

Vínculo: Docente, Enquadramento Funcional: Professor, Carga horária: 80 h. Outras informações Disciplinas ministradas: Química analítica 80 h

2012 - 2012 Vínculo: Docente, Enquadramento Funcional: Professor, Carga horária: 80 h. Outras informações Disciplinas ministradas: Química geral 80 h

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, UEMS, Brasil.

Vínculo: Professor Contratado

2011 - 2011

Vínculo: Temporário, Enquadramento Funcional: Professor, Carga horária: 68 h. Outras informações Ensino, Química Industrial - Unidade Dourados, Nível: Graduação. Disciplina ministrada: Química Orgânica Experimental 68 h.

2011 - 2011

Vínculo: Temporário, Enquadramento Funcional: Professor, Carga horária: 68 h. Outras informações

Ensino, Química Licenciatura Vespertino - Unidade Dourados, Nível: Graduação. Disciplina ministrada: Elementos de geologia e mineralogia 68 h.

2011 - 2011

Vínculo: Temporário, Enquadramento Funcional: Professor, Carga horária: 136 h. Outras informações

Ensino, Física Licenciatura Vespertino - Unidade Dourados, Nível: Graduação. Disciplina ministrada: Química Geral e Experimental 136 h.

2011 - 2011

Vínculo: Temporário, Enquadramento Funcional: Professor, Carga horária: 136 h. Outras informações

Ensino, Física Licenciatura Noturno - Unidade Dourados, Nível: Graduação. Disciplina ministrada: Química Geral 136 h.

2011 - 2011

Vínculo: Temporário, Enquadramento Funcional: Professor, Carga horária: 68 h.

Outras informações

Disciplinas ministradas: Química geral e experimental 68 h.

2010 - 2010

Vínculo: Temporário, Enquadramento Funcional: Professor, Carga horária: 68 h. Outras informações

Ensino, Química Industrial - Unidade Dourados, Nível: Graduação. Disciplina ministrada Química Orgânica Experimental 68 h.

2010 - 2010

Vínculo: Temporário, Enquadramento Funcional: Professor, Carga horária: 68 h.

Outras informações

Ensino, Química Licenciatura Noturno - Unidade Dourados, Nível: Graduação. Disciplina ministrada: Química Orgânica Experimental 68 h.

2010 - 2010

Vínculo: Temporário, Enquadramento Funcional: Professor, Carga horária: 34 h. Outras informações Ensino, Engenharia Ambiental - Unidade Dourados, Nível: Graduação. Disciplina ministrada: Química Geral Experimental 34 h.

2010 - 2010

Vínculo: Temporário, Enquadramento Funcional: Professor, Carga horária: 68 h. Outras informações

Ensino, Química Industrial - Unidade Dourados, Nível: Graduação. Disciplina ministrada: Cinética Química 68 h.

2010 - 2010

Vínculo: Temporário, Enquadramento Funcional: Professor, Carga horária: 68 h. Outras informações

Ensino, Química Licenciatura Noturno - Unidade Dourados, Nível: Graduação. Disciplina ministrada: Cinética Química 68 h.

2010 - 2010

Vínculo: Temporário, Enquadramento Funcional: Professor, Carga horária: 68 h. Outras informações

Ensino, Química Industrial - Unidade Dourados, Nível: Graduação. Disciplina ministrada: Química Geral I 68 h.

2010 - 2010

Vínculo: Temporário, Enquadramento Funcional: Professor, Carga horária: 68 h.

Outras informações

Ensino, Química Vespertino - Unidade Dourados, Nível: Graduação. Disciplina ministrada: Química Orgânica Experimental 68 h.

Vínculo: Técnico de Laboratório

2010 - 2010

Vínculo: Temporário, Enquadramento Funcional: Técnico em laboratório, Carga horária: 40 h.

Outras informações

Técnico de nível superior contratado exercendo trabalho nos laboratórios do Curso de Química – UEMS.

Vínculo: Monitor de disciplina

2009 - 2009

Vínculo: Monitor, Enquadramento Funcional: Métodos Eletroanalíticos e análise térmica, Carga horária: 34 h.

2009 - 2009

Vínculo: Monitor, Enquadramento Funcional: Química Inorgânica II, Carga horária: 120 h.

Vínculo: Iniciação científica.

2008 - 2009

Vínculo: Iniciação Científica, Enquadramento Funcional: Bolsista PIBIC - UEMS, Carga horária: 20 h, Regime: Dedicação exclusiva.

Projeto: Aplicação de microeletrodos de fibra de carbono para a determinação voltamétrica do pesticida bentazon.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA-CPAO, Brasil.

Vínculo: Iniciação científica.

2008 - 2008

Vínculo: Iniciação Científica, Enquadramento Funcional: Bolsista EMBRAPA, Carga horária: 20 h, Regime: Dedicação exclusiva.

Projeto: Extração e quantificação de pesticidas em amostras de solo e água.

Vínculo: Estagiário. 2007 - 2008 Vínculo: Bolsista Embrapa, Enquadramento Funcional: Estagiário, Carga horária: 30 h, Regime: Dedicação exclusiva. Laboratório de solos plantas e corretivos.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos submetidos em periódicos

F. S. da Silva, S. Dosta, I. G. Cano, M. Couto, J. M. Guilemany, A. V. Benedetti Corrosion behavior of WC-Co coatings deposited by Cold Gas Spray onto Al 7075-T6, Corrosion Science (Submetido em junho, 2017).

Artigos completos publicados em periódicos

F. S. SILVA, J. BEDOYA, S. DOSTA, N. CINCA, I.G. CANO, J.M. GUILEMANY, A. V BENEDETTI, Corrosion characteristics of cold gas spray coatings of reinforced aluminum deposited onto carbon steel, Corrosion Science, 114 (2017) 57–71. doi:10.1016/j.corsci.2016.10.019

BARBANO, E. P.; <u>**Da Silva, F. S.</u>**; CARLOS, I. A.; GIMENEZ, E. V. New electrolytic bath for electrodeposition of protective binary FeMo and ternary FeMoP films. Journal of Alloys and Compounds, v. 695, p. 319-328, 2017. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.10.208</u>

<u>SILVA, F. S.</u>, SILVA, L. D.; MACEDO, E. Q.; MENDES, P. B. Estudo de diferentes condições de preparo de amostra na determinação de nitrogênio total pelo método de kjeldahl. RCA. Revista de Ciências Ambientais (UniLASALLE), v. 10, p. 7-20, 2016.

doi: 10.18316/1981-8858.15.0

<u>SILVA, F. S.</u>; SUEGAMA, P. H.; SILVA, W. P.; RINALDI, A. W.; DOMINGUES, N. L. C.; MATSUMOTO, M. Y.; SALAZAR, L. G. Effect of Different Dopants in Films TEOS/MPTS Used to Protect the Carbon Steel. Materials Science Forum, v. 805, p. 167-171, 2014.

doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.805.167

<u>SILVA, F. S.</u>; FIORUCCI, A. R.; Benedetti Filho, E.; ARRUDA, G. J. de . Aplicação de microeletrodos de fibra de carbono para detecção voltamétrica do herbicida bentazon. Anais do Encontro de Iniciação Científica (Online), v. 1, p. 1706, 2009.

Trabalhos completos publicados em anais de eventos científicos

SILVA, F. S.; DOSTA, S.; CANO, I. G.; GUILEMANY, J. M.; BENEDETTI, A. V. Evaluation of the corrosion resistance of WC-Co coatings obtained by Gas Cold Spray onto AI 7075-T6 in chloride solution. In: Intercorr, 2016, Búzios. Revestimentos metálicos, 2016.

<u>SILVA, F. S.</u>; BENEDETTI, A. V.; GUILEMANY, J. M.; DOSTA, S. Electrochemical study of AI Coatings Obtained by Gas Cold Spray on different substrates. In: 8° International workshop on Impedance Spectroscopy, 2015, Chemnitz. Corrosion and coatings, 2015.

<u>SILVA, F. S.</u>; ARANHA, B. S. R.; CARDOSO, E. S. F.; SUEGAMA, P. H.; MELO, H. G.; BENEDETTI, A. V. Estudo das condições de proteção de revestimentos a base de TEOS/GPTMS aplicados na proteção contra corrosão do aço carbono. In: Intercorr, 2014, Fortaleza. Revestimentos Orgânicos, 2014.

<u>SILVA, F. S.</u>; SUEGAMA, P. H.; RINALDI, A. W.; SILVA, W. P.; DOMINGUES, I C.; MATSUMOTO, M. Y.; SALAZAR, L. G. Efeito do m -(Tolueno, Metóxido ou Nitro)n- Salicidenoanilina na proteção do aço carbono. In: Encontro e Exposição Brasileira de Tratamentos de Superfícies - EBRATS, 2012, São Paulo. Uso de Revestimentos Orgânicos. São Paulo: EBRATS, 2012.

BILIBIO, U.; <u>SILVA, F. S.</u>; JESUS, V. O.; FIORUCCI, A. R.; BENEDETTI FILHO, E.; ARRUDA, G. J. de. Estudo para detecção voltamétrica do pesticida Thiram utilizando microeletrodo de fibra de carbono. In: XVI Encontro do Centro-Oeste de debates sobre o Ensino de Química - ECODEQ, 2009, Itumbiara. Sessão Coordenada (Iniciação Científica), 2009.

da Silva, F. S.; FIORUCCI, A. R.; BENEDETTI FILHO, E.; ARRUDA, G. J. de. Aplicação de microeletrodos de fibra de carbono para a detecção voltamétrica do herbicida bentazon. In: 7° ENIC - Encontro de Iniciação Científica da UEMS e 7° SEMEX - Seminário de Extensão, 2009, Dourados. Anais do ENIC, 2009.

Resumos publicados em anais de evento científicos

F. S. da Silva; S. Dosta; I. G. Cano; J. M. Guilemany; A. V. Benedetti. **Influência de diferentes pós de cobre na preparação de revestimentos por aspersão fria.** In: XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2017, Natal. Tratamento de superfície corrosão e passivação, 2017.

<u>SILVA, F. S.</u>; DOSTA, S.; CANO, I. G.; GUILEMANY, J. M.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Avaliação da resistência à corrosão e microestrutura de revestimentos de AI depositados por Aspersão Fria sobre a liga AI 7075-T6. In: Marco inicial da sociedade brasileira de eletroquímica e eletroanalítica, 2017, São Bernardo do Campo. Anais da do marco inicial da SBEE, 2017.

BARBANO, E. P.; <u>SILVA, F. S.</u>; CARLOS, I. A.; GIMENEZ, E. V. Caracterización del proceso de electrodeposición y evaluación de los depositos en el sistema Fe-Mo y Fe-W. In: XIV Congreso Nacional de Materiales, 2016, Gijón. Materiales, 2016.

<u>SILVA, F. S.</u>; SUEGAMA, P. H.; MELO, H. G.; BENEDETTI, A. V. Filmes híbridos de TEOS/MPTS modificados com Ce(IV) para proteção contra corrosão do açocarbono. In: Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2013, Campos do Jordão. Tratamento de Superfície, Corrosão e Passivação. Campos do Jordão: Sibee, 2013.

BARROS, E. S.; <u>SILVA, F. S.</u>; SUEGAMA, P. H. Influência de nanoparticulas de sílica adicionadas em filmes híbridos de utilizados na proteção contra corrosão do aço carbono. In: II Simpósio de Nanomateriais do Centro-Oeste, 2013, Bonito. Uso de Nanopartículas. Bonito: SINACO, 2013.

<u>SILVA, F. S.</u>; BARROS, E. S.; SUEGAMA, P. H. Uso de filmes híbridos de TEOS/MPTS modificados com Ce(III) para proteção contra corrosão do aço carbono.

In: II Simpósio de Nanomateriais do Centro-Oeste, 2013, Bonito. Uso de Nanopartículas. Bonito: SINACO, 2013.

LEITE, G. G.; <u>SILVA, F. S.</u>; SUEGAMA, P. H. Efeito do número de imersões no comportamento eletroquímico de filmes híbridos na proteção contra corrosão do aço estanhado. In: 35° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia. Iniciação Científica. Águas de Lindóia: Sociedade Brasileira de Química, 2012.

UTIYAMA, A. S.; <u>SILVA, F. S.</u>; RAMIRES, I. Corrosão de uma liga metálica de Ti-8-Si em meio de NaCl 3,5%. In: 35° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia. Iniciação Científica. Águas de Lindóia: Sociedade Brasileira de Química, 2012.

<u>SILVA, F. S.</u>; SUEGAMA, P. H.; MELO, H. G.; GARCIA, J. N. Electrochemical study of carbon steel coated with hybrid film based on the TEOS / GPTMS. In: Sociedade Brasileira de Pesquisa de Materiais, 2012, Florianópolis. Surface Engineering: protective coatings and modified surfaces. Florianópolis: SBPMAT, 2012.

<u>SILVA, F. S.</u>; FIORUCCI, A. R.; BENEDETTI FILHO, E.; Bilibio, U. Estudo para a detecção do herbicida bentazon por voltametria de onda quadrada com microeletrodos de fibra de carbono. In: 62° Reunião Anual da SBPC, 2010, Natal-RN. Iniciação Científica, 2010.

FERLE, A.; <u>SILVA, F. S.</u>; NUNES, D.; SALMAZZO, G. Estudo da Complexação dos íons Ag (I) com o Flavonóide Quercetina. In: Sociedade Brasileira de Química do Sul - SBQ SUL, 2010, Curitiba. Iniciação Científica. Curitiba: Sociedade Brasileira de Química do Sul - SBQ SUL, 2010.

BILIBIO, U.; <u>SILVA, F. S.</u>; FIORUCCI, A. R.; BENEDETTI FILHO, E.; UYARA, C. N. Estudo das condições experimentais e instrumentais para detecção voltamétrica do pesticida thiram com microeletrodo de fibra de carbono. In: 62° Reunião Anual da SBPC, 2010, Natal-RN. Iniciação Científica, 2010. <u>SILVA, F. S.</u>; BILIBIO, U.; FIORUCCI, A. R.; BENEDETTI FILHO, E.; ARRUDA, G. J. de. Uso de surfactante e pré-tratamento eletroquímico do microeletrodo de fibra de carbono para detecção voltamétrica do herbicida bentazon. In: XVI Encontro Centro-Oeste de Debates sobre o Ensino de Química, 2009, Itumbiara. Pesquisa em Química, 2009.

GUELFI, G. F. S.; <u>SILVA, F. S.</u>; FIORUCCI, A. R.; Benedetti Filho, E.; ARRUDA, G. J. de. Estudo eletroanalítico para a detecção voltamétrica do herbicida bentazon com microeletrodos. In: 49° Congresso Brasileiro de Química, 2009, Porto Alegre. Iniciação Científica, 2009.

BILIBIO, U.; <u>SILVA, F. S.</u>; JESUS, V. O.; BENEDETTI FILHO, E.; FIORUCCI, A. R.; ARRUDA, G. J. de. Estudos para detecção voltamétrica do pesticida Thiram utilizando microeletrodo de fibra de carbono. In: Encontro Centro-\oeste de debates sobre o ensino de química, 2009, Itumbiara. Sessão de Painéis. Itumbiara, 2009.

Apresentação de trabalhos e/ou palestra

<u>SILVA, F. S.</u> Experiência dos profissionais de Química. Palestra: Semana Integrada de Química UEMS-UFGD, 2012.

Cursos ministrados

<u>SILVA, F. S.</u> Metodologia para análise química do solo. 2013. Curso de curta duração ministrado: Semana de Ciências Agrárias UNIGRAN, 2012.

<u>SILVA, F. S.</u>; CARDOSO, E. S. F.; SUEGAMA, P. H. Introdução aplicação e preparo de eletrodos de referência. Curso de curta duração ministrado: Semana Integrada de Química UEMS-UFGD, 2012.

Participação em Bancas

<u>SILVA, F. S.</u>; RAMIRES, I.; GONCALVES, H. M. Participação em banca de Andréia S. Utiyama. Corrosão da liga metálica de Ti-8-Si em meio de NaCl e Etilenoglicol 30% em meio de NaCl. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Federal da Grande Dourados. <u>SILVA, F. S.</u>; SOUZA, F. R.; TOLEDO, M. Z. Participação em banca de Edson Quintal Macedo. Modificação da Metodologia de Kjeldahl para determinação de Nitrogênio Total e Proteína Bruta. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Agronomia) - Centro Universitário da Grande Dourados.

<u>SILVA, F. S.</u>; SOUZA, F. R.; TOLEDO, M. Z. Participação em banca de Paulo Batista Mendes. Modificação da Metodologia de Kjeldahl para determinação de Nitrogênio Total e Proteína Bruta. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Agronomia) - Centro Universitário da Grande Dourados.

Participação em eventos científicos

XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica - SIBEE, 2017. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2017.

Marco inicial da sociedade brasileira de eletroquímica e eletroanalítica. Universidade Federal do ABC, São Bernardo do Campo-SP, 2017.

Intercorr. Buzios-RJ, 2016.

8° International workshop on Impedance Spectroscopy. Universidade Tecnológica de Chemnitz, Cheminitz, Alemanha, 2015.

Innovation workshop on Cold Gas Spray. Universidade de Barcelona – UB, Barcelona, Espanha, 2015.

São Paulo School of Advanced Science on Electrochemistry: Energy Conversion and Storage. Universidade de São Paulo – USP, São Paulo-SP, 2013.

1° Escola de Impedância Eletroquímica. IQ UNESP, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Araraquara-SP, 2013.

Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica SIBEE. Campus do Jordão-SP, 2013. Encontro e Exposição Brasileira de Tratamentos de Superfícies - EBRATS. São Paulo-SP, 2012.

III Interfinish Latino Americano. São Paulo-SP, 2012.

Seminário sobre Microscopia Eletrônica de Varredura e Análises Térmicas. Universidade Federal da Grande Dourados – UFGD, Dourados-MS, 2011.

62° Reunião Anual da SBPC. UFRN, Natal, 2010.

III Semana Integrada de Química UEMS-UFGD (SEINQUI): Avanços Científicos e Tecnológicos, VI Semana Acadêmica de Química Licenciatura UEMS, II Semana Acadêmica de Química Industrial e III Semana Acadêmica de Química UFGD. Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados-MS, 2010.

7° Encontro de Iniciação Científica da UEMS. Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul, Dourados-MS, 2009.

7° Seminário de Extensão Universitária da UEMS. Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul, Dourados-MS, 2009.

XVI Encontro do Centro - Oeste de Debates sobre o Ensino de Química. ULBRA, Itumbiara-GO, 2009.

60° Reunião Anual da SBPC. UNICAMP, Campinas-SP, 2008. Semana Integrada de Química UEMS/UFGD. Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados-MS, 2008.

Semana Acadêmica de Matemática UEMS. Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul, Dourados-MS, 2006.

Orientações

Edson Quintal Macedo. Modificação da Metodologia de Kjeldahl para determinação de Nitrogênio Total e Proteína Bruta. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso.

(Graduação em Agronomia) - Centro Universitário da Grande Dourados. <u>Orientador:</u> <u>Fernando Santos da Silva.</u>

Paulo Batista Mendes. Modificação da Metodologia de Kjeldahl para determinação de Nitrogênio Total e Proteína Bruta. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Agronomia) - Centro Universitário da Grande Dourados. <u>Orientador:</u> <u>Fernando Santos da Silva.</u>

Wesley Costa Santana. Teor de óleo e proteína de grãos de soja em função da época de semeadura. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Agronomia) - Centro Universitário da Grande Dourados. Co-orientador: Fernando Santos da Silva.

Hermes Henrique da Silva Moreschi. Teor de óleo e proteína de grãos de soja em função da época de semeadura. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Agronomia) - Centro Universitário da Grande Dourados. <u>Co-orientador: Fernando Santos da Silva.</u>

Eric Francisco Simão dos Santos. Monitoria da disciplina de Química Orgânica Experimental. 2011. Orientação de monitoria. (Química Industrial) - Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Pró-Reitoria de Ensino - UEMS. <u>Orientador:</u> <u>Fernando Santos da Silva.</u>

Luciano Stevanin. Monitoria da disciplina de Química Geral e Experimental. 2011. Orientação de monitoria. (Física Licenciatura) - Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul. <u>Orientador: Fernando Santos da Silva.</u> Dedico...

A minha família, especialmente a minha mãe Santina Leonardo da Silva.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço primeiramente a Deus por me abençoar e me dar forças a cada dia e a intercessão de Nossa Senhora;
- Agradeço a minha família, minha mãe Santina meu pai Necildo e minhas irmãs Ana Paula e Maria Aparecida, por me ajudar e me fortalecer durante toda a minha caminhada acadêmica me incentivando e apoiando em cada momento, amo muito vocês!
- A minha namorada Alessandra por seu carinho, paciência, ajuda e apoio e dividir comigo os momentos de dificuldade e felicidade;
- o Aos amigos de Dourados, ao Leandro pela parceria e amizade de longa data;
- Agradeço imensamente ao meu orientador Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti pela orientação, ensinamentos, pelas experiências a mim repassadas e por toda a dedicação e atenção que teve comigo durante o decorrer do doutorado. Tudo que aprendi são ensinamentos que vou levar pra vida toda, muito obrigado!
- Ao Professor Sadao por toda a ajuda prática, ensinamentos e por toda a paciência e dedicação no laboratório GEMAT;
- Aos amigos do grupo GEMAT, Haroldo, Jéssica e Riberto por toda a ajuda parceria, amizade e as aventuras dos congressos. Os dias de trabalho no laboratório sempre foram mais felizes com a presença de vocês !;
- Ao Elton pela grande amizade desde o estágio na Universidade de Barcelona e aos colegas Alan, Marco, Adriano e Fabíola.
- Agradeço ao Prof. Dr. Jose Maria Guilemany por me receber no Centre de Projecció Tèrmica da Universidade de Barcelona, Espanha. Pela orientação, dedicação e os ensinamentos durante o dia-a-dia e nas reuniões de grupo;
- Ao Prof. Dr. Sergi Dosta por toda a ajuda, planejamento das aspersões dos revestimentos e discussão de resultados e a Prof. Dra. Irene Garcia Cano por sempre me ajudar e me co-orientar durante minha estadia no CPT;
- Aos colegas do CPT em Barcelona, Miguel, Anna, Aina, Kirian, Maryam, Victória, Pablo, Amadeu, ao Víctor Gómez pelas aspersões dos revestimentos e pelo melhor café de *Hospitalet de Llobregat*. A Dr. Núria Cinca por toda a orientação prática, e por ser tão atenciosa e me ajudar em cada detalhe durante os experimentos. Agradeço muito a dois *muchacos* Marco Robotti e John Henao pelo companheirismo, amizade, nossos cafés no CPT-*Energy,* onde falávamos

dos mais variados assuntos, *las pastas y las bandejas paisas,* a vocês *um fuerte abrazo y gracias por todo;*

- Ao Prof. Dr. Carlos M. Müller Jevenois do ELECTRODEP da Universidade de Barcelona que abriu espaço em seu laboratório para que eu pudesse realizar os ensaios eletroquímicos;
- A todos os amigos que convivi em Barcelona, a Ewa Wittka-Jeżewska a qual tive o prazer de conviver e que me ajudou muito durante toda minha estadia, *dziękuję bardzo*;
- Ao Instituto de Química da UNESP e todos seus funcionários que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento dessa tese;
- À Universidade de Barcelona Espanha, onde trabalhei sob responsabilidade do Professor Jose Maria Guilemany;
- À agência de fomento CNPq (Procs. 153177/2014-4 e 201325/2014-4 SWE), pelo auxílio financeiro.

Muito Obrigado!

"O sucesso é a soma de pequenos esforços repetidos diariamente". Robert Collier

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo investigar a microestrutura, resistência à corrosão e propriedades mecânicas de revestimentos produzidos por Aspersão Fria (AF) a base de: (I) pó de alumínio (AI), com ou sem alumina (Al₂O₃), depositados sobre aço comum; (II) revestimentos metálico-cerâmicos de WC-12Co e WC-25Co depositados sobre a liga AI7075-T6 e (III) revestimentos de cobre depositados sobre aço e obtidos a partir de pós submetidos a diferentes tratamentos. A análise dos materiais de partida e dos revestimentos, antes e após os ensaios de corrosão, foi realizada por difração a laser (DL), microscopia óptica (OM), microscopia eletrônica de varredura (SEM) acoplado a um sistema de espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS) e difração de raios X (DRX). Foram realizadas medidas de dureza e ensaios de resistência ao desgaste por abrasão (Rubber Wheel) e por deslizamento (Ball on disk). A resistência à corrosão dos revestimentos foi avaliada por medidas eletroquímicas em meio de NaCl 3,5% e testes de névoa salina. Foram realizadas medidas de potencial em circuito aberto (E_{CA}), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e curvas de polarização linear e cíclica. As imagens de SEM da secção transversal mostram que os revestimentos são densos, não possuem porosidade interconectada e nem trincas. Os resultados eletroquímicos e de névoa salina mostram que todos os revestimentos investigados protegem o substrato por longos tempos de imersão por serem compactos quando obtidos pela tecnologia de AF. Para os revestimentos a base de alumínio, os estudos mostram que o eletrólito atinge o substrato em alguns pontos somente após 2000 h de imersão e os ensaios de desgaste indicam que o revestimento compósito Al-Al₂O₃ apresenta melhores propriedades mecânicas. Quanto aos revestimentos metálicocerâmicos, o revestimento de WC-25Co apresentou maior espessura e também maior proteção contra corrosão até tempos maiores do que 2000 h. A caracterização dos revestimentos de cobre mostra claramente que os diferentes tratamentos dos materiais de partida exercem influência na eficiência de deposição, formação dos revestimentos e principalmente na sua resistência à corrosão.

Palavras-chave: alumínio, WC-Co, cobre, revestimentos metálicos, aspersão fria, corrosão, resistência ao desgaste.

ABSTRACT

The purpose of this work was to investigate the microstructure, corrosion resistance and mechanical properties of coatings prepared by Cold Gas Spray (CGS) based on: (I) aluminum (AI) powder with or without alumina (Al₂O₃), deposited on common steel; (II) WC-12Co and WC-25Co metallic-ceramic coatings deposited onto AI7075-T6 alloy and (III) copper coatings deposited onto common steel and obtained from powders submitted to different treatments. The analysis of the feedstock materials and the coatings before and after the corrosion tests were performed by laser diffraction (LD), optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive X-ray spectroscopy system (EDS) and X-ray diffraction (XRD). Hardness measurements, abrasion testing (Rubber Wheel) and sliding wear test (Ball on disk) were performed. The corrosion resistance of the coatings was evaluated by electrochemical measurements in 3.5% NaCl medium, and salt fog tests. Open circuit potential (E_{OC}), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), linear and cyclic polarization measurements were performed. SEM images of the cross section showed that coatings are dense, without interconnected porosity and cracks. Electrochemical and salt fog results show that all investigated coatings protect the substrate during long immersion times because they are compact when obtained by CGS technology. For the aluminum based coatings, the studies show that the electrolyte reaches the substrate at some points only after 2000 h of immersion and the wear tests show that the Al-Al₂O₃ composite coating has better mechanical properties. For the metal-ceramic coatings, the WC-25Co coating show higher thickness and corrosion protection up to 2000 h of immersion when compared to WC-12Co. Copper coatings characterization clearly shows that the different treatments of the feedstock materials exert influence on the deposition efficiency, coating formation and especially on their corrosion resistance.

Keywords: Aluminium, WC-Co, copper, metallic coatings, cold gas spray, corrosion, wear resistance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Formação dos revestimentos de AF. a) Aspersão das partículas 44 sobre a superfície, b) deformação plástica das partículas c) formação da camada de revestimento.

Figura 2 – Esquema representativo de um sistema de AF. 45

Figura 3 – Relação entre temperatura e velocidade das partículas para as 46 diferentes técnicas de aspersão térmica.

Figura 4 – Mecanismo de formação dos revestimentos obtidos por AF. 47

Figura 5 - Correlação entre velocidade da partícula e eficiência de 48 deposição.

Figura 6 – Pós de cobre preparados por processo de atomização a gás 50 utilizando atmosfera de ar.

Figura 7 - Sistema de atomização para obtenção dos pós de aspersão. 51

Figura 8 – Pó de WC-Co preparado pelo processo de sinterização e 52 aglomeração.

Figura 9 – Moinho de alta energia utilizado para o preparo de pós de 53 aspersão.

Figura 10 – Diferentes tipos de estrutura cristalina dos metais.	54
--	----

Figura 11 - Polímeros mais utilizados para aspersão por AF.54

Figura 12 – Influência da distância de aspersão na eficiência de 56 deposição.

Figura 13 – Pistola de aspersão por AF.56

Figura 14 – Diferentes geometrais dos bocais de aspersão.57

Figura 15 – Sistema de aspersão de AF de baixa pressão.59

Figura 16 – Sistema de aspersão de AF de alta pressão.60

Figura 17- Secção transversal do modulo de alta potência.63

Figura 18 – Revestimento compósito a base de Cu e W utilizado em 64 células a combustíveis.

Figura 19 – Equipamento de AF utilizado para a aspersão dos 66 revestimentos.

Figura 20 - Esquema da Pistola de AF Active Jet Heater 17KW. 67

Figura 21 – Esquema dos tratamentos realizados para a obtenção dos pós 68 de cobre para a aspersão por AF.

Figura 22 – Pós de cobre utilizados para o preparo dos revestimentos. 69

Figura 23 – Esquema do ensaio de resistência ao desgaste por 76 deslizamento.

Figura 24 – Equipamento de *Ball on disk* utilizado para o ensaio de 77 resistência ao desgaste por deslizamento.

Figura 25 – Equipamento de Rubber Wheel utilizado para o ensaio de 78 desgaste abrasivo.

Figura 26 – Equipamento de Rubber Wheel utilizado para o ensaio de 79 desgaste abrasivo.

Figura 27 - Célula eletroquímica utilizada durante as medidas 80 eletroquímicas.

Figura 28 - a) Câmara de névoa salina utilizada durante os ensaios de 82 resistência à corrosão, b) reservatório contendo a solução de NaCl 5 % m/m utilizada durante os experimentos, c) painel de ajuste dos parâmetros utilizados durante os testes de névoa salina, d) amostras dos revestimentos durante os ensaios.

Figura 29 - Análise de difração a laser para determinação do tamanho 83 médio das partículas de AI e Al₂O₃.

Figura 30 – Imagens de SEM dos pós em superfície livre: a) Al e b) a- 84 Al₂O_{3.}

Figura 31 - Difratogramas de raios X: a) Pó de Al e b) Pó de Al₂O_{3.} 84

Figura 32 – Imagens de OM da seção transversal dos revestimentos após 86

a revelação da estrutura utilizando reagente de Keller. a) revestimento de Al e b) revestimento Al-Al₂O₃.

Figura 33 – Imagens de SEM da secção transversal das amostras: a) 87 Al/Aço lixado, b) Al-Al₂O₃/Al/Aço lixado e c) Al/Aço jateado.

Figura 34 – (a) Imagem da região superior do revestimento de Al/aço 90 lixado; (b) imagem da região superior do revestimento AI-AI₂O₃/AI/aço lixado mostrando a presença de pequenos defeitos entorno das partículas de AI₂O₃.

Figura 35 - Difratogramas de raios X: a) pó de Al, Al/aço lixado e Al/aço 92 jateado, b) pó de Al/Al₂O₃ e revestimento Al-Al₂O₃/Al/aço lixado.

Figura 36 – Imagens de OM da seção transversal dos revestimentos após 94
o teste de dureza com indentações utilizando diferentes cargas. a) 100 gf e
b) 150 gf.

Figura 37 - Evolução do coeficiente de fricção para os revestimentos a 95 base de Al.

Figura 38 - Morfologia do caminho de desgaste para as amostras de AF 96 após o teste de desgaste por deslizamento (insert caminho de desgaste).
(a) Al/aço lixado e (b) Al-Al₂O₃/Al/aço lixado.

Figura 39 - Morfologia de desgaste abrasivo a) Al/aço lixado, b) Al- 98 Al₂O₃/Al/aço lixado.

Figura 40 - Potencial de circuito aberto *vs.* tempo para todas as amostras 99 estudas em meio de NaCl 3,5 % m/m a 25 °C contendo oxigênio e sem agitação.

Figura 41 – (a) Curvas de polarização cíclica e (b) Curvas de polarização 101 catódica para o substrato e os revestimentos após 18 h de imersão em NaCl 3,5% com 0,166 mV/s.

Figura 42 – Imagens de SEM da secção transversal dos revestimentos 107 após polarização cíclica em meio de NaCl 3,5%. (a) defeitos e uma zona frágil na parte superior; (b) revestimento compósito: defeitos e zona frágil na parte superior. A trinca em paralelo com o substrato é formada durante o corte da amostra.

Figura 43 - Medidas de potencial em circuito aberto do substrato e 108 revestimentos durante longos tempos de imersão.

Figura 44 - Imagens de SEM da seção transversal antes (inserto) e depois 109 (macro-imagem) da imersão em solução de NaCl 3,5 % m/m após: A) 700 h para Al/aço, (B) 650 h Al-Al₂O₃/Al/aço e (C) 1200 h Al/aço jateado.

Figura 45 – Imagens de SEM do revestimento AI – $AI_2O_3/AI/a$ ço lixado 111 antes (a) e após (b) longo tempo de imersão.

Figura 46 - Imagens de SEM da seção transversal para a amostra Al/aço 113 jateado após 2200 h em NaCl 3,5 % .

Figura 47 – Diagramas de EIS experimental (símbolo) e ajuste (linha) para 115 o substrato (1 e 90 h) e revestimento (90 h) em meio de NaCl 3,5% a 25 °C: A) Diagrama de Nyquist e B) Bode log |Z| *vs.* log *f* e Bode Φ *vs.* log *f*.

Figura 48 – Diagramas de EIS experimentais (símbolos) e ajustes (linhas) 116 para o substrato e revestimentos em meio de NaCl 3,5% a 25 °C: A) Diagrama de Nyquist e B) Bode log |Z| *vs.* log *f* e Bode Φ *vs.* log *f*.

Figura 49 – Circuito elétrico equivalente utilizado para o ajuste dos dados 120 de EIS: a) CEE para o aço para tempos < 4 h, b) CEEs para o aço, Al/aço lixado e Al-Al₂O₃/Al/aço lixado para longos tempos de imersão e c) CEE utilizado para o ajuste dos dados da amostra Al/aço jateado com diferentes tempos de imersão. Para o Revestimento Al/aço lixado e Al-Al₂O₃/Al/aço lixado, o R_{ct} no CEE representa a contribuição de $R_{OX}+R_{ct}$. CPE é o elemento de fase constante.

Figura 50 - (a) (R_{OX} + R_{ct}), (b) R_{film} para os revestimentos a base de 122 alumínio e (c) R_{OX} para o revestimento Al/aço jateado *vs.* tempo de imersão em meio de NaCl 3,5% a 25°C.

Figura 51 - Imagens da superfície dos revestimentos após testes de nevoa 127 salina (NaCl 5%) em diferentes tempos de estudo: a) revestimento Al/aço lixado, b) Al-Al₂O₃/Al/aço lixado.

Figura 52 - Análise de difração a laser para determinação do tamanho de 128

partícula dos pós de WC-Co.

Figura 53 – Imagens de SEM dos pós de WC-12Co: a) em superfície livre, 129 b) seção transversal e c) seção transversal com maior magnificação.

Figura 54 – Imagens de SEM dos pós de WC-25Co: a) em superfície livre, 130
b) seção transversal e c) seção transversal com maior magnificação.

Figura 55 – Difratogramas de raios X para os pós de WC-Co: a) WC-12Co 131 e b) WC-25Co.

Figura 56 – Imagens de SEM da seção transversal e superfície dos 132 revestimentos de WC-Co sobre Al7075-T6: a) WC-12Co e b) WC-25Co.

Figura 57 - Imagem de SEM da superfície da amostra de WC-12Co após a 133 deposição de uma segunda camada de revestimento.

Figura 58 – Difratogramas de raios X para os pós e revestimentos de 134 WC-Co.

Figura 59 – Evolução do coeficiente de fricção durante ensaio de desgaste 136 por deslizamento para os revestimentos de WC-Co, utilizando uma carga de 15 N.

Figura 60 - Morfologia do caminho de desgaste para o revestimento de 138 WC-12Co após o teste de desgaste por deslizamento: a) imagem de SEM da superfície da pista de desgaste e b) imagem e perfil da pista de desgaste obtido por microscopia confocal.

Figura 61 - Morfologia do caminho de desgaste para o revestimento de 139 WC-25Co após o teste de desgaste por deslizamento: a) Imagem de SEM da superfície da pista de desgaste e b) imagem e perfil da pista de desgaste obtido por microscopia confocal.

Figura 62 – Potencial em circuito aberto vs. tempo em NaCl 3,5 % a 25 °C. 141

Figura 63 – (a) Curvas de polarização anódica e (b) catódica para o 143 substrato Al 7075-T6 e revestimentos de WC-Co em solução aerada de NaCl 3,5 %, (c) curvas catódicas para o revestimento WC-25Co em meio de NaCl 3,5 % na presença e ausência de oxigênio.

Figura 64 – (a) Imagem de SEM do revestimento de WC-12Co - defeitos e 147

formação de uma zona fragilizada na parte superior do revestimento e (b) imagem de SEM do revestimento WC-25Co - defeitos e formação de uma zona fragilizada na parte superior do revestimento. A trinca observada em paralelo com o substrato foi formada durante o preparo e corte da amostra.

Figura 65 - Potencial de circuito aberto *vs.* tempo para aos revestimentos e 148 substrato após longos tempos de imersão em NaCl 3,5 % a 25 °C.

Figura 66 – a) Imagem de SEM da superfície polida do revestimento, b) 150 imagem de SEM da superfície após 48 h em meio de NaCl 3,5% e c) região da área atacada com maior magnificação: (A) partículas de WC não corroídas, (B) formação de pite e (C) perda das partículas de WC formando poros.

Figura 67 – Imagens de SEM da seção transversal dos revestimentos: 152

a) WC-12Co e b) WC-25Co em meio de NaCl 3,5 % após ≈ 600 h.

Figura 68 – Diagramas de EIS experimentais (símbolos) e ajustes (linhas) 154
para a liga Al7075-T6 durante diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5
%: a) diagrama de Nyquist e b) Bode log |Z| *vs.* log *f* e Bode Φ *vs.* log *f*.

Figura 69 – Diagramas de EIS experimentais (símbolos) e ajustes (linhas) 155 para os revestimentos após 24 h de imersão em NaCl 3,5 %: a) diagrama de Nyquist e b) Bode log |Z| *vs.* log *f* e Bode Φ *vs.* log *f*.

Figura 70 – Diagramas de EIS experimentais (símbolos) e ajustes (linhas) 157 para os revestimentos após 500 h de imersão em NaCl 3,5%: a) Diagrama de Nyquist e b) Bode log |Z| *vs.* log *f* e Bode Φ *vs.* log *f*.

Figura 71 – Circuitos elétricos equivalentes utilizados para os ajustes dos 161 dados de EIS: (a) substrato; revestimentos (b) para a primeira hora de imersão; (c) interpretação dos dados de EIS após algumas horas de imersão (d) CEE utilizado para ajustar os dados de EIS após algumas horas de horas de imersão.

Figura 72 - a) R_{CT} e b) R_{film} para os revestimentos de WC-Co meio de 162 NaCl 3,5 % a 25 °C.

Figura 73 - Imagens da superfície dos revestimentos após testes de névoa 164

salina (NaCI 5%) em diferentes tempos de estudo: a) revestimento WC-12Co, b) revestimento WC-25Co.

Figura 74 - Análise por difração a laser para determinação do tamanho de 166 partícula dos pós de cobre.

Figura 75 - Difratogramas de raios X dos diferentes pós de cobre. 167

Figura 76 - Difratogramas de raios X para os revestimentos de cobre. 169

Figura 77 – Imagens de SEM dos revestimentos de cobre: a) Cu-Safina, b) 170 Cu-FST, c) Cu-ar, d) Cu-100 e e) Cu-200.

Figura 78 – Eficiência de deposição para os revestimentos de cobre 172 obtidos por AF.

Figura 79 – Esquema da formação dos revestimentos obtidos a partir dos 174 pós oxidados de cobre.

Figura 80 - Imagens de indentação de dureza: a) Cu-Safina e b) Cu-200. 175

Figura 81 – Evolução do coeficiente de fricção durante ensaio de desgaste 176 por deslizamento para os revestimentos de cobre utilizando uma carga de 5 N.

Figura 82 - Morfologia do caminho de desgaste para o revestimento de 177 Cu-Safina após o teste de desgaste por deslizamento: a) imagem de SEM da superfície da pista de desgaste e b) imagem e perfil da pista de desgaste obtida por microscopia confocal.

Figura 83 - Morfologia do caminho de desgaste para o revestimento de 178 Cu-Safina após o teste de desgaste por deslizamento: a) imagem de SEM da superfície da pista de desgaste e b) imagem e perfil da pista de desgaste obtida por microscopia confocal.

Figura 84 – Morfologia de desgaste abrasivo: a) Cu-Safina e b) Cu-FST. 180

Figura 85 – Medidas de potencial em circuito aberto *vs.* tempo para o 181 substrato de aço e revestimento de cobre, adquiridas em meio de NaCl 3,5 % e 25 °C.

Figura 86 - (a) Curvas de polarização anódica e (b) catódica para o 183 substrato e revestimentos de cobre em solução aerada de NaCl 3,5 %; (c)

curvas catódicas para o revestimento WC-25Co em meio de NaCl 3,5 % na presença e ausência de oxigênio.

Figura 87 – Medida de potencial em circuito aberto em meio de NaCl 3,5 188 % durante longo tempo de imersão.

Figura 88 – Imagens de SEM da secção transversal após as medidas de 190 potencial em circuito aberto com longos tempos de imersão em NaCl 3,5 %: (a) Cu-Safina (1000 h), (b) Cu-FST (600 h), (c) Cu-ar (384 h), (d) Cu-100 (e) Cu-200.

Figura 89 – Diagramas de EIS experimentais (símbolos) e ajustes (linhas) 195 para o substrato de aço durante diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5 %: a) diagrama de Nyquist e b) Bode log |Z| vs. log f e Bode Φvs . log f.

Figura 90 – Diagramas de EIS experimentais (símbolos) e ajustes (linhas) 196 para o revestimento Cu-Safina durante diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5 %: a) diagrama de Nyquist e b) Bode log |Z| vs. log f e Bode Φvs . log f.

Figura 91 – Diagramas de EIS experimentais (símbolos) e ajustes (linhas) 197 para o revestimento Cu-FST durante diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5 %: a) diagrama de Nyquist e b) Bode log |Z| vs. log f e Bode Φvs . log f.

Figura 92 – Diagramas de EIS experimentais (símbolos) e ajustes (linhas) 198 para o revestimento Cu-ar durante diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5 %: a) diagrama de Nyquist e b) Bode log |Z| *vs.* log f e Bode Φ *vs.* log f.

Figura 93 – Diagramas de EIS experimentais (símbolos) e ajustes (linhas) 199 para o revestimento Cu-100 durante diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5 %: a) diagrama de Nyquist e b) Bode log |Z| vs. log f e Bode Φvs . log f.

Figura 94 – Diagramas de EIS experimentais (símbolos) e ajustes (linhas) 200 para o revestimento Cu-200 durante diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5 %: a) diagrama de Nyquist e b) Bode log |Z| vs. log f e Bode Φvs . log f. Figura 95 – Circuito elétrico equivalente utilizado para os ajustes dos 201 dados de EIS do substrato: a) substrato t ≤ 24 h de imersão e b) substrato t
≥ 96 h de imersão.

Figura 96 – Circuito elétrico equivalente utilizado para os ajustes dos 202 dados de EIS dos revestimentos de cobre em diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5%. a) CEEs utilizados para ajustar os dados de EIS dos revestimentos Cu-Safina e Cu-FST e b) CEE utilizado para ajustar os dados de EIS dos revestimentos preparados a partir dos pós oxidados.

Figura 97 - a) R_{ct} e b) R_{por} para os revestimentos de cobre em meio de 206 NaCl 3,5 % a 25 °C.

Figura 98 - Imagens da superfície dos revestimentos de cobre após testes 207 de névoa salina (NaCl 5%) em diferentes tempos de estudo: a) revestimento Cu-Safina, b) Cu-FST.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aplicações dos revestimentos obtidos por AF.	61
Tabela 2 - Condições de aspersão utilizadas durante o preparo dos	72
revestimentos por AF.	
Tabela 3 – Valores de porosidade estimados para os diferentes revestimentos a partir da análise das imagens de OM.	88
Tabela 4 – Espessura dos revestimentos a base de Al, obtidos por AF*.	91
Tabela 5 – Resultado das medidas de dureza Vickers para os revestimentos a base de alumínio.	94
Tabela 6 - Parâmetros de desgaste dos revestimentos de alumínio.	95
Tabela 7 - Parâmetros de corrosão obtidos das medidas de polarizaçãolinear e polarização cíclica1.	102
Tabela 8 – Resultados das medidas de dureza Vickers para osrevestimentos de WC-Co e substrato1.	136
Tabela 9 - Parâmetros de desgaste por deslizamento dos revestimentos deWC-Co.	137
Tabela 10 – Parâmetros de corrosão estimados das curvas de polarizaçãolinear e potenciodinâmica.	142
Tabela 11 – Espessura dos revestimentos de cobre obtidos por AF ¹ .	171
Tabela 12 - Valores médios de dureza para os revestimentos de cobre	175
Tabela 13 - Parâmetros de desgaste dos revestimentos de cobre.	176
Tabela 14 - Parâmetros de corrosão obtidos das medidas de polarizaçãolinear e polarização cíclica ¹ .	182

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ø	Diâmetro
AF	Aspersão Fria
A _{freq}	Alta Frequência
ASTM	American Society for Testing and Materials
BF	Baixa Frequência
С	Capacitor
CEE	Circuito elétrico equivalente
CPE	Elemento de Fase Constante
E	Potencial
E _{CA}	Potencial em Circuito Aberto
	Espectrometria de Dispersão de Energia de Raios X
ED2	(Energy-dispersive X-ray spectroscopy)
	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EIS	(Electrochemical Impedance Spectroscopy)
f	Frequência
HVOF	High velocity oxygen fuel
I	Corrente
MF	Média Frequência
OM	Microscopia óptica (Optical Microscopy)
R	Resistor ou Constante dos gases
rms	Root mean square
Rp	Resistência de polarização
SEM	Microscópia Eletrônico de Varredura (Scanning electron
	microscopy)
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (X-ray
	photoelectron spectroscopy)
XRD	Difração de raios X (X-Ray Diffraction)
Z _{imag}	Componente Imaginário da Impedância
Z _{real}	Componente Real da Impedância
Φ	Ângulo de fase
X ²	Qui-quadrado
SUMÁRIO

1	1 INTRODUÇÃO		
2	PRINDAMENTOS DE ASPERSÃO FRIA	43	
	2.1 Histórico	43	
	2.2 Princípios básicos	44	
	2.3 Parâmetros de aspersão	49	
	2.3.1 Preparo do substrato	49	
	2.3.2 Pós de aspersão	50	
	2.3.2.1 Principais processos de obtenção dos pós	50	
	2.3.2.1.1 Atomização	50	
	2.3.2.1.2 Sinterização e aglomeração	51	
	2.3.2.1.3 Processos mecânicos	52	
	2.3.2.2 Influência da composição, estrutura e tamanho das partículas de pó	53	
	2.3.3 Pressão e temperatura dos gases de aspersão	55	
	2.3.4 Distância de aspersão	55	
	2.3.5 Influência da pistola de aspersão e bocal (nozzle)	56	
	2.3.5.1 Pistola de aspersão	56	
	2.3.5.2 Bocal da pistola de aspersão (nozzle)	57	
	2.3.6 Velocidade de deslocamento da pistola em relação ao substrato	58	
	2.4 Aspersão fria por alta e baixa pressão	58	
	2.4.1 Aspersão fria por baixa pressão	58	
	2.4.2 Aspersão fria por alta pressão	59	
	2.4 Aplicações dos revestimentos obtidos por AF	60	
3		66	
	3.1 Equipamento de Aspersão Fria	66	
	3.2 Pós de aspersão	67	
	3.3 Preparação dos substratos	69	

3.4 Preparo dos Revestimentos	
3.4.1 Alumínio70	
3.4.2 WC-Co70	
3.4.3 Cobre71	
3.5 Caracterização estrutural e química dos pós e revestimentos	
3.5.1 Análise de difração a laser73	
3.5.2 Difração de raios X e espectroscopia de fotoelétrons de raios X73	
3.5.3 Preparação metalográfica73	
3.5.3.1 Pós	
3.5.3.2 Revestimentos	
3.5.4 Microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica74	
3.5.5 Determinação da espessura e porosidade74	
3.6 Caracterização mecânica e resistência ao desgaste	
3.6.1 Ensaios de adesão75	
3.6.2 Dureza dos revestimentos75	
3.6.3 Avaliação da resistência ao desgaste por deslizamento76	
3.6.3 Microscopia confocal77	
3.6.4 Avaliação da resistência ao desgaste por abrasão	
3.7 Avaliação da resistência à corrosão	
3.7.1 Avaliação Eletroquímica79	
3.7.1.1 Potencial em circuito aberto80	
3.7.1.2 Curvas de polarização linear e polarização cíclica81	
3.7.1.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica	
3.7.2 Avaliação da resistência à corrosão por câmara de névoa salina81	
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1 Estudo dos revestimentos a base de alumínio83	
4.1.1 Caracterização microestrutural dos pós de aspersão	

	4.1.2 Caracterização microestrutural dos revestimentos	85
	4.1.3 Caracterização mecânica e resistência ao desgaste	93
	4.1.3.1 Ensaios de adesão	93
	4.1.3.2 Medidas de dureza dos revestimentos	93
	4.1.3.3 Avaliação da resistência ao desgaste por deslizamento	94
	4.1.3.4 Avaliação da resistência ao desgaste por abrasão	97
	4.1.4 Avaliação da resistência à corrosão	99
	4.1.4.1 Potencial em circuito aberto e polarização potenciodinâmica	99
	4.1.4.2 Estudos de impedância eletroquímica	115
	4.1.4.3 Avaliação da resistência à corrosão em câmara de névoa salina	126
4	.2 Estudo dos revestimentos de WC-Co/Al7075-T6	128
4	2.1 Caracterização microestrutural dos pós de aspersão	128
	4.2.2 Caracterização microestrutural dos revestimentos de WC-Co	131
4	2.3 Caracterização mecânica e resistência ao desgaste	135
	4.2.3.1 Ensaios de adesão	135
	4.2.3.2 Medidas de dureza dos revestimentos	135
	4.2.3.3 Avaliação da resistência ao desgaste por deslizamento	136
	4.2.4 Avaliação da resistência à corrosão	140
	4.2.4.1 Potencial em circuito aberto e polarização potenciodinâmica	140
	4.2.4.2 Estudos de impedância eletroquímica	153
	4.2.4.3 Avaliação da resistência à corrosão em câmara de névoa salina	163
4	.3 Estudo dos revestimentos de cobre/aço	166
4	.3.1 Caracterização microestrutural dos pós de aspersão	166
4	.3.2 Caracterização microestrutural dos revestimentos de cobre	168
	4.3.3.2 Medidas de dureza dos revestimentos	174
	4.3.3.3 Avaliação da resistência ao desgaste por deslizamento	175
	4.3.3.4 Avaliação da resistência ao desgaste por abrasão	179

 4.3.4.1 Potencial em circuito aberto e polarização potenciodinâmica	4.3.4 Avaliação da resistência à corrosão	180
 4.3.4.2 Estudos de impedância eletroquímica	4.3.4.1 Potencial em circuito aberto e polarização potenciodinâmica	180
4.3.4.3 Avaliação da resistência à corrosão em câmara de névoa salina207 5 CONCLUSÕES	4.3.4.2 Estudos de impedância eletroquímica	192
5 CONCLUSÕES	4.3.4.3 Avaliação da resistência à corrosão em câmara de névoa salina	207
REFERÊNCIAS	5 CONCLUSÕES	209
APÊNDICE	REFERÊNCIAS	211
	APÊNDICE	222

1 INTRODUÇÃO

Os materiais metálicos são amplamente utilizados nos mais variados setores da atividade humana e industrial e dentre os de maior uso estão o aço e as ligas de alumínio. O uso destes materiais sempre representou um grande desafio para diversas áreas do conhecimento humano, a fim de garantir sua aplicação industrial e doméstica. Esse desafio nada mais é do que proteger sua superfície contra as mais variadas formas de corrosão e desgaste. Na busca dessa proteção, quer temporária ou de longa duração, foram desenvolvidos os mais diversos processos físicos e químicos de tratamento de superfícies e aplicação de revestimentos, entre os quais, as técnicas de aspersão térmica têm se destacado por serem capazes de produzir revestimentos espessos resistentes ao desgaste e à corrosão (PAWLOWSKI, 2008).

As técnicas de aspersão surgiram no início do século XX. Uma equipe de pesquisadores, sob o comando de Schoop, na Suíça, foi a primeira que descobriu a possibilidade da deposição de camadas de metais sobre uma superfície sem o uso de adesivo ou imersão (CHAMPAGNE, 2007). Desde então a aspersão térmica se tornou uma técnica muito importante na produção de revestimentos. Entre as técnicas de aspersão as mais utilizadas ao longo dos anos foram High-velocity oxyfuel (HVOF) e Plasma. Essas técnicas utilizam altas temperaturas produzidas por uma chama ou plasma que durante a deposição dos revestimentos pode chegar entre 3000-12000 °C promovendo a fusão das partículas que são em seguida aceleradas por um fluxo de gás comprimido sobre uma superfície (BERGER, 2007; LI, CHRISTOFIDES, 2009). O problema dos revestimentos produzidos por essas técnicas são características intrínsecas do processo que levam a formação de revestimentos com tensões, poros, trincas e heterogeneidades devido à modificação química do material de partida pela chama durante a aspersão (COUTO et al. 2014; LI, CHRISTOFIDES, 2009). O surgimento de tensões e trincas ocorre principalmente entre as camadas de material depositado, devido à rápida solidificação das partículas aspergidas, levando a uma maior porosidade do revestimento, o que permite a passagem do eletrólito até o substrato, iniciando sua corrosão. A utilização de altas temperaturas modifica as fases presentes no material de partida devido à degradação, formação de óxidos e de novas fases cristalinas frágeis que podem alterar a resistência mecânica e à corrosão dos revestimentos (BERGER, 2007; LI; CHRISTOFIDES, 2009). Além disso, estas técnicas apresentam certas limitações quanto ao material a ser aspergido. Metais como alumínio, cobre, zinco e cerâmicometálicos como WC-Co e também grande parte dos polímeros não pode ser depositado, pois polímeros são suscetíveis a oxidação e podem sofrer degradação, dificultando a obtenção dos revestimentos. Por outro lado, a Aspersão Fria (AF) também chamada de *Cold Gas Spray* (CGS) tem demostrado ser uma técnica capaz de produzir revestimentos mais espessos e com boa resistência ao desgaste e à corrosão, a partir de diversas fontes de matéria-prima, como metais, polímeros, compósitos e cerâmicos (BALA et al. 2014).

Em AF, um pó sólido é acelerado em um bico (*nozzle*) com geometria convergente-divergente sobre um substrato onde as partículas, no momento do impacto, se deformam plasticamente formando um material semifundido que se resfria rapidamente ao se chocar com o substrato ou revestimento (*splats*); esses *splats* se interligam uns aos outros resultando em um revestimento (CHAMPAGNE, 2007). Diferente de outras técnicas de aspersão, essa técnica utiliza maior energia cinética e baixa energia térmica para a deposição (MORIDI et al. 2014). Desta forma podem ser evitadas tensões residuais, oxidação e reações químicas indesejadas (BALA et al. 2014; JODOIN et al. 2006; MORIDI et al. 2014). Em AF, a temperatura de trabalho é menor que a utilizada nas demais técnicas de aspersão e a velocidade das partículas pode alcançar entre 500 e 1200 m/s, dependendo do gás utilizado ou parâmetros de aspersão (GRIGORIEV et al. 2014; ZHU et al. 2012). Essas características fazem da AF um importante processo de obtenção de revestimentos utilizando materiais de partida metálicos já que estes são sensíveis à oxidação e têm propriedades mecânicas que favorecem a deformação plástica das partículas.

Revestimentos produzidos por AF têm vasta utilização industrial (SINGH, 2013). Isso porque essa técnica possibilita a aplicação de diferentes materiais como polímeros, metálicos, compósitos, também alguns materiais cerâmicos a um custo relativamente baixo, e devido à rápida e fácil aplicação sem restrições de tamanho com boa reprodutibilidade (MORIDI, 2014). Tais revestimentos são amplamente usados como barreiras térmicas, proteção contra corrosão, biomateriais e equipamentos eletrônicos (SINGH et al. 2013; SOUTO, LAZ, REIS, 2003; ZHOU, MOHANTY, 2012).

Apesar dos grandes avanços na investigação da microestrutura e do comportamento quanto à resistência ao desgaste existem ainda poucos estudos sistemáticos quanto à avaliação da resistência à corrosão em solução para ver a possibilidade do uso desses revestimentos em meios agressivos. Este trabalho teve como objetivo obter, por Aspersão Fria, revestimentos de interesse tecnológico a base de AI, WC-Co e Cu e avaliar a microestrutura, propriedades mecânicas e a resistência à corrosão desses revestimentos. Para alcançar os objetivos as seguintes ações foram desenvolvidas:

 Análise da morfologia, tamanho e da composição dos materiais de partida utilizados para o preparo dos revestimentos, por microscopia eletrônica de varredura (SEM) acoplado a um sistema de espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS) e difração a laser (DL);

 Caracterização da morfologia e microestrutura dos revestimentos utilizando SEM, microscopia óptica (OM) e difração de raios X (DRX), e análise da composição dos revestimentos por EDS antes e após os ensaios eletroquímicos;

 Avaliação das características físicas do revestimento como dureza e espessura, e características mecânicas como resistência ao desgaste por deslizamento e desgaste abrasivo;

 Compreensão dos possíveis mecanismos envolvidos nos processos de desgaste desses materiais;

5) Avaliação da resistência dos revestimentos à corrosão em meio de NaCl 3,5% utilizando medidas eletroquímicas de potencial em circuito aberto (E_{CA}), Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIS) e curvas de polarização linear e cíclica;

 Avaliação da resistência dos revestimentos à corrosão por ensaios de névoa salina;

 Investigação dos mecanismos de ataque dos revestimentos e dos substratos em meio de NaCl 3,5%.

2 FUNDAMENTOS DE ASPERSÃO FRIA

2.1 Histórico

Aspersão Fria é uma técnica recente, tendo sido desenvolvida em meados dos anos 1980 por A. P. Alkhimov, A. Papyrin, V. F. Kossarev e seu grupo no *Institute of Theoretical and Applied Mechanics of the Siberian Branch*, hoje conhecido como *Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics* na cidade de Novosibirsk, Rússia (CHAMPAGNE, 2007; GRIGORIEV et al. 2014). Esse grupo de cientistas, estudando sistemas aerodinâmicos por meio de um túnel de vento supersônico, resolveu realizar testes com pequenas quantidades de partículas de aço e alumínio junto com o sistema de gás supersônico, formando um fluido de duas fases (gás+sólido). Durante os testes observaram que pequenas partículas do material sólido acabavam aderidas sobre os corpos de prova quando a velocidade do fluido atingia certo valor crítico. Este processo foi chamado de fenômeno "Cold Spray" (CHAMPAGNE, 2007).

Entre os anos 1986 e 1990 foi depositada, por A. P. Alkhimov, a primeira patente de um equipamento de AF (SINGH, SIDHU, KALSI, 2012). Esse equipamento era capaz de acelerar partículas na forma de pó usando um gás de arraste em alta pressão e temperaturas significantemente inferiores ao ponto de fusão do material, a fim de aplicar essas partículas sobre uma peça de forma a obter um revestimento.

Entre os anos 1990 e 2000 o governo dos Estados Unidos criou uma parceria com o governo Russo e trouxe a técnica de AF para os Estados Unidos, onde um sistema de AF foi construído por A. Papyrin e estudos básicos foram iniciados, sendo os Estados Unidos o segundo país a trabalhar com a técnica (SINGH, SIDHU, KALSI, 2012). Na mesma década o grupo industrial ASB comprou uma licença para o uso do processo de AF e foi a primeira indústria a trabalhar com a técnica e usa-la na produção de revestimentos. A Alemanha neste mesmo período também começou a trabalhar e desenvolver sistemas de AF. Sendo a Universidade das Forças Armadas Alemã a responsável por desenvolver um extenso trabalho de investigação teórica, *design* e desenvolvimento de pistolas e bocais, preparação e caracterização da microestrutura de diversos tipos de revestimentos e investigar aplicações dos revestimentos obtidos por AF. A Indústria Aeroespacial Alemã também nessa década iniciou os estudos sobre AF dirigido à fabricação de revestimentos protetivos

e material de aspersão (SINGH, SIDHU, KALSI, 2012). Durante esse período o processo de AF evoluiu muito e foram desenvolvidas técnicas para analisar e compreender melhor a formação dos revestimentos e seu desempenho. Atualmente AF é reconhecida como uma técnica de aspersão que permite, com sucesso, a deposição de uma variedade de materiais e vem sendo bastante estudada e utilizada em todo o mundo devido as mais variadas possibilidades de aplicação em diferentes setores industriais (CHAMPAGNE, 2007).

2.2 Princípios básicos

Em AF materiais metálicos ou não metálicos finamente divididos são aquecidos em temperaturas menores que 1000 °C e acelerados em um jato de gás supersônico de alta pressão que permite a deformação plástica das partículas no momento do impacto com o alvo, formando assim *splats* interconectados aderidos ao substrato, o que leva à formação de um revestimento (Figura 1) (CHAMPAGNE, 2007).

Figura 1 – Formação dos revestimentos de AF. a) Aspersão das partículas sobre a superfície, b) deformação plástica das partículas c) formação da camada de revestimento.



(a)



(b)



(c) Fonte: GRUJICIC et al. 2003.

Em um sistema básico de AF (Figura 2) o gás contido em um reservatório segue por uma tubulação até o sistema de aquecimento do equipamento, onde é aquecido e levado até a câmara de alta pressão da pistola de aspersão. Nessa câmara, o pó é misturado ao gás e acelerado, por um bocal, até a superfície de um substrato (BALA et al. 2014; SINGH et al. 2013).





Adaptado da Fonte: PAWLOWSKI, 2008.

Diferente das outras técnicas de aspersão, AF utiliza alta energia cinética e baixa energia térmica para a deposição de materiais (MORIDI et al. 2014). As temperaturas de trabalho são bem menores se comparadas com as outras técnicas de aspersão (Figura 3) e a velocidade das partículas durante a aspersão pode atingir entre 500 e 1200 m s⁻¹, dependendo do gás utilizado e parâmetros de aspersão

(GRIGORIEV et al. 2014; ZHU et al. 2012). Os revestimentos obtidos geralmente são espessos, com baixa porosidade, ausência de trincas, baixo conteúdo de óxidos e são bastante homogêneos. As temperaturas utilizadas não permitem que o material de aspersão se oxide durante o processo, também não ocorre decomposição do pó ou formação de novas fases. A Figura 3 compara a temperatura e a velocidade das partículas empregadas nas técnicas de aspersão convencionais e AF (GRIGORIEV et al. 2014).

Figura 3 – Relação entre temperatura e velocidade das partículas para as diferentes técnicas de aspersão térmica.



Adaptado da Fonte: GRIGORIEV et al. 2014.

O mecanismo de formação dos revestimentos de AF, em que as partículas se deformam e se ligam ao substrato, ainda não é bem estabelecido. Sabe-se que quando uma partícula é aspergida sobre o substrato ocorre intensa deformação plástica da partícula e em alguns casos também da superfície do substrato (Figura 4).



Figura 4 – Mecanismo de formação dos revestimentos obtidos por AF.

Fonte: CORSAIR, 2017.

Além disso, ocorre a remoção de camadas de óxidos do substrato, o que proporciona uma superfície ideal para uma adesão efetiva da partícula. O contato efetivo entre superfície e partícula combinado com as altas pressões durante a aspersão causam a compactação das partículas sobre o substrato e são condições ideais para que ocorra a adesão partícula/substrato e partícula/material depositado (CHAMPAGNE, 2007; GRIGORIEV et al. 2014).

Uma série de outros fenômenos, frequentemente responsável pela adesão de materiais, foi investigada como fusão interfacial, difusão de materiais entre fases (CHAMPAGNE, 2007; DREHMANN et al. 2014; GRIGORIEV et al. 2014), no entanto, os resultados mostraram que esses fatores não acontecem no caso de AF. DREHMANN et al. (2014) e GRIGORIEV et al. (2014), analisando a existência ou não da fusão na interface partícula/substrato, mostraram que a energia cinética média para depositar as partículas e a energia térmica das partículas durante a aspersão são menores do que a energia necessária para promover a fusão interfacial partícula/substrato. Isso comprova que a formação dos revestimentos é um processo de estado sólido. A deformação plástica também é considerada um mecanismo de dissipação de energia. Segundo alguns estudos, o aumento da temperatura da região interfacial, devido ao choque das partículas, não é significativo para promover processos de difusão entre as fases (DREHMANN et al. 2014; GRIGORIEV et al. 2014).

Um fator importante em AF é a velocidade crítica da partícula, ou seja, a velocidade que uma partícula individual deve atingir a fim de se aderir à superfície após o impacto. A Figura 5 mostra uma relação entre eficiência de deposição e a

velocidade crítica da partícula. Quando se tem um material sendo aspergido sobre um substrato, as partículas começam a aderir à superfície a partir de certa velocidade (linha verde). Certo aumento nessa velocidade pode levar a uma eficiência de deposição de 100%. Esse intervalo de velocidade entre o início da deposição das partículas e o patamar em que se tem maior eficiência de deposição é chamado de janela de deposição. Se a velocidade da partícula continuar a aumentar, a eficiência de deposição diminui devido ao efeito erosivo do choque das partículas sobre o substrato ou sobre camadas de material já depositadas.





Adaptado da Fonte: SCHMIDT et al. 2009.

A velocidade crítica é uma relação entre energia cinética, características físico-químicas do material e energia térmica antes do impacto e pode ser expressa matematicamente como decrito na literatura (SCHMIDT et al. 2009). Para obter revestimentos com boa eficiência de deposição, densos e compactos é necessário que a partícula atinja sua velocidade crítica para alcançar o máximo de eficiência de deposição. Para isso o conhecimento, planejamento e um estudo detalhado dos parâmetros de aspersão devem ser realizados antes da produção de qualquer revestimento por AF. Esses parâmetros e sua importância serão discutidos a seguir.

2.3 Parâmetros de aspersão

Definir os parâmetros de aspersão tem como objetivo obter revestimentos com menores custos e que apresentem maior resistência ao desgaste e à corrosão. Os parâmetros de aspersão mais investigados na obtenção de revestimentos por AF são: preparo do substrato, pó de aspersão, pressão e temperatura do gás de aspersão, distância entre a pistola e o substrato, tipo de pistola de aspersão, bocal de aspersão e a velocidade transversal da pistola.

2.3.1 Preparo do substrato

O preparo da superfície do substrato é muito importante quando se pretende produzir um revestimento por AF. É necessário que o substrato antes da deposição esteja limpo, livre de resíduos de substâncias químicas e óxidos. Antes da aspersão o preparo do substrato é feito principalmente de duas formas: desbaste utilizando lixas de carbetos de silício (SiC) que fornece rugosidade media entorno de 0,5 µm ou jateamento, que é o método mais utilizado, no qual partículas de Al₂O₃ são jateadas sobre o substrato e a rugosidade media da superfície pode chegar até 5 µm. Para a preparação da superfície por jateamento é importante definir algumas condições tais como: determinar o tipo de partícula utilizada, tamanho e forma, pressão dos gases, ângulo e tempo de jateamento, pois essas características podem determinar o quão rugosa será a superfície (PAWLOWSKI, 2008; RICHER et al. 2006). Em geral são utilizadas partículas de Al₂O₃ de formato granular e tamanho menor do que 100 µm. O jateamento é feito com tempo curto, com a amostra em um ângulo de 90° e utilizando pressões menores do que 5 bar. Equipamentos de AF que dispõem de dois compartimentos de pó de aspersão podem ser utilizados para fazer o processo de jateamento seguido da aspersão do revestimento. Isso representa uma grande vantagem, pois evita a exposição da superfície limpa ao ambiente durante um longo tempo, impedindo a formação de óxidos ou deposição de sujeira na superfície. Trabalhos relatam que quando os revestimentos de AF são depositados sobre superfícies mais rugosas ocorre maior eficiência de deposição do material (KLASSEN et al. 2010; PAWLOWSKI, 2008; RICHER et al. 2006; SILVA et al. 2017). Isso acontece porque as partículas se deformam mais severamente em uma superfície rugosa do que em uma superfície lisa. Além disso, esses revestimentos mostram maior adesão sobre substratos jateados (KLASSEN et al. 2010; PAWLOWSKI, 2008; RICHER et al. 2006; SILVA et al. 2017).

Outra forma de preparo de superfície é a abrasão a laser que utiliza um sistema de laser de pulso curto para vaporizar rapidamente uma camada superficial do substrato. Esta técnica é bastante utilizada para o preparo de superfície de biomateriais que serão recobertos com revestimentos pela técnica de aspersão fria. Outros métodos de preparo de superfície como limpeza química ou eletropolimento geralmente são pouco empregados e não há trabalhos na literatura que mostram revestimentos aspergidos sobre superfícies assim preparadas.

2.3.2 Pós de aspersão

2.3.2.1 Principais processos de obtenção dos pós

2.3.2.1.1 Atomização

O processo de fabricação mais barato e adequado para a produção dos pós de aspersão é a atomização a gás. Essa técnica é caracterizada pela elevada quantidade de pó que pode ser processada, sendo capaz de produzir partículas de morfologia esférica com tamanho entre 10 µm e 100 µm (Figura 6). As partículas esféricas de tamanho micrométrico, em geral, são acompanhadas de algumas partículas de tamanho menor, formando os chamados satélites que têm origem no processo de obtenção do pó.

Figura 6 – Pós de cobre preparados por processo de atomização a gás utilizando atmosfera de ar.



Fonte: Autor

No processo de atomização (Figura 7), o metal é fundido em um forno de alta temperatura utilizando atmosfera de ar, nitrogênio ou hélio. O metal no estado líquido escoa através de dois bicos injetores que trabalham com alta pressão de gás. Quando o metal líquido passa por esse sistema, o jato de gás dispersa o metal líquido formando pequenas gotículas que se resfriam rapidamente conforme a queda livre, transformando-se em partículas sólidas que se depositam no fundo do equipamento de atomização.



Figura 7 - Sistema de atomização para obtenção dos pós de aspersão.

Adaptado da Fonte: GERMAN, 2005.

2.3.2.1.2 Sinterização e aglomeração

Pós metálico-cerâmicos como os de carbetos de tungstênio e cobalto são produzidos pelo processo de sinterização e aglomeração. A sinterização ocorre a partir de uma reação no estado sólido entre tungstato de cálcio (CaWO₄) e carbetos de cálcio (CaC₂) em temperaturas próximas ao dos seus respectivos pontos de fusão, utilizando a reação exotérmica gerada pela reação do alumínio. A reação a seguir mostra a formação do carbetos de tungstênio (WC):

$$O_2$$
 +CaWO₄ +CaC₂ + 2AI \rightarrow WC +CaO +AI₂O₃ +CO₂ (Eq. 1)

Após a reação, o WC é obtido em uma proporção de até 65 % m/m. Para a obtenção do carbeto de tungstênio e cobalto (WC-Co), a última etapa é misturar o cobalto em quantidades entre 12-20 % m/m em uma atmosfera inerte, geralmente nitrogênio. O pó final obtido (Figura 8) é poroso e tem boa regularidade em tamanho e forma.



Figura 8 – Pó de WC-Co preparado pelo processo de sinterização e aglomeração.

Fonte: Autor

2.3.2.1.3 Processos mecânicos

Pós de aspersão compósitos ou obtidos a partir de ligas metálicas podem ser preparados também por processos mecânicos utilizando moinhos de alta energia. Nesse sistema (Figura 9), esferas de zircônia ou cerâmica são colocadas dentro de uma câmara cilíndrica de metal junto ao material a ser processado. No moinho a uma velocidade controlada, as esferas de aço pressionam o material nas paredes do cilindro, o atrito aumenta a temperatura e a pressão provoca a deformação plástica das partículas (PAWLOWSKI, 2008). A morfologia do material obtido depende de parâmetros como velocidade de rotação do moinho, tempo de processamento e tamanho inicial das partículas.



Figura 9 – Moinho de alta energia utilizado para o preparo de pós de aspersão.

Fonte: Autor

2.3.2.2 Influência da composição, estrutura e tamanho das partículas de pó

Os materiais utilizados em AF se encontram principalmente na forma de pós. Antes da utilização de qualquer material para aspersão é de extrema importância conhecer algumas características como: composição química, estrutura cristalina ou estrutura polimérica no caso dos polímeros, tamanho e morfologia. Essas caracterizações ajudam determinar quais os parâmetros mais adequados para a aspersão dos revestimentos. A determinação da composição e estrutura cristalina dos pós pode ser feita por medidas de difração de raios X. Em AF a deformação plástica da partícula é função da temperatura e pressão utilizadas durante a aspersão, mas também principalmente do tipo de estrutura cristalina do material aspergido (BALA et al. 2014; PAWLOWSKI, 2008). Metais com estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada (CFC) se deformam plasticamente com mais facilidade. Isso acontece porque a estrutura cristalina desses metais é bastante simétrica, o que permite o deslizamento dos planos cristalinos com mais facilidade, tornando esses metais menos resistentes à deformação. Metais como alumínio, cobre, prata (Ag) entre outros possuem essa estrutura e são facilmente depositados por AF. Por outro lado, metais com estrutura do tipo cúbica de corpo centrado (CCC) são mais difíceis de sofrer deformação plástica e os parâmetros de aspersão devem ser investigados com mais cautela para sua deposição. É o caso, por exemplo, do tungstênio (W), tântalo (Ta), vanádio (V) entre outros. A facilidade com que ocorre a deformação plástica dos metais de acordo com a sua estrutura cristalina segue a seguinte ordem: cúbica de face centrada> cúbica de corpo centrado> hexagonal compacta. A Figura 10 ilustra as diferentes estruturas cristalinas dos metais mais utilizados para aspersão por AF.



Figura 10 – Diferentes tipos de estrutura cristalina dos metais.

Adaptado da Fonte: BALA et al. 2014.

No caso dos materiais poliméricos, os polímeros termoplásticos são os mais utilizados para a produção de revestimentos. Isso porque esses polímeros têm a capacidade de se deformarem plasticamente quando submetidos a diferentes condições de pressão e temperatura. Além disso, esses polímeros são facilmente obtidos na forma de pó. Entre os polímeros mais utilizados estão o polietileno e o Polietileno tereftalato (PET) (Figura 11).





Fonte: Autor

A determinação da morfologia e tamanho dos pós pode ser realizada utilizando microscopia eletrônica de varredura (SEM) e medidas de difração a laser (DL). A morfologia é analisada em superfície livre e secção transversal. A difração a laser mede a distribuição de tamanho das partículas pela variação angular na intensidade da luz difundida à medida que um feixe de laser interage com as partículas dispersas em um líquido. Conhecer essas características das partículas é de extrema importância, pois elas exercem grande influência na velocidade crítica de aspersão. A velocidade da partícula durante a aspersão é inversamente proporcional

ao seu tamanho. Assim, maiores velocidades são obtidas quanto menor o tamanho da partícula. No entanto, estudos mostram dificuldade na aspersão de partículas menores do que 5 µm, isso porque essas partículas sofrem processo de aglomeração, o que pode causar problemas como entupimento do bocal (CHAMPAGNE, 2007; ROBOTTI et al. 2016). De forma geral o tamanho ideal de partícula para AF está entre 5-400 µm (CHAMPAGNE, 2007).

2.3.3 Pressão e temperatura dos gases de aspersão

Os parâmetros pressão e temperatura são de grande importância, uma vez que pequenas variações nesses parâmetros podem produzir um aumento ou diminuição da velocidade das partículas ou maior oxidação, o que compromete a eficiência de deposição e adesão do revestimento ao substrato. O aumento da temperatura do gás pode diminuir a velocidade critica da partícula em até 14 m/s a cada incremento de 100 °C, isso porque o material se torna mais dúctil com o aumento da temperatura e, consequentemente, pode se deformar mais facilmente durante o impacto.

Em relação à pressão, quanto maior seu valor maior será a velocidade atingida pela partícula. Em AF pode-se trabalhar com pressões entre 5-40 bar, no entanto, um estudo sistemático desse parâmetro deve ser realizado já que baixos valores de pressão podem não ser suficientes para que a partícula alcance sua velocidade crítica. Por outro lado, pressões elevadas podem ocasionar a deflexão das partículas sobre determinadas superfícies ou cavitação em camadas do material depositado, diminuindo a eficiência de deposição do material.

2.3.4 Distância de aspersão

Essa distância corresponde ao espaço entre o bocal da pistola de aspersão e a superfície do substrato e se define como o caminho que as partículas percorrem ao sair da pistola até se chocarem com o substrato (MAGNANI, 2008). As distâncias de aspersão utilizadas em AF não ultrapassam 50 mm, bem menores em relação às utilizadas nas demais técnicas de aspersão que variam entre 120 a 300 mm. Esse parâmetro pode determinar a velocidade e temperatura que a partícula chega ao substrato e influencia diretamente na formação do revestimento. A Figura 12 mostra que o aumento da distância de aspersão diminui a eficiência de deposição dos revestimentos, independente das características do material de aspersão (LI, 2008).



Figura 12 – Influência da distância de aspersão na eficiência de deposição.

Adaptado da Fonte: Ll et al. 2008.

2.3.5 Influência da pistola de aspersão e bocal (nozzle)

2.3.5.1 Pistola de aspersão

A Figura 13 mostra um esquema de uma Pistola de AF. As partes mais importantes são a câmara de alta pressão/aquecimento e o bocal. A câmara tem como função manter a temperatura de trabalho do gás e também é o local onde é formado o sistema de alta pressão da mistura partículas/gás (FLAME SPRAY TECHNOLOGIES, 2017).





Adaptado da Fonte: FLAME SPRAY TECHNOLOGIES, 2017.

A maioria das pistolas disponíveis comercialmente possui desenho semelhante ao da Figura 13.

2.3.5.2 Bocal da pistola de aspersão (nozzle)

Em AF, as partículas são aceleradas e aquecidas devido à sua interação com o fluxo de gás de alta velocidade. O objetivo principal do bocal nesse sistema é formar um fluxo de partícula/gás com energia térmica e cinética suficiente para que ocorra uma deposição bem sucedida. O bocal da pistola de aspersão é uma peça geralmente feita à base de carbeto de tungstênio ou polímeros. Os bocais podem ser construídos com diversas geometrias, no entanto, três tipos são os mais comuns: convergente, convergente/divergente cônico e convergente/divergente cilíndrico (Figura 14).



Figura 14 – Diferentes geometrais dos bocais de aspersão.

Adaptado da Fonte: CHAMPAGNE, 2007.

Os bocais podem ter diferenças no diâmetro de entrada dos gases, diâmetro da garganta, diâmetro da saída de expansão dos gases e comprimento da seção divergente e convergente, sendo que todos esses fatores influenciam na velocidade da partícula durante a aspersão (CHAMPAGNE, 2007; LI et al. 2007). Estudos (CHAMPAGNE, 2007; LI et al. 2007) envolvendo simulação computacional mostram que quanto maior o comprimento do bocal maior será a velocidade da partícula durante a aspersão. A velocidade das partículas após a saída do bocal também é maior para um sistema convergente/divergente. Este bocal também é capaz de aspergir partículas de até ≈400 µm, o que resulta em um revestimento mais denso.

2.3.6 Velocidade de deslocamento da pistola em relação ao substrato

A velocidade transversal de deslocamento da pistola em relação ao substrato influencia a quantidade de material que irá se depositar (MAGNANI, 2008). Uma velocidade de deslocamento lenta implica em uma maior quantidade de material depositado. Uma velocidade de deslocamento maior provocará o processo contrário, com menor quantidade de material depositado.

2.4 Aspersão fria por alta e baixa pressão

2.4.1 Aspersão fria por baixa pressão

Em *Low-pressure Cold Spray* (LPCS) ou aspersão fria por baixa pressão podem ser utilizados ar comprimido ou nitrogênio como gás de aspersão (SINGH et al. 2013). A pressão do gás é relativamente baixa, entre 5-10 bar, e a temperatura entorno de 550 °C. Nesse sistema, o gás contido em um reservatório segue por uma tubulação até o sistema de aquecimento do equipamento, onde é aquecido e levado até a câmara de alta pressão e aquecimento da pistola de aspersão e, em seguida, forçado a passar pelo bocal convergente/divergente (Figura 15) (SINGH et al. 2013). Na saída do bocal (lado divergente), a velocidade das partículas pode alcançar entre 300-600 m/s. As partículas sólidas são injetadas radialmente pouco depois do início da parte divergente do bocal e aceleradas em direção ao substrato (SINGH et al. 2013).



Figura 15 – Sistema de aspersão de AF de baixa pressão.

Adaptado da Fonte: SINGH et al. 2013.

Os sistemas de LPCS são portáteis, o que permite o uso em plataformas industriais e pode ser transportado sem maiores dificuldades. Esses sistemas oferecem maior segurança operacional devido ao uso de um sistema de menor pressão e o custo do equipamento é menor. O pó de aspersão não passa na secção convergente/divergente do bocal. Dessa forma, problemas de desgaste ocorrem somente na parte mais externa do bocal, o que assegura uma vida útil mais longa à peça. Esse sistema possibilita ainda maior número de modificações e adaptações. Entretanto, materiais mais duros como cerâmicos e alguns metais como titânio apresentam baixa eficiência de aspersão por LPCS.

2.4.2 Aspersão fria por alta pressão

Em *High-pressure Cold Spray* (HPCS), aspersão fria por alta pressão, podem ser utilizados hélio ou nitrogênio como gás de aspersão. A pressão do gás durante a aspersão é de 25-40 bar e a temperatura de trabalho pode chegar até 1000 °C. Nesse sistema, o gás contido em um reservatório segue por uma tubulação até o sistema de aquecimento do equipamento, onde é aquecido e levado até a câmara de alta pressão da pistola de aspersão. Nessa câmara o pó é misturado ao gás e um fluxo axial da mistura chega à parte convergente do bocal, onde é criado um fluido sólido/gás de alta pressão que sofre expansão para a parte divergente do bocal (SINGH et al. 2013).



Figura 16 – Sistema de aspersão de AF de alta pressão.

Adaptado da Fonte: SINGH et al. 2013.

Na saída do bocal (lado divergente) a velocidade das partículas pode chegar entre 600-1200 m/s. As partículas sólidas são injetadas radialmente pouco depois do início da parte divergente do bocal e acelerados em direção ao substrato (SINGH et al. 2013). Os sistemas de HPCS são do tipo estacionário e podem ser utilizados para a aspersão dos mais diversos tipos de matéria prima com boa eficiência de deposição até para materiais mais duros como os cerâmicos.

2.4 Aplicações dos revestimentos obtidos por AF

As primeiras aplicações da técnica de AF aconteceram entre 1990-2000 (CHAMPAGNE, 2007). Na indústria o processo de AF agregou valor a produtos já existentes melhorando o desempenho e sua funcionalidade, permitindo que produtos com baixo valor comercial tivessem maior valorização. A técnica permitiu também o reparo *in situ* de materiais e peças na indústria prolongando assim a vida útil e reduzindo a necessidade de substituição. De forma geral, a AF oferece a possibilidade de produzir revestimentos mais eficientes e com baixo impacto ambiental sem gerar resíduos líquidos nocivos. A Tabela 1 mostra as principais aplicações dos revestimentos produzidos por AF nos mais variados setores da indústria (MORIDI et al. 2014).

Revestimento	Aplicação
I Metais	
Cu e suas ligas	Proteção contra corrosão, condução elétrica e térmica, atividade antimicrobiana, reparos e manutenção
Al e suas ligas	Proteção contra corrosão, reparos e manutenção
Zn e suas ligas	Proteção contra corrosão, reparos e manutenção
Aço inoxidável	Aplicações médicas, reparos e manutenção
Titânio e suas ligas	Aplicações médicas, reparos e manutenção
Níquel e suas ligas	Proteção contra corrosão, reparos e manutenção
Та	Materiais refratários
AI–5Fe–V–Si	Motores de combustão interna
CuNiTiZr	Vidros metálicos, sistemas eletrônicos
AI–Co–Ce	Proteção contra corrosão
Il Compósitos de mat	riz metálica
Ti/Al, TiAl ₃ –Al	Proteção contra corrosão em sistemas de alta temperatura
Ligas de Co+Ni	Sistemas de geração de energia nuclear, ferramentas
$Nd_2Fe_{14}B+AI$	Componentes eletrônicos, para sensores, atuadores
AI AI+Mg17AI12	Proteção contra corrosão
Al ₂ O ₃ + AISI316	Proteção contra corrosão
AI AI+AI ₂ O ₃	Proteção contra corrosão e resistência ao desgaste
AI+SiC, AI+AI ₂ O ₃	Componentes eletrônicos
Cu–Al ₂ O ₃	Proteção contra corrosão e resistência ao desgaste.
AI-AI ₂ O ₃ -Zn	Proteção contra corrosão
W/Cu	Dissipadores de calor em sistemas eletrônicos
WC–Co, WC–10Co– 4Cr	Proteção contra corrosão e resistência ao desgaste
Cr ₃ C ₂ -NiCr Cr ₃ C ₂ -Ni	Proteção contra corrosão e resistência ao desgaste
Cu/Cu ₂ O	Anti-incrustrante
B ₄ C/Ni	Proteção contra corrosão, resistência mecânica
Ti/Hidroxiapatita	Aplicações médicas
Nanotubos de carbono-Cu	Dissipadores de calor em sistemas eletrônicos

Tabela 1 - Aplicações dos revestimentos obtidos por AF.

III Cerâmicos			
SiC	Resistência à oxidação em altas temperaturas		
WO ₃	Produção de fotoeletrodos		
TiO ₂	Fotocatalisadores		
Al ₂ O ₃	Resistencia ao desgaste		
Hidroxiapatita	Aplicações médicas		
TiN	Proteção contra corrosão e resistência ao desgaste		
IV Polímeros			
Poliamidas, Polietileno	Proteção contra corrosão		
tereftalato, Polietileno.			
V Nanocristalinos			
MCrAIY	Barreiras térmicas e turbinas a gás		
Cu/Al ₂ O ₃	Materiais para soldagem e sistemas de alta temperatura		
Fe/Al	Proteção contra corrosão em sistemas de alta temperatura		
CuNiFe	Ânodos inertes para produção/ deposição de Al		

Algumas aplicações dos revestimentos a base de alumínio, cobre e carbetos de tungstênio e cobalto serão discutidas mais detalhadamente mostrando as possibilidades das aplicações dos revestimentos investigados neste trabalho.

Os revestimentos a base de alumínio, obtidos por AF, têm diversas aplicações. Isso porque antes do surgimento de AF era muito difícil obter revestimentos espessos a base de alumínio com baixa oxidação. Os revestimentos de alumínio são os mais investigados, principalmente na indústria aeronáutica onde AF é também utilizada para reparação de peças (CHAMPAGNE, 2007). O alumínio também vem sendo utilizado para produzir revestimentos condutores sobre substratos cerâmicos (VILLA et al. 2012). A metalização de materiais isolantes para aplicações eletrônicas tem se tornado um processo bastante promissor para a aplicação de AF, principalmente para a obtenção de materiais cerâmicos piezoelétricos que convertem energia mecânica em energia elétrica ou vice-versa. Eletrodos metálicos são depositados sobre a face de sensores piezocerâmicos em posições opostas um ao outro, permitindo a formação de um campo elétrico uniforme. A aspersão dos revestimentos não altera as propriedades do substrato e a espessura dos eletrodos é maior do que os obtidos por esputerização (*sputtering*).

Os revestimentos a base de cobre, obtidos por AF, têm potencial aplicação na proteção contra corrosão, na indústria eletrônica, em trocadores de calor e sistemas condutores. A baixa porosidade e baixo conteúdo de óxido nesses revestimentos permite uma maior condutividade térmica e elétrica bem como maior resistência à corrosão. Uma das aplicações de AF com grande inovação industrial foi o uso de revestimentos compósitos a base de cobre em módulos de alta potência utilizados em células a combustíveis (KLASSEN et al. 2010). A Figura 17 mostra a secção transversal de um módulo de alta potência utilizado nessas células. Na parte superior, a fiação elétrica de alumínio é conectada com o dispositivo semicondutor que está abaixo. Este por sua vez é soldado a uma placa de cobre que funciona como dissipador de calor. O dispositivo semicondutor consiste de uma camada de Al₂O₃ recoberta com uma camada de cobre e silício na parte superior e cobre na parte inferior.



Figura 17- Seção transversal do modulo de alta potência.

Adaptado da Fonte: KLASSEN et al. 2010.

O problema principal desses sistemas durante o funcionamento é o ciclo de aquecimento/resfriamento devido à alta corrente que passa pelo sistema. A diferença nos coeficientes de expansão térmica dos materiais leva à formação de trincas nas regiões de solda, que resulta em falhas do módulo de alta potência. Para

resolver esse problema, revestimentos compósitos de Cu/W estão sendo utilizados (Figura 18).

Figura 18 – Revestimento compósito a base de Cu e W utilizado em módulos de alta potencia de células combustíveis.



Fonte: KLASSEN et al. 2010.

Esse material permite uma alta condutividade térmica que pode ser ajustada pela quantidade de W, e está sendo aplicado entre o trocador de calor e o semicondutor. Dessa forma o revestimento de AF ajuda no sistema de troca térmica, também pode evitar o surgimento de trincas e aumenta a vida útil do equipamento devido a sua condutividade térmica e resistência ao estresse.

Os revestimentos a base de WC-Co têm grande aplicação como revestimentos protetores contra desgaste mecânico e corrosão. A dureza das partículas de WC confere a resistência ao desgaste enquanto que a matriz metálica oferece tenacidade. Quando aspergidos por HVOF esses revestimentos sofrem decomposição formando fases de W₂C, W, Co₆W₆C e Co₃W₃C que tornam o revestimento frágil e com baixa resistência mecânica. Por outro lado, revestimentos de WC-Co quando aspergidos por AF não sofrem decomposição térmica e apresentam somente as fases WC e Co, sendo bastante homogêneos e mais resistentes ao desgaste. Uma das aplicações desses revestimentos é no recobrimento de rotores de turbinas utilizadas em hidrelétrica. Essas turbinas sofrem desgaste devido ao processo de erosão. Água em pressões elevadas mais

partículas sólidas se chocam com a superfície da turbina e removem material metálico. Esse desgaste gera uma perda da eficiência de trabalho e maiores custos de manutenção. Utilizando os revestimentos de WC-Co, a vida útil dessas turbinas pode ser maior devido à resistência ao desgaste oferecido pelo revestimento (CHAMPAGNE, 2007).

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Equipamento de Aspersão Fria

A aspersão dos revestimentos foi realizada nos laboratórios do Centre de Projecció Tèrmica (CPT) da Universidade de Barcelona (UB) na cidade de Barcelona, Espanha. Utilizou-se um equipamento de Aspersão Fria Kinetics 4000 (Figura 19), estacionário e de alta pressão, produzido por CGT Company (Alemanha). O mesmo é constituído pelos seguintes componentes:

- Sistema de controle (Figura 19 b): onde é realizada a programação dos parâmetros de aspersão;

- Pistola de aspersão (Figura 19 c): a pistola utilizada durante a aspersão de todos os revestimentos foi uma Active Jet Heater 17KW capaz de trabalhar com pressões de 40 bar e temperatura de 800 °C. Essa pistola dispõe de um bocal (nozzle) convergente-divergente Type 33;

- Compartimento de armazenamento de material (Figura 19 d): este compartimento é um reservatório onde é armazenado o material a ser aspergido. Nesse equipamento existem dois compartimentos do tipo PF 4000 Comfort, o que torna possível a utilização de dois diferentes pós durante a aspersão.



Figura 19 – Equipamento de AF utilizado para a aspersão dos revestimentos.

Fonte: Autor

Segundo o fabricante, o equipamento pode alcançar até 40 bar de pressão e 800 °C utilizando nitrogênio como gás de arraste; também podem ser utilizados outros gases como hélio e ar comprimido.

A Figura 20 mostra em detalhes a pistola Active Jet Heater 17KW, em que estão especificadas as partes mais importantes do sistema. Nesse modelo, a entrada do gás e do pó de aspersão na câmara de alta pressão ocorre separadamente. A câmara possui um sistema de aquecimento que ajuda a manter a temperatura de trabalho do gás e também é local onde é criado o fluido de alta pressão da mistura partículas/gás. O bocal da pistola tem um sistema convergente-divergente com o objetivo de proporcionar maior velocidade e homogeneidade da mistura partículas/gás durante a aspersão.



Figura 20 - Esquema da Pistola de AF Active Jet Heater 17KW.

Fonte: FLAME SPRAY TECHNOLOGIES, 2017.

Durante a aspersão dos revestimentos investigados neste trabalho, o nitrogênio foi utilizado como gás de aspersão. As amostras foram aspergidas em uma mesa de fixação e presas numa posição a 90° em relação à superfície da mesa.

3.2 Pós de aspersão

Como materiais de partida para a produção dos revestimentos foram utilizados pós de AI, AI₂O₃, WC-12Co, WC-25Co e Cu, todos disponíveis comercialmente. Para a obtenção dos revestimentos de AI e AI-AI₂O₃ foram utilizados pós de alumínio (AI) (99,7%) produzidos por TLS Technik GmbH

(Alemanha) e de alumina (AI_2O_3) (99,8%) produzido por MPA (Espanha), todos obtidos por processo de atomização em atmosfera de ar.

Para a produção dos revestimentos cerâmico-metálicos foram utilizados pós de WC-12Co e WC-25Co, contendo 12 % m/m e 25 % m/m de cobalto metálico, produzidos por Fujimi Inc. (Kiyosu, Japão) por processo de aglomeração e sinterização.

Para o preparo dos revestimentos de cobre foram utilizados dois pós de cobre obtidos de diferentes fornecedores. O primeiro pó chamado de Safina é composto de cobre (Cu 99,99%) e foi produzido por Safina A. S. (Vestec, República Tcheca), por processo de atomização em atmosfera controlada com nitrogênio. O segundo pó FST é composto de cobre (Cu 99,8%) e foi produzido por Flame Spray Technologies (Duiven, Holanda) por processo de atomização em atmosfera de ar. A partir do pó FST foram obtidos três outros pós por diferentes tratamentos de oxidação. No primeiro, uma quantidade de material foi oxidada ao ar. Para isso o material foi condicionado em uma bandeja e mantido durante cinco meses exposto ao ar em um dos laboratórios do Centre de Projecció Tèrmica. No segundo certa quantidade de material foi oxidada a uma temperatura de 100 °C e no terceiro tratamento o pó de aspersão foi oxidado a 200 °C. Os tratamentos térmicos foram feitos utilizando um forno mufla UFE 400 (Memmert) durante o tempo de 1 h. A Figura 21 mostra um fluxograma representativo do processo de obtenção dos cincos diferentes pós de cobre e a Figura 22 apresenta a imagem de micrografia óptica dos cinco pós de cobre antes da aspersão.

Figura 21 – Esquema dos tratamentos realizados para a obtenção dos pós de cobre para a aspersão por AF.



Fonte: Autor



Figura 22 – Pós de cobre utilizados para o preparo dos revestimentos.



3.3 Preparação dos substratos

Os revestimentos estudados foram aspergidos sobre dois tipos de substratos: uma liga de alumínio Al 7075-T6 (0,18 Cr %; 1,2 Cu %; 2,1 Mg %; 5,1 Zn % e Al (% em massa)) balanço e uma liga de aço carbono (Al 0,46 %; Tl 0,22 %; Mn 0.18 %; C 0.15 %; Cr 0.091 %; Zn 0.080 % e Fe (% em massa)). As composições das ligas foram determinadas utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X por Energia de Dispersão de Raios X modelo SHIMADZU. Foram utilizadas amostras retangulares medindo 50 mm x 20 mm x 5 mm e cilíndricas \emptyset = 25,4 mm e altura = 25,4 mm. O preparo da superfície foi realizado de duas formas: na primeira os substratos de aço e alumínio foram limpos com acetona e em seguida sua superfície foi lixada com lixa de carbeto de silício (SiC) de granulometria 240 para obter uma rugosidade entorno de 0,5±0,1 µm. No segundo caso, substratos de aço foram limpos com acetona e submetidos a um jateamento usando um sistema de AF de baixa pressão (pressão ≈ 5 bar) com alumina comercial, cujas partículas são aspergidas em um ângulo de 90º entre a saída das partículas e a superfície da amostra de forma a obter uma rugosidade próxima de 5,0±0,4 µm. Usando diferentes rugosidades dos substratos, as partículas aspergidas podem ter melhor adesão na superfície de forma a melhorar a interação mecânica entre o revestimento/substrato. Os valores de rugosidade são a média de dez medidas em cada superfície e foram obtidos utilizando um equipamento perfilômetro da MITUTOYO Surftest-301. O equipamento foi calibrado com um padrão com rugosidade de 2,97 µm.

3.4 Preparo dos Revestimentos

3.4.1 Alumínio

Para a aspersão dos revestimentos a base de alumínio, um estudo inicial foi realizado com substratos de aço lixado, variando alguns parâmetros de aspersão. Foram utilizadas pressões entre 10 e 35 bar e temperaturas entre 200 a 400 °C e os demais parâmetros foram mantidos constantes. Os parâmetros otimizados utilizados para a aspersão dos revestimentos foram: pressão 25 bar, temperatura 350 °C, distância pistola/substrato 40 mm, velocidade transversal da pistola 500 mm/s e aspersão de cinco camadas. O uso de pressões mais baixas e temperaturas menores do que 500 °C é justificado pelo fato do alumínio ser um material que se deforma plasticamente com facilidade. Isso porque o Al possui estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada (CFC), que é bastante simétrica, o que permite o deslizamento dos planos cristalinos em todas as direções, facilitando a deformação plástica das partículas durante a aspersão do revestimento. Dessa forma podem ser obtidos revestimentos densos e compactos mesmo utilizando menores valores de pressão e temperatura. Foram aspergidos três tipos de revestimentos a base de alumínio (Tabela 2). Para o revestimento compósito Al-Al₂O₃/Al/aço lixado, inicialmente foram aspergidas três camadas de Al, em seguida, sobre essas camadas, foram depositadas duas camadas de uma mistura de AI-AI₂O₃ (AI₂O₃ 10 % m/m)

3.4.2 WC-Co

Inicialmente foi realizado um estudo utilizando valores de pressão entre 30 a 40 bar, temperaturas entre 400 e 800 °C e valores de distância de aspersão entre 10 e 40 mm com os outros parâmetros mantidos constantes. O uso de valores de pressão abaixo de 32 bar, temperaturas entre 400 °C e 600 °C, e distâncias da pistola de aspersão maiores do que 20 mm levaram a uma baixa eficiência de deposição, porosidade e baixa adesão do revestimento. Outros experimentos foram realizados aumentando a pressão dos gases e a temperatura, também utilizando distância de aspersão menor; neste caso foram obtidos maiores valores de espessura e adesão. Para o revestimento de WC-12Co as condições de aspersão foram: pressão 30 bar, temperatura 800 °C, distância pistola/substrato 10 mm, velocidade transversal da pistola 100 mm.s⁻¹ e deposição de uma camada. Para o

revestimento de WC-25Co utilizou-se pressão de 35 bar, temperatura 800 °C, distância pistola/substrato 20 mm, velocidade transversal da pistola 250 mm/s e deposição de quatro camadas de material. Para estes revestimentos são requeridos maiores valores de temperatura e pressão, pois as partículas de WC-Co apresentam maior dificuldade de se deformar plasticamente durante a aspersão devido à presença da fase WC, que é mais dura (DOSTA, COUTO, GUILEMANY, 2013).

3.4.3 Cobre

Para a aspersão dos revestimentos de cobre foi realizado um estudo inicial com substratos de aço F1 (0,15 m/m%C; 0,60 mm%; 0,25 m/m%Si e balanço Fe) lixado variando a pressão entre 30 e 40 bar e temperaturas entre 200 a 400 °C. Os parâmetros otimizados para a aspersão dos revestimentos foram: pressão 30 bar, temperatura 400 °C, distância pistola/substrato 40 mm e velocidade transversal da pistola 500 mm/s. Assim como o AI, o Cu possui estrutura do tipo CFC e pode ser facilmente deformado plasticamente durante a aspersão. Por isso os parâmetros para a aspersão do cobre foram próximos dos utilizados para a aspersão do alumínio. A Tabela 2 apresenta as condições de aspersão utilizadas para todos os revestimentos investigados.
Amostra	Pó de aspersão	Substrato	Preparo Substrato	Número de camadas	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Distância (mm)	Vel. pistola (mm/s)
Al/aço lixado	AI	Aço F1	Lixado	5	25	350	40	500
AI-AI ₂ O ₃ /AI/aço lixado	AI-AI ₂ O ₃	Aço F1	Lixado	5	25	350	40	500
Al/aço jateado	AI	Aço F1	Jateado	5	25	350	40	500
WC-12Co/AI 7075 T6 lixado	WC-12Co	AI 7075-T6	Lixado	1	30	800	20	100
WC-25Co/Al 7075 T6 lixado	WC-25Co	AI 7075-T6	Lixado	4	35	800	20	250
Cu-Safina	Cu	Aço F1	Jateado	4	30	400	40	500
Cu-FST	Cu	Aço F1	Jateado	4	30	400	40	500
Cu-ar	Cu 5 meses/ar	Aço F1	Jateado	4	30	400	40	500
Cu-100	Cu 100 °C 1 h	Aço F1	Jateado	4	30	400	40	500
Cu-200	Cu 200 °C 1 h	Aço F1	Jateado	4	30	400	40	500

 Tabela 2 - Condições de aspersão utilizadas durante o preparo dos revestimentos por AF.

3.5 Caracterização estrutural e química dos pós e revestimentos

3.5.1 Análise de difração a laser

Análises de difração a laser foram realizadas para verificar o tamanho das partículas utilizadas para a obtenção dos revestimentos. Para isso utilizou-se um equipamento modelo Beckman Coulter LS 13320 que possui um laser de 5 mW com um comprimento de onda de 750 nm, que permite analisar partículas desde 200 nm até 2 mm. Para as análises, os pós foram dispersos em acetona para evitar aglomeração e foram efetuadas medidas em triplicata para cada amostra.

3.5.2 Difração de raios X e espectroscopia de fotoelétrons de raios X

A análise das fases presentes nos materiais de partida e revestimentos foi realizada por meio de medidas de difração de raios X. Para isso foi utilizado um equipamento SIEMENS D500 com energia Cu K α_1 de 45 kV e uma corrente de 40 mA. A variação de 2 θ foi de 4 até 100° com passo de 0,017° e medidas de 50 segundos por passo. Os pós de cobre: Cu-Safina, Cu-ar e Cu-200 foram analisados também por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), usando um instrumento UNI-SPECS UHV. Durante as análises, a pressão residual na câmara foi mantida abaixo de 10⁻⁸ Torr. Uma linha de Mg K α foi usada (h υ = 1253,6 eV) com energia de 10 eV. XPS foi utilizado para investigar os níveis O 1s e Cu 2p. Os resultados obtidos foram estimados por cálculo da área de cada pico com a subtração da linha base e foi feito um ajuste dos dados experimentais utilizando Lorentzianas e Gaussianas.

3.5.3 Preparação metalográfica

3.5.3.1 Pós

A caracterização por SEM dos pós foi realizada em superfície livre e em secção transversal. Para a obtenção das imagens em superfície livre uma pequena quantidade do material foi colocada sobre uma fita adesiva condutora e fixada na superfície de um porta-amostra plano. Para a caracterização em secção transversal dos pós foi realizada uma mistura desse material com resina condutora CONDUCTOMET-I finamente triturada utilizando um almofariz e pistilo. Essa mistura

pó/resina foi colocada em uma embutidora Struers Labopress e embutida a \approx 150 °C, durante 10 min a uma pressão menor do que 100 bar. Após essa etapa as amostras foram desbastadas com lixas de carbeto de silício com granulometria 320, 600, 1200 e 4000 e polidas com pastas de diamante com partículas de diâmetro igual a 6 e 1 µm.

3.5.3.2 Revestimentos

A caracterização dos revestimentos, por SEM, foi realizada em superfície e secção transversal antes e após os ensaios eletroquímicos. Para obter as imagens em secção transversal a amostra foi inicialmente cortada em uma cortadora Struers Labotom com disco de diamante. Realizou-se o corte das amostras com um disco de diamante, entrando pelo revestimento e saindo pelo substrato para minimizar a perda de coesão. A cortadora foi refrigerada com líquido lubrificante. Uma vez limpa e seca, a amostra foi embutida. Todas as amostras foram embutidas em resina condutora CONDUCTOMET-I, com aquecimento de ≈150 °C durante 10 min e a uma pressão não maior do que 100 bar. Em seguida foram desbastadas com lixas de 240, 600 e 1200 e polidas com pastas de diamante com partículas de 6 e 1 µm.

3.5.4 Microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica

Após as preparações metalográficas, a superfície como preparada e a secção transversal das amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM), acoplado a um sistema de microanálise (EDS- espectroscopia de dispersão de energia de raios X) modelo JEOL 7500F. A secção transversal das amostras ainda foi investigada utilizando um microscópio óptico Leica CTR 4000. A secção transversal dos revestimentos a base de Al foi também investigada após a revelação da estrutura utilizando reagente de Keller (2 mL de ácido fluorídrico (HF), 3 mL de ácido clorídrico (HCI), 5 mL de ácido nítrico (HNO₃) e 190 mL de água (H₂O)). Esse processo teve como objetivo mostrar a morfologia das partículas após a aspersão, o que pode ajudar a esclarecer características da sua microestrura e os mecanismos envolvidos na corrosão e desgaste.

3.5.5 Determinação da espessura e porosidade

A espessura dos revestimentos foi determinada por análise de imagem, mediante observação microscópica da secção transversal embutida. Utilizou-se o software *Image J* para medir a espessura dos revestimentos a partir das imagens de microscopia ótica. A porosidade dos revestimentos foi estimada pela análise das imagens de MO usando o software *Image J* segundo a norma ASTM-E2109-01 *Standard Test Methods for Determining Area Percentage Porosity in Thermal Sprayed Coatings* (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 2014).

3.6 Caracterização mecânica e resistência ao desgaste

3.6.1 Ensaios de adesão

A adesão dos revestimentos foi estimada pela norma ASTM C633-13 Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 2017). Para os testes foram utilizadas as amostras aspergidas em um substrato cilíndrico (\emptyset = 25,4 mm e altura = 25,4 mm). O teste consistiu em colar a face de um substrato revestido utilizando uma resina em uma peça não revestida e submeter esta amostra a um teste de tração. Os ensaios foram feitos em um equipamento CSM-Revetest com uma velocidade constante de 10 mm/min com um incremento progressivo da força de tração até se observar a falha adesiva do revestimento. Para os revestimentos investigados as medidas foram feitas em triplicata.

3.6.2 Dureza dos revestimentos

A determinação da dureza dos revestimentos foi realizada pelo método de dureza Vickers. A dureza Vickers se baseia na resistência que a superfície de um material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136º sob uma determinada carga. O valor de dureza Vickers é o quociente da carga aplicada pela área de impressão deixada no corpo de prova. O equipamento de medida de dureza fornece a indentação durante a medida e um sistema de microscopia acoplado permite calcular a medida das diagonais de indentação e a partir desse valor determinar a dureza. A determinação da dureza Vickers dos revestimentos foi realizada de acordo com a norma ASTM E384-16 *Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials* (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 2016) utilizando um microdurômetro MATSUZAWA MXT. As indentações foram realizadas na seção transversal dos

revestimentos durante um tempo de 15 s e com uma carga de 100 gf. Os resultados obtidos foram a média de quinze indentações para cada revestimento.

3.6.3 Avaliação da resistência ao desgaste por deslizamento

A resistência ao desgaste por fricção ou deslizamento foi avaliada mediante o protocolo descrito pela norma ASTM G99-04 *Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus* (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 2004). O aparelho utilizado para determinar o comportamento dos revestimentos submetidos ao desgaste por fricção (Figura 23) consiste em uma esfera de WC-6Co acoplada a um braço ao qual se aplica um ou distintos pesos para que a bola exerça uma carga, força normal, sobre a amostra. A esfera se apoia sobre a superfície do revestimento e gira a uma velocidade programada. O braço de sujeição da esfera possui uma célula de carga que permite medir a força tangencial gerada pela fricção entre o par bola/revestimento. O ensaio se realiza com um número determinado de voltas da amostra. Um computador fornece a velocidade de giro e fixa o número de voltas total que dará a amostra ao longo do ensaio; também armazena as medidas de força tangencial permitindo calcular o coeficiente de fricção entre a bola e o revestimento mediante o quociente entre a força tangencial e a força normal aplicada.



Figura 23 – Esquema do ensaio de resistência ao desgaste por deslizamento.

Fonte: Autor

Para o ensaio de resistência ao desgaste por deslizamento foi utilizado um equipamento do tipo *Ball on disk* (Figura 24) fabricado pela CM4 *Enginyeria* S.A. (Barcelona) com a interface *Pin on disk Lab view 8.6 National Instruments*. Antes dos testes, as amostras foram desbastadas com lixas de SiC de 240, 400, 600 e 1200, e polidas com pasta de diamante de tamanho médio de partícula de 6 ou 1 μ m. Em seguida, a rugosidade foi medida em um rugosímetro para verificar se estava abaixo de 0,8 μ m. Para os testes com as amostras de AI e Cu foi utilizado uma esfera de aço e uma carga de 10 N e para os revestimentos de WC-Co utilizouse esfera de carbeto de tungstênio e cobalto (WC-6Co) e carga de 15 N. Este ensaio foi realizado com os dois revestimentos de WC-Co e com os revestimentos de AI e Cu obtidos nas melhores condições de aspersão.

Figura 24 – Equipamento de *Ball on disk* utilizado para o ensaio de resistência ao desgaste por deslizamento.



Fonte: Autor

3.6.3 Microscopia confocal

As medidas de perda de volume, largura e profundidade do caminho de desgaste produzido por ensaio de desgaste por fricção da amostra (*Ball on Disk*) foram obtidas mediante interferometria de luz branca. As análises foram realizadas com um equipamento modelo Leica TSE-SE, que possui quatro lentes objetivas. Durante as medidas, 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 interferências lugar às construtivas е destrutivas Mediante (interferograma). sistema computadorizado, os um dados dos são interferogramas, resultantes da varredura. armazenados е tratados matematicamente para formar uma imagem 3D da superfície da amostra. O equipamento possui uma resolução em profundidade de Ra = 0,5 µm, uma reprodutibilidade de Ra menor do que 0,5 µm e a velocidade de aquisição utilizada foi de aproximadamente 2 µm/s.

3.6.4 Avaliação da resistência ao desgaste por abrasão

A determinação da resistência ao desgaste por abrasão foi realizada segundo a norma ASTM G65-00 *Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus* (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 2000), utilizando um equipamento Rubber Wheel produzido por CM4 Enginyeria S.A. - Barcelona (Figura 25). O equipamento utilizado consiste em uma roda de aço com as extremidades recobertas por uma camada de cloreto de butila impermeável (Figura 26).

Figura 25 – Equipamento de Rubber Wheel utilizado para o ensaio de desgaste abrasivo.



Fonte: Autor

Durante os testes a roda gira a uma velocidade controlada contra a superfície recoberta da amostra, à qual se aplica uma carga de 50 N em direção perpendicular à superfície da mesma. Entre a amostra e a roda se deixa cair uma fina camada de pó de sílica com tamanho de aproximadamente 80 µm e com um fluxo constante de 340 g/min. A passagem da sílica entre a roda e a amostra produz a abrasão do recobrimento conforme apresentado na Figura 26. O ensaio consiste em medidas de perda de massa em distintos intervalos de tempo, utilizando a amostra como preparada. A principio foi medida a massa da amostra para determinar a massa inicial, em seguida, foram realizados ensaios durante 30 s até 1 min, depois de cada 1 min até 5 min e em intervalos de 5 min até 30 min de ensaio.

Figura 26 – Equipamento de Rubber Wheel utilizado para o ensaio de desgaste abrasivo.



Fonte: Autor

3.7 Avaliação da resistência à corrosão

3.7.1 Avaliação Eletroquímica

Para as medidas eletroquímicas utilizou-se uma solução de cloreto de sódio (NaCl) 3,5 % m/m, concentração de íons cloreto equivalente a do meio marinho de acordo com a norma ASTM D1141-98 *Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water* (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 2003), preparada com agua Milli-Q (18 MΩ cm). A maior parte dos experimentos foi

realizada em meio aerado, a 25±2 °C e sem agitação. Foi utilizada uma célula eletroquímica do tipo Tait (TAIT, 1994) (Figura 27), construída em vidro Pyrex com capacidade de 100 mL, onde a amostra (eletrodo de trabalho) se situa na parte inferior da célula. A área geométrica do eletrodo de trabalho foi 1 cm²; uma espiral de titânio recoberta com ródio foi utilizada como contra-eletrodo e um eletrodo de Ag AgCI KCI3mol/L acoplado a um capilar de Luggin foi utilizado como eletrodo de referência.

Figura 27 - Célula eletroquímica utilizada durante as medidas eletroquímicas.



Fonte: Autor

Para avaliar a resistência à corrosão das amostras foram realizadas medidas de potencial em circuito aberto (E_{CA}), resistência à polarização (RP) a partir de curvas de polarização linear, polarização cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Os substratos utilizados também foram estudados para efeito de comparação. Maiores detalhes sobre os experimentos são descritos a seguir.

3.7.1.1 Potencial em circuito aberto

As medidas de potencial em circuito aberto foram realizadas durante 18 h antes das medidas de polarização cíclica. Também medidas de E_{CA} foram realizadas intercaladas com as medidas de EIS até longos tempos de imersão para todas as amostras. O monitoramento dos valores de E_{CA} vs. tempo é de grande importância

na avaliação da resistência à corrosão. Isso porque quando o metal base (substrato) é atacado, essa medida de potencial pode indicar a penetração do eletrólito até o substrato em função da mudança do potencial (GUILEMANY et al. 2002), porém, para que tal aconteça não precisa ser alcançado o potencial do substrato.

3.7.1.2 Curvas de polarização linear e polarização cíclica

As curvas de polarização linear foram obtidas a uma velocidade de varredura de pontencial igual a 0,166 mV s⁻¹ de acordo com a norma ASTM G5-87 *Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements* (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 1987) em um intervalo de potencial de $\pm 10 \text{ mV}/E_{CA}$. As curvas de polarização cíclica foram obtidas entre -100 mV *vs.* E_{CA} e +350 mV *vs.* E_{CA} e potencial final de -300 mV *vs.* E_{CA} , a 0,166 mV s⁻¹ para as amostras revestidas com alumínio, cobre e substratos. Para as amostras de WC-Co foram realizadas curvas de polarização iniciando em -0.050 V *vs.* E_{CA} até +0.300 V *vs.* E_{CA} com velocidade de varredura de 0,166 mV s⁻¹.

Curvas de polarização catódica também foram realizadas para todos os revestimentos e substratos. Essas curvas foram obtidas entre +50 mV *vs.* E_{CA} e -1.0 V *vs.* E_{CA} e a 0,166 mV s⁻¹ em meio de NaCl 3,5 % com oxigênio e desoxigenado em alguns casos.

3.7.1.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Medidas de EIS foram adquiridas com 1 h de imersão e a cada 24 h até longos tempos de imersão. Foi utilizado um intervalo de frequência de 100 kHz a 5 mHz aplicando um potencial senoidal de 10 mV rms *vs.* E_{CA} com 10 pontos/década de frequência.

3.7.2 Avaliação da resistência à corrosão por câmara de névoa salina

A câmara de névoa salina conforme o próprio nome indica é uma câmara que contém uma solução salina formando uma atmosfera agressiva (Figura 28). O corpo de prova é colocado em contato com essa névoa e durante períodos que são múltiplos de 24 h a superfície das amostras é examinada para verificar o início e a presença de corrosão. A norma ASTM B117-07 Standard Practice for the Operating Salt Spray (Fog) Apparatus (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS,

2007) mostra as dimensões e construção da câmara, bem como o procedimento para realização do teste. Durante os ensaios de névoa salina apenas um meio foi utilizado, 5% m/m de NaCl, que está de acordo com a norma ASTM B117-07 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 2007). As amostras selecionadas para esse teste foram revestidas com uma resina acrílica impermeabilizante de forma a deixar exposto ao meio agressivo somente a área do revestimento. Em seguida, as amostras foram acondicionadas sobre suportes dentro da câmara de nevoa salina (Figura 28d). A pressão utilizada para produzir a névoa foi 1 bar e a temperatura durante os experimentos variou entre 25 e 35 °C. Todas as amostras foram submetidas a testes durante um período ≥ 2000 h. Durante os ensaios foram obtidas imagens de microscopia óptica da superfície em intervalos de 24 h para observar o aparecimento de sinais de corrosão.

Figura 28 - a) Câmara de névoa salina utilizada durante os ensaios de resistência à corrosão, b) reservatório contendo a solução de NaCl 5 % m/m utilizada durante os experimentos, c) painel de ajuste dos parâmetros utilizados durante os testes de névoa salina, d) amostras dos revestimentos durante os ensaios.



Fonte: Autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo dos revestimentos a base de alumínio

4.1.1 Caracterização microestrutural dos pós de aspersão

Os pós de alumínio e alumina apresentaram partículas micrométricas de acordo com as análises de difração a laser (Figura 29). Os pós de alumínio mostram uma morfologia esférica com tamanho micrométrico e partículas submicrométricas (Figura 30a), formando os chamados satélites que têm origem durante a solidificação do material no processo de obtenção do pó por atomização (LAGUTKIN et al. 2004). Para o alumínio, o tamanho de partícula está entre 5 µm e 80 µm com valor médio de 27±2 µm (Figura 29). As partículas de alumina têm tamanho entre 20 µm e 180 µm com valor médio de 76±2 µm (Figura 29) e morfologia granular de acordo com as imagens de SEM (Figura 30b).

Figura 29 - Análise de difração a laser para determinação do tamanho médio das partículas de AI e AI₂O₃.



Fonte: Autor



Figura 30 – Imagens de SEM dos pós em superfície livre: a) Al e b) a-Al₂O_{3.}



A composição dos pós foi determinada por análise de DRX (Figura 31) e EDS. Para os pós de alumínio foram observados somente os picos característicos do Al. Nas análises por EDS foi encontrada uma quantidade inferior a 2% de oxigênio nos pós de Al. As análises de DRX para os pós de alumina mostraram somente os picos característicos do composto e as análises por EDS indicaram a presença de alumínio e oxigênio.







Essas caracterizações mostram que o material de partida possui alto grau de cristalinidade, tamanho e morfologia ideal para a aspersão por AF, características essas que exercem grande influência na formação dos revestimentos. Isso porque partículas menores e com formato regular podem atingir maiores velocidades durante a aspersão, alcançando o substrato com maior energia, permitindo assim maior deformação plástica e formação de revestimentos mais densos e compactos (PAWLOWSKI, 2008).

4.1.2 Caracterização microestrutural dos revestimentos

A Figura 32 mostra as imagens de OM da seção transversal dos revestimentos após a revelação da microestrutura utilizando reagente de Keller e a Figura 33 mostra as imagens de SEM ao longo da secção transversal dos revestimentos. A Figura 32a mostra que as partículas de AI estão plasticamente deformadas devido ao impacto com o substrato o que produz uma melhor interação entre partícula/partícula e partícula/substrato (BALANI et al. 2005; MORIDI et al. 2014). Óxidos metálicos, trincas e porosidade interconectada não são observados na interface revestimento/substrato ou ao longo do revestimento. A porosidade dos revestimentos foi inferior a 0,8% (Tabela 3); portanto, os revestimentos podem ser considerados compactos.

Figura 32 – Imagens de OM da seção transversal dos revestimentos após a revelação da estrutura utilizando reagente de Keller. a) revestimento de AI e b) revestimento AI-Al₂O₃.





 μ
 500x
 10kV - Image

 100 μm
 % 500x
 10kV - Image

Figura 33 – Imagens de SEM da seção transversal das amostras: a) Al/Aço lixado, b) Al-Al₂O₃/Al/Aço lixado e c) Al/Aço jateado.

(a)



(b)



Fonte: Autor

Tabela 3 – Valores de porosidade estimados para os diferentes revestimentos a partir da análise das imagens de OM.

Amostra	*Porosidade (%)		
Al/aço lixado	0,76±0,15		
Al-Al ₂ O ₃ /Al/aço lixado	0,78±0,11		
Al/aço jateado	0,75±0,10		

* Os valores obtidos são resultado da análise de dez regiões diferentes.

A obtenção de revestimentos de AI compactos e com baixa porosidade nos motivou a modificar esses revestimentos adicionando partículas de alumina, com o objetivo de realizar um estudo comparativo em relação à resistência à corrosão e ao desgaste desses materiais. O revestimento compósito, AI-AI₂O₃/AI/aço lixado, foi preparado aspergindo três camadas de AI sobre o substrato de aço lixado; em seguida sobre essas camadas foram aspergidas duas camadas de uma mistura de AI-AI₂O₃ (AI₂O₃ 10 % m/m). A Figura 32b mostra a imagem de OM para o revestimento AI-AI₂O₃/AI/aço lixado após a revelação da estrutura, em que se observam partículas de AI₂O₃ distribuídas por toda a matriz de alumínio. O mesmo é

observado ao longo da secção transversal do revestimento (Figura 33b), o que sugere que sob as condições de aspersão utilizadas os dois materiais não se separam no fluxo de gás.

As partículas de alumina estão distribuídas por toda a matriz de Al até cerca de 110 µm de espessura a partir da superfície (Figura 33b). As partículas de Al₂O₃ possuem formato irregular e tamanho médio de 40 µm, tamanho menor do que o material de partida, o que sugere que elas podem ter sido quebradas durante o impacto no processo de aspersão. Em algumas áreas da secção transversal, as partículas de alumina maiores estão cercadas por outras menores que são formadas no momento do impacto devido às altas velocidades utilizadas (HEIMANN et al. 2014). A interface entre as partículas de alumínio e alumínia é bem definida e sem a presença de trincas, o que indica que o alumínio se deformou plasticamente sobre os grãos de alumina já depositados e/ou que as partículas de alumina se depositam facilmente sobre a matriz de alumínio. Essas observações mostram que a difusão de material não é o mecanismo envolvido na formação do revestimento, pois a quantidade de energia envolvida no processo não permite que as partículas de alumínio sejam fundidas. Dessa forma pode-se afirmar que a formação dos revestimentos é um processo de estado sólido.

Para todos os revestimentos, a parte superior é menos compacta que a inferior (Figura 33), como se pode observar nas imagens de SEM da parte superior dos revestimentos em maior magnitude (Figura 34). Porosidade e pequenos defeitos ao redor das partículas de alumina são observados nos revestimentos. A presença de poros é observada principalmente na parte do topo do revestimento, no entanto, não é observada na região mais próxima ao substrato, *i.e.*, à medida que se analisa a seção transversal dos revestimentos em direção à interface revestimento/aço. Isso porque, nas camadas inferiores os poros e defeitos podem ser fechados pelas próximas partículas que se aproximam da superfície. Dessa forma, a última camada (parte superior do revestimento) naturalmente deve apresentar alguma porosidade em relação às camadas inferiores. Estes resultados estão de acordo com a literatura, que relata que os revestimentos obtidos por AF consistem em uma camada superior menos compacta e uma camada inferior densa (SOUTO, LAZ, REIS, 2003; ZHOU, MOHANTY, 2012). As altas velocidades das partículas, na ordem de 500-1200 m/s, obtidas durante a AF, provocam uma severa deformação plástica do material durante o impacto com o substrato, produzindo uma boa ligação entre partícula/substrato e entre partículas, o que permite a formação de revestimentos densos, mas também faz com que a camada superior tenha certa porosidade (SOUTO; LAZ; REIS, 2003; ZHOU; MOHANTY, 2012).

Figura 34 – (a) Imagem de SEM da região superior do revestimento de Al/aço lixado; (b) imagem da região superior do revestimento Al-Al₂O₃/Al/aço lixado mostrando a presença de pequenos defeitos entorno das partículas de Al₂O₃.





(b) Fonte: Autor.

A interface revestimento/substrato não mostra qualquer defeito ou delaminação dos revestimentos. Na interface revestimento/substrato, para a amostra Al/aço jateado (Figura 33c), é possível observar a presença de algumas partículas de Al₂O₃. Essas partículas ficam aderidas durante o processo de preparação da superfície devido à alta velocidade utilizada durante o jateamento da alumina utilizando a pistola de aspersão.

A Tabela 4 mostra a espessura dos revestimentos a base de Al. O revestimento Al/aço jateado é o mais espesso devido a maior eficiência de deposição do alumínio quando aspergido sobre o substrato jateado. O preparo da superfície por jateamento de partículas de alumina permite que o substrato tenha rugosidade de ≈5 µm. Dessa forma, existe uma maior área superfícial para a adesão do material e além disso, o jateamento proporciona a remoção de óxidos e sujeira da superfície do substrato, permitindo uma maior eficiência de deposição e espessura do revestimento aspergido por AF. Efeito semelhante foi observado em outros trabalhos (DREHMANN et al. 2014; RICHER et al. 2006) depositando Al sobre diferentes substratos, em que uma maior eficiência de deposição foi obtida aspergindo Al em uma superfície jateada em relação à superfície polida.

Amostra	*Espessura µm		
Al/aço lixado	309±18		
AI-AI ₂ O ₃ /AI/aço lixado	320±14		
Al/ aço jateado	381±21		

Tabela 4 – Espessura dos revestimentos a base de AI, obtidos por AF*.

*Resultado da media de quinze medidas realizadas na secção transversal dos revestimentos.

Os difratogramas de raios X (Figura 35a) mostram que apenas uma fase, atribuída ao AI, foi observada nos revestimentos Al/lixado e Al/jateado e duas fases AI e Al₂O₃ são observadas no revestimento compósito (Figura 35b). Os revestimentos mostram as mesmas fases presentes nos materiais de partida, o que significa que não houve alteração na composição do material de partida após a aspersão dos revestimentos. Como em AF as partículas são aspergidas em condições de alta energia cinética e baixa energia térmica, os revestimentos têm baixo conteúdo de óxidos e reações químicas indesejadas não ocorrem durante o processo de aspersão, o que leva à formação de revestimentos pouco oxidados e sem formação de outras fases (BALANI et al. 2005; HEIMANN et al. 2014; MORIDI et al. 2014).

Figura 35 - Difratogramas de raios X: a) pó de Al, Al/aço lixado e Al/aço jateado, b) pó de Al/Al₂O₃ e revestimento Al-Al₂O₃/Al/aço lixado.





Fonte: Autor

4.1.3 Caracterização mecânica e resistência ao desgaste

4.1.3.1 Ensaios de adesão

Todos os revestimentos apresentaram valores de adesão entre 25 a 30 MPa. Os revestimentos apresentaram falha na interface revestimento/substrato, o que significa que a ligação entre as camadas depositadas é maior que a da interface revestimento/substrato.

4.1.3.2 Medidas de dureza dos revestimentos

Para as medidas de dureza foi realizado, inicialmente, um estudo para avaliar qual valor de carga seria utilizada. Durante o ensaio de dureza Vickers uma indentação é realizada utilizando um penetrador, de diamante em forma de pirâmide de base quadrada e ângulo entre faces de 136°, que é comprimido contra a amostra com uma força pré-determinada. A indentação sobre a superfície deve apresentar uma impressão com diagonais com todos os lados retos. Entretanto, podem ocorrer defeitos de impressão devido ao afundamento de material, surgimento de trincas ou à aderência do metal em volta das faces do penetrador durante o ensaio. Para uma avaliação correta da dureza do material é necessário fazer um estudo da carga a ser utilizada durante os ensaios. Essa carga pode variar dependendo do material. Para os revestimentos estudados foram avaliadas cargas de 50, 100 e 150 gf. De acordo com as imagens de OM obtidas das indentações (Figura 36) a carga de 100 gf foi definida como a mais adequada para a realização dos testes. Utilizando esta carga, a indentação apresentou diagonais retas sem a presença de trincas ou afundamento da superfície. Por outro lado, utilizando força de 150 gf, pequenas trincas e deformações surgiram ao redor da indentação (Figura 36), o que pode levar a erros nos valores de dureza. Como o cálculo do valor de dureza Vickers utiliza a medida da média das diagonais, a indentação com pequenos defeitos altera o resultado da dureza, isso porque, teremos um valor de dureza maior ou menor do que o real nos casos de afundamento e presença de trincas, respectivamente.

(a) (b)

Fonte: Autor.

A Tabela 5 apresenta os valores de dureza obtidos. Todos os revestimentos apresentam valor médio de dureza de ~55 HV. Para a amostra AI-Al₂O₃/Al/aço lixado foram realizadas medidas na camada compósita e na camada inferior (matriz de AI). A camada compósita apresentou valor de dureza maior (65 HV) atribuída às partículas de Al₂O₃ que se encontram dispersas por toda a matriz de alumínio formando uma estrutura compósita mais rígida e com melhores propriedades mecânicas.

Tabela 5 – Resultado das medidas de dureza Vickers para os revestimentos a base de alumínio.

Amostra	*Dureza Vickers ₁₀₀
AI / aço	57±1
AI-AI ₂ O ₃ /AI/ aço ¹	51±3
AI-AI ₂ O ₃ /AI/ aço ²	65±5
AI / aço jateado	58±2

*Resultado da média de quinze indentações utilizando uma carga de 100 gf. ¹Medida realizada na parte inferior (matriz de Al) do revestimento. ²Medida realizada na parte superior (Al+Al₂O₃) do revestimento.

4.1.3.3 Avaliação da resistência ao desgaste por deslizamento

A evolução do coeficiente de fricção durante o teste de *Ball on Disk* para todos os revestimentos é apresentada na Figura 37. Os valores de coeficiente de fricção são próximos de 0,8 no início do teste para todos os revestimentos e diminuem nos primeiros 200 m de ensaio. Para o revestimento compósito, o valor do

Figura 36 – Imagens de OM da seção transversal dos revestimentos após o teste de dureza com indentações utilizando diferentes cargas. a) 100 gf e b) 150 gf.

coeficiente de fricção mostra maior oscilação, possivelmente devido às partículas de alumina que se desprendem e ficam sobre a pista de desgaste.



Figura 37 - Evolução do coeficiente de fricção para os revestimentos a base de Al.

Os resultados de resistência ao desgaste por fricção (Tabela 6) mostram claramente que a adição de partículas de Al_2O_3 no revestimento de alumínio diminui significativamente o desgaste por deslizamento. Após uma distância de deslizamento de 900 m, a amostra $Al-Al_2O_3/a$ ço lixada apresentou menor largura da pista de deslizamento (90±10) µm e menor perda de material (6±1)x10⁻⁴ mm³/Nm em relação aos demais revestimentos (Tabela 5). No caso do revestimento Al/aço lixado, a largura da pista de desgaste foi de (283±18) µm (Tabela 6), cerca de três vezes o valor em relação ao revestimento $Al-Al_2O_3/aço$ lixado.

Tabela 6 - Parâmetros de desgaste do	os revestimentos de alumínio.
--------------------------------------	-------------------------------

Parâmetro	Al/aço	Al-Al ₂ O ₃ /Al/aço	
Coeficiente de fricção	0,41±0,02	0,57± 0,01	
Volume perdido/(mm ³ /Nm)	$(9 \pm 2)x10^{-4}$	(6±1)x10 ⁻⁴	
Largura da pista de desgaste/µm	283±18	90±10	

*Os resultados foram obtidos a partir da média de duas medidas.

A pista de desgaste para os revestimentos de Al/aço lixado e Al-Al₂O₃/Al/aço lixado é apresentada na Figura 38. Para o alumínio, a aparência manchada da superfície e trilhas de desgaste com aparência de extrusão do material são características de um desgaste do tipo adesivo. Os materiais removidos durante o desgaste possuem mesma coloração e aparência do material do revestimento, o que também indica um desgaste adesivo. Para o revestimento de Al-Al₂O₃/Al/aço lixado foram observados alguns sinais de desgaste adesivo, no entanto, também parece acontecer desgaste abrasivo. Partículas de coloração escura presentes na pista de degaste indicam que parte do revestimento pode ter sido oxidado durante os testes. Essas partículas podem atuar como lubrificante diminuindo o desgaste do material, o que explica a melhor resistência ao desgaste do revestimento de Al é o desgaste adesivo, semelhante ao que ocorre para o Al puro, enquanto que para o revestimento Al-Al₂O₃/Al/aço lixado é o desgaste abrasivo devido às partículas lubrificantes que se formam sobre a superfície e diminuem o desgaste.

Figura 38 - Morfologia do caminho de desgaste para as amostras de AF após o teste de desgaste por deslizamento (insert caminho de desgaste). (a) Al/aço lixado e (b) Al-Al₂O₃/Al/aço lixado.





Fonte: Autor.

4.1.3.4 Avaliação da resistência ao desgaste por abrasão

Os ensaios de desgaste abrasivo foram realizados com as amostras desbastadas para se obter uma superfície com rugosidade de ≈0,5 µm. Os testes mostraram que a velocidade de desgaste abrasivo para os revestimentos de Al decresceu nos primeiros 2 minutos até chegar a um valor constante de 1,9 x 10⁻⁴ mm³/Nm. Para o revestimento de Al-Al₂O₃/Al/aço a velocidade de desgaste abrasivo aumentou ligeiramente durante os primeiros 3 min e estabilizou em 1,7 x 10⁻⁴ mm³/Nm. A variação entre os valores de desgaste abrasivo no início dos ensaios pode ser atribuída às diferenças de composição e rugosidade da superfície das amostras (SILVA et al. 2017). No decorrer do teste as partículas de alumina distribuídas no revestimento tornam a superfície mais dura e com velocidade de desgaste abrasivo menor do que o revestimento de Al/aço lixado. Com o aumento do tempo de ensaio as velocidades atingem um estado estacionário com um menor valor de velocidade de desgaste abrasivo para o revestimento compósito Al-Al₂O₃/Al/aço lixado. A imagem de SEM (Figura 39) da pista de desgaste por abrasão mostra um aspecto de extrusão da superfície com deformação plástica do material. Áreas de diferentes colorações também foram observadas, análises de EDS (Figura A1 e Tabela A1, Apêndice A) dessas áreas mostram que óxidos são formados durante o desgaste abrasivo. Esses óxidos atuam como lubrificantes diminuindo a velocidade de desgaste abrasivo do material, o que pode explicar a baixa velocidade

de desgaste abrasivo dos revestimentos (DOSTA, COUTO, GUILEMANY, 2013; SILVA et al. 2017).

Figura 39 - Morfologia de desgaste abrasivo a) Al/aço lixado, b) Al-Al₂O₃/Al/aço lixado.



(b) Fonte: Autor.

4.1.4 Avaliação da resistência à corrosão

4.1.4.1 Potencial em circuito aberto e polarização potenciodinâmica

Primeiramente serão discutidos os resultados eletroquímicos obtidos em curto tempo de imersão. A Figura 40 mostra as medidas de potencial em circuito aberto *versus* tempo em meio de NaCl 3,5% para o substrato e os revestimentos. Para o substrato, o E_{CA} diminui de -0,60 V até -0,74 V/ Ag AgCl KCl3mol/L, com pequenas oscilações no decorrer do tempo de imersão.

Figura 40 - Potencial de circuito aberto *vs.* tempo para todas as amostras estudadas em meio de NaCl 3,5 % m/m a 25 °C em meio aerado e sem agitação.



Fonte: Autor

Sabe-se que o aço comum não sofre passivação, principalmente, em meio neutro com alta concentração de cloreto, em soluções ácidas e soluções extremamente alcalinas. As condições para a passivação do aço carbono são bem restritas, em alguns casos, ele pode sofrer passivação dependendo da concentração de cloreto utilizada e do potencial aplicado (KIM, PYUN, 1996). Em concentrações de cloreto normalmente utilizadas para avaliar a resistência à corrosão e simular o ambiente marinho (3,4 ou 3,5% em massa), os valores de E_{CA} para o aço carbono diminuem e estabilizam em torno de -0,7 V/Ag AgCI KCI3mol/L e sinais de passivação não são observados (GUILEMANY, FERNÁNDEZ, DELGADO, 1999;

GUILEMANY et al. 2002). Portanto, nas condições estudadas, em meio aquoso contendo íons cloreto e na presença de oxigênio, o substrato de aço é ativo mesmo em condições de circuito aberto. A diminuição do potencial nas primeiras horas de imersão pode ser associada a muitos fatores, como adsorção de cloreto, dissolução de óxidos de ferro, alterações na concentração de íons metálicos e oxigênio e está de acordo com resultados obtidos anteriormente (GUILEMANY, FERNÁNDEZ, DELGADO, 1999; GUILEMANY et al. 2002). Em condições de potencial em circuito aberto, as reações eletroquímicas catódicas e anódicas são simultâneas e ocorrem espontaneamente. As principais reações de eletrodo envolvidas nesse processo são adsorção de cloreto sobre a superfície do óxido de ferro, penetração de íons cloreto, dissolução de oxigênio (reação catódica) e oxidação do ferro (reação anódica) para formar espécies solúveis.

Para todos os revestimentos, o comportamento de E_{CA} é completamente diferente do substrato. Os valores de E_{CA} aumentam durante as primeiras horas de imersão, indicando a formação de óxidos de alumínio sobre a superfície e tendem a se estabilizar para Al/aço lixado em -0,84 V/Ag | AgCl | KCl3mol/L e Al-Al₂O₃/Al/aço -0,83 V/Ag | AgCl | KCl3mol/L. Para o revestimento Al/aço jateado, o valor de E_{CA} diminui após 3 h e estabiliza em valores ainda mais negativos, -0,95 V/Ag | AgCl | KCl3mol/L. O aumento dos valores de E_{CA} para o alumínio e suas ligas em solução neutra de NaCl a 0,1 mol/L contendo oxigênio também foi observado anteriormente (BENEDETTI et al. 2001).

A Figura 41 mostra as curvas de polarização linear (inserto), polarização cíclica e polarização catódica para o substrato e os revestimentos após 18 h de imersão em NaCl 3,5% e com velocidade de varredura de 0,166 mV/s. A partir das curvas de polarização, os parâmetros de corrosão foram calculados (Tabela 7). Os valores de R_p foram estimados a partir das medidas de polarização linear e também com base nos valores de i_{corr} e coeficientes de Tafel utilizando a equação de Stern-Geary (MCCAFFERTY, 2005; STERN, 1957):

$$i_{\rm corr} = \frac{b_{\rm a}}{2.303} \cdot \frac{1}{R_{\rm p}}$$
 (Eq. 2)

onde b_a é o coeficiente de tafel anódico e I_{corr} é a densidade de corrente limitante.

Figura 41 – (a) Curvas de polarização cíclica e (b) Curvas de polarização catódica para o substrato e os revestimentos após 18 h de imersão em NaCl 3,5% com 0,166 mV/s.



(a)

(b)



Fonte: Autor

Amostra	Aço	Al/aço	Al-Al ₂ O ₃ /Al/aço	Al/aço
Parâmetro	substrato	lixado	lixado	jateado
$^{1}R_{\rm p}/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^{2}$	3,8±0,2	3,3±0,3	6,7±0,9	5,2±0,9
${}^{1}E_{i \rightarrow 0}$ /mV/ _{Ag} AgCl KCl3mol/L	-712±1	-845±1	-873±1	-887±2
$E_{ m corr}/ m mV/_{ m Ag} _{ m AgCI} _{ m KCl3mol/L}$	-716±1	-847±2	-826±1	-889±1
<i>i</i> _{corr} /µA cm ^{−2}	23,5	13,5	9,5	10,6
<i>b</i> _a /mV dec⁻¹	63±2	58±1	45±2	53±3
<i>b</i> ₀/mV dec⁻¹	-	-	-(109±2)	-
$^2R_{ m p}/{ m k\Omega}~{ m cm}^2$	1,2	1,9	2,4	1,8

Tabela 7 - Parâmetros de corrosão obtidos das medidas de polarização linear e polarização cíclica¹.

¹Valores obtidos a partir das medidas de polarização linear: o valor de *R*_p é a média de três medidas realizadas em duas amostras diferentes, portanto, 6 medidas.

²Os valores foram obtidos a partir das medidas de polarização catódica e polarização cíclica.

A Figura 41b mostra as curvas de polarização catódica obtidas para o substrato e os revestimentos e adquiridas após 18 h de imersão em NaCl 3,5 % no intervalo de potencial de +0,05 V/ E_{CA} até -1,1 V/ E_{CA} e com velocidade de varredura de 0,166 mV/s. As curvas de polarização mostram claramente que a reação catódica é controlada por transferência de massa para o aço substrato e para Al/aço lixado e, possivelmente, para o Al/aço jateado e parece ter um comportamento de Tafel para o Al-Al₂O₃/Al/aço lixado. No caso do revestimento Al/aço jateado, o processo é controlado por ativação-transferência de massa (controle misto). É assumido um controle de difusão para estimar a corrente de corrosão. Quando o processo anódico ou catódico é controlado por difusão, b_a ou b_c não podem ser obtidas a partir das curvas de Tafel, uma vez que o processo de eletrodo não é controlado pela ativação. Então, o Rp pode ser obtido a partir da densidade de corrente limitante, neste caso, de redução do oxigênio.

Os dados de polarização linear (inserto Figura 41a e Tabela 7) mostram que o revestimento compósito apresenta resistência à corrosão ligeiramente maior do que os revestimentos de alumínio, que apresentam resistência à polarização similar ao observado para a liga de alumínio da série ASTM 1200 (NARDELI et al. 2016). Esse comportamento pode ser atribuído à diminuição da área ativa do revestimento

compósito devido à substituição de partículas de Al por partículas de Al₂O₃ na superfície do eletrodo.

As curvas de polarização cíclica (Figura 41a) mostram para os revestimentos um i_{corr} de $\approx 10^{-5}$ A cm⁻² e para E> E_{corr} a corrente anódica aumenta com a inversão do sentido da varredura de potencial. Para todos os revestimentos, a densidade de corrente na varredura inversa foi maior do que na varredura direta, o que indica um aumento da área ativa do eletrodo devido à formação de pites durante a varredura direta. O E_{corr} foi cerca de (-0.85 ±0.03) V/Ag AgCI KCI3mol/L, que é próximo do valor de E_{CA} medido após 18 h de imersão e do valor $E_{i\rightarrow 0}$ obtido por polarização linear (Tabela 7), o que indica que o sistema é ativo mesmo em condições de circuito aberto. Os valores de b_a foram cerca de 50 mV/década e os valores de b_c não foram obtidos (exceto para o revestimento compósito) já que o processo catódico é limitado por difusão. Os valores de R_o obtidos seguem a ordem: Al- $AI_2O_3/AI/a$ co lixado > AI/aco lixado ≈ AI/aco jateado>aco substrato. Esses valores de $R_{\rm p}$ são menores do que os valores obtidos por polarização linear, entretanto, são da mesma ordem de magnitude. Para o aço, a densidade de corrente também aumenta durante a varredura direta, mas diminui ligeiramente na varredura inversa, o que sugere que produtos de corrosão de ferro são formados e depositados na superfície. O potencial de corrosão foi ~0,1 V mais negativo do que o valor observado na varredura inversa com baixo aumento da corrente entre -0.70 e -0.76 V/Ag AgCI KCI3mol/L, sugerindo algum bloqueio do fluxo de cargas devido a produtos de corrosão depositados sobre o eletrodo. À medida que o potencial tornase mais negativo a corrente aumenta cerca de duas ordens de grandeza, em duas etapas, a primeira até o potencial atingir -0,86 V/Ag/AgCI/KCI3mol/L, seguido por dois pequenos aumentos após este valor potencial.

O mecanismo de dissolução do aço em meio ácido contendo cloreto é baseado no mecanismo proposto para a dissolução do ferro em meio ácido. O mecanismo de Bockris, Drazic, Despic (BDD) (BOCKRIS, DRAZIC, 1962) explica de forma detalhada o comportamento da dissolução do aço em meio ácido e algumas inconsistências foram apontadas pelo mecanismo proposto por Heusler (BOCKRIS; KHAN, 1993). Esse mecanismo foi modificado por Kelly e foi estabelecido o mecanismo de Bockris-Kelly (KELLY, 1965):

$$\begin{array}{l} \operatorname{Fe} + \operatorname{H}_2 O \rightleftharpoons \operatorname{Fe} \cdot \operatorname{H}_2 O_{ad} & (\operatorname{Eq. 3}) \\ & \operatorname{Fe} \cdot \operatorname{H}_2 O_{ad} \rightleftharpoons \operatorname{Fe} (\operatorname{OH}^{-})_{ad} + \operatorname{H}^{+} & (\operatorname{Eq. 4}) \\ & \operatorname{Fe} (\operatorname{OH}^{-})_{ad} \rightleftharpoons (\operatorname{Fe} \operatorname{OH})_{ad} + \operatorname{e}^{-} & (\operatorname{Eq. 5}) \end{array}$$

$$(\operatorname{Fe} \operatorname{OH})_{ad} \rightleftharpoons (\operatorname{Fe} \operatorname{OH})^{+} + \operatorname{e}^{-} (\operatorname{determinante} \operatorname{da} \operatorname{velocidade}) \quad (\operatorname{Eq. 6}) \\ & (\operatorname{Fe} \operatorname{OH})^{+} + \operatorname{H}^{+} \rightleftharpoons \operatorname{Fe}^{2^{+}} + \operatorname{H}_2 O (\operatorname{Eq. 7}) \end{array}$$

Dependendo do potencial aplicado e do pH da superfície, espécies de (FeOH)_{ad} podem cobrir parcialmente a superfície do eletrodo, serem dissolvidas de acordo com as Equações (3) e (4) ou se acumulam para formar um filme de óxido passivo. O efeito dos íons cloreto em meio ácido (pH≤5) foi Investigado em diversos trabalhos (CHIN, NOBE, 1972; KUO, NOBE 1978; LORENZ, 1965; MCCAFFERTY, HACKERMAN, 1972) e o seguinte mecanismo foi proposto para a dissolução do aço em meio ácido contendo cloreto (MCCAFFERTY, HACKERMAN, 1972):

$$Fe + H_2O \rightleftharpoons Fe \cdot H_2O_{ad} \quad (Eq. 8)$$

$$Fe \cdot H_2O_{ad} + X^- \rightleftharpoons Fe X^-_{ad} + H_2O \quad (Eq. 9)$$

$$Fe \cdot H_2O_{ad} + X^- \rightleftharpoons FeOH^-_{ad} + H^+ + X^- \quad (Eq. 10)$$

$$Fe X^-_{ad} + FeOH^-_{ad} \rightleftharpoons FeOH^+ + Fe + X^- + 2e \cdot (determinante da velocidade) \quad (Eq. 11)$$

Em sequência, a Eq. 4 para baixa concentração de cloreto (≤1.9 mol/L) e solução ácida, Chin e Nobe (CHIN, NOBE, 1972) propõem a formação de espécies de (FeCIOH)⁻ adsorvidas, que são oxidadas e depois dissolvidas para formar íons ferro e cloreto. O intermediário (FeCI)_{ad} foi proposto para soluções com alta concentração de íons cloreto e soluções muito ácidas (pH<3) (KUO, NOBE 1978). Contudo o efeito dos íons cloreto depende da densidade de corrente, pH e da sua concentração, pois a adsorção de cloreto pode ser mais lenta do que a dissolução do aço e nenhum efeito significativo do cloreto pode ser observado.

Em meio aquoso neutro contendo íons cloreto e em sobrepotenciais positivos, as Eq. (3-7) descrevem a dissolução do ferro (BURSTEIN, DAVIES, 1980; HIBERT, et al. 1971) e dependendo da concentração de cloreto (≤0,01 mol/L) a repassivação do aço é possível, mas em alta concentração de cloreto, o efeito desse íon na dissolução do filme passivo é dominante e acelera a dissolução do aço. Burstein e Davis (BURSTEIN, DAVIES, 1980) consideram que as espécies de (FeCI)_{ad} são formadas em paralelo com Fe(OH)⁻_{ad} e FeOH_{ad} e, portanto, o mecanismo proposto por Kuo e Nobe (KUO, NOBE,1978) pode ser considerado.

Em meio de cloreto neutro e contendo oxigênio, a reação catódica para a corrosão do aço é a redução do oxigênio dissolvido para hidróxido (ASTM International, 2000; MCCAFFERTY, 2005):

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$$
 (Eq. 12)

No caso dos revestimentos, o Al rapidamente se ioniza quando submetido à sobrepotenciais positivos formando Al³⁺. Em solução de cloreto neutra, as reações anódicas e catódica para a corrosão do alumínio são, respectivamente, a dissolução de Al e a redução do oxigênio dissolvido de acordo com as seguintes equações (LAMECHE-DJEGHABA et al. 2013):

$$AI_{(s)} \rightarrow AI_{(aq)}^{3+} + 3e^{-}$$
 (Eq. 13)
 $3O_{2(g)} + 6H_2O_{(1)} + 12e^{-} \rightarrow 12OH_{(aq)}^{-}$ (Eq. 14)

Os íons alumínio reagem com hidróxido formando hidróxido de alumínio resultando na reação global Eq.(15):

$$4AI + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow 4AI(OH)_3 \quad (Eq. 15)$$

O hidróxido de alumínio precipitado na superfície pode lentamente se converter em óxido de alumínio. Porém, o filme de óxido não é suficientemente protetor na presença de íons agressivos como os íons cloreto, os quais conseguem dissolver o alumínio do revestimento exposto ao eletrólito. A solubilidade do óxido de alumínio aumenta fora do intervalo de pH 4,0-8,5 (LAMECHE-DJEGHABA et al. 2013). O cloreto é um íon pequeno e facilmente penetra o filme de óxido de alumínio provocando sua dissolução, e quando chega ao alumínio metálico provoca corrosão localizada de acordo com as seguintes reações (LAMECHE-DJEGHABA et al. 2013; MCCAFFERTY, 2003).

$$AI^{3+} + H_2O \rightleftharpoons AI(OH)^{2+} + H^+ (Eq. 16)$$
$$AI(OH)^{2+} + CI^- \rightleftarrows AI(OH)CI^+ (Eq. 17)$$
$$AI(OH)CI^+ + H_2O \rightleftarrows AI(OH)_2CI + H^+ (Eq. 18)$$

A análise da solução extraída do interior dos pites de AI tem a presença de dois sais: AI(OH)₂CI e AI(OH)CI₂ que estabilizam e mantem um pH baixo dentro dos pites (WONG, ALKIRE, 1990).

Para investigar a redução da água como possível reação catódica foi analisada a curva de polarização catódica (Figura 41a). Para o aço a redução de água parece começar em potenciais ao redor de -1,1 V/Ag AgCI KCI3mol/L enquanto que para os revestimentos à base de AI começa em -1,3 V/Ag AgCI KCI3mol/L. É possível observar que a corrente catódica forma um platô em potenciais mais negativos do que o E_{CA} , indicando um processo controlado por difusão, que está relacionado com a redução do oxigênio. Assim, a reação catódica para o aço e revestimentos à base de AI é a redução do oxigênio, o que está de acordo com trabalhos anteriores (LAMECHE-DJEGHABA et al. 2013; SHERIF, 2012; TAO et al. 2010). A redução da água ocorre em potenciais mais negativos, em que se observou a formação e desprendimento de gás que pode ser associada à seguinte reação:

$$2H_2O \rightarrow H_2 + 2OH^2 + 2e^2$$
 (Eq. 19)

Imagens de SEM da seção transversal após as medidas de polarização cíclica (Figura 42) mostram que uma zona frágil é formada na parte superior dos revestimentos, 50-80 µm da camada superior, em que trincas são facilmente desenvolvidas durante a preparação da seção transversal. O potencial anódico aplicado favorece o aumento do estresse na parte superior do revestimento, devido ao crescimento de óxidos de alumínio e penetração do eletrólito, entretanto, a camada mais interna do revestimento e o substrato parecem não ser afetados pela polarização.

Figura 42 – Imagens de SEM da secção transversal dos revestimentos Al/aço lixado e Al-Al₂O₃/Al/aço lixado após polarização cíclica em meio de NaCl 3,5%. (a) defeitos e uma zona frágil na parte superior; (b) revestimento compósito: defeitos e zona frágil na parte superior. A trinca em paralelo com o substrato é formada durante o corte da amostra.





(b) Fonte: Autor
O substrato e os revestimentos também foram avaliados por medidas de potencial em circuito aberto (Figura 43) com longos tempos de imersão: substrato de aço (160 h), Al/aço lixado (~ 700 h), Al-Al₂O₃/Al/aço lixado (~ 650 h) e Al/aço jateado (~1200 h). O revestimento Al/aço jateado também foi avaliado até 2200 h para investigar se o eletrólito atinge a interface revestimento/substrato após um maior período de imersão.

Figura 43 - Medidas de potencial em circuito aberto do substrato e revestimentos durante longos tempos de imersão.



Fonte: Autor

Para o aço o valor do E_{CA} diminuiu de -0,67 V/Ag AgCl KCl3mol/L para -0,75 V/Ag AgCl KCl3mol/L após 45 h de imersão e se mantém nesse valor até o final do teste (160 h). A diminuição do valor de E_{CA} pode ser associada com a dissolução do óxido nativo da superfície do aço, adsorção de íons cloreto na superfície do eletrodo e consequentemente o consumo de oxigênio e difusão das espécies de ferro para a solução.

Para os revestimentos Al/aço lixado e Al-Al₂O₃/Al/aço lixado (Figura 43), como padrão geral de comportamento, os valores de E_{CA} aumentam nas primeiras horas e depois oscilam ao redor de (-0,87 ±0,02) V/Ag|AgCl|KCl3mol/L. O revestimento formado pelo compósito e o revestimento de Al/aço jateado apresentam também

picos de aumento de potencial com retorno ao valor próximo médio citado acima. Os valores de E_{CA} sugerem que o eletrólito não atinge o substrato já que o potencial do substrato é de cerca de -0,75 V/Ag|AgCI|KCl3mol/L.

Para os revestimentos, as oscilações de potencial são causadas pela dissolução/repassivação ou formação de pites instáveis e seu desaparecimento, na superfície do alumínio (MCCAFFERTY, 2003), onde os íons cloreto adsorvem no filme de óxido, penetra o filme em seguida começa uma dissolução localizada em locais específicos da interface óxido/alumínio levando a formação dos pites. Para os revestimentos de alumínio os pites começam a ser formados em regiões onde a camada do óxido é fina ou defeitos do filme de óxido (Figura 44) e para o revestimento compósito principalmente ao redor das partículas de Al₂O₃ (Figura 44b, Figura 45). Oscilações de potencial também podem ser observadas como consequência da formação e desprendimento de gás na superfície do eletrodo.

Figura 44 - Imagens de SEM da seção transversal antes (inserto) e depois (macroimagem) da imersão em solução de NaCl 3,5 % m/m após: a) 700 h para Al/aço, (b) 650 h Al-Al₂O₃/Al/aço e (c) 1200 h Al/aço jateado.



(a)



(b)



(c) Fonte: Autor

No início da imersão, alguns poros pequenos, presentes principalmente na parte superior dos revestimentos, aumentam devido à reação com os íons cloreto e toda a superfície é atacada. Pode-se observar nas imagens de SEM (Figura 44) que a camada superior do revestimento, que é mais porosa, está cheia de defeitos e pites e algumas partículas de alumínio não foram atacadas, sugerindo que a formação dos pites começa nas bordas das partículas maiores de AI e que ocorre a dissolução das partículas menores. Para o revestimento compósito, as partículas de Al₂O₃ são praticamente inertes em meio de cloreto e defeitos entorno das partículas e na matriz de AI são os principais pontos de início dos pites. Em condições de circuito aberto, a superfície do revestimento Al/aço lixado parece estar mais danificada do que o revestimento compósito, o que sugere que a adição de alumina diminui a região atacada pelo eletrólito, mas o ataque pode ser maior e em maior profundidade ao redor das partículas de alumina (Figura 45).

Figura 45 – Imagens de SEM do revestimento AI $-AI_2O_3/AI/aço$ lixado antes (a) e após (b) longo tempo de imersão.



(a)



(b) Fonte: Autor

Análises de EDS mostraram a presença de alumínio e oxigênio como principais elementos na parte superior dos revestimentos (área atacada). Nem íons cloreto nem oxigênio foram identificados na interface revestimento/substrato para os revestimentos. Também não foram observados sinais de corrosão ou delaminação na interface revestimento/substrato, sugerindo que o eletrólito não atinge o substrato nos respectivos tempos de imersão avaliados.

Considerando que até os tempos de imersão estudados não foi observado o ataque ao substrato, a amostra Al/aço jateado foi escolhida para ser estudada em maiores tempos de imersão (\approx 2200 h). A escolha dessa amostra se deu porque a mesma apresentou maiores valores de espessura, adesão e menor porosidade do que as demais. Neste estudo, a evolução dos valores de E_{CA} seguiu a mesma tendência que em tempos de imersão menores. As imagens de SEM ao final do experimento mostram (Figura 46a) que uma grande extensão da seção transversal do revestimento está danificada e na parte inferior pequenos canais permitem o eletrólito atingir o substrato em alguns pontos específicos, mas não em toda a

interface revestimento/substrato (Figura 46b). Como resultado da corrosão, algumas trincas são desenvolvidas no interior do revestimento, que pode ser atribuída à preparação da secção transversal (B na Figura 46a). Também é interessante notar que ainda existem partículas de Al intactas distribuídas no interior do revestimento (A na Figura 46a). A análise por EDS nos pontos 1, 2 e 3 (inserto Figura 46a) revelou que: no ponto 1 existe alumínio e uma baixa quantidade de Fe (8,3% em massa), no ponto 2 temos 4,8% em massa de Fe; alumínio e oxigênio são os principais componentes do ponto 3, onde somente 3,4% em massa de Fe foram detectados. A quantidade de ferro diminuiu dos pontos 1 a 3 e oxigênio não foi detectado nos pontos 1 e 2. Esses resultados indicam que pequenos canais no revestimento permitem ao eletrólito alcançar o substrato e mostram a presença de óxido de alumínio formado durante a reação entre o eletrólito e Al.

Figura 46 - Imagens de SEM da seção transversal para a amostra Al/aço jateado após 2200 h em NaCl 3,5 % .





Fonte: Autor

A Figura A2 (Apêndice A) mostra a evolução da seção transversal dos revestimentos com o tempo de imersão de 800 h, 1200 h e 2200 h. As imagens mostram a intensidade do ataque na parte superior do revestimento (mais porosa). Deve ser lembrado que o revestimento como preparado apresenta alguma porosidade na parte superior (Figura 34a). Com 800 h de imersão é possível observar áreas atacadas na parte superior do revestimento que contêm óxidos. Com 1200 h a camada mais externa está cheia de pites e com 2200 h a camada mais externa apresenta pites e algumas trincas que surgiram durante o preparo da amostra para microscopia, também alguma porosidade é observada na parte inferior do revestimento. Em todos os casos a interface revestimento/substrato não sofre delaminação mesmo após 2200 h.

4.1.4.2 Estudos de impedância eletroquímica

As Figuras 47 e 48 mostram os diagramas de EIS para o substrato e os revestimentos durante diferentes tempos de imersão. Para o substrato, após 1 h (Figura 47a) pode-se observar um semicírculo no diagrama de Nyquist e uma constante de tempo na região de média frequência (MF) no diagrama de Bode, Φ *vs.* log *f.* Após 90 h de imersão o diagrama de Nyquist mostra um ligeiro aumento da impedância. O diagrama de Bode Φ *vs.* log *f.* (Figura 47b) mostra uma constante de tempo na região de MF (2,5 Hz) com um ângulo de fase de ~-70° e outra constante de tempo em baixa frequência que corresponde à adsorção/dissolução de espécies de ferro.

Figura 47 – Diagramas de EIS experimental (símbolo) e ajuste (linha) para o substrato (1 e 90 h) e revestimento (90 h) em meio de NaCl 3,5% a 25 °C: A) Diagrama de Nyquist e B) Bode log |Z| *vs.* log *f* e Bode Φ *vs.* log *f*.





Figura 48 – Diagramas de EIS experimentais (símbolos) e ajustes (linhas) para os revestimentos em meio de NaCl 3,5% a 25 °C: A) Diagrama de Nyquist e B) Bode log |Z| vs. log *f* e Bode Φvs . log *f*.





Fonte: Autor

Para cada revestimento, mais de 60 diagramas (Figura A3-A5, Apêndice A) foram adquiridos no decorrer dos experimentos, entretanto, somente dois tempos de imersão foram escolhidos para serem apresentados no corpo da tese e os demais estão nos apêndices. Os tempos escolhidos foram 90 h de imersão (curto) e 600 h de imersão (longo).

Para os revestimentos de alumínio com 90 e 600 h de imersão, os diagramas de Nyquist (Figuras 47a e 48a) mostram dois semicírculos separados. Com 90 h de imersão a amplitude dos semicírculos segue a seguinte ordem: Al-Al₂O₃/Al/aço lixado>Al/aço lixado>Al/aço jateado. O revestimento compósito apresenta maior módulo de impedância (Figura 47b), sugerindo que a adição de partículas de Al₂O₃ diminui a área ativa do eletrodo. Com 600 h de imersão a amplitude dos semicírculos segue a seguinte ordem: Al/aço lixado>Al/aço jateado>Al/aço lixado>Al/aço jateado. Com 600 h de imersão a amplitude dos semicírculos segue a seguinte ordem: Al/aço lixado>Al/aço jateado>Al-Al₂O₃/Al/aço lixado. Isso sugere que o ataque ao redor das partículas de alumina com o aumento do tempo de imersão diminui a resistência à corrosão do revestimento, o que está de acordo com observado previamente (MCCAFFERTY, 2005). Portanto, em tempos de imersão próximos de 700 h o aumento da resistência mecânica é o principal benefício da adição de partículas de alumina ao revestimento. O estudo de EIS com tempo de imersão mais longo para a amostra Al/aço jateado mostra que a impedância do revestimento segue aumentando com o tempo de imersão até 2200 h

(Figura 48). Esse comportamento pode ser resultado do acúmulo de produtos de partículas depositadas de AI corrosão entorno das ou na interface revestimento/substrato que diminui o processo de corrosão (CHAVAN et al. 2013). É interessante notar que não foi observado um arco indutivo (loop) para os revestimentos estudados, diferente do observado para ligas de alumínio em meio de cloreto (DE WIT, LENDERINK, 1996). Análises por EDS não detectaram íons cloreto na seção transversal de todos os revestimentos, o que sugere que os hidróxidos, óxidos e sais de cloreto, eventualmente, formados se dissolvem e se difundem para a solução.

Para o revestimento Al/lixado e Al-Al₂O₃/Al/aço lixado, o diagrama de Bode Φ vs. log f na região de MF-A_{freg} parece ser simétrico, o que sugere a presença de uma constante de tempo. Os diagramas diferem um do outro devido ao ângulo de fase ser um pouco maior para o revestimento Al/aço lixado (com 90 h e 600 h de imersão), que indica um comportamento mais capacitivo. BRETT, (1990, 1992), atribui a constante de tempo em alta frequência à formação de óxido na interface óxido/AI (AI é oxidado primeiro para AI⁺ na interface depois para AI³⁺ na interface filme/solução). Por outro lado, (LENDERINK, LINDEN, DE WIT, 1993) e (FRERS et al. 1990) atribuem essa constante de tempo somente à camada de óxido. Análises do pó de AI e dos revestimentos AI/aço lixado e AI/aço jateado por EDS mostram 3 e 5 % de oxigênio respectivamente. Portanto, essa constante de tempo pode ser atribuída ao próprio óxido. Para o revestimento AI-AI₂O₃/AI/aço lixado, a constante de tempo em alta frequência também pode ser atribuída ao óxido de alumínio. Entretanto, quando uma solução contendo 1 % de aluminon $(C_{22}H_{23}N_3O_9)$, triammonium salt of aurin tricarboxylic acid) é colocada em contato com a superfície dos revestimentos, pequenos pontos de cor vermelha são observados após 3 h de imersão (Figura A6, Apêndice A). Esses pequenos pontos são complexos formados pelo sal e íons Al³⁺. Isto significa que íons Al³⁺ são formados na solução e que o Al é facilmente oxidado em potenciais entorno do circuito aberto em meio de NaCl 3,5%. Portanto, a constante de tempo na região de alta frequência pode ser atribuída ao próprio filme de óxido, ou aos dois processos, presença do filme de óxido e oxidação do alumínio, sendo para este último caso, a constante de tempo resulta da sobreposição completa de duas constantes de tempo. O revestimento Al/aço jateado mostra uma constante de tempo assimétrica no diagrama de Bode Φ vs. log f. (Figuras 49 e 50), o que sugere a presença de duas constantes de tempo parcialmente sobrepostas na região de MF-A_{freq}. Essas constantes de tempo podem ser atribuídas ao filme de óxido e à oxidação do alumínio. O ângulo de fase aumenta de -61° nas primeiras horas de imersão para -70° com 2200 h e as constantes de tempo se deslocam ligeiramente para baixas frequências.

O módulo de impedância em baixa frequência (Figuras 47b e 48b) mostra diferentes comportamentos para os revestimentos: (a) para o Al/aço lixado diminui ligeiramente até 98 h, depois aumenta até 312 h, diminuindo novamente em 445 h e se mantém constante até o final dos experimentos em valores maiores que os iniciais; (b) para o revestimento AI-AI2O3/AI/aço lixado, o módulo de impedância diminui nas primeiras 24 h, depois aumenta até 440 h, diminui rapidamente com o tempo de 547 h e, então, aumenta ligeiramente nos últimos tempos de imersão. Porém, os valores de módulo de impedância são menores do que os iniciais. Comportamento esse que é atribuído ao ataque da matriz de Al ao redor das partículas de alumina; (c) para o Al/aço jateado, os valores de módulo de impedância oscilam até ≈96 h e depois aumentam com o tempo de imersão, sendo maiores do que os iniciais. Isto sugere que os pites formados no revestimento são bloqueados pela precipitação de produtos de corrosão e para longo tempo de imersão (t>2200 h) esses produtos se acumulam em defeitos na interface revestimento/substrato, impedindo que o eletrólito atinja toda a interface revestimento/substrato. Para todas as amostras, os valores do módulo de impedância na região de baixa frequência (<0,1 Hz) tendem a aumentar à medida que a frequência diminui, sugerindo alguma contribuição de difusão, de forma semelhante ao que foi observado na literatura (KRISHNAKUMAR, SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1992).

Uma análise quantitativa dos dados de EIS obtidos para o substrato e revestimentos foi realizada utilizando ajustes dos circuitos eléctricos equivalente (CEE) (Figura 49). Os valores dos parâmetros dos CEEs são apresentados na Tabela A2 (Apêndice A1).

Figura 49 – Circuito elétrico equivalente utilizado para o ajuste dos dados de EIS: a) CEE para o aço para tempos < 4 h, b) CEE para o aço, Al/aço lixado e Al-Al₂O₃/Al/aço lixado para longos tempos de imersão e c) CEE utilizado para o ajuste dos dados da amostra Al/aço jateado com diferentes tempos de imersão. Para o Revestimento Al/aço lixado e Al-Al₂O₃/Al/aço lixado, o R_{ct} no CEE representa a contribuição de $R_{OX}+R_{ct}$. CPE é o elemento de fase constante.



Fonte: Autor

Para os experimentos com o substrato, a resistência da solução $R_{\rm S}$ foi de 26 Ω cm² e para os revestimentos e 21 Ω cm². Para o substrato, o CEE (Figura 49a) foi utilizado para ajustar os dados de EIS nas primeiras 4 h de imersão e o CEE (Figura 50b) foi utilizado para os demais tempos de imersão. A primeira constante de tempo $CPE_{\rm dl}//R_{\rm CT}$ em MF é atribuída à oxidação do aço e redução do oxigênio,

CPE_{dl} é proporcional à capacitância da dupla camada elétrica e R_{CT} a resistência à transferência de carga. CPE_{dl} é constituído de CPE_{dl}-T e o exponencial n_{dl}. Em baixa frequência (BF), CPE_{film}/R_{film} são atribuídos à dessorção de íons ferro e formação/dissolução de um filme de óxido não protetivo. CPE_{film} corresponde à capacitância do filme (espécies adsorvidas e óxidos/hidróxidos de ferro) e R_{film} à resistência do filme e da solução dentro dos poros e defeitos do filme. Da mesma forma que anteriormente CPE_{film} tem dois componentes CPE_{film} -T e n_{film} . Quando n está em um valor entre 0,5 e 1 o desvio do comportamento de um capacitor ideal é atribuído à heterogeneidade da superfície, rugosidade ou distribuição não homogênea de corrente na superfície do eletrodo (CAI, PARK, 1996; CONDE, DE DAMBORENEA, 2002; DE LEVIE, 1990; JAYARAJ et al. 2004). Também pode ser atribuído a não homogênea distribuição das propriedades elétricas no filme de óxido (HIRSCHORN et al. 2010; JORCIN, PÉBÈRE, TRIBOLLET, 2006). Quando n=1 tem-se um comportamento capacitivo, ou seja, a resposta corresponde a um capacitor puro e quando n=0,5 podem ocorrer processos de difusão, detectados em baixa frequência, ou a resposta eletroquímica pode ser semelhante àquela de um eletrodo poroso em altas frequências. ZHU et al. 2012 também utilizou CPE ao invés de um C para analisar os dados de impedância obtidos com revestimentos preparados por AF. No circuito utilizado, o capacitor foi substituído por um CPE considerando um sistema não ideal (LIU et al. 2003).

Para o revestimento Al/aço lixado e Al-Al₂O₃/Al/aço lixado o ajuste dos dados experimentais foi feito utilizando o CEE (Figura 49b), sugerido anteriormente para os revestimentos de AF (ZHU et al. 2012). Como mencionado anteriormente, a constante de tempo na região de MF-A_{freq} nos diagramas de Bode é resultado de duas constantes de tempo sobrepostas: uma atribuída ao próprio óxido de alumínio (FRERS et al. 1990; LENDERINK, LINDEN, DE WIT, 1993) e a outra à oxidação do alumínio (BRETT, 1990, 1992) e uma constante de tempo em baixa frequência (<0,1 Hz) atribuída à dissolução do filme do óxido/difusão através do filme de óxido (KRISHNAKUMAR, SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1992). Para ajustar os dados da amostra Al/aço jateado, a constante de tempo atribuída ao óxido de alumínio e a oxidação do alumínio estão apenas parcialmente sobrepostas na região de MF-A_{freq} e os dados são ajustados com o CEE da Figura 49c.

A consistência dos ajustes dos CEEs foi confirmada com base nos baixos valores de chi-quadrado (χ^2), entorno de 10⁻⁴, erros dos parâmetros individuais

menores do que 10% (Tabela A2, Apêndice A), bem como uma boa concordância entre os dados experimentais e os ajustes nos diagramas de EIS (Figuras 47 e 48). Como mencionado anteriormente, o revestimento Al/aço lixado e Al-Al₂O₃/Al/aço lixado mostraram duas constantes de tempo, a primeira na região de MF-A_{freq} e a outra na região de BF. Por outro lado, o revestimento Al/aço jateado apresentou três constantes de tempo, sendo duas na região MF- A_{freq} (parcialmente sobrepostas). Portanto, a primeira constante de tempo para o Al/aço lixado e Al-Al₂O₃/Al/aço lixado é resultado da contribuição de ambos o óxido de alumínio e a oxidação do alumínio. Então, a soma ($R_{OX} + R_{CT}$) *versus* tempo de imersão é atribuída aos três revestimentos. A figura 50 mostra a evolução de ($R_{OX}+R_{CT}$) e R_{film} para todos os revestimentos e R_{OX} para o revestimento Al/aço jateado.

Figura 50 - (a) (R_{OX} + R_{ct}), (b) R_{film} para os revestimentos a base de alumínio e (c) R_{OX} para o revestimento Al/aço jateado *vs.* tempo de imersão em meio de NaCl 3,5% a 25°C.





(b)



Para o revestimento Al/aço lixado ($R_{OX} + R_{CT}$) nas primeiras 20 h de imersão é da ordem de 10 k Ω cm², depois diminui e estabiliza em \approx 7,5 k Ω cm² com 180 h, aumentando para 17 k Ω cm² com 220 h e estabiliza entorno desse valor até o final

do experimento (Figura 50a e Tabela A2, Apêndice A). Os valores iniciais mais elevados são associados à presença da camada de óxido nativa sobre a superfície dos revestimentos de AI como preparados. O óxido é atacado pelo eletrólito e expõe o alumínio metálico do revestimento que é ativo, o que causa a diminuição da resistência, mas com o tempo de imersão produtos de corrosão se acumulam nas áreas ativas aumentando novamente o valor de ($R_{OX} + R_{CT}$).

Para o revestimento AI-AI₂O₃/AI/aço lixado ($R_{OX} + R_{CT}$) aumenta ligeiramente de 6 para 9,5 k Ω cm² com o tempo de 50 h de imersão, logo em seguida estabiliza em ≈12 kΩ cm² com 170 h e aumenta para ≈18 kΩ cm² com 440 h. Com 532 h diminui rapidamente para $\approx 2 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ e varia entre 0,2 até 5,6 k $\Omega \text{ cm}^2$ entorno de 550 h já nas ultimas horas de imersão chega a valores de aproximadamente 12 k Ω cm² com tempo de 650 h (Figura 50a e Tabela A2, Apêndice A). O aumento de (R_{OX} + R_{CT}) com curtos tempos de imersão pode ser atribuída à formação de óxidos de alumínio pela reação do Al com o eletrólito, cujo produto se deposita nas áreas ativas do revestimento aumentando a resistência. Entretanto, íons cloreto começam a atacar a camada de óxido principalmente entorno das partículas de alumina, formando células locais, como observado nas imagens de SEM (Figuras 44b e 45b). Em longos tempos de imersão essas células aceleram a dissolução do alumínio, levando a uma rápida diminuição de $(R_{OX} + R_{CT})$. Essas células locais, provavelmente, se mantêm ativas até aproximadamente 650 h, quando produtos de corrosão de alumínio diminuem a área ativa do revestimento, levando novamente ao aumento da resistência.

Para o revestimento Al/aço jateado ($R_{OX} + R_{CT}$) é de 8 k Ω cm² nas primeiras horas de imersão e varia entre 6 e 8 k Ω cm² com 340 h, aumentando para 14 k Ω cm² com 430 h, diminuindo em seguida para 9 k Ω cm² entre 480 h e 570 h, em seguida, estabiliza em 18 k Ω cm² até 1050 h de imersão, aumentando novamente para 28 k Ω cm² com 1400 h e 2200 h de imersão. A explicação para o comportamento observado até ~ 1050 h é a mesma apresenta acima para os outros revestimentos. Entretanto o aumento de ($R_{OX} + R_{CT}$) em tempos maiores que 1400 h para 28 k Ω cm² pode ser atribuída ao bloqueio dos poros pelos produtos de corrosão incluindo como óxidos de alumínio.

Para o revestimento Al/aço lixado, a resistência do filme (R_{film}) aumenta de 3 para 15 k Ω cm² nas primeiras 20 h, e se mantém entorno de 12 k Ω cm² até 50 h; logo depois diminui lentamente para 3,8 k Ω cm² com 165 h, aumentando para 40 k Ω

cm² com o tempo de 300 h, seguido por uma queda para 18 k Ω cm² em 370 h, então, se mantem neste valor até 706 h. O aumento da resistência nas primeiras horas de imersão pode ser associada ao aumento da espessura do filme e a diminuição com o tempo de imersão pode ser devido ao aumento da porosidade do filme, principalmente, ao redor das partículas de alumínio não dissolvidas, e o bloqueio desses poros pelos produtos de corrosão pode ser responsável pelo aumento da resistência que ocorre em seguida. Após 370 h, o filme parece ter atingido uma condição em que a resistência não muda.

Para o revestimento Al-Al₂O₃/Al/aço lixado os valores de R_{film} aumentam de 1,3 para 8,2 k Ω cm² durante as primeiras 15 h de imersão, diminuem para 4 k Ω cm² com 21 h, em seguida oscila entorno de 12 k Ω cm² até 67 h. Entre 368 e 440 h tem um ligeiro aumento para 30 k Ω cm² e então, diminui acentuadamente para valores baixos até as últimas horas do experimento (Figura 50b e Tabela A2, Apêndice A). No início o comportamento é similar ao apresentado pelo revestimento Al/aço lixado e tem a mesma interpretação, entretanto, após 440 h o filme de óxido parece ser facilmente dissolvido, provavelmente devido à formação de células locais causadas pelo ataque entorno das partículas de alumina como mostrado anteriormente (Figura 45b e 46b).

Para o revestimento Al/aço lixado R_{film} , foi 5 k Ω cm² até cerca de 600 h, então, estabiliza em 11,5 k Ω cm² (Figura 50b e Tabela A2, Apêndice A). Comparando os valores de R_{film} para curtos tempos de imersão (\approx 150 h) tem-se a seguinte ordem de grandeza: AI-AI₂O₃/AI/aço lixado > AI/aço lixado~AI/aço jateado e para longos tempos de imersão (≈700 h) tem-se: Al/aço jateado> Al/aço lixado >Al-Al₂O₃/Al/aço lixado. R_{ox} (Figura 50c) para o revestimento Al/aço jateado foi $\approx 1,1 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ na maior parte do experimento, indicando que não houve influência do tempo de imersão no seu comportamento (Figura 50c e Tabela A2, Apêndice A). A estabilização dos valores de resistência dos revestimentos em tempos de imersão intermediários também foi observada por outros autores (TAO et al. 2010; ZHU et al. 2012) e foi atribuída à deposição de produtos de corrosão nos defeitos ou porosidade entre os splats. Entretanto, os resultados de EIS mostram que a adição da alumina pode aumentar a resistência à corrosão em tempos menores que 450 h. A corrosão do Al ao redor das partículas de Al₂O₃ é o principal mecanismo de corrosão em tempos de imersão mais longos para o revestimento Al-Al₂O₃/Al/aço lixado e a resistência à corrosão também depende do preparo do substrato. O comportamento observado com curto tempo de imersão concorda com resultados observados por outros trabalhos (BALARAJU, SESHADRI, 1998; RAJIV, SESHADRI, 1994), o aumento da resistência reflete a diminuição da área ativa do eletrodo, devido a adição das partículas de alumina que são inertes em meio de cloreto, resultando em uma diminuição da densidade de corrente. Os resultados obtidos por longos tempos de imersão também concordam com outros trabalhos (IRISSOU et al. 2007; TAO et al. 2009), em que a adição de partículas de alumina não melhora a resistência à corrosão com longos tempos de imersão.

4.1.4.3 Avaliação da resistência à corrosão em câmara de névoa salina

Além da avaliação eletroquímica, as amostras foram avaliadas em câmara de névoa salina de acordo com a norma ASTM B117-07 Standard Practice for the Operating Salt Spray (Fog) Apparatus (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 2007). Imagens da superfície das amostras (Figura 51) foram obtidas antes do início dos experimentos e durante várias horas até 2000 h.

As imagens da superfície após 500 h em névoa salina mostra que a superfície dos revestimentos apresenta a formação de produtos de corrosão provavelmente óxidos/hidróxidos de alumínio. Após 2000 h não foram observados sinais de corrosão do substrato nem delaminação do revestimento. Para confirmar esta hipótese análises por EDS da superfície dos revestimentos (Figura A7-A8 e Tabela A3-A4, Apêndice A) foram realizadas após 2000 h de teste. Para o revestimento Al/aço lixado oxigênio, sódio e alumínio foram detectados sobre a superfície e para o revestimento Al-Al₂O₃/Al/aço lixado, além desses elementos, cloro também foi detectado. Esses resultados estão de acordo com os obtidos por ensaios eletroquímicos e mostram que os revestimentos a base de Al, obtidos por AF, apresentam elevada resistência à corrosão em meios agressivos contendo cloreto.

Figura 51 - Imagens da superfície dos revestimentos após testes de nevoa salina (NaCl 5%) em diferentes tempos de estudo: a) revestimento Al/aço lixado, b) Al-Al₂O₃/Al/aço lixado.



(a)



(b) Fonte: Autor

4.2 Estudo dos revestimentos de WC-Co/Al7075-T6

4.2.1 Caracterização microestrutural dos pós de aspersão

As análises de DL (Figura 52) mostram que o tamanho das partículas dos pós de WC-Co variam de 4 μ m até 40 μ m com um tamanho médio de (17±2) μ m para WC-12Co e (19±2) μ m para WC-25Co.

Figura 52 - Análise de difração a laser para determinação do tamanho de partícula dos pós de WC-Co.



Fonte: Autor

As imagens de SEM em superfície livre (Figuras 53a e 54a) mostram que ambos os pós têm morfologia esférica e são porosos. A presença de poros fica mais clara na imagem da secção transversal dos pós (Figuras 53b e 54b). Essa característica facilita a deformação plástica das partículas durante a aspersão. A imagem de SEM da secção transversal dos pós em maior magnificação (Figuras 53c e 54c) mostram partículas distribuídas aleatoriamente em uma matriz. Análises por EDS (Figura B1 e Tabela B1, Apêndice B) mostram que as partículas são de WC e a fase mais escura é a matriz de cobalto.

Figura 53 – Imagens de SEM dos pós de WC-12Co: a) em superfície livre, b) seção transversal e c) seção transversal com maior magnificação.





(c) Fonte: Autor

Figura 54 – Imagens de SEM dos pós de WC-25Co: a) em superfície livre, b) seção transversal e c) seção transversal com maior magnificação.





Fonte: Autor

A análise da estrutura cristalina dos materiais de partida foi realizada por medidas de difração de raios X (Figura 55). Os difratogramas mostram a presença de duas fases cristalinas atribuídas ao WC e Co; não foram observadas outras fases no material, o que mostra o alto grau de cristalinidade dos pós.

Figura 55 – Difratogramas de raios X para os pós de WC-Co: a) WC-12Co e b) WC-25Co.



4.2.2 Caracterização microestrutural dos revestimentos de WC-Co

A Figura 56 mostra as imagens de SEM da seção transversal e superfície polida dos revestimentos. A análise das imagens da seção transversal mostra uma microestrutura típica de revestimentos de AF, em que as partículas encontram-se deformadas e os óxidos metálicos, trincas e porosidade interconectada não são observados na interface revestimento/substrato ou ao longo do revestimento (SHARMA, EDEN, GOLESICH, 2014). A parte superior dos revestimentos é menos compacta do que a parte inferior, o que está de acordo com a literatura (ZHOU, MOHANTY, 2012), que descreve os revestimentos de AF como sendo formados por uma camada superior menos compacta e uma camada inferior densa. A porosidade dos revestimentos foi estimada em $(0,7\pm0,1)$ % para WC-12Co e $(0,4\pm0,1)$ % para WC-25Co, portanto, os revestimentos podem ser considerados compactos. Antes da aspersão, a superfície do substrato tinha uma rugosidade entorno de 0,5 µm e após a aspersão a rugosidade da interface revestimento/substrato aumentou para \approx 12 µm. Isso porque as partículas de WC-Co são mais duras do que o substrato de alumínio, e durante a aspersão, o choque das partículas deforma a superfície do substrato, o que também proporciona uma melhora na adesão do revestimento.

Figura 56 – Imagens de SEM da seção transversal e superfície após polimento dos revestimentos de WC-Co sobre Al7075-T6: a) WC-12Co e b) WC-25Co.



(a)



(b) Fonte: Autor

As imagens de SEM da superfície polida (Figuras 56a e 56b) mostram duas fases presentes no revestimento. Para investigar a microestrutura e distribuição dos elementos presentes na superfície, um mapa de EDS foi obtido (Figura B2, Apêndice B). De acordo com as análises a fase mais brilhante é WC e a fase escura é a matriz

de cobalto. Essas imagens mostram que a distribuição das partículas de WC na matriz é bastante uniforme, o que pode influenciar de forma positiva no aumento da resistência ao desgaste e à corrosão dos revestimentos. A porosidade dos revestimentos foi inferior a 0,7% e a espessura foi de (65±5) µm para WC-12Co e (118±6) µm para WC-25Co.

A menor espessura para o revestimento de WC-12Co é devido ao fato de que somente uma camada de material foi aspergida. Quando mais de uma camada é aspergida, a deposição se torna difícil, porque, as partículas de WC-12Co apresentam dificuldade para se deformar plasticamente sobre uma camada já depositada (DOSTA, COUTO, GUILEMANY, 2013; KIM, LEE, HWANG, 2005; MELENDEZ, MCDONALD, 2013; SPENCER, ZHANG, 2009). Durante os estudos, a aspersão de partículas sobre uma camada pré-depositada levou a problemas de deflexão das partículas, baixa eficiência de deposição, formação de trincas e erosão da camada depositada. A Figura 58 mostra a superfície do revestimento após a aspersão de duas camadas de WC-12Co. Pode-se observar áreas em que ocorre o processo de erosão da superfície. Durante a aspersão da segunda camada, partículas com alta energia cinética se chocam sobre a superfície e devido à dureza dessa superfície não se aderem e sofrem deflexão provocando a remoção de pequenas quantidades de material já depositado (Figura 58).

Figura 57 – Imagem de SEM da superfície da amostra de WC-12Co após a deposição de uma segunda camada de revestimento.



Fonte: Autor

Pós de WC-12Co possuem alta quantidade de WC, o que torna o material de partida duro e menos maleável. Portanto é difícil atingir a velocidade crítica que permite a deposição do material. Outros estudos mostraram que o aumento da quantidade da fase de WC leva a uma diminuição da eficiência de deposição, o que ocorre, porque as partículas quando atingem a superfície sofrem deflexão e não se aderem ao substrato ou em camadas de material aspergido (DOSTA, COUTO, GUILEMANY, 2013; KIM, LEE, HWANG, 2005; MELENDEZ, MCDONALD, 2013; SPENCER, ZHANG, 2009).

Por outro lado, as partículas de WC-25Co têm menor dureza e são mais dúcteis devido ao menor conteúdo da fase de WC e a maior proporção da matriz de cobalto. Com isso várias camadas de material podem ser aspergidas, resultando em revestimentos mais espessos sem problemas relacionados à erosão do revestimento ou deflexão de partículas durante a aspersão.

Os difratogramas para os revestimentos de WC-Co (Figura 57) mostram os mesmos picos característicos que os pós de aspersão.

Figura 58 - Difratogramas de raios X para os pós e revestimentos de WC-Co.



Fonte: Autor

Somente fases de WC e Co foram detectadas nos difratogramas. Devido às baixas temperaturas utilizadas, em AF não ocorrem reações de descaburização, bastante comum nas técnicas de aspersão convencionais, responsáveis pela decomposição do WC em fases como W2C, W, Co6W6C e Co3W3C. Como em AF as partículas são depositadas em condições de alta energia cinética e baixa energia térmica os revestimentos obtidos têm baixo conteúdo de óxidos e reações químicas indesejadas não ocorrem durante o processo de aspersão (BALANI et al. 2005; HEIMANN et al. 2014; MORIDI et al. 2014).

4.2.3 Caracterização mecânica e resistência ao desgaste

4.2.3.1 Ensaios de adesão

Os revestimentos de WC-Co apresentaram valores de adesão de ≈64 MPa realizando as medidas de acordo com a norma ASTM C633-13 *Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings* (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 2017). Durante os testes a cola que mantém unida as peças em teste se rompe o que signfica que os valores de adesão real provavelmente são superiores aos obtidos. A alta adesão se deve principalmente ao fato das particulas duras de WC-Co serem depositadas sobre um substrato de baixa dureza. Durante a aspersão as partículas mais duras deformam a superfície do substrato o que proporciona uma melhor adesão do revestimento.

4.2.3.2 Medidas de dureza dos revestimentos

A Tabela 7 mostra os valores médios e desvio padrão das medidas de dureza da seção transversal após quinze indentações. O revestimento WC-25Co apresenta valor de dureza quatro vezes maior em relação ao substrato (Tabela 8). O valor de dureza do substrato foi de (187±4) HV₁₀₀ valor similar ao obtidos em outros estudos (COUTO, 2013, 2014). Para o revestimento WC-25Co, o valor de dureza foi de (754±1) HV₁₀₀. Comparando esse resultado com a literatura, os valores de dureza foram, respectivamente, até duas vezes maiores em relação aos revestimentos aspergidos por HVOF (COUTO et al. 2014) e até 35 % mais duros do que os revestimentos obtidos por AF (COUTO et al. 2013, 2014).

Amostra	HV ₁₀₀
AI7075-T6	187±4
WC-25Co	754±1

Tabela 8 – Resultados das medidas de dureza Vickers para os revestimentos de WC-Co e substrato¹.

¹ Os valores obtidos foram determinados a partir dos resultados de quinze indentações calculando o desvio padrão.

O revestimento WC-12Co provavelmente tem maior dureza do que o WC-25Co devido ao maior conteúdo da fase WC (LUO et al. 2014), no entanto, a espessura do revestimento WC-12Co obtido durante os estudos não foi suficiente para permitir a medição da dureza corretamente.

4.2.3.3 Avaliação da resistência ao desgaste por deslizamento

Os revestimentos de WC-Co foram submetidos ao ensaio de desgaste por deslizamento sendo utilizada uma carga de 15 N e rugosidade inicial da superfície entorno de 8 µm. A evolução dos coeficientes de fricção é apresentada na Figura 59.

Figura 59 – Evolução do coeficiente de fricção durante ensaio de desgaste por deslizamento para os revestimentos de WC-Co, utilizando uma carga de 15 N.



136

O perfil do coeficiente de fricção das duas amostras são similares até cerca de 600 m; após esse valor, o coeficiente de fricção da amostra WC-25Co aumenta ligeiramente e os valores no final do experimento são de 0,46 para WC-12Co e 0,49 para WC-25Co.

Imagens do caminho de desgaste (Figuras 60 e 61) foram obtidas por microscopia confocal e utilizadas para quantificar o volume de material perdido, medir a largura do caminho de desgaste e para obter a forma do perfil de desgaste. Após uma distância de deslizamento de 1000 m o revestimento WC-12Co apresentou menor volume de material perdido (0,13x10⁻⁴ mm³/Nm) e largura do caminho de desgaste de 810 µm (Tabela 9). As imagens de SEM (Figura 60a, Figura 61a) obtidas após o ensaio de deslizamento, mostram uma pequena perda de material e formação de material oxidado na pista de desgaste. Estes óxidos são formados como resultado das elevadas temperaturas geradas durante o desgaste e atuam como lubrificante o que explica a resistência ao degaste e a baixa perda de material do revestimento (DOSTA, COUTO, GUILEMANY, 2013).

Análises por EDS realizadas em vários pontos ao longo do caminho de desgaste confirmam a presença de óxidos de WC e Co como responsáveis pelo efeito lubrificante.

Parâmetro	WC-12Co	WC-25Co	
¹ Coeficiente de fricção	0,49±0,02	0,46±0,01	
¹ Volume perdido/(mm ³ /Nm)	(0,13±0,01)x10 ⁻⁴	(0,18±0,03)x10 ⁻⁴	
¹ Largura da pista de	810+3	830±2	
desgaste/µm	010±3		

Tabela 9 - Parâmetros de desgaste por deslizamento dos revestimentos de WC-Co.

¹ Os valores obtidos foram determinados a partir dos resultados de duas medidas calculando o desvio padrão.

Figura 60 - Morfologia do caminho de desgaste para o revestimento de WC-12Co após o teste de desgaste por deslizamento: a) imagem de SEM da superfície da pista de desgaste e b) imagem e perfil da pista de desgaste obtido por microscopia confocal.



(a)



Fonte: Autor

Figura 61 - Morfologia do caminho de desgaste para o revestimento de WC-25Co após o teste de desgaste por deslizamento: a) Imagem de SEM da superfície da pista de desgaste e b) imagem e perfil da pista de desgaste obtido por microscopia confocal.



(a)



Fonte: Autor

Para o revestimento de WC-25Co, o volume perdido foi maior 0,18x10⁻⁴ mm³/Nm e a largura do caminho de desgaste foi de 830 µm (Tabela 9). As imagens de SEM do caminho de desgaste (Figura 61) mostram que partículas são arrancadas do revestimento. Neste caso, o mecanismo de desgaste é dominado, principalmente, pela extração de carbetos da matriz, apesar da fase ligante atuar como um excelente suporte (DOSTA, COUTO, GUILEMANY, 2013). A resistência ao desgaste por deslizamento e a baixa perda de material dos revestimentos de WC-Co são resultados da dispersão dos carbetos de tungstênio por toda a matriz metálica, formando uma matriz densa de cobalto com partículas duras dispersas (COUTO et al. 2013; COUTO, DOSTA, GUILEMANY, 2014; DOSTA, COUTO, GUILEMANY, 2013). Para os dois revestimentos, o mecanismo de desgaste é do tipo abrasivo, o que fica claro pela formação de óxidos na pista de desgaste resultantes da perda de material e da alta temperatura gerada no processo de abrasão. A resistência ao desgaste durante o teste é maior para o revestimento WC-12Co com menor proporção de cobalto. Esses resultados estão de acordo com os obtidos em outro trabalho (COUTO et al. 2013), em que revestimentos com menor quantidade de fase metálica e maior quantidade de partículas de WC fornecem maior resistência ao desgaste por deslizamento.

4.2.4 Avaliação da resistência à corrosão

4.2.4.1 Potencial em circuito aberto e polarização potenciodinâmica

Primeiramente serão discutidos os resultados eletroquímicos de potencial em circuito aberto e polarização cíclica obtidos com 18 h de imersão. A Figura 62 mostra as curvas de potencial em circuito aberto em meio de NaCl 3,5% após 18 h de imersão. Para o substrato, o valor de *E*_{CA} durante a medida foi entre -0,7 e -0,8 V/Ag|AgCl|KCl3mol/L, valores semelhantes aos obtidos para ligas de alumínio em meio de cloreto (TIRINGER, KOVAČ, MILOŠEV, 2017), e estabiliza em -0,78 V/Ag|AgCl|KCl3mol/L. Pequenas oscilações de potencial são observadas e podem ser atribuída ao ataque da camada de óxidos pelos íons cloreto e repassivação da superfície (LAMECHE-DJEGHABA et al. 2014).



Figura 62 – Potencial em circuito aberto vs. tempo em NaCl 3,5 % a 25 °C.

Fonte: Autor

Para os revestimentos de WC-Co, o comportamento do E_{CA} é completamente diferente do substrato. As medidas de E_{CA} mostram, inicialmente, uma diminuição do potencial devido à dissolução de óxidos na superfície da amostra, adsorção de cloretos, mudança na concentração de oxigênio e íons metálicos na superfície (COUTO, DOSTA, GUILEMANY, 2014), seguido de uma estabilização do potencial entorno de -0,32 V/Ag|AgCI|KCI3mol/L (WC-12Co) e -0,42 V/Ag|AgCI|KCI3mol/L (WC-25Co). Em condições de potencial em circuito aberto, o comportamento eletroquímico dos revestimentos de WC-Co é dominado pela dissolução do componente menos nobre, o cobalto, e também pela dissolução seletiva do mesmo na fase ligante (Co+WC) (HOCHSTRASSER-KURZ et al. 2008, HOCHSTRASSER (-KURZ) et al. 2007; MAGNANI et al. 2008; OLIVEIRA et al. 2015). A fase metálica oxida desde o início da imersão com a redução do O2 dissolvido ocorrendo principalmente na fase de WC. Além disso, o par galvânico formado entre os diferentes materiais pode aumentar a velocidade de dissolução do Co no revestimento, e a hidrólise dos cátions metálicos pode acidificar a solução nas regiões onde o acesso de oxigênio está limitado. Assim, se estabelecem as condições necessárias para acelerar a corrosão do cobalto (HOCHSTRASSER-KURZ) et al. 2007, OLIVEIRA et al. 2015). Por outro lado, a redução do oxigênio na fase de WC aumenta o pH local e pode desestabilizar quimicamente a fase de carbeto (HOCHSTRASSER-KURZ et al. 2007).

Valores de R_P foram estimados a partir das medidas de polarização linear após 18 h em NaCl 3,5% (Tabela 10). Maiores valores de R_P e $E_{i\rightarrow0}$ foram obtidos para o revestimento WC-12Co. O revestimento WC-25Co apresentou valor de E_{corr} mais negativo e maior densidade de corrente em comparação ao revestimento WC-12Co, o mesmo comportamento foi observado em outro trabalho (HUMAN, EXNER, 1996). De acordo com esses resultados, o revestimento WC-12Co apresenta maior resistência à corrosão em curtos tempos de imersão, isso porque, apresenta valor de E_{corr} mais positivo e menor valor de densidade de corrente. Esse comportamento pode ser atribuído a menor área relativa da fase de cobalto do revestimento WC-12Co aproximadamente 18% (estimada por análise de imagens), quando comparado ao revestimento WC-25Co com área estimada da fase de cobalto de 32%.

Parameter	AI7075-T6	WC-12Co	WC-25Co
$R_{\rm p}/k\Omega~{\rm cm}^2$	7,2±2	2,3±0,1	1,5±0,1
* $E_{i \rightarrow 0}/mV/_{Ag AgCI KCl3mol/L}$	-814±2	-326±4	-425±2
E _{corr} /mV/ _{Ag AgCI KCl3mol/L}	-831±2	-336±2	-425±1
i _{corr} /µA cm ^{−2}	1,4±0,2	1,4±0,2	3,2±0,3
<i>b</i> _a /mV dec ⁻¹	82,5	32	28,5
<i>b</i> _c /mV dec ⁻¹	40,4	36	52
${}^{a}R_{\rm p}/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^{2}$	25±4	9,5±0,2	4±0,1

Tabela 10 – Parâmetros de corrosão estimados das curvas de polarização linear e potenciodinâmica.

*Dados obtidos das medidas de polarização linear, os valores de Rp foram obtidos da média de três medidas em duas diferentes regiões da amostra. ^aDados obtidos a partir das medidas de polarização catódica.

A Figura 63 mostra as curvas de polarização para o substrato e revestimentos. Para a liga Al 7075-T6 o Ecorr foi de -0,9 V/Ag|AgCI|KCl3mol/L e icorr =1,0 µA cm⁻². As curvas de polarização mostram, para o substrato, um rápido aumento de corrente quando potencial atinge valor de -0.700 0 V/Ag|AgCI|KCl3mol/L, atribuído potencial de corrosão pite ao por (HOCHSTRASSER-KURZ et al. 2008; ZHAO, FRANKEL, 2007).

Os processos catódicos e anódicos para a corrosão do alumínio em meio de cloreto em pH≈7, são, respectivamente, dissolução do alumínio e redução do oxigênio dissolvido de acordo com as Eqs. 13 e 14 apresentadas anteriormente (LAMECHE-DJEGHABA et al. 2013). Os íons alumínio reagem com hidróxido formando hidróxido de alumínio que resulta na reação global Eq. 16. O hidróxido de alumínio precipitado na superfície pode lentamente se converter em óxido de alumínio, entretanto, essa película de óxido de alumínio formada não oferece proteção suficiente contra os íons cloreto, induzindo a dissolução do alumínio quando este é exposto à solução, o que explica o rápido aumento da corrente quando é aplicado um sobrepotencial (Figura 63a).

Figura 63 – (a) Curvas de polarização anódica e (b) catódica para o substrato Al 7075-T6 e revestimentos de WC-Co em solução aerada de NaCl 3,5 %, (c) curvas catódicas para o revestimento WC-25Co em meio de NaCl 3,5 % em meio oxigenado e desoxigenado.



(a)


(b)



Fonte: Autor

As medidas de curvas de polarização para os revestimentos (Figura 63a) mostram um aumento gradual da corrente quando um sobrepotencial é aplicado. O revestimento WC-12Co apresentou potencial de corrosão deslocado para valores mais positivos E_{corr} = -0,33 V/Ag|AgCI|KCl3mol/L e i_{corr} =1,2 µA/cm², enquanto o revestimento WC-25Co mostrou valor de E_{corr} =-0,42 V/Ag|AgCI|KCl3mol/L e i_{corr} =2,9 µA/cm². Os valores E_{corr} são próximos dos valores obtidos para as ligas de WC-Co de composição similar em solução 0,5 mol/L H₂SO₄ e 0,05 mol/L NaCI (HUMAN, EXNER, 1996; OLIVEIRA et al. 2015). Os processos catódicos e anódicos dos revestimentos de WC-Co em solução de cloreto correspondem as seguintes reações: dissolução do Co e redução do oxigênio dissolvidos na fase WC, Eq.1 e Eq. 2 (HOCHSTRASSER(-KURZ) et al. 2007; OLIVEIRA et al. 2015).

$$Co \rightarrow Co^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$$
 (Eq. 20)
 $O_2 + 2H_2O_{(l)} + 4e^{-} \rightarrow 4 \text{ OH}^{-}_{(aq)}$ (Eq. 21)

Na ausência de oxigênio e íons cloreto, durante a polarização anódica, a formação de vários filmes de óxidos pode ser observada na superfície WC-Co. Co é oxidado para CoO, formando uma película de óxido compacta interna e em uma camada mais externa e porosa de óxidos de Co_{3x}O₄ são formados (SCHOLL, HOFMAN, RAUSCHER, 1992):

$$\begin{array}{c} {\rm Co}+3{\rm H_2O} \rightarrow {\rm CoO}+2{\rm H_3O^+} \ ({\rm Eq.}\ 22) \\ {\rm Co}+4{\rm H_2O} \rightarrow {\rm Co(OH)_2}+2{\rm H_3O^+} \ ({\rm Eq.}\ 23) \\ 3{\rm CoO}+3{\rm H_2O} \rightarrow {\rm Co_3O_4}+2{\rm H_3O^+}+2{\rm e^-} \quad ({\rm Eq.}\ 24) \\ 3{\rm Co(OH)_2} \rightarrow {\rm Co_3O_4}+2{\rm H_3O^+}+2{\rm e^-} \quad ({\rm Eq.}\ 25) \\ {\rm Co_3O_4+6{\rm H_2O}} \rightarrow 3{\rm Co(OH)_3}+{\rm H_3O^+}+{\rm e^-} \quad ({\rm Eq.}\ 26) \end{array}$$

No entanto, no meio estudado esses óxidos não são capazes de formar uma camada passiva devido à alta concentração de cloreto. Em condições de circuito aberto ou em pequenos potenciais aplicados, a fase metálica sofre dissolução seletiva, mas quando sobrepotenciais são utilizados a dissolução da fase WC também se torna mais efetiva (HOCHSTRASSER-KURZ et al. 2007). As curvas catódicas (Figura 63b) obtidas na presença de oxigênio mostram dois platôs de corrente que são atribuídas à redução do oxigênio no intervalo de -0,5 até -0,9

V/Ag|AgCI|KCl3mol/L, e a redução da água em potenciais mais negativos. A Figura 63c compara as curvas catódicas na presença e ausência de oxigênio. Na presença de oxigênio, uma reação eletroquímica rápida (controle de difusão) é observada, enquanto na ausência de oxigênio, a redução de água com evolução de hidrogênio é o principal processo observado (Eq. 27).

$$2H_2O_{(I)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)}$$
 (Eq. 27)

A redução catódica da água ou redução do oxigênio desloca o pH da superfície para várias unidades mais elevados. Um estudo da dissolução de WC em relação ao pH do meio mostrou que essa fase é bastante instável em meio alcalino, sendo suscetível à dissolução química de acordo com a seguinte equação (HOCHSTRASSER-KURZ et al. 2007; TOMLINSON, LINZELL, 1988):

$$WC + 6H_2O \rightarrow WO_4^{2-} + CO_2 + 12H^+ + 10e^-$$
 (Eq. 28)

Em potenciais mais negativos do que -1,0 V/Ag|AgCI|KCl3mol/L, a formação e desprendimento de hidrogênio (reação de redução da água) e a dissolução da fase WC ocorrem, levando ao aumento da corrente. Imagens da seção transversal após as medida de polarização cíclica (Figura 64) mostram que uma região frágil é formada nos revestimento 20-30 µm (WC-12Co) e 10-30 µm (WC-25Co) a partir do topo do revestimento, em que as trincas são facilmente desenvolvidas durante a preparação da seção transversal. O potencial aplicado favorece o aumento de tensão nesta região, pois acelera o crescimento dos óxidos e penetração do eletrólito, no entanto, a parte inferior dos revestimentos não é alterada pela polarização.

Figura 64 – (a) Imagem de SEM do revestimento de WC-12Co - defeitos e formação de uma zona fragilizada na parte superior do revestimento e (b) imagem de SEM do revestimento WC-25Co - defeitos e formação de uma zona fragilizada na parte superior do revestimento.



(a)



(b) Fonte: Autor

O substrato e revestimentos também foram avaliados por medidas de E_{CA} em longos tempos de imersão: Al7075-T6 (196 h), WC-12Co (≈600 h) e WC-25Co (≈700 h) (Figura 65). Para o substrato, o valor de E_{CA} com 1 h de imersão foi de -0,85 V/Ag|AgCI|KCl3mol/L е após algumas horas aumenta até -0.64 V/Ag/AgCI/KCI3mol/L. Isso indica que ocorre crescimento de óxidos na superfície como resultado da exposição da amostra à solução de cloreto (MEYDANOGLU, JODOIN, KAYALI, 2013). No entanto, essa película de óxido não é suficientemente protetora e com 24 h o potencial diminuiu até cerca de -0,9 V/Ag|AgCI|KCI3mol/L devido à corrosão localizada, e com tempos de imersão maiores se estabiliza entorno de -0,85 V/Ag|AgCI|KCl3mol/L até 192 h.

Para os revestimentos, o valor de E_{CA} diminui nas primeiras horas de imersão (Figura 65), o que pode indicar dissolução do óxido nativo presente na superfície do revestimento devido à adsorção e ataque de íons cloreto. Após 48 h, o potencial oscila entorno de -0,44 V/Ag|AgCl|KCl3mol/L (WC-12Co) e -0,42 V/Ag|AgCl|KCl3mol/L (WC-25Co), provavelmente devido à formação/dissolução de produtos de corrosão, principalmente dissolução de cobalto. O valor de E_{CA} sugere que o eletrólito não atingiu o substrato, já que o potencial do substrato é por volta de -0,85 V/Ag|AgCl|KCl3mol/L.

Figura 65 - Potencial de circuito aberto *vs.* tempo para aos revestimentos e substrato após longos tempos de imersão em NaCl 3,5 % a 25 °C.



Fonte: Autor

Para entender os mecanismos de corrosão que ocorrem em condição de potencial de circuito aberto durante longo tempo de imersão, imagens de SEM da superfície lixada dos revestimentos foram obtidas antes da imersão e após 48 h de imersão em NaCl 3,5 % (Figura 66). As imagens mostram uma superfície com pouca quantidade de óxido, o que explica a diminuição no valor de E_{CA} com tempos curtos de imersão. A formação/dissolução de produtos de corrosão parece ocorrer principalmente na superfície próxima das partículas de WC, em que os íons cloreto adsorvem na matriz de cobalto. Isso explica as variações de potencial. Os pequenos defeitos do revestimento ao redor das partículas de WC e a formação de par galvânico aceleram a dissolução do cobalto em pontos específicos (Fig 66b), gerando um profundo ataque nessas áreas ((B) na Figura 66c) como foi observado em outros trabalhos (OLIVEIRA et al. 2015). As imagens de SEM (Figura B3, Apêndice B) da secção transversal (cerca de 20 μ m do topo dos revestimentos), após as medidas de E_{CA} , mostram uma maior área atacada e pontos onde o ataque ao revestimento é profundo.

A corrosão ao redor das partículas de WC pode ser explicada devido à formação de par galvânico entre o WC (mais nobre) e a matriz de Co (mais ativa). Sinais de corrosão não foram observados nas partículas de WC após 96 h de imersão, mas podem ocorrer em tempos de imersão maiores, já que o meio torna-se alcalino por conta da redução do oxigênio (HOCHSTRASSER-KURZ et al. 2008; OLIVEIRA et al. 2015). A dissolução da matriz de cobalto e também do cobalto presente na fase ligante leva a perda de partículas de WC, que se desprendem do material mesmo sendo insolúveis (SCHNYDER et al. 2004) ((C) na Figura 66c). O resultado é uma superfície com uma aparência rugosa (Figura 66a). Essa dissolução da fase de Co e a perda de partículas WC permitem a formação de porosidade interconectada e caminhos que facilitam o eletrólito chegar até o substrato. Esses fatores e a baixa espessura para o revestimento WC-12Co explicam a rápida diminuição no valor de E_{CA} após 400 h de imersão (Figura 65), chegando a -0,71 V/Ag|AgCl|KCl3mol/L, valor muito próximo ao obtido para o substrato, que sugere que o eletrólito atinge a interface revestimento/substrato.

Figura 66 – a) Imagem de SEM da superfície polida do revestimento, b) imagem de SEM da superfície após 48 h em meio de NaCl 3,5% e c) região da área atacada com maior magnificação: (A) partículas de WC não corroídas, (B) formação de pite e (C) perda das partículas de WC formando poros.



(a)





(c) Fonte: Autor

As imagens de SEM da seção transversal após longos tempos de imersão para o revestimento WC-12Co (Figura 67a) mostram que a parte superior do revestimento está bastante deteriorada e apresenta pequenos caminhos que permitem ao eletrólito chegar a alguns pontos do substrato, mas não em toda a interface revestimento/substrato. Análises por EDS nos pontos indicados na Figura 67a detectaram os seguintes elementos (em massa): no ponto 1 - oxigênio (3 %), cobalto (24 %), tungstênio (70 %) e uma pequena quantidade de alumínio (3 %); no ponto 2 foram detectados oxigênio (5 %), cobalto (20 %), tungstênio (75 %). A quantidade de oxigênio é maior próximo à superfície e a porcentagem de cobalto diminui devido à dissolução da matriz metálica ser maior na parte superior do revestimento. A presença do alumínio indica que o eletrólito atinge o substrato em alguns pontos da interface revestimento/substrato.

152

Figura 67 – Imagens de SEM da seção transversal dos revestimentos: a) WC-12Co e b) WC-25Co em meio de NaCl 3,5 % após ≈ 600 h.





(a)



(b) Fonte: Autor

Para o revestimento WC-25Co, o valor de *E*_{CA} permaneceu constante durante todo o tempo de imersão chegando a -0,45 V/Ag|AgCI|KCl3mol/L com 700 h. Após as medidas de potencial em circuito aberto, a análise da seção transversal do revestimento (Figura 67b) não mostrou sinais de corrosão do substrato, o que pode ser atribuído a maior espessura do revestimento. É possível observar a presença de óxidos próximos ao topo dos revestimentos. Algumas pequenas trincas são observadas na parte superior do revestimento, provavelmente desenvolvidas durante o corte e preparo da amostra para miscroscopia. As análises por EDS (Figura B4 e Tabela B2, Apêndice B) nos pontos indicados na Figura 67c mostram a presença de tungstênio, cobalto, oxigênio e carbono. Alumínio não foi detectado, o que indica que o eletrólito não atinge o substrato após ≈700 h de imersão.

4.2.4.2 Estudos de impedância eletroquímica

Medidas de impedância eletroquímica foram realizadas em intervalos de 24 h durante diferentes tempos de imersão: Al7075-T6 192 h, WC-12Co ≈ 600 h e WC-25Co ≈ 700 h. A Figura 68 mostra os diagramas de EIS em diferentes tempos de imersão para o Al7075-T6. Para os revestimentos são apresentados os diagramas que correspondem a tempos curtos de imersão 24 h e 500 h de imersão representando tempos longos (Figura 69 e Figura 70).

Figura 68 – Diagramas de EIS experimentais (símbolos) e ajustes (linhas) para a liga Al7075-T6 durante diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5 %: a) diagrama de Nyquist e b) Bode log |Z| *vs.* log *f* e Bode Φ *vs.* log *f*.



Fonte: Autor

Para o substrato após 1 h o diagrama de Nyquist mostra uma constante de tempo que pode ser atribuída à resposta do óxido de alumínio nativo da superfície,

enquanto que em t \ge 24 h são observadas duas constantes de tempo (Figura 68a). Essas constantes de tempo podem ser atribuídas à resistência de transferência de carga devido à oxidação do alumínio e redução do oxigênio e à formação de produtos de corrosão que se depositam na superfície. Em alguns diagramas em baixa frequência a dispersão de pontos e o comportamento indutivo indicam instabilidade do sistema causada pela formação de pites (Figura B5, Apêndice B). O diagrama de Bode - ϕ *versus* log (f) mostra uma constante de tempo larga centrada na região de 25 Hz com ângulo de fase entorno de -80°, que é típico de um sistema capacitivo.

Para os revestimentos após 24 h os diagramas de Nyquist mostram um semicírculo assimétrico, mas para o revestimento WC-12Co uma segunda constante de tempo parece existir em baixas frequências (Figura 69a). O diagrama de Bode - ϕ *versus* log (f) mostra uma única constante de tempo larga na região de MF-BF (Figura 69b), entretanto, o formato do diagrama sugere a existência de uma segunda constante de tempo. Para os dois revestimentos o diagrama de Bode - ϕ *versus* log (f) mostra um ângulo de fase com máximo entorno de -57° (~0,3 Hz). Em resumo em curtos tempos de imersão os diagramas de EIS não mostram diferenças no comportamento eletroquímico dos dois revestimentos.

Figura 69 – Diagramas de EIS experimentais (símbolos) e ajustes (linhas) para os revestimentos após 24 h de imersão em NaCl 3,5 %: a) diagrama de Nyquist e b) Bode log |Z| *vs.* log *f* e Bode Φ *vs.* log *f*.



155



A Figura 70 mostra os diagramas de EIS para os revestimentos com ≈500 h de imersão. O diagrama de Nyquist mostra dois semicírculos assimétricos com maior amplitude para o revestimento WC-25Co. O diagrama de Bode - o versus log (f) mostra duas constantes de tempo: a primeira em MF e uma segunda não muito bem definida em BF. Para o revestimento WC-12Co, o diagrama de Bode - o versus log (f) tem um angulo de fase de -44°, enquanto que para o revestimento WC-25Co o ângulo de fase é de -57°, mesmo valor apresentado com 24 h de imersão. A diminuição do arco capacitivo e ângulo de fase para o revestimento WC-12Co sugere que sua resistência diminui com o tempo de imersão e pode ser atribuído ao acesso do eletrólito através de defeitos do revestimento até o substrato. Por outro lado, o revestimento WC-25Co não mostra diminuição na resistência. Isso pode ser atribuído ao maior efeito barreira do revestimento devido à sua maior espessura. Como mencionado anteriormente, as partículas de WC-25Co tem menor dureza e durante o processo de aspersão se deformam plasticamente sobre o substrato ou sobre camadas de material já depositado com mais facilidade. Isso proporciona um aumento na eficiência de deposição e formação de um revestimento mais compacto e de maior espessura (DOSTA, COUTO, GUILEMANY, 2013), resultando em melhor efeito barreira do revestimento e proteção contra corrosão do substrato.

Figura 70 – Diagramas de EIS experimentais (símbolos) e ajustes (linhas) para os revestimentos após 500 h de imersão em NaCl 3,5%: a) Diagrama de Nyquist e b) Bode log |Z| *vs.* log *f* e Bode Φ *vs.* log *f*.





Os resultados de EIS também foram analisados quantitativamente usando os CEEs que foram escolhidos considerando a estrutura das amostras, o melhor ajuste dos dados experimentais e o menor erro de cada parâmetro do circuito. Para o substrato AI7075-T6, o CEE escolhido é formado por R_s que representa a resistência da solução, $CPE_{ox}//R_{ox}$ que representa a primeira constante de tempo com (CPE_{ox}) sendo o elemento de fase constante atribuído ao óxido de alumínio em paralelo com (R_{ox}) que é atribuída à resistência do filme de óxido e resistência da solução dentro dos poros do filme. $CPE_{dl}//R_{ct}$ representam, respectivamente, a quantidade proporcional à capacitância da dupla camada elétrica e a resistência à transferência de carga devido aos processos catódicos e anódicos: oxidação do alumínio da matriz da liga e redução do oxigênio nos compostos intermetálicos. CPE_{dl}, como descrito anteriormente substitui o capacitor ideal para uma interface heterogênea em relação à distribuição de carga e n é o expoente. Com 1 h de imersão a resistência do filme é maior devido à presença do óxido nativo na superfície do alumínio; com o aumento do tempo de imersão esse filme é atacado por íons cloreto, levando a uma diminuição na resistência (Tabela B3, Apêndice B). Como o filme nativo de óxidos é degradado um novo filme é formado por produtos de corrosão e a resistência aumenta novamente, mas é menor que a observada no início dos experimentos (Tabela B3, Apêndice B). Os valores de n estão próximos a 0,9, que são esperados para um filme heterogêneo. Os valores de R_{ct} seguem a mesma tendência dos valores de R_{ox} , mas os valores de n_{ct} diminuem de 0,9 para cerca de 0,5, sugerindo alguma difusão através do filme de produtos de corrosão, provavelmente de íons cloreto.

Para os revestimentos, as seguintes observações foram consideradas para escolher e justificar o circuito elétrico equivalente utilizado: (a) o conteúdo de óxido detectado na superfície do eletrodo é muito baixo, mesmo no final do experimento, conforme demonstrado pelas análises por EDS (Figura B4 e Tabela B2, Apêndice 3). Isso significa que, nas condições estudadas, os principais processos são a dissolução do cobalto (da matriz) e a redução do oxigênio (sobre as partículas de WC); (b) sinais de passivação não foram observados para ambos os revestimentos durante os diferentes tempos de imersão e o cobalto sofre dissolução continuamente durante todo o experimento. Algumas regiões metálicas dissolvem mais rapidamente formando pequenos poros semelhantes a pites (Figura 66b e Figura B3, Apêndice B) que podem fragilizar o revestimento (SILVA, et al. 2017) O ataque também pode se

propagar lateralmente (OLIVEIRA et al. 2015); (c) o oxigênio é reduzido principalmente na superfície do eletrodo porque o acesso às regiões internas do revestimento é limitado (OLIVEIRA et al. 2015). Como conseguência do ataque ao revestimento, o pH local pode aumentar com maiores tempos de imersão e desestabilizar a fase de WC devido às reações catódicas; (d) o eletrólito aparentemente não alcança o substrato até cerca de 400 h para o revestimento WC-12Co e ≈700 h para o revestimento WC-25Co, como indicado pelos valores de potencial em circuito aberto (Figura 65) e observações da seção transversal; (e) para o revestimento WC-12Co, após 500 h de imersão, a análise por EDS detectou AI e alguns elementos de liga em pontos específicos próximo ao substrato, significando que o eletrólito atingiu o substrato (Figura 67a), o que também é sugerido pela diminuição brusca do valor de E_{CA} após 400 h (Figura 65). A interface revestimento/substrato para WC-25Co permanece intacta (Figura 67b) e Al e os elementos de liga não foram detectados nas análises por EDS, o que indica que a solução não atinge o substrato durante todo o estudo. Pelo mesmo motivo, o E_{CA} permanece constante durante todo o tempo de imersão (Figura 65). A dissolução do cobalto metálico pode ser acelerada devido à hidrólise dos íons Co²⁺ que acidifica o meio (BADAWY, ISMAIL, FATHI, 2005), aumentando a dissolução do cobalto e formando poros profundos em alguns locais da matriz e corrosão por baixo da superfície que pode se estender lateralmente. A redução do oxigênio nos locais catódicos (fase WC) pode aumentar o pH local, considerando que eles estão separados dos anódicos, o que poderia facilitar a dissolução do WC (HOCHSTRASSER-KURZ et al. 2007; OLIVEIRA et al. 2015). A partir das observações descritas acima sobre as características do sistema estudado e com base na literatura (HOCHSTRASSER-KURZ et al. 2008; HOCHSTRASSER-KURZ et al. 2007; HUMAN, EXNER, 1996; OLIVEIRA et al. 2015) os dados de EIS para os revestimentos foram ajustados utilizando os CEEs da Figura 71b e 71c.

Em tempos de imersão curtos, o sistema apresenta uma constante de tempo e considerando que praticamente não existem óxidos na superfície, o único processo que ocorre é a oxidação do cobalto da matriz e a redução do oxigênio na fase WC, que são representados por dois R_{ct} //*CPE*_{dl} em paralelo que correspondem à resistência de transferência de carga catódica e anódica e dupla camada elétrica do cátodo e ânodo. Então, eles são simplificados para *R*//*CPE* (Figura 71b). No entanto, esse circuito simples pode abranger todas as contribuições decorrentes da superfície global, como resistências e capacitâncias associadas ao processo de transferência de carga e contribuições de uma película condutora e fina existente ou eventualmente formada pela acumulação de produtos de corrosão na superfície. Esse circuito simples pode ser representado como $R_{surf}//CPE_{surf}$ que é dominado pela menor resistência e a maior capacitância dos processos que se desenvolvem na superfície.

Após certo tempo, ≈24 h, uma nova constante de tempo é necessária para ajustar os resultados experimentais, o que também foi observado para as ligas e compósitos de WC-Co (HOCHSTRASSER-KURZ et al. 2008). Essa segunda constante de tempo foi atribuída à rápida dissolução de cobalto da matriz em pontos específicos, ou seja, em defeitos do revestimento ou pontos ao redor das partículas de WC em que o efeito do par galvânico pode acelerar a dissolução de cobalto, produzindo poros (Figura 66b e Figura B3, Apêndice B). Os poros se tornam cada vez mais profundos e o ataque na matriz de cobalto pode se propagar lateralmente aumentando a degradação do revestimento. Dessa forma, uma nova resistência é adicionada ao circuito (R_{dh}) que corresponde à resistência da solução dentro dos poros, diferente do processo atribuído à resistência da superfície. Portanto, o subcircuito R_{ct}//CPE_{dl} é atribuído à dissolução de cobalto dentro dos poros e dentro do revestimento, e o sistema pode ser descrito pelo circuito na Fig. 71c. À medida que o experimento avança, R_{dh} aumenta em relação ao R_{surf} e quando $R_{surf} < R_{dh}$ o CEE na Figura 71c muda para o da Figura 71d. Os resultados mostram que $R_{surf} < R_{dh}$ após ca. 24 h de imersão, portanto, os dados de EIS obtidos após 24 h de imersão foram ajustados com o CEE da Figura 71d.

Os valores dos parâmetros dos CEEs são apresentados na Tabela B3 (Apêndice B). A consistência dos ajustes dos CEEs foi indicada pelos valores dos desvios de qui-quadrado (χ^2), cerca de 10⁻⁴, e a porcentagem de erro de cada elemento do circuito (<10%) (Tabela B3, Apêndice B). Também foi observada a boa correlação entre os diagramas experimentais e os obtidos a partir dos ajustes (Figura 68 - Figura 70).

Figura 71 – Circuitos elétricos equivalentes utilizados para os ajustes dos dados de EIS: (a) substrato; revestimentos (b) para a primeira hora de imersão; (c) interpretação dos dados de EIS após algumas horas de imersão (d) CEE utilizado para ajustar os dados de EIS após algumas horas de imersão.





161

Como o cobalto é dissolvido, a resistência à polarização e resistência à transferência de carga podem ser calculadas considerando somente a área que sofre dissolução: ~18% WC-12Co e ~32% para WC-25Co. Esse cálculo fornece valores de R_p e R_{ct} mais próximos do esperado durante as primeiras horas de imersão e já é bem estabelecido sendo utilizado antes em outros trabalhos (HOCHSTRASSER-KURZ et al. 2008; HOCHSTRASSER-KURZ et al. 2007; TIRINGER, KOVAČ, MILOŠEV, 2017). No entanto, para tempos maiores de imersão deve-se ter cautela no uso desse procedimento, pois a área de cobalto que sofre dissolução torna-se difícil de determinar devido ao desenvolvimento de poros e outros defeitos no revestimento. Entretanto, como R_{surf} foi removido do CEE (Figura 71d) e a correção não foi mais considerada, a contribuição da superfície para a dissolução total do cobalto não é mais significativa. A Figura 72 apresenta os valores corrigidos de R_{ct} e R_{dl} para ambos os revestimentos. Com 400 h de imersão uma diminuição brusca no valor das resistências é observada para o revestimento WC-12Co, enquanto que para WC-25Co as resistências continuam aumentando.

Figura 72 – a) R_{dh} e b) R_{CT} para os revestimentos de WC-Co em meio de NaCl 3,5 % a 25 °C.



(a)



Para o revestimento WC-12Co esse comportamento pode ser explicado considerando que o eletrólito atinge o substrato com tempo de ~400 h de imersão, enquanto que a interface revestimento/substrato permanece inalterada para o revestimento WC-25Co, o que também é comprovado pelas imagens de SEM da secção transversal (Figura 67b). A menor resistência à corrosão para o revestimento WC-12Co pode ser atribuída a sua maior porosidade e ao fato das partículas de WC-12Co terem maior dificuldade em se deformar plasticamente devido ao menor teor de fase metálica, o que pode gerar maior quantidade de defeitos e um revestimento de menor espessura. O R_{dh} aumenta rapidamente para WC-12Co até cerca de 400 h de imersão e diminui rapidamente para um valor muito baixo (Figura 72). O aumento no valor de R_{dh} pode ser relacionado ao aumento da profundidade dos poros até atingir um valor máximo e depois diminui quando o eletrólito atinge a interface revestimento/substrato. Nesse ponto, o mecanismo de dissolução é alterado, pois passa a considerar a contribuição da dissolução do alumínio e uma resistência muito baixa dos produtos de corrosão na parte inferior dos poros.

4.2.4.3 Avaliação da resistência à corrosão em câmara de névoa salina

A resistência à corrosão dos revestimentos também foi avaliada por testes de névoa salina com tempos de até 3000 h. Para os testes de névoa salina os

revestimentos não apresentaram sinais de corrosão do substrato após 500 h. Porém, após 1000 h pequenos pontos de corrosão aparecem para o revestimento WC-12Co, enquanto que o revestimento WC-25Co não mostra sinais de corrosão do substrato. Os testes prosseguiram até o tempo de 3000 h em que se pode observar claramente para o revestimento WC-12Co que o substrato foi atacado pelos produtos de corrosão que se formam na superfície (Figura 73). Para confirmar essa hipótese, análises por EDS da superfície foram realizadas após 3000 h (Figura B6, Figura B7, Tabela B4 e Tabela B5, Apêndice B). Para o revestimento WC-12Co, alumínio foi detectado na superfície (Figura B6 e Tabela B4, Apêndice B), enguanto que para o revestimento WC-25Co não foi detectado (Figura B7 e Tabela B5, Apêndice B). Os resultados de névoa salina estão de acordo com os resultados eletroquímicos apresentados anteriormente, pois mostraram que o revestimento WC-25Co tem maior resistência à corrosão. Em testes de névoa salina, revestimentos de WC-Co, preparados por HVOF, mostraram sinais de corrosão após 130 h (GUILEMANY et al. 2005). Comparando os resultados de névoa salina dos revestimentos obtidos pelas duas técnicas é evidente que AF produz revestimentos com melhor desempenho na proteção contra a corrosão.

Figura 73 - Imagens da superfície dos revestimentos após testes de névoa salina (NaCl 5%) em diferentes tempos de estudo: a) revestimento WC-12Co, b) revestimento WC-25Co.



164



(b) **Fonte:** Autor

4.3 Estudo dos revestimentos de cobre/aço

4.3.1 Caracterização microestrutural dos pós de aspersão

As análises de DL mostram que o tamanho das partículas de todos os pós é de ≈30 µm (Figura 74). As imagens de SEM dos pós em superfície livre (Figura C1, Apêndice C) mostram que todas as partículas têm formato esférico e tamanho micrométrico com partículas submicrométricas (satélites) formadas durante a solidificação no processo de atomização a gás (LAGUTKIN et al. 2004). A seção transversal dos pós mostra que esses são densos e não possuem porosidade (Figura C1). A análise da morfologia dos pós e os resultados de DL mostram que os diferentes tratamentos de oxidação não alteram o tamanho médio das partículas. Isso elimina qualquer influência que o tamanho de partícula possa causar durante o processo de aspersão dos revestimentos. Essas caracterizações ainda mostram que os materiais de partida têm tamanho e morfologia ideal para AF.

Figura 74 - Análise por difração a laser para determinação do tamanho de partícula dos pós de cobre.



Volume diferencial

Fonte: Autor

A Figura 75 apresenta os difratogramas de raios X para os pós de cobre. Picos referentes ao cobre foram observados nos seguintes valores de $2\Theta = 43,3^{\circ}$; 50,4°; 74,1°; 89,9° e 95,1°.





Fonte: Autor

Contudo, no intervalo de $2\Theta = 30^{\circ}$ até $2\Theta = 40^{\circ}$ e $2\Theta = 55^{\circ}$ até $2\Theta = 65^{\circ}$ alguns picos de menor intensidade foram observados para os pós de Cu-FST e os pós oxidados (Figura C2, Apêndice C). Para o pó de Cu-FST um pico foi observado em $2\Theta = 36,4^{\circ}$, no entanto, tem intensidade muito baixa, próxima do ruído de linha base. Comparando com valores padrões, esse pico aparece na região de intensidade máxima do Cu₂O ($2\Theta = 36,4^{\circ}$). Isso indica que para o pó Cu-FST existe uma camada de óxido de cobre sobre a superfície das partículas. Para os pós oxidados termicamente, Cu-100 °C e Cu-200 °C, pode-se observar como a intensidade relativa dos dois picos correspondentes ao Cu₂O ($2\Theta = 36,44^{\circ}$ e $2\Theta = 61,40^{\circ}$) aumenta conforme aumenta a temperatura do tratamento. O pó de cobre oxidado à temperatura ambiente apresentou picos correspondentes a dois óxidos de cobre oxidado a temperatura ambiente apresentou picos correspondentes a dois óxidos de cobre oxidado e Cu₂O e CuO. Os difratogramas mostraram um pico em $2\Theta = 36,27^{\circ}$ referente

ao Cu₂O e dois picos em $2\Theta = 35,33$ ° e $2\Theta = 38,78$ ° atribuídos ao CuO (WIEDER, HAROLD, CZANDERNA, 1962). A partir dessas informações pode-se afirmar que os tratamentos térmicos nas temperaturas de 100 ° C e 200 °C favoreceram a formação somente do Cu₂O, o que está de acordo com o observado previamente (WIEDER, HAROLD, CZANDERNA, 1962). O pó Cu-ar, por outro lado, mostrou a presença de Cu₂O e CuO.

Para uma caracterização mais detalhada dos óxidos de cobre presentes nos materiais de partida, análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) foram realizadas para os pós Cu-Safina, Cu-ar e Cu-200 °C (Figura C3 e Tabela C1, Apêndice C). A técnica de XPS permite analisar uma profundidade de até 5 nm a partir da superfície do material. A presença de cobre metálico nos espectros significa que a camada de óxido ao redor das partículas tem uma espessura máxima de 5 nm. Os dados de XPS mostram que os três pós de cobre analisados têm uma fina camada de óxido de cobre composta principalmente por CuO. O teor de óxidos nos pós segue a seguinte ordem: Cu-ar>Cu-200>Cu-Safina (Tabela C1, Apêndice C). Este resultado mostra que os tratamentos de oxidação favorecem o crescimento do óxido de cobre a superfície das partículas.

Embora os tratamentos levem à oxidação das partículas, imagens de SEM em superfície livre e transversal dos pós (Figura C1, Apêndice C), não mostram diferenças na morfologia dos mesmos devido ao crescimento do óxido, possivelmente devido a sua pequena espessura.

4.3.2 Caracterização microestrutural dos revestimentos de cobre

A Figura 76 mostra os difratogramas de DRX para os revestimentos de cobre. Os resultados mostram que o material de partida não sofre modificações químicas após a aspersão. Isso ocorre porque a temperatura utilizada para a aspersão dos pós (400 °C) é bem menor do que a temperatura de fusão do cobre (1085 °C).



Figura 76 - Difratogramas de raios X para os revestimentos de cobre.

Fonte: Autor

A Figura 77 mostra a seção transversal dos revestimentos de cobre. Os revestimentos preparados a partir dos pós sem tratamento (Cu-Safina e Cu-FST) são densos, compactos e não apresentam trincas, defeitos ou porosidade interconectada. Por outro lado, os revestimentos Cu-ar, Cu-100 e Cu-200 apresentam trincas e porosidade principalmente na parte superior. A presença desses defeitos fica clara nas imagens de SEM que mostram a parte superior dos revestimentos em maior magnificação (Figura C4, Apêndice 4). As partículas na interface revestimento/substrato são de alumina. Essas partículas ficam aderidas durante o processo de preparação da superfície devido à alta velocidade utilizada no jateamento da superfície. As imagens não mostram qualquer defeito ou delaminação na interface revestimento/substrato.

Figura 77 – Imagens de SEM dos revestimentos de cobre: a) Cu-Safina, b) Cu-FST, c) Cu-ar, d) Cu-100 e e) Cu-200.



(a)

(b)



(c)

(d)



Fonte: Autor

Utilizando as imagens de SEM da seção transversal, os valores de espessura dos revestimentos foram determinados (Tabela 11). Esses valores mostram que os revestimentos obtidos a partir dos pós oxidados apresentam menor espessura. Os revestimentos têm a seguinte ordem quanto à espessura: Cu-200<Cu-ar<Cu-100<Cu-FST<Cu-Safina. Os revestimentos de Cu-200 e Cu-ar que apresentam maior oxidação das partículas formam revestimentos menos espessos; isso mostra que a presença de óxidos na superfície dos pós tem influência na espessura dos revestimentos.

Tabela 11 – Espessura dos revestimentos de cobre obtidos por AF¹.

Amostra	Cu-Safina	Cu-FST	Cu-ar	Cu-100	Cu-200
Espessura /µm	568±10	472±8	313±8	418±11	230±9

¹ Foram realizadas dez medidas de espessura para três diferentes imagens e calculado a media das 30 medições para cada revestimento.

A eficiência de deposição para os revestimentos também foi calculada a partir de um procedimento descrito por Li et. *al* (LI, LI, LIAO, 2010) e determinada usando a seguinte equação:

Eficiência de deposição =
$$\frac{\text{massa depositada}}{\text{massa aspergida}} \times 100$$
 (Eq. 29)

onde a massa aspergida é a massa de material total utilizada para a aspersão. O valor da massa depositada é calculado pesando o substrato antes da aspersão e depois (massa do substrato + massa material depositado). Os valores de eficiência de deposição são apresentados na Figura 78 e mostram claramente que a eficiência de deposição é menor quando os revestimentos são obtidos a partir do material oxidado.







As diferenças na eficiência de deposição e espessura dos revestimentos são efeitos da presença de óxidos na superfície das partículas que leva à diminuição da coesão entre partícula/partícula e partícula/substrato durante a formação dos revestimentos (YIN et al. 2012; YU et al. 2013). Isso torna menos efetiva a interação entre as superfícies e leva a problemas de crescimento do revestimento e eficiência de deposição, o que também foi observado em outros estudos (LI et al. 2007; YIN et al. 2012; YU et al. 2013). A dificuldade em aspergir partículas oxidadas e a baixa eficiência de deposição podem ser explicadas pelo mecanismo a seguir (LI et al. 2007; YIN et al. 2012). Durante a aspersão a partícula em alta velocidade se choca com a superfície do substrato; com o impacto ocorre a deformação plástica e a partícula adquire um formato achatado, ao mesmo tempo, a camada de óxido presente na parte inferior da partícula sofre uma ruptura (Figura

79a e Figura 79b). Conforme a partícula vai se deformando e mudando de formato, bordas de material começam a ser formar fazendo com que os óxidos sejam rompidos nas regiões próximas às extremidades inferiores das bordas (Figura 79c). Como resultado, parte dos óxidos é removida da interface partícula/superfície. No entanto, os óxidos rompidos não são totalmente removidos da interface e óxidos remanescentes impedem uma interação efetiva entre a partícula e o substrato, o que consequentemente enfraquece a ligação entre as partículas e causa o surgimento de defeitos e porosidade no revestimento (Figura 79c). Os óxidos remanescentes acumulam-se principalmente na região central da interface, entretanto, nas bordas da partícula a interface é aparentemente livre de óxidos. Este fato sugere que a interação entre as superfícies é mais efetiva apenas em uma parte da interface, provavelmente ocorrendo nas regiões das bordas das partículas onde ocorre a interação metal-metal (Figura 79d). Os óxidos remanescentes existem não apenas na interface partícula/substrato, mas também na interface partícula/partícula. Neste caso, óxidos presentes no topo da primeira partícula depositada (Figura 79d) não são removidos quando outra partícula é aspergida. Com isso óxidos entre partículas podem ser observados de forma dispersa por quase toda a interface. Outro estudo sugere que o filme de óxido nos pós de aspersão pode interferir na sua deformação plástica, isso porque a quebra do filme poderia dissipar parte da energia cinética (YU et al. 2013). Com isso para ocorrer maior eficiência de deposição a partícula deveria ter uma maior energia cinética para atingir sua velocidade crítica e proporcionar a deformação plástica e dessa forma os parâmetros de aspersão deveriam ser ajustados.

No entanto, mesmo alterando os parâmetros de aspersão, os revestimentos obtidos a partir de pós oxidados ainda apresentam menor espessura e baixa eficiência de deposição se comparados aos pós não oxidados. Os resultados obtidos neste trabalho em relação à eficiência de deposição dos revestimentos estão de acordo com os resultados descritos na literatura que mostram ser o teor de óxidos nos pós de aspersão um fator determinante na formação dos revestimentos de cobre.

Figura 79 – Esquema da formação dos revestimentos obtidos a partir dos pós oxidados de cobre.



Fonte: Autor

4.3.3 Caracterização mecânica e resistência ao desgaste

4.3.3.1 Ensaios de adesão

Todos os revestimentos apresentaram valores de adesão de ≈20 Mpa e falharam no corpo do revestimento, o que significa que a adesão na interface revestimento/substrato é alta mesmo com a presença dos óxidos sobre as partículas aspergidas.

4.3.3.2 Medidas de dureza dos revestimentos

Para as medidas de dureza foi realizado inicialmente um estudo para avaliar qual o valor de carga seria utilizada durante os ensaios. Foram avaliadas as cargas de 50, 100 e 150 gf e definida como melhor condição 100 gf. A Tabela 12 apresenta os valores de dureza. Os revestimentos Cu-FST, Cu-ar e Cu-100 apresentaram valores médios de dureza semelhantes.

Amostra	*Dureza HV ₁₀₀		
Cu-Safina	90±6		
Cu-FST	104±5		
Cu-ar	102±5		
Cu-100	104±5		
Cu-200	94±4		

 Tabela 12 - Valores médios de dureza para os revestimentos de cobre

* Valores obtidos da média de quinze indentações.

As amostras de Cu-Safina e Cu-200 apresentaram valores de dureza menores. A Figura 80 mostra a imagem de indentação para a amostra Cu-Safina. Áreas de material deformadas foram observadas próximas à indentação e indicam que parte da carga aplicada pode ter sido dispersada, resultando num menor valor de dureza. Para a amostra Cu-200 (Figura 80b) pequenas trincas foram formadas próximas a indentação. As partículas oxidadas a 200 °C possuem uma fina camada de óxido formada durante o tratamento térmico em atmosfera oxidante. Essa camada pode diminuir a coesão entre as partículas levando à formação de revestimentos mais frágeis e suscetíveis ao surgimento de trincas quando submetidos à ação mecânica do indentador.



Figura 80 - Imagens de indentação de dureza: a) Cu-Safina e b) Cu-200.



4.3.3.3 Avaliação da resistência ao desgaste por deslizamento.

Os ensaios mecânicos de resistência ao desgaste por deslizamento foram realizados somente com os revestimentos de Cu-Safina e Cu-FST. A evolução dos

coeficientes de fricção é apresentada na Figura 81. As duas amostras apresentam valores bastante semelhantes: Cu-Safina 0,50 e Cu-FST 0,46. Após uma distância de deslizamento de 1000 m, a amostra FST apresentou menor largura da pista de deslizamento e menor perda de material em relação à amostra Safina (Tabela 13).

Figura 81 – Evolução do coeficiente de fricção durante ensaio de desgaste por deslizamento para os revestimentos de cobre utilizando uma carga de 5 N.



Fonte: Autor

 Tabela 13 - Parâmetros de desgaste dos revestimentos de cobre.

Parâmetro	Cu-Safina	Cu-FST	
Coeficiente de fricção	0,50±0,02	0,46±0,01	
Volume perdido/(mm ³ /Nm)	(0,16±0,01)x10 ⁻⁴	(0,13±0,01)x10 ⁻⁴	
Largura da pista de desgaste/µm	20±2	18±2	

As Figuras 82a e 83a mostram as imagens de SEM da pista de desgaste para os revestimentos de cobre. A aparência manchada da superfície e a presença de material compactado na forma de escamas são típicas de um desgaste do tipo adesivo. Os perfis dos caminhos de desgaste obtidos por microscopia confocal (Figuras 82b e 83b) deixam bem claro que o mecanismo de desgaste é do tipo adesivo. Isso porque as imagens mostram que o material se deforma plasticamente durante o ensaio e parte é levado para as bordas da pista de desgaste. O material perdido do revestimento durante os ensaios tem a mesma cor e aparência do material do revestimento, o que também sugere que não ocorreu desgaste por abrasão. Após os testes foi observada a adesão de pequena quantidade de material do revestimento na esfera utilizada para os ensaios; isso também indica um mecanismo de desgaste do tipo adesivo.

Figura 82 - Morfologia do caminho de desgaste para o revestimento de Cu-Safina após o teste de desgaste por deslizamento: a) imagem de SEM da superfície da pista de desgaste e b) imagem e perfil da pista de desgaste obtida por microscopia confocal.



μm 30 -27.5 25 22.5 30 25 -20 20 15 17.5 10 15 1200 adon 800 - 12.5 cho 400 - 10 7.5 - 5 -2.5 X = 1663.41 µm Y = 474.811 µm -0 Z = 32.3713 µm



Figura 83 - Morfologia do caminho de desgaste para o revestimento de Cu-Safina após o teste de desgaste por deslizamento: a) imagem de SEM da superfície da pista de desgaste e b) imagem e perfil da pista de desgaste obtida por microscopia confocal.



um 32.5 30 27.5 -25 -22.5 30 25 20 -20 15 10 5 - 17.5 15 - 12.5 10 7.5 - 5 $\begin{array}{l} X = 1600.37 \; \mu m \\ Y = 474.761 \; \mu m \\ Z = 32.6171 \; \mu m \end{array}$ 2.5 0



Fonte: Autor

4.3.3.4 Avaliação da resistência ao desgaste por abrasão

Os ensaios de desgaste abrasivo foram realizados com as amostras como preparadas sem nenhum desbaste ou polimento da superfície. Os testes mostram que a velocidade de desgaste abrasivo para os revestimentos de cobre decresce rapidamente nos primeiros 2 min e lentamente após esse intervalo de tempo, chegando ao final do teste aos valores de 3,8 x 10⁻⁴ mm³/Nm (Cu-FST) e 3,2 x 10⁻⁴ mm³/Nm (Cu-Safina). A variação entre os valores de desgaste abrasivo no início dos ensaios pode ser atribuída às diferentes superfícies das amostras já que as amostras de cobre não tiveram nenhum preparo prévio da superfície. Conforme o tempo de teste, o revestimento vai sendo desgastado até chegar a uma superfície com aspecto lixado, semelhante ao do substrato. A velocidade de desgaste ao final dos testes foi igual ou menor para os revestimentos em relação ao substrato, mostrando que os revestimentos de cobre são bastante densos e compactos, e, portanto, resulta numa pequena perda de material.

As imagens de SEM da área desgastada por abrasão (Figura 84) mostram um aspecto de aração e também foram observadas áreas de diferentes colorações, indicando que óxidos podem ter sido formados durante o desgaste abrasivo. Esses óxidos atuam como lubrificantes, diminuindo a velocidade de desgaste abrasivo, o que explica a baixa velocidade de desgaste abrasivo dos revestimentos.


Figura 84 – Morfologia de desgaste abrasivo: a) Cu-Safina e b) Cu-FST.

(b) Fonte: Autor

4.3.4 Avaliação da resistência à corrosão

4.3.4.1 Potencial em circuito aberto e polarização potenciodinâmica

Com curtos tempos de imersão (\approx 18 h) medidas de potencial em circuito aberto e polarização cíclica foram realizadas com substrato e revestimentos em meio de NaCl 3,5 %. As medidas de E_{CA} para o substrato (Figura 85) mostram uma diminuição do potencial nas primeiras horas de imersão. Oscilações dos valores de E_{CA} também são observadas com o aumento do tempo de imersão e são atribuídas ao ataque de íons cloreto à camada de óxido ou ativação/repassivação da superfície. O potencial para o substrato estabiliza entorno de -0,74 V/Ag|AgCI|KCl3mol/L após 18 h de imersão.

Figura 85 – Medidas de potencial em circuito aberto *vs.* tempo para o substrato de aço e revestimento de cobre, adquiridas em meio de NaCl 3,5 % e 25 °C.



Fonte: Autor

Para todos os revestimentos o valor de E_{CA} oscila entorno de -0,14 V e -0,24 V/Ag|AgCI|KCI3mol/L na primeira hora de imersão, valor próximo ao obtido para o cobre puro em meio de cloreto (RAHMOUNI et al. 2005). Após 18 h de imersão os revestimentos de Cu-Safina, Cu-FST e Cu-100 mostram valores de E_{CA} de ~-0,18 V/Ag|AgCI|KCI3mol/L. Para o revestimento Cu-200 ocorre uma diminuição do valor de E_{CA} após 2 h e o potencial estabiliza em -0,53 V/Ag|AgCI|KCI3mol/L, sugerindo alguma contribuição do potencial do substrato. Um comportamento semelhante foi observado para o revestimento Cu-ar. Neste caso, a diminuição do valor de E_{CA} após 4 h de imersão e após 18 h o potencial é de -0,40 V/Ag|AgCI|KCI3mol/L.

As amostras como aspergidas foram utilizadas para determinar os parâmetros de corrosão (Tabela 14) a partir das medidas de polarização linear e polarização potenciodinâmica após 18 h em solução de NaCl a 3,5 %. Os revestimentos Cu-Safina e Cu-FST apresentaram maior resistência à polarização que é atribuída à porosidade menor e espessura maior desses revestimentos, resultando em maior efeito barreira que impede o eletrólito de atingir o substrato.

polarização cíclica ¹ .						
Parâmetros	Substrato	Cu-Safina	Cu-FST	Cu-ar	Cu-100	Cu-200
$^{1}R_{\rm p}/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^{2}$	0,2±0,1	17,6±0,1	11,4±0,6	2,3±0,1	4,5±0,1	0,63±0,1
¹ <i>E</i> _{i→0} /mV/ Ag AgCl KCl3mol/L	-723±1	-188±1	-200±2	-450±3	-181±3	-554±1
E _{corr} /mV/	-714±2	-195±4	-210±2	-191±2	-186±3	-167±1

Tabela 14 - Parâmetros de corrosão obtidos das medidas de polarização linear e polarização cíclica¹.

¹Valores obtidos a partir das medidas de polarização linear: o valor de R_p é a média de três medidas realizadas em duas amostras diferentes.

0.5±0.1

59±1

36±3

51

24±1

30±1

50±1

0.6

13±2

54±1

28±2

2.0

27±2

34±2

50±1

0.55

²Os valores foram obtidos a partir das medidas de polarização catódica e polarização cíclica.

0,6±0,1

62±2

42,6±2

44

12,4±1

59±2

_

2

Ag|AgCI|KCl3mol/L $i_{corr}/\mu A \text{ cm}^{-2}$

 $b_a/mV dec^{-1}$

 $b_{\rm c}/\rm{mV}~dec^{-1}$

 $^{2}R_{\rm p}/\mathrm{k}\Omega~\mathrm{cm}^{2}$

A Figura 86 mostra as curvas de polarização cíclica para o substrato e os revestimentos, adquiridas de acordo com o programa de potencial do inserto. Os valores de E_F (potencial final) são: -1,1 V/Ag|AgCl|KCl3mol/L para o substrato de aço, -0,26 V/Ag|AgCl|KCl3mol/L para Cu-Safina e Cu-FST, -0,70 V/Ag|AgCl|KCl3mol/L para Cu -ar, -0,42 V/Ag|AgCl|KCl3mol/L para Cu-100 e -0,80 V/Ag|AgCl|KCl3mol/L para Cu-200.

Figura 86 - (a) Curva de polarização anódica para o aço, (b) Curva de polarização anódica para os revestimentos Cu-Safina e Cu-FST, (c) Curva de polarização anódica para os revestimentos Cu-ar, Cu-100 e Cu-200, (d) Curva de polarização catódica para o substrato e revestimentos de cobre em solução aerada de NaCl 3,5 %; e (e) curvas catódicas para o revestimento de Cu-FST em meio de NaCl 3,5 % na presença de oxigênio e em meio desoxigenado.



(a)





(c)



(d)



Fonte: Autor

Na varredura direta, a densidade de corrente aumenta para o aço e revestimentos devido à dissolução de cobre em íons cúpricos (RAHMOUNI et al. 2005) e oxidação do ferro (SILVA et al. 2017) respectivamente. O substrato e o revestimento Cu-200 mostram comportamento semelhante com um aumento da corrente após o potencial de corrosão no sentido de potenciais positivos e invertendo o sentido da varredura de potencial, a corrente é quase a mesma que a da varredura direta. Na varredura inversa observa-se uma mudança do potencial de corrosão em torno de +50 e +170 mV para o substrato e Cu-200 respectivamente, devido à formação de produtos de corrosão que modificam a resposta da superfície. Continuando a varredura de potencial na direção negativa, o comportamento também é semelhante em potenciais mais negativos para ambos os sistemas. Esses resultados sugerem que processos semelhantes estão dominando a resposta de i-E, que parece ser a dissolução do ferro, uma vez que o potencial de dissolução do cobre não foi alcançado. Isso sugere que a solução atingiu o substrato durante as primeiras horas de imersão, o que também foi observado nas curvas de E-t (Figura 85). Para Cu-Safina, Cu-FST e Cu-ar, um rápido aumento de i_{corr} ocorre após ≈-0,08 V/Ag|AgCI|KCl3mol/L. A dissolução do cobre pode ocorrer principalmente em áreas do revestimento que apresenta defeitos, presença de óxido, e regiões entorno dessas áreas. No que diz respeito aos revestimentos oxidados como Cu-ar e Cu-200, a densidade de corrente é ligeiramente menor devido à diminuição da área ativa e/ou precipitação de produtos de corrosão.

As imagens de SEM da seção transversal, após as medidas de polarização cíclica (Figura C7, Apêndice C), mostram que uma região frágil é formada na parte superior dos revestimentos (≈50 µm a partir da superfície), em que trincas são facilmente desenvolvidas durante o preparo da seção transversal. O potencial aplicado favorece o aumento do estresse na região superior devido à aceleração do crescimento de óxidos de cobre, dissolução do cobre e a penetração de eletrólito. Os resultados eletroquímicos obtidos até agora indicam que a região de potencial em que ocorrem os principais processos eletroquímicos depende da natureza química da superfície do material de partida e da microestrutura do revestimento.

As curvas catódicas (Figura 86) mostram um platô referente à reação de redução do oxigênio em região semelhante ao encontrado em outros trabalhos (DESLOUIS et al. 1988; KING, QUINN, LITKE, 1995). As principais reações envolvidas na degradação das amostras no meio agressivo são a dissolução do cobre e ferro. Os mecanismos envolvidos na dissolução do aço foram discutidos anteriormente e são apresentados nas Eqs. 3-12. Para o cobre inicialmente os íons cloreto adsorvem na superfície de acordo com a reação (DIARD et al. 1998):

$$Cu + Cl^{-} \rightleftharpoons CuCl_{ad} + e^{-} (Eq. 30)$$

A espécie adsorvida tem baixa solubilidade e pode acumar na superfície formando um filme de CuCl_{film} (CRUNDWELL, 1991; ELSNER, SALVAREZZA, ARVIA, 1988; LEE, NOBE, PEARLSTEIN, 1985) ou reage com cloreto para formar espécies solúveis (BENEDETI et al. 1995; KEAR et al. 2004):

$$\operatorname{CuCl}_{\operatorname{ad}} + \operatorname{Cl}^{-} \rightleftharpoons \operatorname{CuCl}_{2}^{-}$$
 (Eq. 31)

O filme de CuCl_{film} na interface filme/solução é parcialmente dissolvido e forma CuCl₂⁻ (BARCIA et al. 1993; HAUSER, NEWMAN, 1989), e com concentração de cloreto maior que 1 mol/L podem ser formados complexos de CuCl₃²⁻, CuCl₄³⁻ (CROUSIER, PARDESSUS, CROUSIER, 1988; NOBE, BAUERLE, 1981):

$$\operatorname{CuCl}_{\operatorname{film}} + \operatorname{Cl}^{-} \rightleftharpoons \operatorname{CuCl}_{2}^{-}$$
 (Eq. 32)

Na presença de O_2 e excesso de CuCl₂⁻ na superfície do eletrodo, a seguinte reação pode acontecer (WANG, XU, LV, 2006):

$$4\text{CuCl} + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \text{ (Eq. 33)}$$

que é responsável pela formação da pátina (Cu₂Cl(OH)₃). Por outro lado, a soma das Eq. 30 e Eq. 31 resulta na Eq. 34 (KEAR et al. 2004):

$$2Cu+2Cl^{2} \rightleftharpoons 2CuCl_{2}^{2} + e^{-}$$
 (Eq. 34)

E com o excesso de CuCl₂⁻ na superfície do eletrodo e na ausência de O₂ a seguinte reação pode acontecer (WANG, XU, LV, 2006):

$$2CuCl_{2}^{+}+H_{2}O \rightleftharpoons Cu_{2}O + 4Cl^{+} + 2H^{+}$$
 (Eq. 35)

Portanto, é possível que, na presença de O₂ espécies contendo cloreto possam ser encontradas na superfície do eletrodo, enquanto nos orifícios ou subcamadas de cobre, onde o oxigênio é consumido rapidamente, um equilíbrio entre um filme poroso de cloreto cuproso e complexos de cloreto de cobre solúveis (CuCl_{film}/CuCl_x⁻^(x-1)) podem ser formados.

A reação catódica que ocorre durante o processo é a redução do oxigênio que produz hidróxidos de cobre (ASTM International, 2000; WANG, 2014):

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \leftrightarrow 4OH^-$$
 (Eq. 36)

Esta reação de redução do oxigênio ocorre na superfície do cobre provavelmente modificada com espécies de $CuCI_{ad}$ e $CuOH_{ad}$ (DESLOUIS et al. 1988; KING, QUINN, LITKE, 1995). Essas espécies provavelmente formam camadas de Cu_2O (produto de corrosão insolúvel) devido a hidrólise de $CuCI_2^-$:

Deslouis et al. (1988) observou que a corrente limite de redução do oxigênio é a mesma na presença ou ausência do Cu₂O; a redução desse óxido origina um pico em -0,9 V/SCE na região da reação de redução do oxigênio (DESLOUIS et al. 1988). Outro estudo mostra que é possível que a reação de redução do oxigênio ocorra em uma superfície modificada de cobre (CuCl_{ad}, CuOH_{ad} ou camadas de Cu₂O) (DESLOUIS et al. 1988; KING, QUINN, LITKE, 1995).

O substrato e revestimentos também foram investigados durante longos tempos de imersão em condição de circuito aberto (Figura 87). Valores de E_{CA} foram medidos com tempos de imersão de: Cu-Safina (≈1100 h), Cu-FST (≈600 h), Cu-ar (≈384 h), Cu-100 (≈360 h), Cu-200 (≈330 h) e substrato (160 h).

Figura 87 – Medida de potencial em circuito aberto em meio de NaCl 3,5 % durante longo tempo de imersão.



Fonte: Autor

Para todos os revestimentos, nas primeiras horas de imersão, o E_{CA} foi de - 0,2 V/Ag|AgCl|KCl3mol/L, próximo do valor obtido para o cobre puro em meio de

cloreto (BADAWY, ISMAIL, FATHI, 2005; VAN INGELGEM, HUBIN, VEREECKEN, 2007).

Para os revestimentos de Cu-ar, Cu-100 e Cu-200 após ~100 h, o valor de E_{CA} foi de ~-0,58 V/Ag/AgCI/KCl3mol/L (Figura 87), valor muito próximo do E_{CA} do aço, sugerindo que o eletrólito pode ter atingido a interface revestimento/substrato. Durante o aumento do tempo de imersão a dissolução dos óxidos em torno das partículas de cobre e a dissolução localizada formando poros ocorrem ao longo de todo o revestimento. Conforme descrito anteriormente, os defeitos nos revestimentos devido aos óxidos remanescentes entre as partículas permitem a formação de porosidade interconectada e caminhos que levam o eletrólito através do revestimento até a interface com o substrato. As imagens de SEM da seção transversal para esses revestimentos mostram que a parte superior está bastante danificada (Figuras 88 e C8, Apêndice C). Os revestimentos apresentam corrosão em uma grande extensão com caminhos por onde passa o eletrólito até alcancar o substrato em alguns pontos específicos, mas não em toda a interface revestimento/substrato. Análises por EDS da seção transversal (Figura C9, Tabela C2-Tabela C6, Apêndice C) mostram a presença de cobre, oxigênio e ferro para as amostras Cu-ar, Cu-100 e Cu-200. A quantidade de oxigênio é maior no ponto próximo à superfície, o ferro foi encontrado na superfície e também em grande parte seção transversal. Isto indica que o eletrólito atingiu a da interface revestimento/substrato.

Para os revestimentos Cu-Safina e Cu-FST, os valores de E_{CA} diminuem ligeiramente nas primeiras horas de imersão (Figura 87), provavelmente devido à dissolução de óxidos na superfície. Após 48 h, o potencial é de -0,20 V/Ag|AgCl|KCl3mol/L. Para essas amostras, o valor de E_{CA} permanece em \approx -0,22 V/Ag|AgCl|KCl3mol/L até a última hora de imersão (Figura 87). Isso sugere que o eletrólito não atinge a interface revestimento/substrato após tempos de imersão relativamente longos. As imagens de SEM da seção transversal após longos tempos de imersão (Figura 88 e C8, Apêndice C) não mostraram sinais de corrosão do substrato e as análises por EDS (Figura C9, Tabela C2 e Tabela C3, Apêndice C) detectaram somente a presença de cobre e oxigênio na secção transversal do revestimento, confirmando que o substrato não foi atacado após longos tempos de imersão.

Figura 88 – Imagens de SEM da secção transversal após as medidas de potencial em circuito aberto com longos tempos de imersão em NaCl 3,5 %: (a) Cu-Safina (1000 h), (b) Cu-FST (600 h), (c) Cu-ar (384 h), (d) Cu-100 (e) Cu-200.







(b)



(c)







4.3.4.2 Estudos de impedância eletroquímica

As medidas de EIS foram realizadas para todas as amostras a cada 24 h para tempos de imersão relativamente longos: substrato de aço (≈120 h), Cu-Safina (≈1100 h), Cu-FST (≈600 h), Cu-ar (≈384 h), Cu-100 (≈360 h) e Cu-200 (≈330 h). As Figuras 89-94 e Figura C10 (Apêndice C) mostram os diagramas de EIS que ilustram o comportamento de impedância do substrato e revestimentos em solução de cloreto de sódio 3,5 % com o aumento do tempo de imersão. Os símbolos correspondem aos dados experimentais e as linhas sólidas correspondem ao ajuste dos dados de impedância.

Para o substrato com 24 h de imersão o diagrama de Nyquist (Figura 89a) mostra um semicírculo e no diagrama de Bode ângulo de fase (Figura 89b) é observada uma constante de tempo assimétrica no intervalo de média frequência (MF). A forma do diagrama de Bode sugere a presença de mais de uma constante de tempo, que foi verificada ao tratar os dados experimentais utilizando circuitos elétricos equivalentes. O semicírculo do diagrama de Nyquist aumenta até 96 h, em

seguida, Z_{real} diminui em baixa frequência (BF) até 120 h de imersão, sugerindo e/ou dissolução dessorção de íons de uma película não protetora. Consequentemente, os valores de módulo de impedância também diminuem na faixa de BF, que é atribuído à oxidação do ferro e à dissolução do filme poroso de óxidos de ferro. A reação catódica é representada principalmente pela redução de oxigênio (Eg.13), como descrito anteriormente para o ferro no mesmo eletrólito e em condições semelhantes (ASTM International, 2000; MCCAFFERTY, 2005).

Os diagramas de EIS foram obtidos para os revestimentos durante longos tempos de imersão em intervalos de 24 h, e alguns deles foram escolhidos para ilustrar a evolução da resposta de impedância com o tempo (Figuras 90-94 e Figura C10, Apêndice C). Com 1 h de imersão, o diagrama de Nyquist (Figura C10, Apêndice C) mostra um semicírculo assimétrico e uma segunda constante de tempo parece existir em baixa frequência. Nesse tempo de imersão, as amplitudes dos semicírculos seguem a seguinte ordem: Cu-Safina> Cu-FST> Cu-100> Cu-ar> Cu-200. O revestimento de Cu-Safina mostra maior módulo de impedância (Figura C10, Apêndice C) sugerindo que os pós preparados sob atmosfera controlada produzem revestimentos com menos defeitos, menor porosidade e com maior resistência à corrosão em tempos de imersão curtos.

Para os revestimentos de Cu-Safina e Cu-FST com 24 h, os diagramas de Nyquist (Figuras 90a, 91a) mostram um semicírculo assimétrico e uma segunda constante de tempo não muito bem definida em baixa frequência. Os diagramas de Bode ângulo de fase (Figuras 90b, 91b) também mostram uma constante de tempo assimétrica com ângulo de fase igual -60° (~200 Hz). Essa forma sugere a presença de mais de uma constante de tempo, o que se confirmou no tratamento dos dados experimentais utilizando circuitos elétricos equivalentes. Após 48 h de imersão o formato dos diagramas muda, o ângulo de fase diminui ligeiramente e as constantes de tempo aparecem parcialmente sobrepostas.

Os diagramas de impedância para os revestimentos preparados com os pós oxidados mudam constantemente com o tempo de imersão (Figuras 92a-94a). Os resultados de EIS para o revestimento de Cu-ar mostram uma diminuição gradual dos valores de Z_{real} com o aumento do tempo de imersão. Com 24 h Z_{real} = 5 k Ω cm² (5 mHz), após 48 h de imersão, Z_{real} diminui para 2 k Ω cm² (5 mHz) e, então, para ≈1 k Ω cm² com 170 h. É observada uma constante de tempo assimétrica nos diagramas de ângulo de fase (Figura 92b), sugerindo a presença de duas constantes

de tempo parcialmente sobrepostas no intervalo de média/alta frequência (MF-A_{frea}). Com o aumento do tempo de imersão ocorre um deslocamento da constante de tempo para baixas frequências e o ângulo de fase diminui de -55° com 24 h para -44 após 168 h. Esse comportamento pode ser atribuído à diminuição do comportamento capacitivo e resistência à corrosão bem como a alguma contribuição da resposta do substrato. Para o revestimento Cu-100 com 24 h Z_{real} = 15 k Ω cm² (5 mHz) após 120 h ocorre uma diminuição abrupta e Zreal = 2 k Ω cm² (Figura 93a). Os diagramas de fase Bode (-\$) versus log (f) (Figura 93b) mostram com t≤48h uma constante de tempo assimétrica na região de MF-A_{freq} (50 Hz), no entanto, após 120 h, essa constante de tempo se degenera em duas constantes, a primeira em ≈8 Hz e a segunda em ≈0,2 Hz. O revestimento Cu-200 apresenta uma constante de tempo em MF-A_{freg} apenas com 1 h de imersão (Figura C10, Apêndice C) e com 48 h (Figura 94a) a diminuição no ângulo de fase e o deslocamento da constante de tempo para baixas frequências indicam que a resposta de EIS é dominada pela resposta do substrato, devido a grande quantidade de poros e defeitos presentes no revestimento.

O módulo de impedância em baixa frequência (Figuras 90b-94b) mostra comportamento diferente para todos os revestimentos: para revestimentos Cu-Safina e Cu-FST durante todo o tempo de imersão não são observadas alterações no módulo de impedância, sendo que esses revestimentos têm módulo de impedância mais alto que os demais. Para o revestimento Cu-ar, o módulo de impedância é estável até 24 h, então diminuiu ligeiramente até 48 h e diminuiu abruptamente com 168 h e, então, mantém-se constante até o final em um valor menor comparado com o inicial. Para o revestimento Cu-100 |Z| é aproximadamente constante até 48 h, então diminuiu abruptamente até 120 h e se mantém constante até o final do tempo de imersão. Para o revestimento Cu-200 |Z| diminui abruptamente com 24 h e se mantém no mesmo valor até o final dos experimentos. Em resumo, o desempenho dos revestimentos de cobre em tempos de imersão relativamente longos tem a seguinte ordem: Cu-Safina≈CuFST> Cu-100> Cu-ar> Cu-200.

Figura 89 – Diagramas de EIS experimentais (símbolos) e ajustes (linhas) para o substrato de aço durante diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5 %: a) diagrama de Nyquist e b) Bode log |Z| *vs.* log f e Bode Φ *vs.* log f.



Figura 90 – Diagramas de EIS experimentais (símbolos) e ajustes (linhas) para o revestimento Cu-Safina durante diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5 %: a) diagrama de Nyquist e b) Bode log |Z| *vs.* log f e Bode Φ *vs.* log f.





Figura 91 – Diagramas de EIS experimentais (símbolos) e ajustes (linhas) para o revestimento Cu-FST durante diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5 %: a) diagrama de Nyquist e b) Bode log |Z| *vs.* log f e Bode Φ *vs.* log f.



Figura 92 – Diagramas de EIS experimentais (símbolos) e ajustes (linhas) para o revestimento Cu-ar durante diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5 %: a) diagrama de Nyquist e b) Bode log |Z| *vs.* log f e Bode Φ *vs.* log f.





Fonte: Autor

Figura 93 – Diagramas de EIS experimentais (símbolos) e ajustes (linhas) para o revestimento Cu-100 durante diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5 %: a) diagrama de Nyquist e b) Bode log |Z| *vs.* log f e Bode Φ *vs.* log f.





Fonte: Autor

Figura 94 – Diagramas de EIS experimentais (símbolos) e ajustes (linhas) para o revestimento Cu-200 durante diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5 %: a) diagrama de Nyquist e b) Bode log |Z| *vs.* log f e Bode Φ *vs.* log f.





Fonte: Autor

Os resultados de EIS também foram analisados quantitativamente usando os CEEs (Figura 95 e Figura 96), que foram escolhidos considerando a estrutura das amostras, o melhor ajuste dos dados experimentais e o menor erro residual de cada parâmetro do circuito. Os valores dos elementos dos CEEs são apresentados na Tabela C7 (Apêndice C).

Para o substrato, o CEE da Figura 95a ajusta os dados de EIS durante as primeiras 24 h de imersão e o CEE da Figura 95b ajusta os dados de EIS obtidos para 96 h e 120 h. A primeira constante de constante $CPE_{dl}//R_{ct}$ em MF é atribuída a oxidação do ferro e redução do oxigênio, sendo CPEdl relacionada à capacitância da camada dupla elétrica e R_{ct} a resistência de transferência de carga. Em BF a constante de tempo CPE_{film}/R_{film} é atribuída à dessorção de íons ferro e à formação/dissolução de filmes não protetores, onde CPE_{film} está relacionado à capacitância do filme (espécies adsorvidas e óxidos/hidróxidos de ferro) e R_{film} a resistência do filme e solução dentro dos poros e defeitos do filme (SILVA et al. 2017).

Figura 95 – Circuito elétrico equivalente utilizado para os ajustes dos dados de EIS do substrato: a) substrato t \leq 24 h de imersão e b) substrato t \geq 96 h de imersão.



Fonte: Autor

A Figura 17 mostra o esquema usado para representar os revestimentos e os correspondentes CEEs utilizados para ajustas os dados experimentais de EIS obtidos para diferentes tempos de imersão. Para facilitar a discussão, os revestimentos estudados são divididos em dois grupos: o primeiro formado pelos revestimentos obtidos com pós de cobre não tratados (Cu-Safina e Cu-FST) e o

segundo em que os revestimentos foram preparados usando pós de cobre tratados (Cu-ar, Cu-100 e Cu-200).

Figura 96 – Circuito elétrico equivalente utilizado para os ajustes dos dados de EIS dos revestimentos de cobre em diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5%. a) CEEs utilizados para ajustar os dados de EIS dos revestimentos Cu-Safina e Cu-FST e b) CEE utilizado para ajustar os dados de EIS dos revestimentos preparados a partir dos pós oxidados.



Fonte: Autor

Primeiramente o esquema mostra o revestimento como preparado. O revestimento é formado por uma camada superior com alguns poros e pequenos

defeitos e uma camada compacta na parte inferior como mostra o esquema (Figura 96) e as imagens de SEM (Figura C4-C6, Apêndice C). Para os revestimentos de Cu-Safina e Cu-FST, a oxidação do cobre ocorre em tempos de imersão curtos em solução de cloreto e a constante de tempo *CPE*_{dl}//*R*_{ct} em Afreq-MF é atribuída à reação de oxidação do cobre (Figura 96). A dissolução localizada de cobre em algumas áreas do revestimento permite a formação de poros que explicam a segunda constante de tempo (*CPE*_{po}//*R*_{po}) que é atribuída à capacitância e à resistência dos poros (BADAWY, ISMAIL, FATHI, 2005; FENELON, BRESLIN, 2002; TÜKEN, YAZICI, ERBIL, 2006; SHERIF, PARK, 2005; DIARD et al. 1998; RAHMOUNI et al. 2005;). Os poros são formados devido à dissolução do cobre em locais específicos (BABIĆ, METIKOŠ-HUKOVIĆ, JUKIĆ, 2001; BAI et al. 2017; BETOVA et al. 2003; FENG et al. 1997; HERNÁNDEZ et al. 2011; ROSBORG, PAN, 2008; VAN INGELGEM, HUBIN, VEREECKEN, 2007; ZHANG et al. 2002) e em alguns defeitos dos revestimentos (Figura C4-C6, Apêndice C).

Como descrito anteriormente. 0 valor de ECA permanece em ≈ -0,20 V/Ag|AgCI|KCl3mol/L para Cu-Safina e Cu-FST até a última hora de imersão (Figura 87). As imagens de SEM da seção transversal (Figura 88a e 88b, Figura C8a e C8b, Apêndice C) e análises de EDS (Figura C9a e C9b, Apêndice C) realizadas após longos tempos de imersão não apresentaram sinais de corrosão na interface revestimento/substrato. Essas observações descritas acima sugerem que o eletrólito não atinge a interface revestimento/substrato para os revestimentos preparados a partir dos pós não tratados.

Após 520 h (Cu-Safina) e 408 h (Cu-FST) de imersão, os poros crescem e se tornam mais profundos no revestimento. Entretanto não alcançam a interface revestimento/substrato. Com isso uma terceira constante de tempo ($CPE_{bott}//R_{bott}$) é utilizada para ajustar os dados de EIS. O CPE_{bott} é atribuído à capacitância e R_{bott} à resistência de transferência de carga devido à oxidação do cobre na parte inferior dos poros.

Para os revestimentos preparados com os pós de cobre oxidados (Cu-ar, Cu-100 e Cu-200) o esquema da Figura 96b representa os revestimentos antes e depois de diferentes tempos de imersão e o CEE utilizado para ajustar os dados de EIS. A primeira constante de tempo $CPE_{dl}//R_{ct}$ na região de Afreq-MF é atribuída à capacitância e à resistência à transferência de carga devido à reação de oxidação do cobre. A segunda constante de tempo ($CPE_{po}//R_{po}$) pode ser atribuída à capacitância e à resistência dos poros. Os poros são formados devido aos óxidos remanescentes entre as partículas que permitem a formação de porosidade interconectada e defeitos nos revestimentos. As imagens de SEM da seção interface transversal para esses revestimentos mostram que а revestimento/substrato esta danificada após longos tempos de imersão (Figura 88, Figura C8 e C9, Apêndice C). Isso sugere que esses poros são profundos e permitem o eletrólito atingir o substrato em tempo de imersão curto (t <48h). Quando o eletrólito atinge a interface revestimento/substrato uma terceira constante de tempo (CPE/R), atribuída à reação de dissolução do ferro, é utilizada para ajustar os dados experimentais de EIS.

A Figura 97 e a Tabela C7 (Apêndice C) mostram a evolução dos valores de R_{ct} e R_{po} com o tempo de imersão. Os valores de R_{ct} são maiores para o revestimento de Cu-ar durante tempos de até 100 h, depois diminuem atingindo um valor semelhante aos dos demais revestimentos preparados com pós oxidados (Figura 97). Para os revestimentos Cu-Safina e Cu-FST, os valores de R_{ct} são quase constantes durante todo o tempo de imersão. Comparando os valores de R_{ct} ao longo do tempo de imersão obtém-se a seguinte ordem: Cu-ar>Cu-200>Cu-100>Cu-Safina \approx Cu-FST. Portanto, os revestimentos preparados a partir dos pós oxidados mostram maiores valores de R_{ct} . Conforme mencionado anteriormente R_{ct} é atribuído à oxidação do cobre. Os revestimentos preparados com partículas oxidadas mostram um valor maior devido à presença da película de óxido ao redor das partículas o que dificulta a oxidação do cobre.

Para Cu-Safina R_{po} aumenta de 11 k Ω cm² nos tempos iniciais de imersão para 17 k Ω cm² com 96 h, diminuiu ligeiramente para 14 k Ω cm², em seguida, aumenta ligeiramente para 17 k Ω cm² com 432 h (Figura 96). Para o revestimento Cu-FST R_{po} aumenta de 10,8 k Ω cm² para 14,8 k Ω cm² nas primeiras 96 h de imersão, e se mantém entorno desse valor até 240 h, diminuindo ligeiramente para 11,3 k Ω cm² com 360 h (Figura 96). O aumento da resistência nas horas iniciais pode ser atribuído ao aumento do tamanho dos poros até alcançar um valor máximo diminuindo em seguida quando o eletrólito atingir na parte inferior do poro/camada densa do revestimento. Os valores de n_{po} durante esse intervalo de tempo são de ≈0,5 (Tabela C7, Apêndice C), que pode ser atribuído a um processo de difusão dentro dos poros, provavelmente produtos da oxidação de cobre, O₂ e íons cloreto. Nesse ponto, uma terceira constante de tempo é adicionada ao CEE (*CPE*_{bott}/*R*_{bott}) em que R_{bott} é atribuído à resistência na parte inferior dos poros (Tabela C7, Apêndice C). R_{bott} é de cerca de 10 k Ω cm² para Cu-Safina com 520 h e aumenta para 13 k Ω cm² com 1100 h (Tabela C7, Apêndice C). Para o revestimento Cu-FST, R_{bott} com 408 h é de 10,7 k Ω cm², depois aumenta para 15,3 k Ω cm² com 600 h de imersão (Tabela C7, Apêndice C). O aumento de R_{bott} pode ser atribuído à deposição dos produtos de corrosão na parte inferior dos poros.

Para o revestimento de Cu-ar R_{po} é de cerca de 5 k Ω cm² com 24 h e após 96 h a resistência diminui para 0,7 k Ω cm². A diminuição dos valores de R_{po} pode ser atribuída ao fato do eletrólito atingir a interface revestimento/substrato. Nesse instante, o mecanismo de dissolução é alterado para considerar a contribuição da dissolução do ferro e uma terceira constante de tempo (CPE/R) é utilizada para ajustar os dados EIS para t>96 h (Tabela C7, Apêndice C). O componente R tem uma resistência muito baixa que é atribuída à oxidação do ferro. A hidrólise de íons ferro diminui o pH da solução local e permite que a dissolução do ferro continue.

Para o revestimento Cu-100 R_{po} é 6,5 k Ω cm² com 24 h e após 48 h a resistência aumenta para 15,4 k Ω cm², em seguida diminui abruptamente para 3,1 k Ω cm² (Figura 96). A razão do aumento de R_{po} já foi descrita acima e a diminuição com o tempo de imersão ocorre quando o eletrólito atinge a interface revestimento/substrato. Conforme apresentado nas imagens SEM (Figuras 88 e C9, Apêndice C), o eletrólito atinge a interface revestimento/substrato em alguns pontos, iniciando a corrosão do substrato. Para o revestimento Cu-200, os valores de R_{po} são entorno de 0,7 k Ω cm² com 48 h e aumentam ligeiramente para 2,1 k Ω cm² ao final dos experimentos (Figura 96). Para o revestimento de Cu-200, o eletrólito parece atingir a interface revestimento/substrato na primeira hora de imersão e a resposta de R_{po} é influenciada pela contribuição da oxidação do substrato.

Os resultados de EIS em tempos de imersão longos mostram que os revestimentos Cu-Safina e Cu-FST protegem o substrato, pois são mais densos e espessos e atuam como uma barreira impedindo que o eletrólito atinja o aço. Por outro lado, os revestimentos preparados a partir dos pós oxidados têm maior porosidade e defeitos, o que concorda com a microestrutura observada em outros revestimentos de cobre investigados (KO et al. 2012; LI, LI, LIAO, 2006; YU et al. 2013). Essa microestrutura com presença de porosidade, defeitos entre as partículas e entre camadas depositadas permite a difusão de eletrólito através do revestimento

causando sua deterioração, corrosão do substrato e mudanças nas respostas de EIS (GUILEMANY et al. 2006).

Figura 97 - a) R_{ct} e b) R_{po} para os revestimentos de cobre em meio de NaCl 3,5 % a 25 °C.





4.3.4.3 Avaliação da resistência à corrosão em câmara de névoa salina

A avaliação da microestrutura e os estudos eletroquímicos mostraram que os revestimentos Cu-FST e Cu-Safina são espessos, densos e protegem o substrato da corrosão em tempos maiores até do que 600 h de imersão. Devido a essas características, esses revestimentos foram selecionados para serem avaliados por ensaios de névoa salina a fim de investigar se a proteção ao substrato pode ocorrer por tempos mais elevados (t≥2000 h) em um meio mais agressivo (NaCl 5 %). A Figura 98 mostra as imagens das amostras antes dos ensaios e após diferentes tempos de estudo. Após 500 h (Cu-Safina) e 600 h (Cu-FST) sinais de dissolução do cobre e também pequenas áreas (cor verde), cobertas com produto de corrosão (óxidos/hidróxidos de cobre), podem ser observadas. Após 2000 h não foram observados sinais de corrosão do substrato nem delaminação do revestimento. Para confirmar essa observação, análises por EDS da superfície foram feitas em diferentes pontos dos revestimentos após 2000 h de teste. Para os dois revestimentos foram detectados os elementos oxigênio, sódio, cloreto e cobre, enquanto ferro não foi detectada. Isso confirma que o substrato não é atacado mesmo após a exposição de 2000 h em meio de NaCl 5 %.

Figura 98 - Imagens da superfície dos revestimentos de cobre após testes de névoa salina (NaCl 5%) em diferentes tempos de estudo: a) revestimento Cu-Safina, b) Cu-FST.



(a)



(b) **Fonte:** Autor

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos durante este estudo mostram que a técnica de Aspersão Fria tem grande potencial para produzir revestimentos de interesse tecnológico a base de alumínio, carbetos de tungstênio e cobre.

1. Sobre os revestimentos de alumínio: os revestimentos de alumínio apresentaram uma microestrutura densa com porosidade menor que 0,8 %, alta adesão (25-30 MPa) e valores de espessuras maiores do que 300 μm. O revestimento compósito (Al-Al₂O₃/Al/aço lixado) apresenta maior resistência ao desgaste devido à presença de partículas de alumina distribuídas na matriz de alumínio. Além de melhorar a resistência mecânica a adição da alumina aumenta a resistência a corrosão dos revestimentos em tempos de imersão de até 200 h. Para maiores tempos de imersão a resistência a corrosão dos revestimentos de Al-Al₂O₃ é similar em relação aos revestimentos de Al. Para todos os revestimentos a baixa porosidade e a ausência de trincas impedem que o eletrólito atinja o substrato mesmo após longos tempos de imersão (t=1200 h). Sinais de corrosão são observados na interface revestimentos/substrato somente após t>2200 h. Além disso, todos os revestimentos apresentaram proteção ao substrato mesmo após 3000 h de ensaio de névoa salina.

2. Sobre os revestimentos de WC-Co: a aspersão dos pós de WC-12Co material de maior dureza e de moderada deformação plástica leva a formação de um revestimento mais resistente ao desgaste por deslizamento. Por outro lado, o revestimento apresenta baixa espessura, maior porosidade e maior quantidade de defeitos. Estas características são responsáveis pelo baixo desempenho contra corrosão do revestimento WC-12Co que protege o substrato somente até ≈ 400 h de imersão em NaCl 3,5 %. Por outro lado, a baixa porosidade e a maior espessura (118±6 µm) do revestimento WC-25Co protegem a liga de Al-7075T6 contra a corrosão durante pelo menos 700 h de imersão em solução de NaCl a 3,5 % e após 3000 h de ensaio de névoa salina. O mecanismo responsável pela corrosão dos revestimentos de WC-Co se inicia pela dissolução da fase de cobalto e a perda de partículas de WC que levam à formação de poros interconectados permitindo o acesso do eletrólito até o substrato iniciando sua corrosão.

3. Sobre os revestimentos de cobre: o estudo dos revestimentos de cobre, obtidos com pós em diferentes condições de tratamento, mostrou que as características do material de partida exerceram influência na obtenção dos revestimentos por Aspersão Fria. Os revestimentos obtidos a partir dos pós Cu-ar e Cu-200 apresentaram baixa eficiência de deposição e os menores valores de espessura. Os revestimentos de Cu-Safina e Cu-FST obtidos a partir do material sem tratamento, apresentaram valores de espessura acima de 500 µm. A avaliação mecânica realizada com os revestimentos de Cu-Safina e Cu-FST mostraram que esses revestimentos são densos e compactos e apresentam elevada resistência mecânica ao desgaste por deslizamento além de resistência ao desgaste por abrasão. Os resultados eletroquímicos e as imagens de microscopia mostraram que os revestimentos Cu-Safina e Cu-FST não apresentaram corrosão na interface revestimento/substrato mesmo após longos tempos de imersão (t>600 h) devido à microestrutura densa e a sua alta espessura, o que também explica a resistência à corrosão mesmo após 2000 h de testes de névoa salina.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM G5-87**: standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements. West Conshohoken, 1987.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM G65-00**: standard test method for measuring abrasion using the dry sand/rubber wheel apparatus. West Conshohoken, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM-1141-98**: standard practice for the preparation of substitute ocean water. West Conshohoken, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM G99-04**: standard test method for wear testing with a pin-on-disk apparatus. West Conshohoken, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM-B117-07**: standard practice for the operating salt spray (fog) apparatus. West Conshohoken, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM-E2109-01**: Standard Test Methods for Determining Area Percentage Porosity in Thermal Sprayed Coatings. West Conshohoken, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E384-16**: standard test method for microindentation hardness of materials. West Conshohoken, 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM C633-13**: standard test method for adhesion or cohesion strength of thermal spray coatings. West Conshohoken, 2017.

ASTM International. **Corrosion** understanding the basics. Ohio: ASM International, 2000.

BABIĆ, R.; METIKOŠ-HUKOVIĆ, M.; JUKIĆ, A. A study of copper passivity by electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148, n. 4, p. B146-B151, 2001.

BADAWY, W. A.; ISMAIL, K. M.; FATHI, A. M. Effect of Ni content on the corrosion behavior of Cu-Ni alloys in neutral chloride solutions. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 18, p. 3603-3608, 2005.

BAI, Y.; WANG, Z. H.; LI, X. B.; HUANG, G. S.; LI, C. X.; LI, Y. Corrosion behavior of low pressure cold sprayed Zn-Ni composite coatings. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 719, p. 194-202, Sept. 2017.

BALA, N.; SINGH, H.; KARTHIKEYAN, J.; PRAKASH, S. Cold spray coating process for corrosion protection: a review. **Surface Engineering**, v. 30, n. 6, p. 414-421, 2014.

BALANI, K.; LAHA, T.; AGARWAL, A.; KARTHIKEYAN, J.; MUNROE, N. Effect of carrier gases on microstructural and electrochemical behavior of cold-sprayed 1100 aluminum coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 195, n. 2/3, p. 272-279, 2005.

BALARAJU, J. N.; SESHADRI, S. K. Synthesis and corrosion behavior of electroless $ni-p-si_3n_4$ composite coatings. **Journal of Materials Science Letters**, v. 17, n. 15, p. 1297-1299, 1998.

BARCIA, O. E.; MATTOS, O. R.; PEBERE, N.; TRIBOLLET, B. Mass-transport study for the electrodissolution of copper in 1m hydrochloric acid solution by impedance. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 140, n. 10, p. 2825-2832, 1993.

BENEDETI, A. V.; SUMODJO, P. T. A.; NOBE, K.; CABOT, P. L.; PROUD, W. G. Electrochemical studies of copper, copper-aluminium and copper-aluminium-silver alloys: impedance results in 0.5M NaCl. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 16, p. 2657-2668, 1995.

BENEDETTI, A. V.; CABOT, P. L.; GARRIDO, J. A.; MOREIRA, A. H. Influence of iron addition on the microstructure and the electrochemical corrosion of Al–Zn–Mg alloys. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, n. 3, p. 293-300, 2001.

BERGER, L.-M. Hardmetals as thermal spray coatings. **Powder Metallurgy**, v. 50, n. 3, p. 205-214, 2007.

BETOVA, I.; BEVERSKOG, B.; BOJINOV, M.; KINNUNEN, P.; MÄKELÄ, K.; PETTERSSON, S.-O.; SAARIO, T. Corrosion of copper in simulated nuclear waste repository conditions. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 6, n. 4, p. B19-B22, 2003.

BOCKRIS, J. O.; DRAZIC, D. The kinetics of deposition and dissolution of iron: effect of alloying impurities. **Electrochimica Acta**, v. 7, n. 3, p. 293-313, 1962.

BOCKRIS, J. O.; KHAN, S. U. M. **Surface electrochemistry**: a molecular level approach. New York: Plenum Press, 1993. 1014 p.

BRETT, C. M. A. On the electrochemical behaviour of aluminium in acidic chloride solution. **Corrosion Science**, v. 33, n. 2, p. 203-210, 1992.

BRETT, C. M. A. The application of electrochemical impedance techniques to aluminium corrosion in acidic chloride solution. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 20, n. 6, p. 1000-1003, 1990.

BURSTEIN, G. T.; DAVIES, D. H. The effects of anions on the behaviour of scratched iron electrodes in aqueous solutions. **Corrosion Science**, v. 20, n. 10, p. 1143-1155, 1980.

CAI, M.; PARK, S. Oxidation of zinc in alkaline solutions studied by electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n. 12, p. 3895-3902, 1996.

CHAMPAGNE, V. K. **The cold spray materials deposition process**: fundamentals and applications. New York: CRC Press, 2007. 377 p.

CHAVAN, N. M.; KIRAN, B.; JYOTHIRMAYI, A.; PHANI, P. S.; SUNDARARAJAN, G. The corrosion behavior of cold sprayed zinc coatings on mild steel substrate. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 22, n. 4, p. 463-470, 2013.

CHIN, R. J.; NOBE, K. Electrodissolution kinetics of iron in chloride solutions III. Acidic solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 119, n. 11, p. 1457-1461, 1972.

CONDE, A.; DE DAMBORENEA, J. J. Electrochemical impedance spectroscopy for studying the degradation of enamel coatings. **Corrosion Science**, v. 44, n. 7, p. 1555-1567, 2002.

CORSAIR. **Image gallery:** WP2: specific process simulation and nozzle design. Disponível em: <<u>http://corsair-project.eu/gallery/</u>>. Acesso em: 07 mar. 2017.

COUTO, M.; DOSTA, S.; GUILEMANY, J. M. Comparison of the mechanical and electrochemical properties of WC-17 and 12Co coatings onto Al7075-T6 obtained by high velocity oxy-fuel and cold gas spraying. **Surface and Coatings Technology**, v. 268, p. 180-189, 2014.

COUTO, M.; DOSTA, S.; TORRELL, M.; FERNÁNDEZ, J.; GUILEMANY, J. M. Cold spray deposition of WC-17 and 12Co cermets onto aluminum. **Surface and Coatings Technology**, v. 235, p. 54-61, 2013.

COUTO, M.; DOSTA, S.; FERNÁNDEZ, J.; GUILEMANY, J. M. Comparison of the mechanical and electrochemical properties of wc-25co coatings obtained by high velocity oxy-fuel and cold gas spraying. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 23, n. 8, p. 1251-1258, 2014.

CROUSIER, J.; PARDESSUS, L.; CROUSIER, J.-P. Voltammetry study of copper in chloride solution. **Electrochimica Acta**, v. 33, n. 8, p. 1039-1042, 1988.

CRUNDWELL, F. K. The anodic dissolution of 90% copper-10% nickel alloy in hydrochloric acid solutions. **Electrochimica Acta**, v. 36, n. 14, p. 2135-2141, 1991.

DE LEVIE, R. Fractals and rough electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 281, p. 1-21, 1990.

DE WIT, J. H. W.; LENDERINK, H. J. W. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool to obtain mechanistic information on the passive behaviour of aluminium. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 7/8, p. 1111-1119, 1996.

DESLOUIS, C.; TRIBOLLET, B.; MENGOLI, G.; MUSIANI, M. M. Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. II. Impedance investigation. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 18, n. 3, p. 384-393, 1988.

DIARD, J.-P.; LE CANUT, J.-M.; LE GORREC, B.; MONTELLA, C. Copper electrodissolution in 1M HCl at low current densities. I. General steady-state study. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 16/17, p. 2469-2483, 1998.

DOSTA, S.; COUTO, M.; GUILEMANY, J. M. Cold spray deposition of a WC-25Co cermet onto Al7075-T6 and carbon steel substrates. **Acta Materialia**, v. 61, n. 2, p. 643-652, 2013.

DREHMANN, R.; GRUND, T.; LAMPKE, T.; WIELAGE, B.; MANYGOATS, K.; SCHUCKNECHT, T.; RAFAJA, D. Splat formation and adhesion mechanisms of cold gas-sprayed al coatings on Al₂O₃ substrates. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 23, n. 1/2, p. 68-75, 2014.

ELSNER, C. I.; SALVAREZZA, R. C.; ARVIA, A. J. The influence of halide ions at submonolayer levels on the formation of oxide layer and electrodissolution of copper in neutral solutions. **Electrochimica Acta**, v. 33, n. 12, p. 1735-1741, 1988.

FENELON, A. M.; BRESLIN, C. B. The electrochemical synthesis of polypyrrole at a copper electrode: corrosion protection properties. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 28, p. 4467-4476, 2002.

FENG, Y.; SIOW, K. S.; TEO, W. K.; TAN, K. L.; HSIEH, A. K. Corrosion mechanisms and products of copper in aqueous solutions at various pH values. **Corrosion**, v. 53, n. 5, p. 389-398, 1997.

FLAME SPRAY TECHNOLOGIES. **Cold gas spray**. Duiven, 2017. Disponivel em: https://www.fst.nl/systems/cold-gas-spray/. Acesso em: 07 mar. 2017.

FRERS, S. E.; STEFENEL, M. M.; MAYER, C.; CHIERCHIE, T. AC-impedance measurements on aluminium in chloride containing solutions and below the pitting potential. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 20, n. 6, p. 996-999, 1990.

GERMAN, R. M. **Powder metallurgy & particulate materials processing**. San Diego: Metal Powder Industry, 2005.

GRIGORIEV, S.; OKUNKOVA, A.; SOVA, A.; BERTRAND, P.; SMUROV, I. Cold spraying: from process fundamentals towards advanced applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 268, p. 77-84, 2014.

GRUJICIC, M.; SAYLOR, J. R.; BEASLEY, D. E.; DEROSSET, W. S.; HELFRITCH, D. Computational analysis of the interfacial bonding between feed-powder particles and the substrate in the cold-gas dynamic-spray process. **Applied Surface Science**, v. 219, n. 3/4, p. 211-227, 2003.

GUILEMANY, J. M.; FERNANDEZ, J.; DELGADO, J.; BENEDETTI, A. V.; CLIMENT, F. Effects of thickness coating on the electrochemical behaviour of thermal spray Cr_3C_2 -NiCr coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 153, p. 107-113, 2002.

GUILEMANY, J. M.; ESPALLARGAS, N.; SUEGAMA, P. H.; BENEDETTI, A. V.; FERNÁNDEZ, J. High-velocity oxyfuel Cr₃C₂-NiCr replacing hard chromium coatings. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 14, n. 3, p. 335-341, 2005.

GUILEMANY, 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.

HAUSER, A. K.; NEWMAN, J. Singular perturbation analysis of the faradaic impedance of copper dissolution accounting for the effects of finite rates of a homogeneous reaction. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 136, n. 10, p. 2820-2831, 1989.

HEIMANN, R. B.; KLEIMAN, J. I.; MARX, S.; NG, R.; PETROV, S.; SHAGALOV, M.; RANA, N. S.; TANG, A. High-pressure cold gas dynamic (CGD)-sprayed aluminareinforced aluminum coatings for potential application as space construction material. **Surface and Coatings Technology**, v. 252, p. 113-119, 2014.

HERNÁNDEZ, R. D. P. B.; AOKI, I. V.; TRIBOLLET, B.; MELO, H. G. de. Electrochemical impedance spectroscopy investigation of the electrochemical behaviour of copper coated with artificial patina layers and submitted to wet and dry cycles. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 7, p. 2801-2814, 2011.

HIBERT, F.; MIYOSHI, Y.; EICHKORN, G.; LORENZ, W. J. Correlations between the kinetics of electrolytic dissolution and deposition of iron. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 118, n. 12, p. 1919-1926, 1971.

HIRSCHORN, B.; ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B.; VIVIER, V.; FRATEUR, I.; MUSIANI, M. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 21, p. 6218-6227, 2010.

HOCHSTRASSER(-KURZ), S.; MUELLER, Y.; LATKOCZY, C.; VIRTANEN, S.; SCHMUTZ, P. Analytical characterization of the corrosion mechanisms of WC–Co by electrochemical methods and inductively coupled plasma mass spectroscopy. **Corrosion Science**, v. 49, n. 4, p. 2002-2020, 2007.

HOCHSTRASSER(-KURZ), S.; REISS, D.; SUTER, T.; LATKOCZY, C.; GÜNTHER, D.; VIRTANEN, S.; UGGOWITZER, P. J.; SCHMUTZ, P. ICP-MS, SKPFM, XPS, and microcapillary investigation of the local corrosion mechanisms of WC–Co hardmetal. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 155, n. 8, p. C415-C426, 2008.

HUMAN, A. M.; EXNER, H. E. Electrochemical behaviour of tungsten-carbide hardmetals. **Materials Science and Engineering**: A, v. 209, n. 1/2, p. 180-191, 1996.

GUILEMANY, J. M.; FERNANDEZ, J.; DELGADO, J. Electrochemical measurements and characterisation of a thermally sprayed HVOF Cr₃C₂–NiCr coating in a corrosive environment. In: INTERNATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE & EXPOSITION, 1999, Düsseldorf. [**Anais**]...[S. I. s. n.], 1999. v. 2, p. 474-478.
IRISSOU, E.; LEGOUX, J. G.; ARSENAULT, B.; MOREAU, C. Investigation of Al-Al₂O₃ cold spray coating formation and properties. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 16, n. 5/6, p. 661-668, 2007.

JAYARAJ, B.; DESAI, V. H.; LEE, C. K.; SOHN, Y. H. Electrochemical impedance spectroscopy of porous ZrO_2 -8 wt.% Y_2O_3 and thermally grown oxide on nickel aluminide. **Materials Science and Engineering:** A, v. 372, p. 278-286, 2004.

JODOIN, B.; AJDELSZTAJN, L.; SANSOUCY, E.; ZÚÑIGA, A.; RICHER, P.; LAVERNIA, E. J. Effect of particle size, morphology, and hardness on cold gas dynamic sprayed aluminum alloy coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 3422-3429, 2006.

JORCIN, J.-B.; PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET, B. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 8, p. 1473-1479, 2006.

KEAR, G.; BARKER, B. D.; STOKES, K.; WALSH, F. C. Electrochemical corrosion behaviour of 90-10 Cu-Ni alloy in chloride-based electrolytes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34, n. 7, p. 659-669, 2004.

KELLY, E. J. The active iron electrode I. Iron dissolution and hydrogen evolution reactions in acidic sulfate solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 112, n. 2, p. 124-131, 1965.

KIM, H. J.; LEE, C. H.; HWANG, S. Y. Fabrication of WC-Co coatings by cold spray deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 191, n. 2/3, p. 335-340, 2005.

KIM, J.-D.; PYUN, S.-I. The effects of applied potential and chloride ion on the repassivation kinetics of pure iron. **Corrosion Science**, v. 38, n. 7, p. 1093-1102, 1996.

KING, F.; QUINN, M.; LITKE, C. Oxygen reduction on copper in neutral NaCl solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 385, n. 1, p. 45-55, 1995.

KLASSEN, T.; GÄRTNER, F.; SCHMIDT, T.; KLIEMANN, J. O.; ONIZAWA, K.; DONNER, K. R.; GUTZMANN, H.; BINDER, K.; KREYE, H. Basic principles and application potentials of cold gas spraying. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, v. 41, n. 7, p. 575-584, 2010.

KO, K. H.; CHOI, J. O.; LEE, H.; LEE, B. J. Influence of oxide chemistry of feedstock on cold sprayed Cu coatings. **Powder Technology**, v. 218, p. 119-123, 2012.

KRISHNAKUMAR, R.; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Optical and impedance characteristics of passive films on pure aluminium. **Materials Science Forum**, v. 111/112, p. 565-580, 1992.

KUO, H. C.; NOB, K. Electrodissolution kinetics of iron in chloride solution. VI. Concentrated acidic solutions. **Journal Electrochemical Society**, v. 125, p. 853-860, 1978.

LAGUTKIN, S.; ACHELIS, L.; SHEIKHALIEV, S.; UHLENWINKEL, V.; SRIVASTAVA, V. Atomization process for metal powder. **Materials Science and Engineering**: A, v. 383, p. 1-6, 2004.

LAMECHE-DJEGHABA, S.; BENCHETTARA, A.; KELLOU, F.; JI, V. Electrochemical behaviour of pure aluminium and Al–5%Zn alloy in 3% NaCl solution. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 39, n. 1, p. 113-122, 2013.

LEE, H. P.; NOBE, K.; PEARLSTEIN, A. J. Film formation and current oscillations in the electrodissolution of cu in acidic chloride media. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 132, n. 5, p. 1031-1037, 1985.

LENDERINK, H. J. W.; LINDEN, M. V. D.; DE WIT, J. H. W. Corrosion of aluminium in acidic and neutral solutions. **Electrochimica Acta**, v. 38, n. 14, p. 1989-1992, 1993.

LI, C.-J.; LI, W.-Y.; LIAO, H. Examination of the critical velocity for deposition of particles in cold spraying. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 15, n. 2, p. 212-222, 2006.

LI, M.; CHRISTOFIDES, P. D. Modeling and control of high-velocity oxygen-fuel (HVOF) thermal spray: a tutorial review. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 18, n. 5/6, p. 753-768, 2009.

LI, W. Y.; LI, C. J.; LIAO, H. Significant influence of particle surface oxidation on deposition efficiency, interface microstructure and adhesive strength of cold-sprayed copper coatings. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 16, p. 4953-4958, 2010.

LI, W.-Y.; LIAO, H.; DOUCHY, G.; CODDET, C. Optimal design of a cold spray nozzle by numerical analysis of particle velocity and experimental validation with 316L stainless steel powder. **Materials & Design**, v. 28, n. 7, p. 2129-2137, 2007a.

LI, W. Y.; LIAO, H.; LI, C. J.; BANG, H. S.; CODDET, C. Numerical simulation of deformation behavior of AI particles impacting on AI substrate and effect of surface oxide films on interfacial bonding in cold spraying. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 11, p. 5084-5091, 2007b.

LI, W. Y.; ZHANG, C.; GUO, X. P.; ZHANG, G.; LIAO, H. L.; LI, C. J.; CODDET, C. Effect of standoff distance on coating deposition characteristics in cold spraying. **Materials and Design**, v. 29, n. 2, p. 297-304, 2008.

LIU, C.; BI, Q.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: part II. EIS interpretation of corrosion behaviour. **Corrosion Science**, v. 45, p. 1257-1273, 2003.

LORENZ, W. J. Der einfluss von halogenidionen auf die anodische auflösung des eisens. **Corrosion Science**, v. 5, n. 2, p. 121-131, 1965.

LUO, X. T.; LI, C. X.; SHANG, F. L.; YANG, G. J.; WANG, Y. Y.; LI, C. J. WC-Co composite coating deposited by cold spraying of a core-shell-structured WC-Co powder. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 24, n. 1/2, p. 100-107, 2014.

MAGNANI, M. Estudo da resistência ao desgaste e à corrosão de revestimentos metálico-cerâmicos aplicados na liga aa7050 mediante aspersão térmica oxicombustível de alta velocidade (HVOF). 2008. 241 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

MAGNANI, M.; SUEGAMA, P. H.; ESPALLARGAS, N.; DOSTA, S.; FUGIVARA, C. S.; GUILEMANY, J. M.; BENEDETTI, A. V. Influence of HVOF parameters on the corrosion and wear resistance of WC-Co coatings sprayed on AA7050 T7. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, p. 4746-4757, 2008.

MALLARD MÉCANIQUE INSDUSTRIELLE. **Cold spray**: cold gas dynamic spray. Saint Antoine La Forêt.

Disponivel em:<http://www.mallard-sa.fr/cold-gas-dynamic-spray. Acesso em: 07 mar. 2017.

McCAFFERTY, E. Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions. **Corrosion Science**, v. 45, n. 7, p. 1421-1438, 2003.

McCAFFERTY, E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. **Corrosion Science**, v. 47, p. 3202-3215, 2005.

McCAFFERTY, E.; HACKERMAN, N. Kinetics of iron corrosion in concentrated acidic chloride solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 119, n. 20, p. 999-1001, 1972.

MELENDEZ, N. M.; McDONALD, A. G. Development of WC-based metal matrix composite coatings using low-pressure cold gas dynamic spraying. **Surface and Coatings Technology**, v. 214, p. 101-109, 2013.

MEYDANOGLU, O.; JODOIN, B.; KAYALI, E. S. Microstructure, mechanical properties and corrosion performance of 7075 AI matrix ceramic particle reinforced composite coatings produced by the cold gas dynamic spraying process. **Surface and Coatings Technology**, v. 235, p. 108-116, 2013.

MORIDI, A.; HASSANI-GANGARAJ, S. M.; GUAGLIANO, M.; DAO, M. Cold spray coating: review of material systems and future perspectives. **Surface Engineering**, v. 30, n. 6, p. 369-395, 2014.

NARDELI, J. V.; SNIHIROVA, D. V.; FUGIVARA, C. S.; MONTEMOR, M. F.; PINTO, E. R. P.; MESSADDECQ, Y.; BENEDETTI; A. V. Localised corrosion assessement of crambe-oil-based polyurethane coatings applied on the ASTM 1200 aluminum alloy. **Corrosion Science**, v. 111, p. 422-435, 2016.

NOBE, K.; BAUERLE, G. L. Effects of chloride ions on the anodic dissolution of 90/10 and 70/30 Cu-Ni alloys in H₂SO₄. **Corrosion**, v. 37, n. 7, p. 426-427, 1981.

OLIVEIRA, A. B.; BASTOS, A. C.; FERNANDES, C. M.; PINHO, C. M. S.; SENOS, A. M. R.; SOARES, E.; SACRAMENTO, J.; ZHELUDKEVICH, M. L.; FERREIRA; M. G. S. Corrosion behaviour of WC-10% AISI 304 cemented carbides. **Corrosion Science**, v. 100, p. 322-331, 2015.

PAWLOWSKI, L. **The science and enginnering of thermal spray coatings**. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons, c2008.

RAHMOUNI, K.; KEDDAM, M.; SRHIRI, A.; TAKENOUTI; H. Corrosion of copper in 3% NaCl solution polluted by sulphide ions. **Corrosion Science**, v. 47, n. 12, p. 3249-3266, 2005.

RAJIV, E. P.; SESHADRI, S. K. Polarization and galvanic studies of cobalt-titania cermets in corrosive environments. **Plating and Surface Finishing**, v. 81, p. 68-71, 1994.

RICHER, P.; JODOIN, B.; AJDELSZTAJN, L.; LAVERNIA, E. J. Substrate roughness and thickness effects on cold spray nanocrystalline AI-Mg coatings. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 15, n. 2, p. 246-254, 2006.

ROBOTTI, M.; DOSTA, S.; FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, C.; HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, M. J.; CANO, I. G.; MELIÁN, E. P.; GUILEMANY, J. M. Photocatalytic abatement of NOx by C-TiO₂/polymer composite coatings obtained by low pressure cold gas spraying. **Applied Surface Science**, v. 362, p. 274-280, 2016.

ROSBORG, B.; PAN, J. An electrochemical impedance spectroscopy study of copper in a bentonite/saline groundwater environment. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 25, p. 7556-7564, 2008.

SCHMIDT, T.; ASSADI, H.; GÄRTNER, F.; RICHTER, H.; STOLTENHOFF, T.; KREYE, H.; KLASSEN, T. From particle acceleration to impact and bonding in cold spraying. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 18, n. 5/6, p. 794-808, 2009.

SCHNYDER, B.; STÖSSEL-SITTIG, C.; KÖTZ, R.; HOCHSTRASSER-KURZ, S.; VIRTANEN, S.; JAEGGI, C.; EICHENBERGER, N.; SIEGENTHALER, H. Investigation of the electrochemical behaviour of WC-Co hardmetal with electrochemical and surface analytical methods. **Surface Science**, v. 566/568, n. 1/3, pt. 2, p. 1240-1245, 2004.

SCHOLL, H.; HOFMAN, B.; RAUSCHER, A. Anodic polarization of cemented carbides of the type [(WC,M),M=Fe,Ni or Co] in sulfuric-acid-solution. **Electrochimica Acta**, v. 37, n. 3, p. 447-452, 1992.

SHARMA, M. M.; EDEN, T. J.; GOLESICH, B. T. Effect of surface preparation on the microstructure, adhesion, and tensile properties of cold-sprayed aluminum coatings on AA2024 substrates. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 24, n. 3, p. 410-422, 2014.

SHERIF, E. M. Effects of 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol on the inhibition of pure aluminum corrosion in aerated stagnant 3.5 wt.% NaCl solution as a corrosion inhibitor. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 4847–4859, 2012.

SHERIF, E. M.; PARK, S.-M. inhibition of copper corrosion in 3.0% nacl solution by N-phenyl-1,4-phenylenediamine. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 152, n. 10, p. B428-B433, 2005.

SILVA, F. S.; BEDOYA, J.; DOSTA, S.; CINCA, N.; CANO, I. G.; GUILEMANY, J. M.; BENEDETTI, A. V. Corrosion characteristics of cold gas spray coatings of reinforced aluminum deposited onto carbon steel. **Corrosion Science**, v. 114, p. 57-71, 2017.

SINGH, H.; SIDHU, T. S.; KALSI, S. B. S. Cold spray technology: future of coating deposition processes. **Frattura ed Integrita Strutturale**, v. 22, p. 69-84, 2012.

SINGH, H.; SIDHU, T. S.; KALSI, S. B. S.; KARTHIKEYAN, J. Development of cold spray from innovation to emerging future coating technology. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 35, n. 3, p. 231-245, 2013.

SOUTO, R. M.; LAZ, M. M.; REIS, R. L. Degradation characteristics of hydroxyapatite coatings on orthopaedic TiAIV in simulated physiological media investigated by electrochemical impedance spectroscopy. **Biomaterials**, v. 24, n. 23, p. 4213-4221, 2003.

SPENCER, K.; ZHANG, M. X. Heat treatment of cold spray coatings to form protective intermetallic layers. **Scripta Materialia**, v. 61, n. 1, p. 44-47, 2009.

STERN, M. Electrochemical polarization: ferrous-ferric electrode kinects on stainless steel. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 104, n. 9, p. 559-563, 1957.

TAIT, W. S. An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists. Wisconsin: Pair Odocs, 1994.

TAO, Y.; XIONG, T.; SUN, C.; JIN, H.; DU, H.; LI, T. Effect of α -Al₂O₃ on the properties of cold sprayed Al/ α -Al₂O₃ composite coatings on AZ91D magnesium alloy. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 1, p. 261-266, 2009.

TAO, Y.; XIONG, T.; SUN, C.; KONG, L.; CUI, X.; LI, T.; SONG, G. L. Microstructure and corrosion performance of a cold sprayed aluminium coating on AZ91D magnesium alloy. **Corrosion Science**, v. 52, n. 10, p. 3191-3197, 2010.

TIRINGER, U.; KOVAČ, J.; MILOŠEV, I. Effects of mechanical and chemical pretreatments on the morphology and composition of surfaces of aluminium alloys 7075-T6 and 2024-T3. **Corrosion Science**, v. 119, p. 46-59, 2017.

TOMLINSON, W. J.; LINZELL, C. R. Anodic polarization and corrosion of cemented carbides with cobalt and nickel binders. **Journal of Materials Science**, v. 23, n. 3, p. 914-918, 1988.

TÜKEN, T.; YAZICI, B.; ERBIL, M. The use of polyindole for prevention of copper corrosion. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 16/17, p. 4802-4809, 2006.

VAN INGELGEM, Y.; HUBIN, A.; VEREECKEN, J. Investigation of the first stages of the localized corrosion of pure copper combining EIS, FE-SEM and FE-AES. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 27, p. 7642-7650, 2007.

VILLA, M.; DOSTA, S.; FERNANDEZ, J.; GUILEMANY, J. M. La proyeccion fria (CGS): una alternativa a las tecnologias convencionales de deposicion. **Revista de Metalurgia**, v. 48, n. 3, p. 175-191, 2012.

WANG, D.; XIANG, B.; LIANG, Y.; SONG, S.; LIU, C. Corrosion control of copper in 3.5 w.t% NaCl solution by domperidone: experimental and theoretical study. **Corrosion Science**, v. 85, p. 77-86, 2014.

WANG, J.; XU, C.; LV, G. Formation processes of CuCl and regenerated Cu crystals on bronze surfaces in neutral and acidic media. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 18, p. 6294-6303, 2006.

WIEDER, H.; CZANDERNA A. W. The oxidation of copper films to cuo 0,67. **Journal** of Physical Chemistry, v. 65, n. 2, p. 816-821, 1962.

WONG, K. P.; ALKIRE, R. C. Local chemistry and growth of single corrosion pits in aluminum. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 137, n. 10, p. 3010-3015, 1990.

YIN, S.; WANG, X.; LI, W.; LIAO, H.; JIE, H. Deformation behavior of the oxide film on the surface of cold sprayed powder particle. **Applied Surface Science**, v. 259, p. 294-300, 2012.

YU, M.; LI, W.; GUO, X.; LIAO, H. Impacting behavior of large oxidized copper particles in cold spraying. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 22, p. 433-440, 2013.

ZHANG, X., HE, W.; ODNEVALL WALLINDER, I.; PAN, J.; LEYGRAF, C. Determination of instantaneous corrosion rates and runoff rates of copper from naturally patinated copper during continuous rain events. **Corrosion Science**, v. 44, n. 9, p. 2131-2151, 2002.

ZHAO, Z.; FRANKEL, G. S. On the first breakdown in AA7075-T6. **Corrosion Science**, v. 49, n. 7, p. 3064-3088, 2007.

ZHOU, X.; MOHANTY, P. Electrochemical behavior of cold sprayed hydroxyapatite/titanium composite in Hanks' solution. **Electrochimica Acta**, v. 65, p. 134-140, 2012.

ZHU, Q. J.; WANG, K.; WANG, X. H.; HOU, B. R. Electrochemical impedance spectroscopy analysis of cold sprayed and arc sprayed aluminium coatings serviced in marine environment. **Surface Engineering**, v. 28, n. 4, p. 300-305, 2012.

APÊNDICE

APÊNDICE A - Estudo dos revestimentos a base de alumínio

Figura A1 – Análise de EDS para o revestimento AI-AI₂O₃/AI/aço lixado após ensaio de desgaste por abrasão.



Fonte: Autor

Tabela A1 - Resultados das análises de EDS (% m/m) após o ensaio de desgaste por abrasão apresentando os elementos e suas respectivas porcentagens em massa.

Amostra	O-K	Al-K
Ponto 1	32,93	67,07
Ponto 2	42,28	57,72

Figura A2 – Evolução da seção transversal do revestimento Al/aço jateado com tempo de imersão: Antes da imersão (a), após 800 h (b, c), 1200 h (d, e), 2200 h (f, g).







(C)





(e)





Fonte: Autor

Figura A3 – Diagramas de EIS para o revestimento Al/aço lixado: a) Diagrama de Nyquist e b) Bode log |Z| *vs.* log *f* e bode Φ *vs.* log *f*.





Figura A4 – Diagramas de EIS para o revestimento AI-AI₂O₃/AI/aço lixado: a) Diagrama de Nyquist e b) Bode log |Z| *vs.* log *f* e bode Φ *vs.* log *f*.





Figura A5 – Diagramas de EIS para o revestimento Al/aço jateado: A) Diagrama de Nyquist e B) Bode log |Z| *vs.* log *f* e bode Φ *vs.* log *f*.





Figura A6 – Fotos do revestimento Al/aço lixado em solução de NaCl 3,5% contendo 1% de aluminon.



(a) 3 h





Fonte: Autor

Tabela A2 - Parâmetros dos CEEs utilizados para ajustar os diagramas de EIS (Figura 49 e Figura 50) obtidos em diferentes tempos de imersão em meio de 3,5% NaCl para o substrato e os revestimentos a base de alumínio. Os valores em parênteses são a porcentagem de erro de cada um dos elementos do circuito.

Tempo/h	1 h	4 h	7 h	12 h	18 h	24 h	48 h	96 h
$R_{\rm s}/\Omega~{\rm cm}^2$	26 (0,2)	26 (0,4)	26 (0,1)	27 (0,2)	26 (0,3)	27 (0,1)	26 (0,1)	26 (0,1)
<i>CPE</i> _{dl-} T/µF cm ⁻² s ^{ndl-1}	208 (0,4)	218 (0,8)	74 (1,5)	72 (2,8)	192 (1,4)	157 (0,5)	165 (0,6)	167 (1)
n _{dl}	0, 8 (0,1)	0, 8 (0,2)	0,86 (0,2)	0,87 (0,4)	0,88 (0,3)	0,90 (0,1)	0,88 (0,1)	0,87 (0,2)
$R_{\rm ct}/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^2$	3,3 (0,8)	3,2 (0,8)	0,78 (5)	0,5 (8,3)	3,7 (8,3)	6,2 (6)	4,2 (6,4)	3,1 (8,7)
<i>CPE</i> _{film} -T/µF cm ⁻² s ^{nfilm-1}	-	-	82 (1)	96 (1,5)	193 (20)	68 (7,6)	69 (6,3)	65 (4,9)
n _{film}	-	-	0,66 (0,5)	0,63 (0,5)	0, 94(7,3)	0,82 (2,5)	0,80 (2,3)	0,80 (2,3)
$R_{\rm film}/{ m k}\Omega~{ m cm}^2$	-	-	9,1 (0,7)	7,9 (0,9)	2,1 (16)	6,4 (6)	5 (5,8)	5,2 (5,5)
χ ² /10 ⁻³	0,3	1	0,05	0,01	0,5	0,04	0,03	0,06

Substrato

Al/aço lixado

Tempo/h	8 h	11 h	13 h	22 h	27 h	29 h	32 h	36 h
$R_{\rm s}/\Omega~{\rm cm}^2$	20 (0,2)	20 (0,2)	20 (0,2)	20 (0,2)	20 (0,2)	20 (0,3)	20 (0,3)	20 (0,3)
¹ <i>CPE</i> _{dl-} T/µFcm ⁻² s ^{ndl-1}	51 (0,6)	52 (0,5)	53 (0,5)	58 (0,6)	60 (0,6)	60 (0,7)	60 (0,7)	62 (0,8)
n _{dl}	0,9 (0,1)	0,9 (0,1)	0,9 (0,1)	0,9 (0,1)	0,9 (0,1)	0,9 (0,1)	0,9 (0,1)	0,9 (0,2)
$(R_{\rm OX}+R_{\rm ct})/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^2$	9,5 (1)	10 (1)	10 (1)	7,2 (1)	7,6 (1,2)	7,5 (1,2)	7,6 (1,2)	6,3 (1)
<i>CPE</i> _{film} -T/mF cm ⁻² s ^{ntilm-1}	1,2 (9)	0,82 (7)	0,68 (9)	0,76 (4)	0,88 (5)	0,75 (5)	0,77 (5,3)	0,98 (6)
<i>n</i> _{film}	1 (4)	1 (4)	0,83 (3)	0,80 (2)	0,80 (2,7)	0,70 (2,6)	0,70 (2,6)	0,70 (3,3)
R _{film} /kΩ cm²	3,2 (6)	6,5 (9)	9,1 (6)	15 (5)	12 (6)	16 (5)	15 (5)	12 (6,3)
χ ² /10 ⁻³	1	0,7	0,8	1,1	0,9	1,1	1	1,5

Tempo/h	47 h	51 h	57 h	70 h	77 h	82 h	98 h	106 h
$R_{\rm s}/\Omega~{\rm cm}^2$	21 (0,4)	21 (0,3)	21 (0,3)	21 (0,3)	20 (0,3)	22 (0,4)	20 (0,3)	22 (0,3)
¹ <i>CPE</i> _{dl-} T/µF cm ⁻² s ^{ndl-1}	62 (0,8)	62 (0,7)	62 (0,7)	60 (0,7)	62 (0,7)	62 (0,8)	70 (0,7)	70 (0,6)
n _{dl}	0,9 (0,2)	0,88 (0,2)	0,88 (0,2)	0,88 (0,2)	0,94 (0,4)	0,87 (0,2)	0,87 (0,1)	0,87 (0,1)
$(R_{\rm OX}+R_{\rm ct})/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^2$	8,3 (1,4)	9,3 (1)	7,6 (1,1)	9 (1)	6,7 (2,3)	8 (1)	7 (0,9)	8 (1)
<i>CPE</i> _{film} -T/mF cm ⁻² s ^{nfilm-1}	0,98 (8)	1,0 (8)	1,3 (7)	1,3 (7)	0,64 (8)	3,3 (16)	2,5 (9)	2,1 (9)
<i>n</i> _{film}	0,80 (3)	0,84 (3)	0,85 (3)	0,89 (3)	0,70 (1)	0,98 (6)	1 (4)	0,95 (3,5)
R _{film} /kΩ cm²	12 (6,4)	12 (5,4)	9,4 (5)	10 (6)	9,4 (13)	3,4 (12)	3,7 (7)	5 (5)
χ ² /10 ⁻³	2	1,6	1,7	1,6	1	2	1,4	1

Tempo/h	118 h	127 h	143 h	152 h	165 h	174 h	187 h	200 h
$R_{\rm s}/\Omega~{\rm cm}^2$	19 (0,3)	21 (0,3)	22 (0,3)	22 (0,3)	22 (0,3)	21 (0,3)	21 (0,2)	20 (0,2)
<i>CPE</i> _{dl-} T/µF cm ⁻² s ^{ndl-1}	74 (0,7)	77 (0,6)	84 (0,7)	84 (0,6)	87 (0,6)	88 (0,6)	85 (0,5)	81 (0,5)
n _{dl}	0,87 (0,1)	0,86 (0,1)	0,85 (0,1)	0,85 (0,1)	0,84 (0,1)	0,85 (0,1)	0,85 (0,1)	0,84 (0,1)
$(R_{\rm OX}+R_{\rm ct})/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^2$	6 (0,9)	7 (0,9)	7,1 (1)	9 (1)	8,3 (1)	8 (1)	10 (1)	13 (1)
<i>CPE</i> _{film} -T/mFcm ⁻² s ^{nfilm-1}	1,7 (7,2)	3,0 (13)	2,5 (11)	2,5 (11)	2,4 (12)	2,0 (9)	0,96 (6)	0,72 (7)
n _{film}	1 (3)	0,91 (5)	0,96 (4)	1 (5)	1 (5)	0,95 (4)	0,85 (2)	0,84 (3)
$R_{\rm film}/{ m k}\Omega~{ m cm}^2$	4 (5,5)	3 (7)	3,6 (5)	3,8 (9)	3,8 (9)	5 (8)	11 (4)	17 (4,7)
χ ² /10 ⁻³	1,2	1,2	1,4	1	1	0,9	0,8	0,8

Tempo/h	213 h	221 h	237 h	243 h	261 h	285 h	294 h	312 h
$R_{\rm s}/\Omega~{\rm cm}^2$	21 (0,2)	22 (0,2)	21 (0,23)	21 (0,2)	20 (0,2)	20 (0,2)	20 (0,2)	21 (0,2)
¹ <i>CPE</i> _{dl-} T/µFcm ⁻² s ^{ndl-1}	84 (0,5)	77 (0,5)	77 (0,45)	75 (0,4)	75 (0,4)	74 (0,4)	73 (0,45)	73 (0,4)
n _{dl}	0,85 (0,1)	0,85 (0,1)	0,85 (0,1)	0,85 (0,1)	0,85 (0,1)	0,85 (0,1)	0,85 (0,1)	0,85 (0,1)
$(R_{\rm OX}+R_{\rm ct})/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^2$	14 (1)	17 (1)	16 (1)	15 (1)	16 (1)	17 (1)	18 (1)	17 (1)
<i>CPE</i> _{film} -T/mF cm ⁻² s ^{nfilm-1}	0,64 (7)	0,54 (9)	0,47 (5)	0,43 (4)	0,38 (4)	0,38 (4,7)	0,39 (4,7)	0,40 (4)
<i>n</i> _{film}	0,87 (3,3)	0,89 (5)	0,83 (2)	0,86 (1,7)	0,82 (1,6)	0,83 (1,9)	0,82 (1,9)	0,83 (2)
R _{film} /kΩ cm²	18 (7)	22 (11)	28 (3)	34 (4)	39 (3)	40 (3,5)	40 (3,5)	37 (5)
χ ² /10 ⁻³	0,7	0,9	0,6	0,4	0,5	0,5	0,6	0,5

Tempo/h	323 h	347 h	371 h	395 h	421 h	445 h	469	491 h
$R_{\rm s}/\Omega~{\rm cm}^2$	21 (0,2)	20 (0,1)	18 (0,1)	18 (0,3)	18 (0,3)	18 (0,2)	18 (0,3)	18 (0,3)
¹ <i>CPE</i> _{dl-} T/µF cm ⁻² s ^{ndl-1}	72 (0,4)	36 (9)	36 (9)	73 (0,5)	75 (0,5)	75 (0,4)	75 (0,5)	74 (0,5)
n _{dl}	0,84 (0,1)	0,89 (1)	0,89 (1)	0,85 (0,1)	0,85 (0,1)	0,84 (0,1)	0,84 (0,1)	0,84 (0,1)
$(R_{\rm OX}+R_{\rm ct})/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^2$	21 (1)	0,02 (10)	0,02 (9)	16 (10)	15 (1)	14 (1)	17 (1)	16 (1)
<i>CPE</i> _{film} -T/mF cm ⁻² s ^{nfilm-1}	0,26 (4)	0,04 (10)	0,04 (9)	0,65 (7)	0,74 (8)	0,86 (6)	0,84 (8)	0,85 (8)
<i>n</i> _{film}	0,8 (2)	0,8 (0,6)	0,8 (0,5)	0,83 (3)	0,87 (3)	0,92 (2)	0,9 (3)	0,9 (4)
R _{film} /kΩ cm²	62 (4,2)	14 (0,7)	17 (0,8)	23 (5)	17 (7)	15 (4)	18 (7)	17 (12)
χ ² /10 ⁻³	0,5	0,1	0,1	0,8	0,6	0,5	0,7	0,6

Tempo/h	515	539 h	565 h	587 h	644 h	706
$R_{\rm s}/\Omega~{\rm cm}^2$	18 (0,3)	18 (0,3)	18 (0,2)	18 (0,3)	18 (0,2)	18 (0,2)
¹ CPE _{dl-} T/µF cm ⁻² s ^{ndl-1}	74 (0,5)	74 (0,5)	73 (0,5)	75 (0,5)	74 (0,5)	75 (0,5)
n _{dl}	0,84 (0,1)	0,84 (0,1)	0,85 (0,1)	0,85 (0,1)	0,84 (0,1)	0,84 (0,1)
$(R_{\rm OX}+R_{\rm ct})/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^2$	17 (1)	16 (1)	17 (1)	16 (1)	20 (1)	17,5 (1)
<i>CPE</i> _{film} -T/mF cm ⁻² s ^{nfilm-1}	0,91 (8)	0,93 (7)	1,1 (9)	1,1 (9)	1,1 (15)	0,87 (10)
<i>N</i> _{film}	0,9 (3)	0,9 (3)	0,96 (3)	1 (3)	1 (6)	0,82 (4)
$R_{\rm film}/{ m k}\Omega~{ m cm}^2$	19 (6)	17 (5)	16 (7)	13,5 (6)	11,6 (16)	18 (8)
χ ² /10 ⁻³	0,7	0,7	0,8	0,8	0,6	0,9

AI-AI₂O₃/AI/aço lixado

Tempo/h	3 h	5 h	9 h	12 h	15 h	17 h	19 h	21 h
$R_{\rm s}/\Omega~{\rm cm}^2$	11 (0,3)	11 (0,3)	11 (0,3)	11 (0,5)	11 (0,6)	11 (0,3)	11 (0,3)	11 (0,3)
¹ CPE _{dl-} T/µF cm ⁻² s ^{ndl-1}	45 (1)	46(0,9)	48 (0,8)	49 (1,5)	51 (1,6)	51 (1,6)	55 (0,6)	58 (0,61)
n _{dl}	0,85 (0,2)) 0,85(0,2)	0,85 (0,2) 0,85 (0,3) 0,85 (0,3)	0,85 (0,55)	0,85 (0,16)	0,84 (0,12)
$(R_{\rm OX}+R_{\rm ct})/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^2$	6 (4,6)	7,3(4)	8,7 (3,5)	8,9 (7)	8,6 (7,4)	8,2 (4)	8,2 (6)	8 (1)
CPE_{film} -T/mF cm ⁻² s ^{ntilm-1}	0,09 (25)	0,12(13)	0,12 (9)	0,14 (17)	0,20 (21)	0,17 (12)	0,49 (8)	1,0 (8)
n _{film}	1 (14)	0,96(9)	0,98 (9,2) 0,82 (13)	0,67 (12)	0,83 (15)	0,70	0,70
R _{film} /kΩ cm²	1,27 (27)	2,8(15)	4,5 (16)	6,5 (19)	8,2 (15)	4,1 (24)	4 (3)	3,8 (7)
χ ² /10 ⁻³	0,4	0,57	0,62	1,87	2,2	0,46	0,56	0,65
			1					T
Tempo/h	24 h	29 h	33 h	37 h	42 h	46 h	50 h	55 h
$R_{\rm s}/\Omega~{\rm cm}^2$	11 (0,4)	11 (0,3)	11 (0,3)	11 (0,3)	11 (0,36)	11 (0,3)	11 (0,3)	12 (0,3)
¹ CPE _{dl-} T/µF cm ⁻² s ^{ndl-1}	62 (0,7)	63 (0,5)	63 (0,5)	68 (0,5)	69 (0,65)	70 (0,5)	70 (0,5)	69 (0,57)
n _{dl}	0,84 (0,15)	0,83 (0,10)	0,83 (0,1)	0,83 (0,11)	0,83 (0,14)	0,83 (0,11)	0,83 (0,11)	0,83 (0,12)
$(R_{\rm OX}+R_{\rm ct})/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^2$	7,1 (1,6)	8,7 (0,53)	8,7 (0,53)	8,5 (0,8)	9,4 (1,17)	9,5 (1)	9,5 (1)	11,2 (1,1)
<i>CPE</i> _{film} -T/mF cm ⁻² s ^{nfilm-1}	1,3 (11)	2,1 (3)	2,1 (3)	1,6 (7)	1,5 (10)	1,2 (8)	1,2 (8)	1,4 (10)
n _{film}	0,60 (6,9)	0,70	0,70	0,75 (3,5)	0,75 (4)	0,73 (3,6)	0,73 (3,6)	0,74 (4,6)
<i>R</i> _{film} /kΩ cm ²	10,3 (15)	12 (8)	12 (8)	9,3 (6,4)	11 (8)	12 (6,6)	12 (6,6)	13,8 (9)
χ ² /10 ⁻³	0,82	0,58	0,58	0,53	0,87	0,59	0,59	0,73

Tempo/h	59 h	63 h	67 h	70 h	74 h	78 h	82 h	100 h
$R_{\rm s}/\Omega~{\rm cm}^2$	11 (0,3)	11 (0,3)	11 (0,32)	12 (0,33)	12 (0,31)	13 (0,3)	11 (0,3)	12 (0,3)
¹ <i>CPE</i> _{dl-} T/µF cm ⁻² s ^{ndl-1}	71 (0,54)	71 (0,5)	71 (0,53)	70 (0,52)	68 (0,50)	70 (0,5)	71 (0,47)	69 (0,51)
n _{dl}	0,83 (0,11)	0,83 (0,11)	0,83 (0,11)	0,83 (0,11)	0,83 (0,11)	0,83 (0,11)	0,83 (0,1)	0,83 (0,11)
$(R_{\rm OX}+R_{\rm ct})/k\Omega \ {\rm cm}^2$	9,8 (0,9)	10 (0,8)	10,3 (0,93)	12 (0,9)	13,7 (1)	12,4 (1)	11 (0,8)	12,6 (1)
<i>CPE</i> _{film} -T/mF cm ⁻² s ^{nfilm-1}	1,6 (8,2)	1,6 (7,4)	1,4 (7,5)	1,2 (7,1)	1,1 (8,3)	1,2 (8)	1,3 (6,9)	1,1 (7,6)
n _{film}	0,82 (3,2)	0,82 (2,8)	0,81 (3)	0,86 (2,6)	0,78 (3,4)	0,78 (3,4)	0,83 (2,6)	0,83 (2,6)
$R_{ m film}/ m k\Omega~ m cm^2$	9,7 (5,5)	10,8 (5,3)	12,3 (5,4)	14,4 (4,5)	19,3 (7,2)	16,5 (7)	12,4 (4,7)	16 (5,6)
χ ² /10 ⁻³	0,65	0,52	0,6	0,6	0,56	0,5	0,5	0,5
Tempo/h	113 h	127 h	140 h	152 h	166 h	171 h	195 h	220 h
$R_{\rm s}/\Omega~{\rm cm}^2$	11 (0,3)	11 (0,4)	11 (0,4)	11 (0,3)	12 (0,37)	11 (0,4)	11 (0,4)	11 (0,34)
¹ CPE _{dl-} T/µF cm ⁻² s ^{ndl-1}	70 (0,56)	67 (0,6)	68 (0,6)	67 (0,5)	64 (0,6)	63 (0,84)	61 (0,65)	62 (0,5)
n _{dl}	0,84 (0,1)	0,84 (0,1)	0,84 (0,13)	0,84 (0,1)	0,85 (0,1)	0,86(0,1)	0,85 (0,14)	0,85 (0,11)
$(R_{\rm OX}+R_{\rm ct})/k\Omega \ {\rm cm}^2$	11,6 (1)	13 (1)	12,3 (1)	13,6 (0,9)	15,6 (0,9)	8,9 (1,5)	24 (1,7)	18 (0,9)
CPE _{film} -T/mF cm ^{−2} s ^{nfilm−1}	1,1 (7,2)	1,2 (8,6)	1,1 (6,7)	1,2 (7,9)	0,92 (7,6)	0,64(5,6)	0,60(12)	1,3 (9)
n _{film}	0,84 (2,7)	0,85 (3,2)	0,89 (2,4)	0,86 (2,9)	0,87 (2,7)	0,84(2,3)	0,87 (4,2)	0,92 (3)
$R_{\rm film}/\rm k\Omega~cm^2$	14 (4,6)	15,7 (5,8)	17,2 (4,3)	16 (5,4)	22 (5,3)	16,2(3,5)	24 (6,4)	17,6 (5,5)
$\chi^{2}/10^{-3}$	0,7	0,80	0,80	0,71	0,86	1,3	1,2	0,7

Tempo/h	248 h	272 h	296 h	320 h	344 h	368 h	392 h	416 h
$R_{\rm s}/\Omega~{\rm cm}^2$	11 (0,4)	11 (0,4)	11 (0,4)	10 (0,4)	10 (0,4)	10 (0,4)	10 (0,5)	10 (0,5)
¹ CPE _{dl-} T/µF cm ⁻² s ^{ndl-1}	62 (0,6)	62 (0,6)	62 (0,6)	63 (0,6)	62 (0,6)	64 (0,6)	63 (0,6)	61 (0,75)
n _{dl}	0,85 (0,13)	0,85 (0,13)	0,85 (0,1)	0,85 (0,1)	0,85 (0,1)	0,85 (0,1)	0,85 (0,1)	0,85 (0,16)
$(R_{\rm OX}+R_{\rm ct})/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^2$	17 (1,1)	17,2 (1,1)	18,6 (1)	16,9 (1)	18 (1)	12,4 (1)	15,8 (1,3)	21 (1,7)
<i>CPE</i> _{film} -T/mF cm ⁻² s ^{nfilm2-1}	1,1 (10)	1,2 (11)	1,3 (10)	1,2 (9)	1,2 (9)	1,4 (8,2)	0,83 (8,4)	0,56 (9,3)
n _{film}	0,87 (3,5)	0,89 (3,8)	0,94 (3,2)	0,92 (3,2)	0,90 (3,2)	0,89 (2,9)	0,88 (3)	0,9 (3,2)
R _{film} /kΩ cm ²	18,5 (6,5)	17 (7)	18 (5,9)	15,7 (5,5)	17,5 (5,5)	13 (4,9)	20 (5)	31,7 (5,2)
χ ² /10 ⁻³	0,9	0,9	1,1	1,0	1,2	0,9	1,1	1,6

Tempo/h	440 h	534 h	537 h	539 h	542 h	545 h (54)	547 h	548 h
$R_{\rm s}/\Omega~{\rm cm}^2$	10 (0,45)	7 (0,8)	7,3 (0,3)	7 (0,7)	7 (0,27)	7 (0,3)	7 (0,24)	7 (0,2)
$^{1}CPE_{dl}T/\mu F cm^{-2} s^{ndl-1}$	59 (0,67)	37 (3,9)	54 (0,9)	55 (1,4)	58 (0,7)	62 (0,6)	64 (0,4)	68 (0,4)
n _{dl}	0,85 (0,1)	0,85 (0,6)	0,85 (0,15)	0,85 (0,2)	0,85 (0,12)	0,84 (0,12)	0,83 (0,1)	0,83 (0,1)
$(R_{\rm OX}+R_{\rm ct})/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^2$	22,6 (1,5)	2,3 (13)	3,8 (4)	4,3 (6)	5,2 (2,45)	5,4 (1)	0,14 (0,66)	0,2 (12)
CPE_{film} -T/mF cm ⁻² s ^{nfilm2-1}	0,60 (8,8)	0,03 (32)	0,14 (12)	0,12 (21)	0,15 (18)	1,7 (19)	1,3 (5,5)	1,6 (6)
n _{film}	0,92 (2,9)	1 (14)	0,85 (7)	0,87 (11)	1	1	1	1
$R_{\rm film}/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^2$	30 (4,9)	0,94 (33)	1,66 (12)	1,7 (19)	1,2 (9,5)	0,71 (17)	4,4 (3,5)	3,4 (0,8)
χ ² /10 ⁻³	1,4	3,3	0,4	0,5	0,4	0,6	0,3	0,2

Tempo/h	600 h	621 h	628 h	652 h	676 h
$R_{\rm s}/\Omega~{\rm cm}^2$	7 (0,2)	7 (0,2)	7 (0,2)	7 (0,2)	7 (0,4)
$^{1}CPE_{dl}T/\mu F cm^{-2} s^{ndl-1}$	83 (0,4)	82 (0,3)	81 (0,3)	74 (0,3)	77 (0,6)
n _{dl}	0,83 (0,1)	0,83 (0,1)	0,83 (0,1)	0,83 (0,1)	0,82 (0,1)
$(R_{\rm OX}+R_{\rm ct})/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^2$	7,7 (0,6)	9,7 (0,5)	11,7 (0,5)	13,7 (0,6)	6 (0,5)
<i>CPE</i> _{film} -T/mF cm ⁻² s ^{nfilm2-1}	1,7 (5,5)	2,4 (5)	1,8 (5,8)	1,7 (6,3)	0,95 (3,2)
<i>n</i> _{film}	0,82 (2)	0,89 (1,7)	0,86 (2)	0,88 (2,16)	1
R _{film} /kΩ cm²	7,8 (3,5)	8,11 (3)	9,9 (3,6)	12 (3,9)	3,4 (3,7)
χ²/10 ⁻³	0,3	0,2	0,2	0,3	0,8

Al/aço jateado

Tempo/h	74 h	120 h	168 h	192 h	216 h	240 h	264 h	288 h
$R_{\rm s}/\Omega~{\rm cm}^2$	18,8 (0,4)	18,2 (0,4)	18,2 (0,3)	18,2 (0,4)	18,4 (0,3)	18,3 (0,3)	17,6 (0,3)	17,7 (0,4)
CPE_{OX} -T/µF cm ⁻² s ⁿ⁻¹	83 (1)	83 (1)	80 (0,9)	78 (1)	75 (1)	74,6 (1)	75 (0,9)	74 (0,9)
n	0,76 (0,2)	0,76 (0,2)	0,76 (0,2)	0,76 (0,2)	0,76 (0,2)	0,76 (0,2)	0,76 (0,2)	0,76 (0,2)
$R_{\rm OX}/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^2$	0,77 (7,4)	1,0 (7,4)	1,2 (7)	1,2 (7)	1,2 (6,7)	1,2 (6,3)	1,1 (6,2)	0,94 (7)
C _{dl} /µF cm ^{−2}	57 (5,9)	54 (6,2)	53 (6)	59 (6)	59 (6)	58 (5,7)	56 (5,5)	46 (5,6)
$R_{\rm ct}/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^2$	7 (1)	7 (1)	7,7 (1,1)	6,7 (1,2)	6,7 (1,2)	6,9 (1,2)	7,2 (1)	9,4 (0,9)
C _{film} /mF cm ⁻²	9,6 (4)	9 (4)	7,8	8,6	8,1	6,5 (3)	7,5 (3,3)	5,7 (3,3)
R _{film} /kΩ cm²	4 (5,1)	3,8 (4)	4,4 (4,1)	4,1 (4)	4,2 (4)	4,9 (3)	4,4 (3)	5,9 (3,7)
χ ² /10 ⁻³	0,8	0,7	0,5	0,6	0,6	0,6	0,5	0,6

Tempo/h	312	336	360	384	408 h	432 h	480 h	528 h
$R_{\rm s}/\Omega~{\rm cm}^2$	17,7 (0,4)	18 (0,4)	17,6 (0,3)	18 (0,4)	18 (0,4)	17 (0,5)	18 (0,5)	18 (0,5)
<i>CPE</i> _{OX} -T/µFcm ⁻² s ⁿ⁻¹	71 (1)	70 (0,8)	72 (0,8)	69 (1)	69 (0,8)	69 (1)	64 (1)	65 (1,3)
n	0,76 (0,2)	0,76 (0,2)	0,76 (0,2)	0,76 (0,2)	0,76 (0,2)	0,76 (0,2)	0,77 (0,2)	0,76 (0,2)
$R_{\rm OX}/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^2$	0,94 (7,2)	1,0 (6,4)	1,1 (6,3)	1,2 (8,2)	1,2 (6,7)	1,0 (9)	1,1 (6,3)	1,3 (6,4)
C _{dl} /µF cm ^{−2}	50 (6)	45 (5,2)	43 (5,1)	45 (6,5)	43 (5,3)	40 (7)	62 (5,5)	68 (6)
$R_{\rm ct}/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^2$	7,8 (1)	11,6 (0,8)	10,2	11,3	11,4 (0,8)	13,4 (1)	10,5(1)	7,3 (1,2)
C _{film} / mF cm ^{−2}	6,3 (3,7)	5,3 (3,4)	5,2 (3)	6,97 (4,4)	4,8 (3)	2,7 (3,6)	7,8 (5,4)	9,9 (4,5)
R _{film} /kΩ cm²	4,5 (3,7)	6,8 (3,9)	6,1	7 (6,7)	7,2 (3,5)	9,5 (3,2)	5 (6,5)	4,5 (6,5)
χ ² /10 ⁻³	0,6	0,5	0,4	0,4	0,5	0,8	0,9	0,9

Tempo/h	552	576	624 h	672 h	696 h	720 h	744 h	768 h
$R_{\rm s}/\Omega~{\rm cm}^2$	17 (0,4)	17 (0,4)	16 (0,4)	15 (0,5)	15 (0,5)	16 (0,5)	15 (0,5)	15,8 (0,5)
<i>CP</i> E _{OX} -T/µFcm ⁻² s ⁿ⁻¹	70 (1)	68 (1)	67 (1)	69 (1)	67 (1)	67 (1,2)	69 (1,2)	65 (1,2)
n	0,76 (0,2)	0,76 (0,2)	0,76 (0,2)	0,76 (0,2)	0,76 (0,2)	0,76 (0,2)	0,76 (0,2)	0,76 (0,2)
$R_{\rm OX}/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^2$	1,2 (5,9)	1,2 (6)	1,2 (6)	1,2 (7,6)	1,2 (7,5)	1,0 (7,9)	1,0 (8)	1,0 (8,1)
C _{dl} /µF cm ^{−2}	61 (5,3)	57 (5,2)	49 (5,7)	46 (6,2)	54 (6,3)	53 (6,5)	47 (6,5)	50 (6,5)
$R_{\rm ct}$ / k Ω cm ²	8,1 (1)	9,9 (1)	14,9 (0,9)	18 (1)	19 (1,1)	16,2 (1,1)	16,2 (1,1)	17,5 (1,1)
C _{film} /mF cm ⁻²	6,7 (3,5)	5,4 (3,6)	4,0 (3,6)	2,1 (4,3)	2,9 (5,7)	3,0 (5,7)	2,7 (5,3)	3 (5)
$R_{\rm film}/{ m k}\Omega~{ m cm}^2$	5,2 (4)	6,2 (4)	10,5 (5)	11,8 (3,5)	10,7 (5,3)	12 (9,3)	10 (7)	11 (5,3)
χ ² /10 ⁻³	0,6	0,7	0,7	0,1	0,1	0,1	1	1

Tempo/h	816	1046 h	1400 h	2200 h
$R_{\rm s}/\Omega~{\rm cm}^2$	15,8 (0,5)	15 (0,7)	17 (0,7)	16 (0,5)
<i>CP</i> E _{OX} -T/µFcm ⁻² s ⁿ⁻¹	65 (1,2)	64 (1,2)	64 (1,2)	61 (1,2)
n	0,76 (0,2)	0,77 (0,2)	0,77 (0,2)	0,77 (0,2)
$R_{\rm OX}/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^2$	1,1 (9)	0,68 (8)	0,45 (9)	0,23 (9)
C _{dl} /µF cm ^{−2}	48 (7,4)	47 (6)	46 (6)	48 (5,6)
$R_{\rm ct}$ / k Ω cm ²	17 (1,2)	16 (1)	28 (1,4)	28 (1,4)
C _{film} /mF cm ^{−2}	3,3 (5)	3,4 (5)	2,2 (1,3)	2,2 (6,7)
R _{film} /kΩ cm²	10 (5,8)	11,2 (6)	14 (5,8)	18 (7,6)
χ ² /10 ⁻³	1,3	0,8	1	0,9

Figura A7 – Análise de EDS para o revestimento Al/aço lixado após 2000 horas em névoa salina (NaCl 5%).









Full scale counts: 1690







Tabela A3 - Resultados das análises de EDS (%/mm) após 2000 h de exposição do revestimento Al/aço lixado em névoa salina (NaCl 5%).

Amostra	O-K	Na-K	Al-K
Ponto 1	54,40	0,83	44,77
Ponto 2	22,44		77,56
Ponto 2	11,97		88,03

Figura A8 – Análise de EDS para o revestimento Al-Al₂O₃/Al/aço lixado após 2000 horas em névoa salina (NaCl 5%).



Tabela A4 - Resultados das análises de EDS (%/mm) após 2000 h de exposição do revestimento AI-Al₂O₃/Al/aço lixado em névoa salina (NaCl 5%).

Amostra	O-K	Na-K	Al-K	CI-K
Ponto 2	56,37	0,61	41,76	1,25

APÊNDICE B - Estudo dos revestimentos de WC-Co

Figura B1 – Análise de EDS para o revestimento WC-25Co após polimento.



Full scale counts: 748

WC-25-09(1)_pt1





Fonte: Autor

Tabela B1 - Resultados das análises de EDS (% m/m) após o ensaio de desgaste por abrasão apresentando os elementos e suas respectivas porcentagens em massa.

Amostra	С	0	Со	W
Ponto 1	0,17	2,21	6,76	90,86
Ponto 2		2,48	50,67	46,85

Figura B2 – Imagens de SEM e mapa de EDS da superfície do revestimento WC-25Co, mostrando os elementos constituintes do revestimento.



Fonte: Autor

Figura B3 – Imagens de SEM da seção transversal dos revestimentos (20 µm do topo do Revestimento) após os experimentos de EIS: (a) WC-12Co (~600 h), (b) WC-25Co (~700 h). (A) partículas de WC não corroídas, (B) Pites em pontos específicos do revestimento (C) perda de partículas de WC.







Fonte: Autor

Figura B4 – Análise de EDS para o revestimento WC-25Co após as medidas de EIS (~700 h) em três pontos: (1) Topo do revestimento (camada menos compacta), (2) meio do revestimento (camada mais compacta), (3) revestimento parte inferior próximo ao substrato.



249



Full scale counts: 1263 WC-25-EIS-05(1)_pt2



Full scale counts: 947

WC-25-EIS-05(1)_pt3



Amostra	0	Со	W
Ponto 1	1,60	10,81	87,58
Ponto 2	1,27	8,98	89,75
Ponto 3	2,23	23,74	74,03

Tabela B2 - Resultados das análises de EDS (% m/m) após 2000 h de exposição do revestimento WC-12Co em névoa salina (NaCl 5%).

Figura B5 - Diagramas de EIS para a liga Al7075-T6 durante diferentes tempos de imersão mostrando a dispersão em BF devido à formação de pites.


Fonte: Autor

Tabela B3 - Parâmetros dos CEEs utilizados para ajustar os diagramas de EIS obtidos em diferentes tempos de imersão em meio de 3,5% NaCl para o substrato e os revestimentos de WC-Co. Os valores em parênteses são a porcentagem de erro de cada um dos elementos do circuito.

Tempo/h	01 h	24 h	96 h	192 h
$R_{\rm s}/\Omega~{\rm cm}^2$	20 (0,6)	23(0,65)	19 (0,50)	20 (0,4)
<i>CPE_{ox}-</i> T/µF cm ⁻² s ⁿ¹⁻¹	4,3 (0,7)	0,18(1,3)	11 (0,60)	10 (0,5)
n _{1,ox}	0,93 (0,1)	0,88(0,2)	0,9 (0,10)	0,9 (0,1)
$R_{ox}/k\Omega \text{ cm}^2$	200 (2,2)	14,0 (2,1)	54 (2,0)	76 (2)
<i>CPE</i> _{dl} -T/µF cm ⁻² s ⁿ²⁻¹	23 (7,7)	168 (2)	47 (6,7)	63 (8)
n _{2,ct}	0,96 (3,5)	0,75 (1,1)	0,5 (12)	0,60 (6)
$R_{\rm ct}/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^2$	216 (10)	36,4 (2,5)	90 (4,6)	210 (20)
$\chi^{2}/10^{-3}$	2,0	1,9	0,7	0,4

|--|

WC-12Co

Tempo/h	1 h	6 h	24 h	72 h	160 h	184 h (07)	280 h (08)	336 h (09)
$R_{\rm s}/\Omega~{\rm cm}^2$	30(0,2)	30(0,1)	30(0,13)	29(0,10)	30(0,17)	28(0,20)	28(0,17)	32(0,14)
CPE_{surf} T/mF cm ⁻² s ⁿ¹⁻¹	1,49 (0,4)	1,59 (0,2)	1,48 (1,2)	1,0 (1,4)	1,0 (1)	1,0 (1,0)	1,0 (0,8)	1,1 (0,6)
n _{surf}	0,76 (0,2)	0,72 (0,1)	0,73 (0,3)	0,79 (0,3)	0,79 (0,3)	0,79 (0,3)	0,78 (0,2)	0,77 (0,22)
$R_{\rm dh}/{ m k}\Omega~{ m cm}^2$	-	-	1,62 (14)	0,43 (5)	0,77 (4)	0,83 (4,4)	1,1 (3,5)	1,3 (3)
CPE_{dl} -T/mF cm ⁻² s ⁿ²⁻¹	-	-	0,28 (5,8)	0,73 (1,9)	1,15 (1,3)	1,27 (1,8)	1,43 (2,3)	1,53 (2,5)
n _{ct}	-	-	0,97 (4,9)	0,75 (0,7)	0,65 (1,0)	0,63 (1,4)	0,65 (1,6)	0,65 (1,6)
$R_{\rm ct}/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^2$	3,0 (1,0)	11,5 (1,2)	5 (3,8)	7,3 (1,3)	11,4 (2,8)	11,5 (4)	11,3 (4)	13,2 (5)
χ ² /10 ⁻⁴	20	6,7	2,8	1,5	1,4	2,0	1,6	1,2

Tempo/h	360 h (10)	408 h (11)	432 h (12)	456 (13)	480 (14)	504 (15)	552 (16)	576 (17)
$R_{\rm s}/\Omega~{\rm cm}^2$	29(0,16)	33,7(0,11)	24(0,16)	23 (0,22)	27 (0,21)	22 (0,23)	25 (0,22)	18 (0,22)
<i>CPE</i> _{surf-} T/mF cm ⁻² s ⁿ¹⁻¹	1,08 (0,6)	1,14 (0,3)	1,62 (1,1)	1,71 (1,8)	1,86 (1,2)	1,78 (1,2)	1,88 (0,9)	2 (0,7)
n _{surf}	0,77 (0,22)	0,73 (0,13)	0,73 (0,3)	0,7 (0,5)	0,7 (0,4)	0,7 (0,4)	0,67 (0,3)	0,67 (0,3)
$R_{\rm dh}/{ m k}\Omega~{ m cm}^2$	1,4 (3)	1,9 (1,5)	0,61 (6,4)	0,44 (7,4)	0,53 (3,7)	0,51 (4)	0,64 (2,5)	0,60 (2)
CPE_{dl} -T/mF cm ⁻² s ⁿ²⁻¹	1,65 (3)	2,81 (3,2)	2,56 (8)	3,63 (8,6)	5,69 (5,9)	5,91 (6,9)	8,10 (8)	8,10 (8)
n _{ct}	0,64 (1,9)	0,73 (1,5)	0,5 (4,2)	0,52 (5)	0,59 (3,5)	0,58 (4,4)	0,69 (2,2)	0,69 (2,2)
$R_{\rm ct}/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^2$	13,2 (6,3)	9,1 (4,5)	1,8 (6)	1,6 (7,6)	2,5 (8,6)	2,2 (10,9)	2,6 (8,4)	3,0 (6,9)
χ ² /10 ⁻⁴	1,4	0,7	1,0	4,0	2,8	3,1	3,1	1,7

WC-25Co

Tempo/h	01 h	05 h	24 h	72 h	144 h	168 h	192 h	216 h
$R_{\rm s}/\Omega~{\rm cm}^2$	19 (0,3)	19 (0,29)	18 (0,2)	18 (0,2)	18 (0,2)	21 (0,2)	21 (0,1)	21 (0,1)
<i>CPE</i> _{surf-} T/mF cm ⁻² s ⁿ¹⁻¹	1,7 (0,3)	1,7 (0,27)	1,34 (0,5)	1,3 (1,6)	1,0 (2)	0,91 (1,3)	0,91 (1)	0,78 (1,5)
n _{surf}	0,70(0,1)	0,69 (0,14)	0,7(0,1)	0,7 (0,4)	0,7 (0,5)	0,78 (0,3)	0,78 (0,3)	0,82 (0,4)
$R_{\rm dh}/{ m k}\Omega~{ m cm}^2$	-	-	0,52 (8)	0,56 (13)	0,5 (7,3)	0,4 (3,6)	0,4 (2,8)	0,35 (3,5)
CPE_{dl} -T/mF cm ⁻² s ⁿ²⁻¹	-	-	0,88 (8,6)	0,19 (11)	0,6 (3,3)	0,95 (1,1)	1,0 (0,8)	1,18 (0,9)
n _{ct}	-	-	1 (2,6)	0,9 (4)	0,8 (1,4)	0,8 (1,4)	0,73 (0,5)	0,70 (0,6)
$R_{\rm ct}/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^2$	3,5 (0,9)	7,9 (1,3)	4,1 (1)	5,8 (1)	5,0 (1)	5,5 (1)	5,2 (1)	6,3 (1,2)
χ ² /10 ⁻⁴	6,0	5,8	1,5	2,3	1,8	1,8	0,1	2,0

Tempo/h	290 h	314 h	340 h	362 h	430 h	458 h	482 h	506 h
$R_{\rm s}/\Omega~{\rm cm}^2$	22 (0,2)	18 (0,1)	22 (0,2)	22 (0,3)	16 (0,2)	17 (0,2)	18 (0,2)	17 (0,2)
<i>CPE</i> _{surf-} T/mF cm ⁻² s ⁿ¹⁻¹	0,81 (1)	0,91 (0,6)	0,85 (1)	0,74 (1,6)	0,93 (0,6)	0,94 (0,8)	0,91 (0,7)	0,91 (0,6)
n _{surf}	0,82 (0,3)	0,78 (0,2)	0,82 (0,3)	0,86 (0,4)	0,8 (0,2)	0,8 (0,2)	0,8 (0,2)	0,8 (0,2)
$R_{ m dh}/ m k\Omega~cm^2$	0,45 (2,5)	0,63 (1,7)	0,53 (2,3)	0,42 (3,7)	0,7 (1,8)	0,7 (2,3)	0,78 (2)	0,76 (1,7)
CPE_{dl} -T/mF cm ⁻² s ⁿ²⁻¹	1,52 (0,7)	1,6 (0,8)	1,8 (1)	1,8 (1,5)	2,2 (1,5)	2,4 (2)	2,4 (1,9)	2,4 (1,6)
n _{ct}	0,67 (0,6)	0,70 (0,6)	0,67 (0,9)	0,64 (1,2)	0,68 (1)	0,69 (1,3)	0,68 (1,2)	0,67 (1)
$R_{\rm ct}/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^2$	7,2 (1,7)	6,7 (1,3)	6,3 (2)	7,3 (3,7)	7,8 (3)	7 (3,8)	7,7 (3,7)	8,7 (3,7)
χ ² /10 ⁻⁴	1,4	1,0	2,0	4,0	1,4	2,5	2,0	1,5

Tempo/h	530 h	600 h	672 h
$R_{\rm s}/\Omega~{\rm cm}^2$	17 (0,2)	18 (0,2)	18 (0,3)
<i>CPE</i> _{surf-} T/mF cm ⁻² s ⁿ¹⁻¹	090 (0,8)	0,91 (0,8)	0,92 (0,8)
n _{surf}	0,8 (0,2)	0,8 (0,2)	0,8 (0,2)
$R_{ m dh}/ m k\Omega~ m cm^2$	0,77 (1,9)	0,8 (1,9)	0,8 (2)
CPE_{dl} -T/mF cm ⁻² s ⁿ²⁻¹	2,4 (2)	2,8 (2,2)	3,0 (2,5)
n _{ct}	0,67 (1,3)	0,68 (1,4)	0,69 (1,5)
$R_{\rm ct}/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^2$	8,9 (4,6)	10,2 (6,1)	6,8 (4,7)
χ ² /10 ⁻⁴	2,2	2,5	3,0

Figura B6 – Análise de EDS para o revestimento WC-12Co após 2000 h de ensaio de névoa salina (NaCl 5%).











Tabela B4 - Resultados das análises de EDS (% m/m) após 2000 h de exposição do revestimento WC-12Co em névoa salina (NaCl 5%).

Amostra	С	0	Na	Mg	AI	Со	W
Ponto 1	0,25	66,46	6,37	1,70	20,04	3,08	2,09

Figura B7 – Análise de EDS para o revestimento WC-25Co após 2000 horas de ensaio de névoa salina (NaCl 5%).



Fonte: Autor

Tabela B5 - Resultados das análises de EDS (% m/m) após 2000 h de exposição dorevestimento WC-12Co em névoa salina (NaCl 5%).

Amostra	С	0	Na	CI	Со	W
Ponto 1	0,78	69,79	1,15	0,70	24,43	3,15

APÊNDICE C – Estudo dos revestimentos de cobre

Figura C1 – Imagens de SEM dos pós de cobre em superfície livre e seção transversal: a) Cu-Safina, b) Cu-FST, c) Cu-ar, d) Cu-100, e) Cu-200.













(d)









Figura C2 - Difratogramas de raios X dos diferentes pós de cobre.



Figura C3 – Espectros de XPS de O 1s e Cu 2p ajustados, obtidos para os pós: a) Cu-Safina, b) Cu-ar e c) Cu-200.





(b)



(c)

		Cu-Safina			Cu-ar			Cu-200		
		BE	FHWM	área	BE	FHWM	Área	BE	FHWM	área
	CuO	529	1,22	47,7	529	1,23	49,6	529	1,32	50
	Cu ₂ O	530	1,49	12,9	530	1,50	12,5	530	1,37	6,94
01s	Cu(OH) ₂ ,- OH	531	1,54	27,3	531	1,57	26,4	531	1,47	25,9
	O-C	532	1,64	9,1	532	1,75	9,4	532	1,59	13,7
	0-C=0	533	1,56	2,9	533	1,34	2,1	533	1,34	3,2
	Cu	932	2,16	18,3	932	2,05	19,7	932,	1,99	18,9
	CuO	934	2,18	30,8	934	2,15	31,9	934	2,20	34,1
	Cu(OH) ₂	935.	2,40	14,4	935	2,40	12,4	935	2,39	12,8
Cu2p	Shake up (Cull)	941	2,80	22,7	941	2,88	23,2	941	2,92	21,8
	Shake up (Cull)	943	2,04	13,69	943	2,00	12,7	943	2,11	12,9

Tabela C1 – Resultados dos ajustes dos espectros de XPS para O1s e Cu2p dos pós Cu-Safina, Cu-air e Cu-200.

Figura C4 – Imagens de SEM da seção transversal do revestimento de Cu-Safina: a) Imagem da seção transversal do revestimento como preparado e b) Imagem da parte do meio/inferior do revestimento.





Figura C5 – Imagens de SEM da seção transversal do revestimento de Cu-ar: a) Imagem da seção transversal do revestimento como preparado e b) Imagem da parte do meio/inferior do revestimento.



(a)



Fonte: Autor

Figura C6 – Imagens de SEM da seção transversal do revestimento de Cu-200: a) Imagem da parte superior do revestimento e b) Imagem da parte do meio/inferior do revestimento.



(a)



Fonte: Autor

Figura C7 – Imagens de SEM da seção transversal dos revestimentos após as medidas de polarização ciclica em meio de NaCl 3,5%: (a) Cu-Safina, (b) Cu-FST, (c) Cu-ar, (d) Cu-100 and (e) Cu-200.



(a)



(b)





(d)



(e) Fonte: Autor

Figura C8 – Imagens de SEM da seção transversal dos revestimentos após longo tempo de imersão em NaCl 3,5%: (a) Cu-Safina, (b) Cu-FST, (c) Cu-ar, (d) Cu-100 and (e) Cu-200.







(b')



(b")









(ď')





(e')



(e") Fonte: Autor **Figura C9** – Mapas de EDS da seção transversal dos revestimentos após longo tempo de imersão em NaCl 3,5%: (a) Cu-Safina, (b) Cu-FST, (c) Cu-ar, (d) Cu-100 and (e) Cu-200.























Tabela C2 - Resultados das análises de EDS (% m/m) após ≈1000 h de exposição do revestimento Cu-Safina em meio de NaCl 3,5%.

Amostra	0	Cu
Mapa1	1,0	99,0

Tabela C3 - Resultados das análises de EDS (% m/m) após ≈600 h de exposição do revestimento Cu-FST em meio de NaCl 3,5%.

Amostra	0	Cu
Mapa1	1,3	98,7

Tabela C4 - Resultados das análises de EDS (% m/m) após ≈384 h de exposição do revestimento Cu-ar em meio de NaCl 3,5%.

Amostra	0	Fe	Cu
Mapa1	2	14	84

Tabela C5 - Resultados das análises de EDS (% m/m) após ≈360 h de exposição do revestimento Cu-100 em meio de NaCl 3,5%.

Amostra	0	Fe	Cu
Mapa1	1,5	13	85,5

Tabela C6 - Resultados das análises de EDS (% m/m) após ≈1000h de exposição do revestimento Cu-Safina em meio de NaCl 3,5%.

Amostra	0	Fe	Cu
Mapa1	5	13	82

Figura C10 – Diagramas de EIS com 1 h de imersão em NaCl 3,5% para o substrato e revestimentos.





Tabela C7 - Parâmetros dos CEEs utilizados para ajustar os diagramas de EIS obtidos em diferentes tempos de imersão em meio de 3,5% NaCl para o substrato e os revestimentos de cobre. Os valores em parênteses são a porcentagem de erro de cada um dos elementos do circuito.

Substrato de aço							
Tempo/h	24 h	96 h	120 h				
$R_{\rm s}/\Omega~{\rm cm}^2$	21 (0,4)	19 (0,1)	30 (0,1)				
<i>CPE</i> _{dl-} T/µFcm ⁻² s ^{ndl-1}	44 (0,3)	24 (4)	25 (0,6)				
n _{dl}	0,72 (0,1)	0,9 (0,2)	0,94 (2,2)				
$R_{\rm ct}/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^2$	10,2(1)	1 (1,8)	0,8 (12)				
<i>CPE</i> _{film} -T/mF cm ⁻² s ^{ntilm-1}	-	306 (6,5)	396 (9)				
<i>n</i> _{film}	-	0,68 (1,4)	0,66 (2)				
R _{film} /kΩ cm²	-	9,2 (0,5)	7,3 (0,5)				
$\chi^{2}/10^{-3}$	1	0,2	0,3				

Substrato de aco

Tempo/h	24 h	96 h	168 h	288 h	432 h	520 h	630 h	690 h
$R_{\rm s}/\Omega~{\rm cm}^2$	18 (0,4)	20 (0,3)	23 (0,4)	17 (0,5)	17 (0,6)	20 (0,2)	20 (0,5)	23 (0,4)
CPE _{dl-} T/mF cm ⁻² s ^{ndl-1}	301 (7)	185 (6)	341 (11)	119 (13)	100 (16)	84 (8)	270 (13)	104 (9)
n _{dl}	0,64 (1)	0,67 (1)	0,6 (2)	0,7 (2)	0,72 (2,3)	0,72 (1,1)	0,60 (2,2)	0,7 (1,3)
$R_{\rm ct}/\Omega \ {\rm cm}^2$	134 (9)	122 (8,7)	124 (18)	39 (7)	35 (8,8)	30 (3)	68 (11)	35 (3,4)
CPE _{po} -T/mF cm ⁻² s ^{npo-1}	640 (3)	490 (2)	410 (9)	634 (2)	623 (,62)	740 (1,3)	221 (18)	709 (2,2)
n _{po}	0,5 (0,6)	0,5 (0,4)	0,5 (0,6)	0,52 (0,3)	0,52 (0,3)	0,56 (0,3)	0,70 (3,7)	0,57 (0,5)
$R_{\rm po}/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^2$	11,6 (3,1)	17 (2,6)	14,6 (3)	16 (2)	17,6 (2,7)	4,7 (13)	1 (13)	3,0 (12)
CPE _{bott} -T/mF cm ⁻² s ^{nbott-1}	-	-	-	-	-	106 (8)	106 (8)	163 (8)
<i>n</i> _{bott}	-	-	-	-	-	0,95 (6,3)	0,95 (6,3)	0,87 (4,5)
$R_{\rm bott}/k\Omega \ {\rm cm}^2$		-	-	-	-	10,1 (4)	10,1 (4)	13 (2)
x ² /10 ⁻⁴	1.6	1.1	1.5	1.4	2.1	0.5	0.5	0.4

\sim	~ <i>C</i>
1 11	Cotino
	-Salilla
- Uu	Jaillia

Tempo/h	720 h	888 h	1100 h
$R_{\rm s}/\Omega~{\rm cm}^2$	20 (0,3)	18 (0,4)	18 (0,3)
<i>CPE</i> _{dl-} T/mF cm ⁻² s ^{ndl-1}	110 (7)	370 (11)	118 (7)
n _{dl}	0,67 (1,1)	0,6 (1,9)	0,6 (1)
$R_{\rm ct}/\Omega \ {\rm cm}^2$	30 (2,6)	53 (10)	31 (2,6)
<i>CPE</i> _{po} -T/mF cm ⁻² s ^{npo-1}	855 (1)	228 (16)	850 (1,7)
n _{po}	0,58 (0,2)	0,70 (3)	0,57 (0,4)
$R_{\rm po}/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^2$	5,4 (8,6)	0,8 (17)	2,7 (10)
<i>CPE</i> _{bott} -T/mF cm ⁻² s ^{nbott-1}	131 (5,2)	321 (7)	206 (6,2)
<i>n</i> _{bott}	1 (4,5)	0,5	0,9
$R_{\rm bott}/k\Omega \ {\rm cm}^2$	11,1 (3)	12 (2,3)	13 (1,7)
$\chi^2/10^{-4}$	0,5	0,5	0,7

	Cu-FST						
Tempo/h	24 h	96 h	120 h	196 h	240 h	360 h	408 h
$R_{\rm s}/\Omega~{\rm cm}^2$	16 (0,4)	19 (0,4)	22 (0,5)	22 (0,6)	17 (0,5)	18 (0,3)	24 (0,3)
<i>CPE</i> _{dl-} T/mF cm ⁻² s ^{ndl-1}	200 (6,3)	285 (7)	317 (8,4)	284 (14)	113 (12)	0,1 (17)	0,1 (17)
n _{dl}	0,7 (1)	0,63 (1,2)	0,61 (1,5)	0,62 (2,4)	0,71 (1,8)	0,76 (2,2)	0,72 (2,2)
$R_{\rm ct}/\Omega~{\rm cm}^2$	107 (6,9)	136 (11)	159 (15)	77 (16)	34 (16)	17 (9,8)	30 (9,8)
CPE_{po} -T/mF cm ⁻² s ^{npo-1}	800 (1,4)	482 (4)	411 (6,5)	491 (8,5)	688 (2)	751 (2)	702 (2)
n _{po}	0,5 (0,6)	0,5 (0,5)	0,5 (0,6)	0,5 (0,4)	0,53 (0,2)	0,52 (0,5)	0,55 (0,2)
$R_{\rm po}/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^2$	10,8 (3,5)	14,8 (2,9)	14,8 (3)	15 (3)	15,5 (2,1)	11,3 (1)	4,7 (1)
CPE _{bott} -T/mF cm ⁻² s ^{nbott-1}	-	-	-	-	-	-	92 (6)
n _{bott}	-	-	-	-	-	-	0,94 (6)
$R_{\rm bott}/k\Omega \ {\rm cm}^2$	-	-	-	-	-	-	10,7 (3,1)
χ ² /10 ⁻⁴	2,4	1,2	1,4	1,5	1,4	0,5	0,5

Tempo/h	456 h	530 h	600 h
$R_{\rm s}/\Omega~{\rm cm}^2$	20 (0,3)	23 (0,4)	19 (0,4)
CPE _{dl-} T/mF cm ⁻² s ^{ndl-1}	0,08 (7)	128 (9)	239 (10)
n _{dl}	0,72 (1,1)	0,65 (1,4)	0,61 (1,7)
$R_{\rm ct}/\Omega~{\rm cm}^2$	27 (2,5)	40 (3,6)	75 (9)
<i>CPE</i> _{po} -T/mF cm ⁻² s ^{npo-1}	808 (1,5)	703 (2,8)	208 (13)
n _{po}	0,58 (0,4)	0,58 (0,7)	0,69 (3)
$R_{\rm po}/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^2$	5,2 (16)	3,2 (16)	0,83 (11)
CPE _{bott} -T/mF cm ⁻² s ^{nbott-1}	136 (7,7)	157 (10)	393 (3,2)
N _{bott}	0,94 (7,5)	0,86 (6)	0,55 (1,1)
$R_{\rm bott}/k\Omega \ {\rm cm}^2$	10 (5,1)	13,8 (2,4)	15,3 (2,4)
$\chi^{2}/10^{-4}$	0,5	0,6	0,7

			Cu-ar				
Tempo/h	24 h	96 h	168 h	192 h	216 h	312 h	380 h
$R_{\rm s}/\Omega~{\rm cm}^2$	20 (0,1)	18 (0,1)	19 (0,1)	19 (0,1)	19 (0,1)	17 (0,1)	26 (0,1)
<i>CPE</i> _{dl-} T/mF cm ⁻² s ^{ndl-1}	0,04 (1,5)	2,0 (0,7)	2,4 (2)	2,7 (2)	2,9 (2)	3,3 (2,8)	3,2 (4,4)
n _{dl}	0,77 (0,2)	0,68 (0,2)	0,67 (0,5)	0,65 (0,5)	0,65 (0,5)	0,62 (0,7)	0,61 (1)
$R_{\rm ct}/\Omega \ {\rm cm}^2$	700 (4)	146 (1,8)	90 (3,7)	94 (4)	90 (5)	81 (5)	76 (9)
<i>CPE</i> _{po} -T/mF cm ⁻² s ^{npo-1}	0,2 (0,7)	3,2 (0,5)	2,4 (2)	2,1 (2,5)	2,0 (3,5)	1,7 (5,2)	1,7 (8,2)
n _{po}	0,5 (1)	0,65 (1)	0,72 (1)	0,74 (1)	0,76 (1)	0,8 (1,4)	0,8 (2)
$R_{\rm po}/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^2$	5,5 (1,4)	0,71 (2,2)	0,76 (2,2)	0,80 (1,2)	0,81 (1,2)	0,87 (1,6)	1 (2,4)
CPE-T/mF cm ⁻² s ⁿ⁻¹	-	27 (12)	27 (12)	30 (5,1)	32 (5,5)	40 (7)	47 (9,6)
n	-	0,91 (1,3)	0,87 (1,7)	0,88 (1,7)	0,90 (1,8)	0,92 (2)	0,98 (3)
R/kΩ cm ²	-	1,2 (2,5)	1,8 (5,5)	1,8 (5,7)	1,8 (5,7)	1,6 (7,5)	1,7 (9,5)
χ ² /10 ⁻⁵	8	1	2,7	2,4	3	3,7	5,5

Cu-100

Tempo/h	1 h	24 h	48 h	120 h	196 h	288 h	360
$R_{\rm s}/\Omega~{\rm cm}^2$	23 (0,2)	24 (0,2)	18 (0,2)	23 (0,1)	22 (0,1)	20 (0,1)	21 (0,1)
<i>CPE</i> _{dl-} T/mF cm ⁻² s ^{ndl-1}	0,01 (1,7)	0,02 (2,6)	0,03 (1,3)	0,95 (2,2)	0,94 (2,3)	0,94 (2,4)	1,0 (2,7)
n _{dl}	0,84 (0,2)	0,84 (0,3)	0,84 (0,2)	0,68 (0,5)	0,70 (0,5)	0,70 (0,5)	0,68 (0,6)
$R_{\rm ct}/\Omega~{ m cm}^2$	1100 (2,9)	1512 (14)	2320 (7)	223 (4,3)	200 (4,2)	180 (4)	175 (4,5)
<i>CPE</i> _{po} -T/mF cm ⁻² s ^{npo-1}	0,07 (3,6)	0,05 (2)	0,08 (2,5)	1,0 (2)	1,10 (2)	1,16 (2)	1,14 (2,4)
n _{po}	0,55 (1)	0,5 (1)	0,5 (1,6)	0,73 (1)	0,73 (0,8)	0,72 (0,7)	0,71 (0,8)
$R_{ m po}/ m k\Omega~cm^2$	6,5 (1,2)	15,5 (1,8)	15,4 (2)	3,1 (0,7)	3,1 (0,7)	3,2 (0,6)	3,1 (0,6)
χ ² /10 ⁻⁴	1,4	1,7	1,9	1,8	1,8	1,7	1,5

\frown	200	
1.11	-/()()	
00	200	

Tempo/h	48 h	96 h	168 h	246 h	330 h
$R_{\rm s}/\Omega~{\rm cm}^2$	17 (0,1)	22 (0,1)	18 (0,1)	17 (0,1)	22 (0,1)
CPE _{dl-} T/mF cm ⁻² s ^{ndl-1}	7,4 (0,3)	8 (0,4)	8 (0,6)	8 (0,5)	7,7 (0,4)
n _{dl}	0,6 (0,2)	0,6 (0,2)	0,6 (0,3)	0,6 (0,2)	0,6 (0,2)
$R_{\rm ct}/\Omega~{\rm cm}^2$	538 (1,6)	396 (1,8)	351 (3)	346 (2)	380 (2,3)
<i>CPE</i> _{po} -T/mF cm ⁻² s ^{npo-1}	27 (3,6)	20 (2,5)	14 (3)	14 (2,5)	11,6 (2,2)
n _{po}	1 (1)	0,9 (1)	0,78 (1,6)	0,77 (1,3)	0,75 (1,3)
$R_{\rm po}/{\rm k}\Omega~{\rm cm}^2$	0,7 (1,8)	1,2 (2)	2,0 (4,3)	2,1 (4)	2,1 (3,2)
$\chi^{2}/10^{-5}$	7	7	9	9	5

Figura C11 – Análise de EDS para o revestimento Cu-Safina após 2000 h de ensaio de névoa salina (NaCl 5%).





Tabela C8 - Resultados das análises de EDS após 2000 h de exposição dorevestimento Cu-Safina em névoa salina (NaCl 5%).

Amostra	0	Na	CI	Cu
Ponto 1	13,93	18,33	13,34	54,40

Figura C12 – Análise de EDS para o revestimento Cu-FST após 2000 horas de ensaio de névoa salina (NaCl 5%).



Tabela C9 - Resultados das análises de EDS após 2000 h de exposição do revestimento Cu-FST em névoa salina (NaCl 5%).

Amostra	0	Na	Cl	Cu
Ponto 1	21,26	13,55	8,85	56,34

T

ġ