

CELSO DINIZ

**Caracterização Microestrutural e Análise Eletroquímica do Revestimento de
WC-10Co-4Cr, Aspergido Termicamente por HVOF, em Aço Inoxidável Martensítico**

Celso Diniz

Caracterização Microestrutural e Análise Eletroquímica do Revestimento de WC-10Co-4Cr, Aspergido Termicamente por HVOF, em Aço Inoxidável Martensítico

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Elson de Campos
Coorientador: Prof. Dr. Rogério Pinto Mota

Guaratinguetá - SP
2018

D585c	Diniz, Celso Caracterização microestrutural e análise eletroquímica do revestimento de WC-10Co-4Cr, aspergido termicamente por HVOF, em aço inoxidável martensítico / Celso Diniz – Guaratinguetá, 2018. 106 f : il. Bibliografia: f. 100 Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2018. Orientador: Prof. Dr. Élon de Campos Coorientador: Prof. Dr. Rogério Pinto Mota 1. Aspersão térmica. 2. Revestimentos. 3. Processamento de imagens – Técnicas digitais. I. Título CDU 667.63(043)
-------	---


 Luciana Máximo
 Bibliotecária/CRB-8 3595

CELSO DINIZ

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA

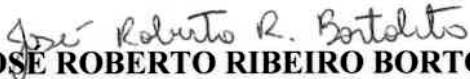
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Ana Paula Rosifini Alves Claro
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. ELSON DE CAMPOS
Orientador / UNESP/FEG


Prof. Dr. ROBERTO ZENHEI NAKAZATO
UNESP/FEG


Prof. Dr. JOSE ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO
ICT/SOROCABA

Fevereiro de 2018

DADOS CURRICULARES

CELSO DINIZ

NASCIMENTO	03.03.1953 – Santo André / SP
FILIAÇÃO	Juarez Diniz Zelinda Catalano Diniz
2012/2013	Curso Superior de Tecnologia em Mecânica – Processos de Soldagem Faculdade de Tecnologia de Pindamonhangaba - SP
1974/1978	Engenheiro de Operação Modalidade Mecânica Escola de Engenharia Industrial de São José dos Campos - SP
1970/1973	Técnico Industrial Mecânico Escola Técnica Industrial Lauro Gomes – S. Bernardo do Campo - SP

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu pai, Juarez Diniz, homem de mecânica, cuja experiência e vivência, é uma grande inspiração em minha vida; à minha mãe Zelinda Catalano Diniz (Zélia) , (in memoriam) que, com sua maneira italiana de ser, exerceu com competência o seu papel, ensinando-nos até os seus últimos dias.

À minha esposa Marilúcia e à minha filha Patrícia, que são grandes motivadoras e incentivadoras para o caminho do saber.

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, minha reverência a Deus, pela vida, inteligência e oportunidade.

Meus agradecimentos ao orientador Prof. Dr. Elson de Campos e ao coorientador Prof. Dr. Rogério Pinto Mota, por toda ajuda e orientação, que, sem as quais este trabalho não seria possível.

Aos professores da pós graduação, especialmente ao Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato, pela contribuição valorosa, com os seus conhecimentos e orientação, nos ensaios eletroquímicos.

Ao Prof. Dr. Luis Rogério de Oliveira Hein, pela ajuda nos ensaios de MEV-EDS, com imagens e relatórios competentes.

Ao Prof. Dr. Sérgio Francisco dos Santos, pela contribuição com os ensaios de difratometria.

À colega Taíse Azevedo, pela sua ajuda com o *software Search Match*, referente aos resultados da difratometria.

Ao colega Marcel Yuzo Kondo, colaborador, capacitado, na realização dos ensaios de dureza e de rugosidade.

À Prof^a Isabel Piccina, nossa amiga, que revisou o abstract.

À empresa RIJEZA, em especial ao Darlan e a Daiane, que gentilmente, forneceram amostra do material WC-10Co-4Cr.

A empresa PRÓ-META, nosso agradecimento ao amigo Eng. Guilherme Gracio Filho, ao funcionário José Marcelo Lobão, pela ajuda na preparação das amostras.

Aos técnicos e funcionários da FEG-Unesp, pelo atendimento às nossas demandas.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Cuidado com gente que não tem dúvida.
Gente que não tem dúvida não é capaz de inovar,
não é capaz de fazer de outro modo.
Gente que não tem dúvida só é capaz de repetir.

Mario Sérgio Cortella

DINIZ, C. **Caracterização Microestrutural e Análise Eletroquímica do Revestimento de WC-10Co-4Cr, Aspergido Termicamente por HVOF, em Aço Inoxidável Martensítico.** 2018. 106p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 2018.

RESUMO

Aços inoxidáveis martensíticos, contendo 12-13% de cromo, 2-5% de níquel e menos de 0,06% de carbono, vem sendo utilizados desde a década de 60, por exemplo, na fabricação de equipamentos hidráulicos, tais como turbinas, bombas e propulsores. Aços como o ASTM A743 CA-6NM, temperados e revenidos, passam por processos de tratamento de superfície, visando aumentar a resistência à erosão e corrosão, pois devem, operar sob condições de alta agressividade. Dentre as técnicas utilizadas para revestimento de superfície, a aspersão térmica, HVOF (Hight Velocity Oxygen Fuel), é um processo altamente utilizado, por sua viabilidade técnica e econômica. Atualmente, o aço ASTM A743 CA-6NM com revestimento do tipo WC-10Co-4Cr, com espessura em torno de 100 e 200 μm , é o material mais empregado nos diversos equipamentos hidráulicos, tais como: rotores de bombas, pás de turbinas e hélices navais. O conhecimento das características microestruturais do revestimento e de seu comportamento com relação à corrosão são de grande importância na definição dos parâmetros para a realização da aspersão térmica, gerando economia e qualidade do revestimento. Neste trabalho são realizadas análises por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura com EDS sobre os revestimento aspergido com WC-10Co-4Cr, visando estudar os parâmetros relacionados à porosidade e composição da microestrutura. Além disso, foram realizadas análises da dureza, ao longo de todo o revestimento, visando estabelecer correlação com as análises obtidas por microscopia, e análise eletroquímica com o intuito de compreender o comportamento do revestimento em meio salino NaCl 3,5% (m/m); todas as imagens adquiridas, passaram por processamento digital. Os resultados demonstraram que os revestimentos obtidos com 6 passes (W6) ou 8 passes (W8) apresentaram baixa porosidade, menor que 2%, sendo que os poros medidos no revestimento W6 apresentaram menor diâmetro de Feret e maior circularidade. A análise com durômetro revelou um comportamento similar dos revestimentos, com valores de dureza praticamente idênticos ao longo da espessura das camadas aspergidas. Os ensaios eletroquímicos, mostraram que o substrato apresentou corrosão puntiforme (pite) após imersão por 5, 20 e

30 h, em solução de NaCl 3,5% (m/m), resultado típico para este material. Enquanto os revestimentos W6 e W8, que dentro das especificações dos ensaios, apresentaram comportamentos idênticos, nas análises com circuito aberto e curva de polarização, se mostraram revestimentos com proteção contra a corrosão.

PALAVRAS-CHAVE: Aspersão térmica. HVOF. WC-10Co-4Cr. Dureza. Análise Microestrutural. Processamento digital de imagens. Análise eletroquímica.

DINIZ, C. **Microstructural Characterization and Electrochemical Analysis of the WC-10Co-4Cr coating thermal sprayed by HVOF, on Martensitic Stainless Steel**. 2018. 106p. Dissertation (Master in Mechanical Engineering in the Material area) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 2018.

ABSTRACT

Martensitic stainless steels, containing 12-13% chromium, 2-5% nickel and less than 0.06% carbon, have been used since the 1960s, for example, in the manufacture of hydraulic equipment such as turbines, pumps and propellers. The steels ASTM A 743 CA-6NM, in quenched and tempered conditions, undergo surface treatment processes to increase resistance to erosion and corrosion, once they do operate under conditions of high aggressiveness. Among techniques used for surface coating, thermal spraying, HVOF (Hight Velocity Oxigen Fuel), is a highly utilized process, due to its technical and economical viability. Currently, ASTM A743 CA-6NM steel with WC-10Co-4Cr type coating, with a thickness of 100 μm and 200 μm , is the most used material in the various pieces of equipment, such as: pump rotors, naval blades and propellers. The knowledge of the microstructural characteristics of the coating and its behavior in relation to corrosion are of great importance, in the definition of the parameters for the realization of the thermal spray, generating economy and quality of the coating. In this paper, optical microscopy and scanning electron microscopy with EDS, on WC-10Co-4Cr sputtering coatings were carried out to study the parameters related to the porosity and microstructure composition. In addition, hardness analyses were performed throughout the coating, to establish correlation with microscopic analysis and electrochemical analysis in order to understand the behavior of the coating in saline solution NaCl 3.5% (wt/wt); all images acquired, passed by digital processing images. The results showed that the coatings obtained with 6 passes (W6) or 8 passes (W8) presented low porosity, less than 2%, and the pores measured in the W6 coating presented smaller Feret diameter and greater circularity. Dilution analysis revealed a similar behavior of the coatings, with hardness values practically identical across the thickness of the sprayed layers. The electrochemical tests showed that the substrate presented punctiform corrosion (pite) after 5, 20 and 30h immersion in NaCl solution 3.5% (wt/wt); result for this material. While the W6

and W8 coatings, which presented identical behavior in the open circuit analysis and polarization curve, within the test specifications, corrosion resistant coatings were found.

KEY WORDS: Thermal spraying. HVOF. WC-10Co-4Cr. Hardness. Microstructural Analysis. Electrochemical analysis. Digital image processing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Deformação da partícula durante a deposição.	23
Figura 2 - Fluxograma do Processo de Aspersão Térmica	23
Figura 3 - Processo de aspersão térmica em função da fonte de calor.	25
Figura 4 - Aspersão por arco elétrico.	26
Figura 5 - Aspersão por plasma.	27
Figura 6 - Aspersão por Combustão ou Chama.....	28
Figura 7 - Representação esquemática do processo de aspersão térmica supersônica.....	30
Figura 8 - (a) sequência esquemática de eventos na aspersão térmica e (b) detalhes da microestrutura típica de revestimentos aspergidos termicamente.....	32
Figura 9 - Imagem de MEV da seção transversal das amostras com (A) 0%, (B) 10%, (C) 20% e (D)30% de WC puro na liga WC-CoCr.....	34
Figura 10 - Micrografia óptica da seção transversal de revestimento de WC-CoCr aplicado por HVOF antes (A) e depois (B) do tratamento térmico a laser.	35
Figura 11 - Imagens de MEV da seção transversal (A) e da superfície (B) de camada de WC-10Co-4Cr aplicados por HVOF sobre o aço CF8M.	36
Figura 12 - Célula eletroquímica.....	38
Figura 13 - Fluxograma, hierarquia de tarefas de processamento de imagens.....	41
Figura 14 - Formato do penetrador do ensaio de dureza Vickers.....	45
Figura 15 - Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido.	48
Figura 16 - Comprimento para análise do rugosímetro.....	49
Figura 17 - Parâmetro Ra.....	50
Figura 18 - Parâmetro Rt.	50
Figura 19 - Parâmetro Rz.....	51
Figura 20 - Gráfico ilustrando a passividade dos aços ao cromo expostos, durante 10 anos, a uma atmosfera industrial.....	52
Figura 21 - Imagens dos revestimentos com 6 passes (W6) e 8 passes (W8).....	56
Figura 22 - Imagem inicial obtida por microscopia óptica da superfície do revestimento W6	56
Figura 23 -Imagem em escala de cinza, com 8 bits.....	57
Figura 24 - Imagem após aplicação do <i>subtract background</i>	57
Figura 25 - Histograma obtido da imagem da Figura 24.....	58
Figura 26 - Histograma utilizando com base a definição para poros e partículas.....	59

Figura 27 - Imagem obtida após o processamento..	59
Figura 28 - Imagem indicando regiões analisadas.....	61
Figura 29 - Fotografia do microscópio eletrônico de varredura - MEV	62
Figura 30 - (A) difratômetro de raios X - BRUKER mod. D8 Advance e (B) porta amostra.	63
Figura 31 - Equipamento utilizado no ensaio de dureza Vickers.	64
Figura 32 - Potenciostato utilizado para determinação da curva de polarização em (a) e célula do tipo flat em (b).	65
Figura 33 - Potenciostato utilizado para medida do circuito em aberto em (a) e célula do tipo flat em (b).	66
Figura 34 - Imagem por microscopia óptica do revestimento W6.	67
Figura 35 - Imagens da camada W6 obtida por microscopia óptica.	68
Figura 36 - Imagens da camada W8 obtida por microscopia óptica.	68
Figura 37 - Imagens obtidas por MEV (SE) do revestimento W6.	71
Figura 38 - Imagens obtidas por MEV (BSD) do revestimento W6.	71
Figura 39 - Imagem obtida após o processamento digital sobre a imagem 38 (B).	72
Figura 40 - Imagens obtidas por MEV (BSD) do revestimento W8.	72
Figura 41 - Imagem obtida após o processamento digital sobre a imagem 40 (B).....	73
Figura 42 - Mapa obtido a partir da análise por EDS do revestimento W6.	75
Figura 43 - Mapa obtido a partir da análise por EDS do revestimento W8.	77
Figura 44 - Difratoograma do material precursor fornecido pela Sulzer Metco	77
Figura 45 - Difratoograma do material precursor fornecido pela Sulzer Metco observado por Magnani (2007)	78
Figura 46 - Análise dos picos dos difratogramas utilizando o <i>software Crystallgraphica Search-Match</i>	79
Figura 47 - Difratoograma do revestimento W6	80
Figura 48 - Difratoograma do revestimento W8.	80
Figura 49 - Medidas de dureza.	81
Figura 50 - Curva do potencial de circuito aberto para o inox após 5 h em solução de NaCl 3,5% (m/m).....	82
Figura 51 - Curva do potencial de circuito aberto para o inox após 20 h em solução de NaCl 3,5% (m/m).....	83
Figura 52 - Curva de polarização para o inox após 5 h em solução de NaCl 3,5% (m/m).. ..	84
Figura 53 - Curva de polarização para o inox após 20 h em solução de NaCl 3,5% (m/m)..	85

Figura 54 - Corrosão observada sobre a superfície do substrato.....	86
Figura 55 - Curva de potencial de circuito aberto para o W6 após 5h de imersão na solução de NaCl 3,5% (m/m)	87
Figura 56 - Curva de potencial de circuito aberto para o W6 após 20h de imersão na solução de NaCl 3,5% (m/m).....	87
Figura 57 - Curva de potencial de circuito aberto para o W6 após 30h de imersão na solução de NaCl 3,5% (m/m).....	88
Figura 58 - Curva de polarização do revestimento W6, para ensaio de 5 h..	89
Figura 59 - Curva de polarização do revestimento W6, para ensaio de 20 h..	89
Figura 60 - Curva de polarização do revestimento W6, para ensaio de 30 h..	90
Figura 61 - Curva para circuito aberto do revestimento W8, após 5h de ensaio.....	91
Figura 62 - Curva para circuito aberto do revestimento W8, após 20 h de ensaio.....	91
Figura 63 - Curva para circuito aberto do revestimento W8, após 30 h de ensaio.....	92
Figura 64 - Curva de polarização obtida após ensaio eletroquímico sobre W8, após 5 h de imersão na solução NaCl 3,5% (m/m).....	93
Figura 65 - Curva de polarização obtida após ensaio eletroquímico sobre W8, após 20 h de imersão na solução NaCl 3,5% (m/m).....	93
Figura 66 - Curva de polarização obtida após ensaio eletroquímico sobre W8, após 30 h de imersão na solução NaCl 3,5% (m/m).....	94
Figura 67 - Curva de polarização obtida após ensaio eletroquímico sobre W6 e W8, após 5 h de imersão na solução NaCl 3,5% (m/m).....	95
Figura 68 - Curva de polarização obtida após ensaio eletroquímico sobre W6 e W8, após 20 h de imersão na solução NaCl 3,5% (m/m).....	95
Figura 69 - Curva de polarização obtida após ensaio eletroquímico sobre W6 e W8, após 30 h de imersão na solução NaCl 3,5% (m/m).....	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química dos aços CA6NM segundo a norma ASTM A 743.	52
Quadro 1: Parâmetros dos materiais para cálculo da variação de temperatura da partícula. ..	53
Tabela 2 - Parâmetros de aspersão.	54
Tabela 3 - Parâmetros utilizados no ensaio de DRX.....	63
Tabela 4 - Parâmetros e Resultados após microscopia óptica.	69
Tabela 5 - Resultado das análises da fração porosa de acordo com as regiões estabelecidas.	70
Tabela 6 - Resultados após análise por EDS da amostra W 6.....	74
Tabela 7 - Resultados após análise por EDS da amostra W 8	76
Tabela 8- Resultado do ensaio de Dureza.....	81
Tabela 9 - Resultados do ensaio de rugosidade.....	97

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	ASPERSÃO TÉRMICA.....	22
2.1.1	Formação da camada de revestimento nos processos de aspersão térmica	22
2.1.2	Tipos de processos de aspersão térmica	24
2.1.3	High Velocity Oxygen Fuel (HVOF).....	28
2.2	REVESTIMENTO	31
2.2.1	Aplicações e estudos do revestimento WC-Co-Cr	32
2.2.2	Corrosão	37
2.2.2.1	Mecanismo eletroquímico	38
2.2.3	Corrosão em revestimento	39
2.3	TÉCNICAS APLICADAS PARA ESTUDO DO REVESTIMENTO	39
2.3.1	Caracterização por imagens de revestimento aspergido por HVOF	40
2.3.1.1	Processamento digital de Imagem (ImageJ).....	41
2.3.2	Dureza por microindentação	43
2.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersa.	45
2.3.4	Difratometria de raios X.....	46
2.3.5	Técnicas Eletroquímicas.....	46
2.3.5.1	Polarização potenciodinâmica.....	47
2.3.5.2	Rugosimetria após ensaio eletroquímico.....	48
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
3.1	MATERIAIS.....	52
3.2	PROCESSAMENTO.....	54
3.3	CARACTERIZAÇÃO.....	55
3.3.1	Microscopia Óptica.....	55
3.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersa..	62
3.3.3	Difratometria de Raios X.....	62
3.3.4	Dureza por microindentação.....	64
3.3.5	Ensaio Eletroquímico.....	65
3.3.5.1	Microscopia óptica e rugosimetria, antes e após os ensaios eletroquímicos.....	66
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	67
4.1	MICROSCOPIA ÓPTICA.....	67

4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSA DE RAIOS X.....	70
4.3	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	77
4.4	DUREZA POR MICROENDENTAÇÃO	81
4.5	ENSAIO ELETROQUÍMICO.....	82
4.5.1	Aço Inoxidável.....	82
4.5.1.1	Medida do Potencial de Circuito Aberto (OCP).....	82
4.5.1.2	Curva de Polarização.....	83
4.5.2	Revestimento W6.....	86
4.5.2.1	Medida do Potencial de Circuito Aberto (OCP).....	86
4.5.2.2	Curva de Polarização do Revestimento W6.....	88
4.5.3	Revestimento W8.....	90
4.5.3.1	Medida do Potencial de Circuito Aberto (OCP).....	90
4.5.3.2	Curva de Polarização do Revestimento W8.....	92
4.5.4	Gráficos comparativos das curvas de polarização para os revestimentos W6 e W8.....	94
4.5.5	Estudo da rugosidade das amostras antes e após ensaios eletroquímicos.....	96
5	CONCLUSÃO.....	98
	REFERÊNCIAS.....	100

1 INTRODUÇÃO

Por meio do processo de aspersão térmica aplicam-se barreiras de materiais, que envolvem partículas com alta dureza, na forma de camadas com alta resistência à abrasão e à corrosão (DORJI, 2014). O uso de revestimentos duros para melhorar a resistência ao desgaste de componentes mecânicos tem sido comum há várias décadas, com variadas técnicas de aplicação, que incluem soldagem, “cladding”, eletrodeposição, PVD (deposição física de vapor) e CVD (deposição química de vapor). A aspersão térmica é uma técnica que vem se desenvolvendo muito nos últimos anos, apresentando-se como alternativa, economicamente viável, em relação aos demais processos comumente utilizados (VILLANUEVA; BUSCHINELLI; PAREDES, 2009; HASAN; STOKES, 2011; WANG; et al, 2011; GUO; et al, 2011; OZIMINA, et al, 2011; ZDAVECKA, et al, 2010; MANN, 2013; SOUZA; NEVILLE, 2006; AGUIAR, et al, 2013; MARTINS, 2015).

Segundo Vicenzi (2007), na Engenharia de Superfícies, aspersão térmica é um termo genérico para designar um grupo de processos de fabricação cuja finalidade é a obtenção, sobre qualquer tipo de substrato, de revestimentos metálicos, cerâmicos, poliméricos ou compósitos. Os materiais utilizados para aspersão podem ser na forma de pó, arame e barra, e podem ser aplicados sob condições atmosféricas normais ou especiais. O material do revestimento é fundido por uma fonte de calor químico ou elétrico (combustão de gases, arco elétrico ou plasma) e impulsionado, por ar comprimido ou outros gases, de encontro com uma superfície previamente preparada. As partículas são projetadas com elevada velocidade contra um substrato, sofrendo um impacto altamente energético e resfriando rapidamente, formando um revestimento com várias camadas finas sobrepostas (VICENZI, 2007). A formação da camada somente é possível com a deformação das partículas, o que pode ser atingido por meio do aquecimento ou aceleração (quantidade de movimento).

Este processo apresenta uma série de vantagens, dentre as quais pode-se destacar que: qualquer material capaz de fundir-se, sem se decompor, pode ser usado; além disso, pode-se aplicar revestimento em qualquer substrato, pois é possível um bom controle da temperatura deste, durante o processo de deposição. O revestimento pode também, fornecer propriedades que seriam difíceis de encontrar no material base. Uma desvantagem é que a deposição é feita diretamente da pistola de aspersão, ou seja, somente sobre o que a pistola pode direcionar a aspersão da partícula (KORPIOLA, 2004).

A classificação dos principais processos de aspersão térmica é baseada no modo de aquecimento, aceleração das partículas e tipo do material empregado. Os processos mais

utilizados para revestimento por aspersão são: aspersão a chama convencional (Flame Spray–FS), aspersão por detonação (Detonation Gun – D-Gun), aspersão a chama supersônica (High Velocity Oxygen Fuel – HVOF), aspersão a arco elétrico (Arc Spraying – ASP), aspersão a plasma (Atmospheric Plasma Spraying – APS) e aspersão a frio (cold gas spraying) (MARANHO, 2006).

Na aspersão High Velocity Oxi-Fuel (HVOF), ou aspersão a chama oxigás de alta velocidade, a queima do combustível com oxigênio ocorre dentro de uma câmara interna de alta pressão, similar a um motor de foguete em miniatura. Os combustíveis usados incluem querosene, hidrogênio, propileno, propano, acetileno, metil-acetileno, propadieno e gás natural. O material em forma de pó é introduzido na chama quente dentro do cano de saída da pistola. Uma vantagem inerente do processo HVOF é sua habilidade de aspergir partículas semifundidas a altas velocidades (em torno de 900 m/s), resultando um revestimento bastante denso, com alta adesão ao substrato e baixo conteúdo de óxidos (THORPE; KOPECH; GAGNE, 2000; LIMA; CAMARGO, 2001; MINGHENG; PANAGIOTIS, 2009; ASM 0-87170-795, 2004).

Carbetos de vários tipos são especialmente adequados para aplicação por HVOF, pois não requerem significativa fusão para se depositar e formar uma superfície efetiva contra desgaste. Um dos mais usados para melhorar a resistência ao desgaste, têm sido os baseados em WC-Co (THORPE; KOPECH; GAGNE, 2000). Dentre os trabalhos envolvendo WC e Co, pode se destacar o trabalho de Saha (2009) que apresentou o estudo de revestimento de WC-10Co-4Cr e WC-17Co aspergido termicamente por HVOF em equipamentos utilizados na produção de petróleo em regiões com areia betuminosa no norte de Alberta, no Canadá. Depósitos de areias petrolíferas de Alberta contem cerca de 1,7 trilhões de barris de betume, dos quais mais de 175 bilhões são recuperáveis com a tecnologia atual e 315 bilhões de barris possíveis de recuperação com os avanços tecnológicos.

Um dos principais problemas de operação de máquinas e equipamentos nas areias betuminosas é a falha imprevisível, por operar neste ambiente altamente agressivo. Uma das causas importantes deste problema é o desgaste prematuro de material, uma abordagem para minimizar este desgaste é a utilização de revestimentos protetores e, em particular, um fino revestimento de *cermet*; ou cermeto, material compósito, obtido a partir da mixagem, prensagem e aglomeração de metais com cerâmica.

Saha (2010) apresentou um estudo com o uso do cermet de WC-17Co; comparado ao WC- 10Co - 4Cr, para revestimento, por HVOF, em substrato de aço. Wang (2009) analisou a resistência ao desgaste abrasivo sobre revestimentos WC-12Co que foram realizados em um

sistema de teste de areia molhada em roda de borracha. Os resultados indicaram que o revestimento apresentou uma dureza levemente maior e melhor resistência ao desgaste abrasivo do que o similar convencional. Além disso, os revestimentos à base de carbeto pulverizado termicamente apresentou excelente resistência ao desgaste em relação aos revestimentos de cromo duro.

Atualmente, o aço ASTM A743 CA-6NM, com a ação do processo de aspersão, é utilizado em componentes de equipamentos hidráulicos e superfícies metálicas de estruturas, que sofrem esforços dinâmicos, decorrentes da movimentação dos fluídos, do meio em que são instalados. A aspersão aumenta a proteção contra erosão e corrosão, importante em função das condições de alta agressividade a que são expostas, por exemplo, as pás das turbinas, tendo como consequência o aumento da vida útil das pás (MARTINS, 2015).

Martins (2015), realizou análises sobre o substrato usinado, jateado e sobre os revestimentos aspergidos, com espessura, de 100 e 200 μm . Os resultados obtidos apresentam alteração significativa de dureza, com o valor médio elevando de 318 HV, no aço inox, para 1100 HV no revestimento. O coeficiente de atrito inicial foi de 0,2, passando para 0,4 em menos de 500 voltas no aço e 0,8 no revestimento. O caráter hidrofílico foi mantido na superfície do aço e no revestimento, que apresentou porosidade abaixo de 2% e a rugosidade R_a , em torno, de 4,6 μm .

Objetivos

Geral

Caracterizar a Microestrutura e elaborar a Análise Eletroquímica do Revestimento de WC-10Co-4Cr, Aspergido Termicamente por HVOF, em Aço Inoxidável Martensítico.

Determinar a espessura mínima admissível, da camada do revestimento aspergido, para a função de proteção contra a corrosão.

Específico

Estudar a dureza ao longo das camadas aspergidas, com espessuras em torno de 100 e 200 μm , correlacionando estes resultados, com os obtidos da análise de imagem. Realizar ensaios eletroquímicos, no substrato, sem e com o revestimento.

Disponibilizar uma nova metodologia de caracterização, que possa contribuir para propor melhorias nos revestimentos, a partir das informações das caracterizações das camadas, possibilitando assim racionalização em termos de energia e economia.

Justificativas

Segundo Lima e Trevisan (2002), as partículas aspergidas ao colidirem, tornam-se aplainadas e aderem às irregularidades da superfície que encontram, formando uma estrutura lamelar com poros, partículas não fundidas e inclusões de óxidos (no caso de revestimentos com metais) e a ligação entre o depósito aspergido e o substrato pode ser mecânica, metalúrgica, química, física ou uma combinação destas formas.

De acordo com Zhang, et al (2008), são diversos os parâmetros que influenciam na qualidade do revestimento, como: a morfologia inicial do pó, o tamanho e distribuição das partículas de carbetos, dureza relativa entre o revestimento e o abrasivo, propriedades da matriz e sua fração volumétrica e o processo de aplicação que determina as características do revestimento tais como: fases, densidade, dureza, força de ligação e tensão residual. Portanto, para determinar quais os melhores parâmetros para serem adotados durante uma aspersão é necessário técnicas precisas para caracterização do revestimento.

Neste sentido, estudos relacionados à microestrutura e dureza são fundamentais para melhorar a qualidade do revestimento, podendo determinar melhor os parâmetros da aspersão. Goyal et al. (2012) demonstraram, por meio de imagens de microscópio eletrônico de varredura, a morfologia da camada depositada de WC-10Co-4Cr sobre o aço inoxidável CF8M e a estrutura de “splat” das partículas, que colidiram com o substrato. Além disso, relataram a presença de microporosidade e microtrincas no revestimento.

Watanabe et al. (2006) avaliaram a correlação entre a microestrutura de impacto das partículas aspergidas (splat) com a resistência por meio de análises da mecânica da fratura da camada de WC-Co. Os resultados mostraram que a resistência à fratura do revestimento de WC-12Co aplicado em substratos de aço carbono aumentou de 600 para 1800 J/m² com o aumento das partículas de WC. A compactação da microestrutura de interface, partículas de WC incrustadas no substrato e a fração volumétrica da fase do ligante metálico no revestimento se apresentaram como os fatores chaves para tais resultados.

A análise de imagens obtidas por microscopia óptica é uma ferramenta de grande importância para compreender o que está sendo alterado no revestimento. Maiti (2007), com o objetivo de aumentar a dureza e, conseqüentemente, a resistência à abrasão, adicionou WC puro à composição comercial de WC-Co-Cr. O resultado foi um aumento na dureza de 1106 para 1395 HV, porém com redução na resistência ao desgaste. Isso se deve ao aumento na porosidade avaliado por análise de imagens obtidas por microscopia óptica. A porosidade do

WC-Co-Cr de 1 a 2% subiu para 7 a 10% quando adicionado 10, 20 ou 30% de WC puro na liga WC-Co-Cr.

Além disso, como os revestimentos são empregados em diversas aplicações nas quais é necessária a resistência ao desgaste e à corrosão, a análise eletroquímica em solução salina permitirá saber se as barreiras de materiais na forma de camadas com diferentes números de passes tem influência no processo de corrosão. Podendo, desta forma, gerar novas aplicações para este material, garantindo eficiência e economia.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ASPERSÃO TÉRMICA

Aspersão térmica pode ser definida, como um grupo de processos, onde ocorre o depósito de camadas de materiais metálicos ou não metálicos, finamente divididos, sobre uma superfície previamente preparada para se obter um depósito aspergido sobre um substrato (LIMA; TREVISAN, 2002).

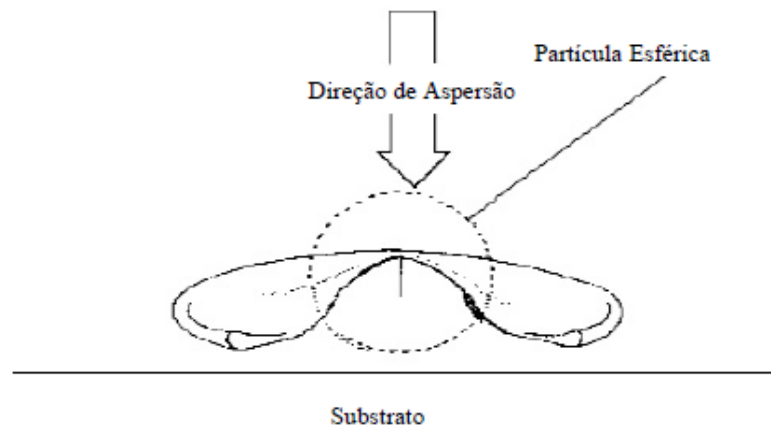
Este processo apresenta grande versatilidade na deposição de revestimentos, podendo ser aplicado para proteção de componentes contra desgaste abrasivo, adesivo, erosivo, fadiga superficial e corrosão, além de funcionarem como barreira térmica. Esse processo tem inúmeras vantagens devido, dentre outras características, à sua vasta gama de aplicações, onde praticamente quase todos os materiais que podem ser fundidos, como metais, cermetes, cerâmicos e poliméricos, podem ser aspergidos e utilizados para revestir materiais sólidos. O revestimento pode também fornecer propriedades que seriam difíceis de serem encontradas no material base (MARANHO, 2006; LUGSCHEIDER et al., 1991; SMITH; NOVAK, 1991; KORPIOLA, 2004).

2.1.1 Formação da camada de revestimento nos processos de aspersão térmica

O processo de aspersão térmica consiste em uma técnica de aplicação de revestimento, onde gotas de material fundido ou parcialmente fundido são geradas e direcionadas à superfície de um substrato (MATTHEWS, 2004). Desta forma, as partículas são assim conformadas em forma de finas lâminas ou ‘escamas’ quando encontram a superfície do substrato.

Na Figura 1 mostra-se o efeito de uma partícula, inicialmente esférica, quando atingindo o substrato. Nota-se que esta modificação tende a gerar uma acomodação da partícula, fundida ou parcialmente fundida, recobrindo a superfície do substrato.

Figura 1 – Deformação da partícula durante a deposição.



Fonte: Al-Fadhi (2003)

Logo, pode se perceber que a formação da camada é decorrente da deformação de várias partículas, que é resultante da soma das energias térmica e cinética aplicadas às partículas. Desta forma, a deformação da partícula, associada com sua solidificação, é a questão fundamental na formação da camada na aspersão térmica.

Na Figura 2 apresentam-se as principais etapas que ocorrem no processo de aspersão.

Figura 2 – Fluxograma do Processo de Aspersão Térmica.



Fonte: Rijeza (2017)

De acordo com Pawlowski (1995), partículas fundidas ou parcialmente fundidas são transformadas em lamelas no momento do impacto com o substrato ou com a camada previamente depositada, o processo de deformação e solidificação são praticamente simultâneos. A temperatura na interface da partícula com o substrato, no impacto, chamada de temperatura de contato, influencia a adesão das lamelas e, conseqüentemente, a adesão do revestimento ao substrato. Sendo que a modificação da partícula é dependente de determinados fatores:

- Velocidade e temperatura da partícula, bem como tamanho e quantidade de fase (totalmente líquida, parcialmente líquida, etc.) no impacto;
- Propriedades do material particulado no seu estado líquido (viscosidade, tensão superficial, etc.);
- Molhabilidade do substrato pelas partículas fundidas;
- Temperatura do substrato; e
- Rugosidade do substrato.

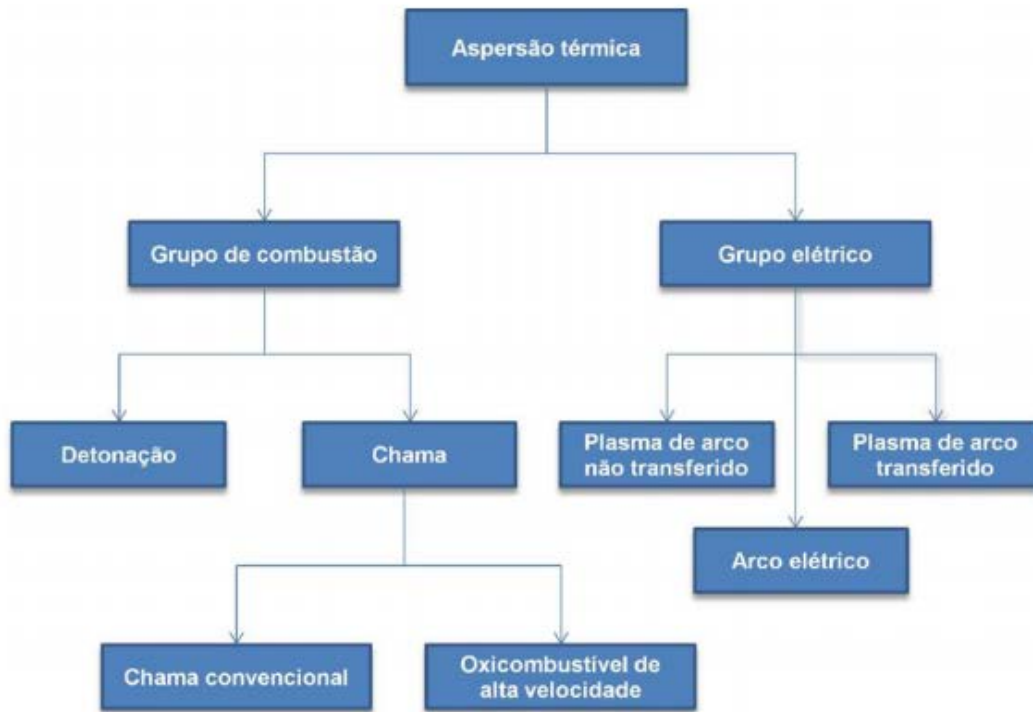
2.1.2 Tipos de processos de aspersão térmica

As características e propriedades dos revestimentos estão diretamente ligadas às energias (térmica e cinética) envolvidas no processo e à atmosfera que envolve a trajetória das partículas ao substrato. Por meio da escolha adequada do processo e seleção de parâmetros, busca-se fundamentalmente o controle das heterogeneidades e uma aderência adequada, juntamente com propriedades inerentes à área de aplicação do revestimento. (NOVICKI, 2008).

Os processos de aspersão térmica são divididos quanto a sua fonte de energia, seja ela química ou elétrica (VICENZI, 2007). Os processos de aspersão térmica podem ser classificados em arco elétrico, plasma, chama, HVOF e detonação. Aspersão a frio é outra categoria inserida na família dos processos de aspersão térmica, onde um pequeno pré-aquecimento é realizado combinado com elevada aplicação de energia cinética nas partículas

aspergidas (DAVIS, 2004). Na Figura 3 são apresentados os processos de aspersão térmica em função da fonte de calor

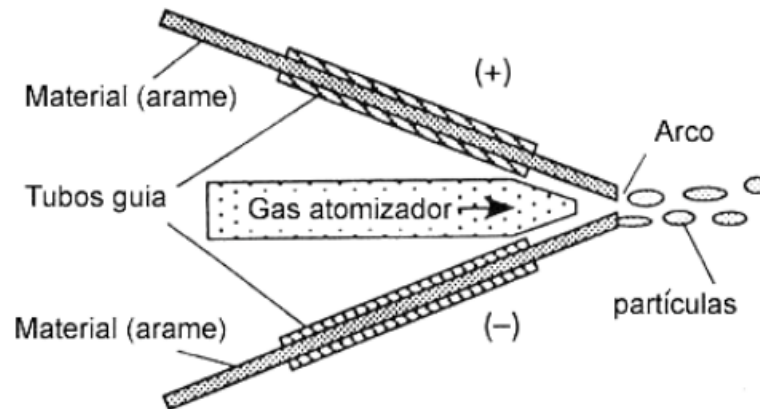
Figura 3 - Processos de aspersão térmica em função da fonte de calor.



Fonte: Mendes (2010)

No processo de aspersão por arco elétrico, dois arames ou cordões metálicos, que servem como eletrodos, são forçados até um ponto onde encontram um gás. A diferença de potencial entre as duas pontas dos eletrodos geram um arco elétrico que funde as pontas destes. Um bocal direciona o gás (geralmente ar comprimido) através do arco, formando gotas de metal líquido (material proveniente do eletrodo) que são arremessadas contra um substrato, conforme pode ser observado na Figura 4 (AJDELSZTAJN, 2002). É um processo eficientemente energético porque toda a energia fornecida é usada para fundir o metal. Esse processo também pode ser conduzido com gases inertes ou em câmara com atmosfera controlada (DAVIS, 2004).

Figura 4. Aspersão por arco elétrico



Fonte: Ajdelsztajn (2002)

Para descrever o processo por aspersão a plasma é importante definir este como sendo um estado que contém uma mistura de elétrons, partículas carregadas positiva e negativamente, átomos e moléculas neutras, radiação ultravioleta, etc. Nele, a densidade de partículas carregadas positivamente se iguala à de partículas negativas, tudo confinado em uma região delimitada. (CHAPMAN, 1980).

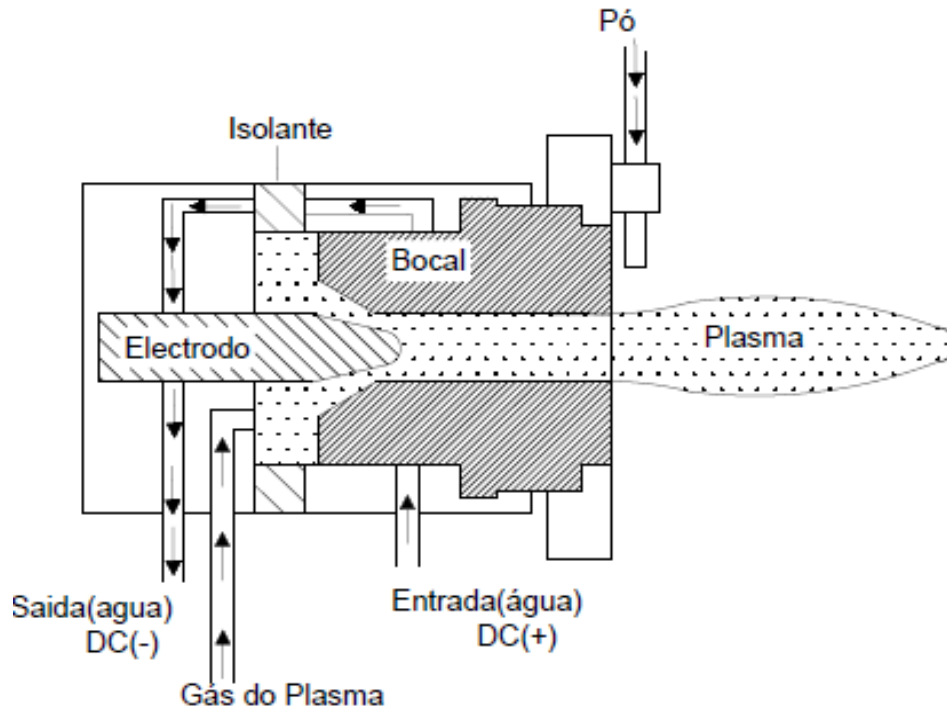
O processo de aspersão por plasma trabalha geralmente em condições atmosféricas normais (ar a pressão ambiente – APS [“Air Plasma Spray”]), mas pode ser usado em outros tipos de ambiente como o vácuo (VPS – “Vacuum Plasma Spray” ou Aspersão por Plasma em Vácuo) ou a baixas pressões (LPPS – “Low Pressure Plasma Spray” ou Aspersão por Plasma a Baixa Pressão). Os processos de recobrimento que trabalham em atmosferas controladas apresentam algumas vantagens em relação ao processo APS, como menor porosidade presente no recobrimento, maior densidade, não há inclusão de óxido, entre outras (AJDELSZTAJN, 2002).

A aplicação a plasma atinge temperaturas da ordem de 6.000 a 15.000 °C, significativamente acima do ponto de fusão dos materiais utilizados. Para que o plasma seja criado, um gás inerte, tipicamente, argônio ou argônio combinado com hidrogênio é superaquecido por um “arco de corrente direta”. Em seguida, a pistola de aplicação é alimentada pelo pó do revestimento e asperge por meio de um gás inerte acelerado contra o substrato. Devido às altas temperaturas envolvidas nesse processo, o resfriamento tanto do substrato como do equipamento de aplicação devem ser previstos (DAVIS, 2004).

No processo o plasma, parte da energia armazenada na chama de plasma é liberada quando o gás reduz a sua ionização, voltando ao seu estado natural e liberando grande

quantidade de calor. O material de aspersão é injetado na região onde está o plasma e se aquece até fundir, quando é projetado contra o substrato, conforme é apresentado na Figura 5.

Figura 5. Aspersão por plasma



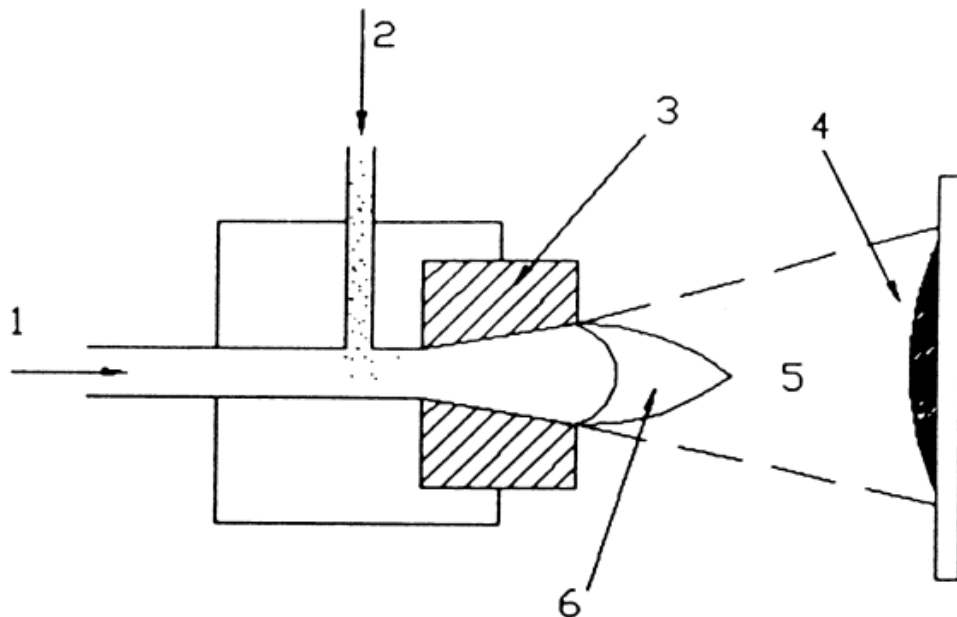
Fonte: Ajdelsztajn, (2002)

No processo de aspersão por combustão ou chama, a energia química proveniente da queima de oxigênio e do combustível, é usada para aquecer o material. O combustível mais usado nesse processo é o acetileno, pois a chama de oxigênio/acetileno pode chegar até 3100 °C. Outros combustíveis bastante utilizados são o propano, o propileno e o hidrogênio.

Na Figura 6 apresenta-se um desenho esquemático do processo de aspersão por combustão. Os gases são injetados axialmente (1); o pó pode ser injetado radial ou perpendicularmente à chama (2). Cordões ou arames também podem ser usados como forma de alimentar a chama com material de aspersão (AJDELSZTAJN, 2002).

A velocidade da partícula é relativamente baixa (menor que 100 m/s) e a força de ligação do revestimento é geralmente menor que no processo com altas velocidades. A porosidade pode ser alta e a força coerciva baixa. A taxa de aplicação é de 0,5 a 9 kg/h para a maioria dos materiais, porém, materiais de baixo ponto de fusão apresentam taxas maiores.

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



Fonte: Ajdelsztajn (2002)

2.1.3 High Velocity Oxygen Fuel (HVOF)

O processo de aspersão térmica HVOF foi desenvolvido em meados da década de 80 e caracteriza-se por altas velocidades de partícula e baixa energia térmica quando comparado à aspersão por plasma. As aplicações dessa técnica de aspersão se expandiram do uso inicial de camadas de carbeto de tungstênio para incluir camadas de diferentes materiais que promovem resistência ao desgaste ou erosão/corrosão, sendo hoje empregada em inúmeras aplicações diferentes.

De acordo com Schneider et al., (2006), o processo de aplicação por HVOF permite aplicação de revestimentos com propriedades avançadas e únicas. No processo de HVOF, as partículas fundidas ou não, são lançadas contra o substrato devido ao gradiente de pressão entre a parte interna e externa da câmara. Esse gradiente é obtido pela combustão do combustível mais oxigênio na câmara, que possui um bocal de menor diâmetro, geralmente de 8 a 9 mm, para aumentar a velocidade de saída das partículas para valores de 2.000 m/s (DAVIS, 2004; VICENZI, 2007).

O processo HVOF segue basicamente a ideia de um pequeno motor de foguete usando um jato de combustível de combustão interna (propileno, acetileno, propano e/ou gás

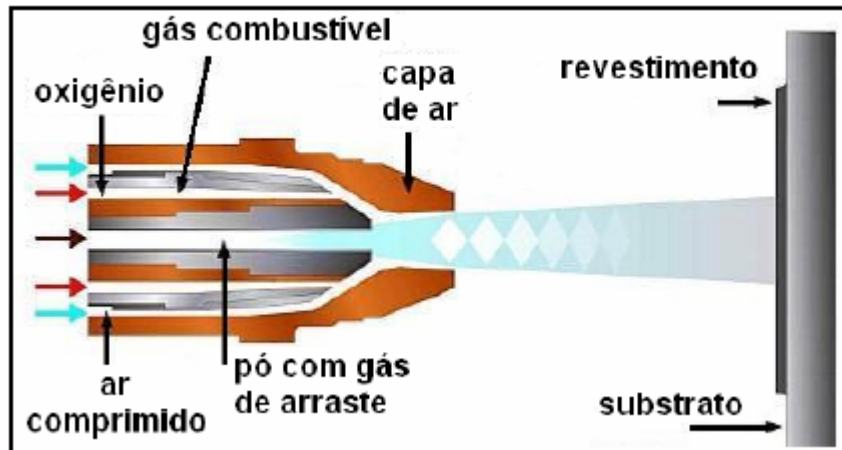
hidrogênio), que, na combustão com o oxigênio, gera velocidades de gás de 1830 m/s, mais de cinco vezes a velocidade do som. Quando queimados junto com oxigênio puro, esses combustíveis podem produzir uma temperatura nominal de gás superior a 3029 K. As partículas de pó são injetadas axialmente no jato de gás de combustão, quando sofrem um aquecimento, e são arremessadas sobre o substrato.

Os recobrimentos produzidos têm a forma de agregados muito densos de lamelas, muito similares, em sua forma, a pequenas panquecas ou disco (AJDELSZTAJN, 2002). A maior vantagem do processo de aspersão térmica é a variedade de materiais que podem ser aspergidos termicamente, basta que o material não degrade ao atingir o ponto de fusão. Outra grande vantagem é a aplicação sem substancial aumento da temperatura do substrato. Ou seja, materiais com elevado ponto de fusão, como é o caso do tungstênio, podem ser usados como revestimento aspergido sem grandes distorções dimensionais devido às variações térmicas da peça. A desvantagem do processo é a limitação da utilização do revestimento em áreas onde a pistola pode não ter acesso (DAVIS, 2004).

Comparado com outros métodos de aspersão, tais como: flame spraying e air plasma spraying, a aplicação desse processo é limitada às características de ligação predominantemente mecânica (ZHANG et al., 2008). Como resultado de sua baixa porosidade, atingida devido a aplicação em baixas temperaturas e alta velocidade de impacto, o processo de HVOF, quando comparado com outros processos de aspersão térmica como air plasma spraying (APS), produz revestimentos de maior resistência (AL-FADHLI et al., 2003).

Na Figura 7 mostra-se uma representação típica do processo de aspersão térmica. O desempenho do processo de HVOF geralmente depende do tipo de combustível, da fração estequiométrica, da pressão do combustível, assim como, características específicas da pistola de aplicação, como posição do injetor de pó, design da tubulação e eficiência de combustão (SCHNEIDER et al., 2006).

Figura 7 - Representação esquemática do processo de aspersão térmica supersônica.



Fonte: Maranhão (2006)

De acordo com Maranhão (2006), para aumentar a pressão dos gases e por consequência a velocidade das partículas existem bocais e insertos na saída da câmara de combustão. Diversos combustíveis são usados a fim de gerar combustão na câmara da pistola e impulsionar as partículas contra o substrato. Um exemplo deste uso, foi o estudo voltado para a utilização do GLP na aplicação de WC-Co e $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ por HVOF conduzido por Sidhu, Sidhu e Prakash (2006). Os resultados foram satisfatórios aplicando-se camadas da ordem de 0,350 mm e o melhor rendimento foi com o revestimento de WC-Co.

Segundo Guilemany et al. (2006), embora todos os parâmetros sejam ajustados e mantidos constantes na aplicação, a variação na exposição do pó com a chama influencia no resultado da camada. Por exemplo, à medida que o pó fica mais tempo em contato com a chama, aumentando a temperatura final, o resultado obtido é um revestimento mais compacto.

De acordo com Aguiar et al. (2013), durante o processo de aplicação do revestimento, como as partículas são arremessadas e expostas a altas temperaturas e atmosfera oxidante, a formação de óxidos é inerente ao processo. Assim como, poros e vazios ocasionados pelo resfriamento das partículas aspergidas. Segundo Novicki (2008), esta oxidação pode ter influência sobre a formação de fases, microestrutura, propriedades, e consequentemente, comprometer a performance do revestimento. Três mecanismos distintos, entre o aquecimento das partículas na pistola e sua deposição no substrato, são responsáveis pela oxidação, que, identificam-se basicamente: pelo o grau de fusão das partículas aspergidas, pela atmosfera circundante e velocidade de resfriamento.

A oxidação pode ocorrer nas partículas: durante o aquecimento pela reação com o oxigênio proveniente do gás de arraste ou elementos oxidantes disponibilizados pelos

produtos de combustão; pela reação com a atmosfera vizinha durante a trajetória pistola-substrato que entra em contato com as partículas aquecidas; e, ainda, pelo resfriamento da superfície do revestimento, recém-formado, que recebe influência direta da temperatura da base revestida, seja ela o substrato ou a camada anteriormente aspergida (NOVICKI, 2008).

Existe um aumento no percentual de oxidação quando uma maior taxa de gás é usada, causada pela maior temperatura de fusão, propiciando a oxidação. Variações na distância da pistola também influenciam o revestimento, pois quanto maior a distância, maior o tempo que a partícula fica em contato com a chama, aumentando o volume fundido gerando camadas mais densas e compactas. (GUILMANY et al., 2006).

2.2 REVESTIMENTO

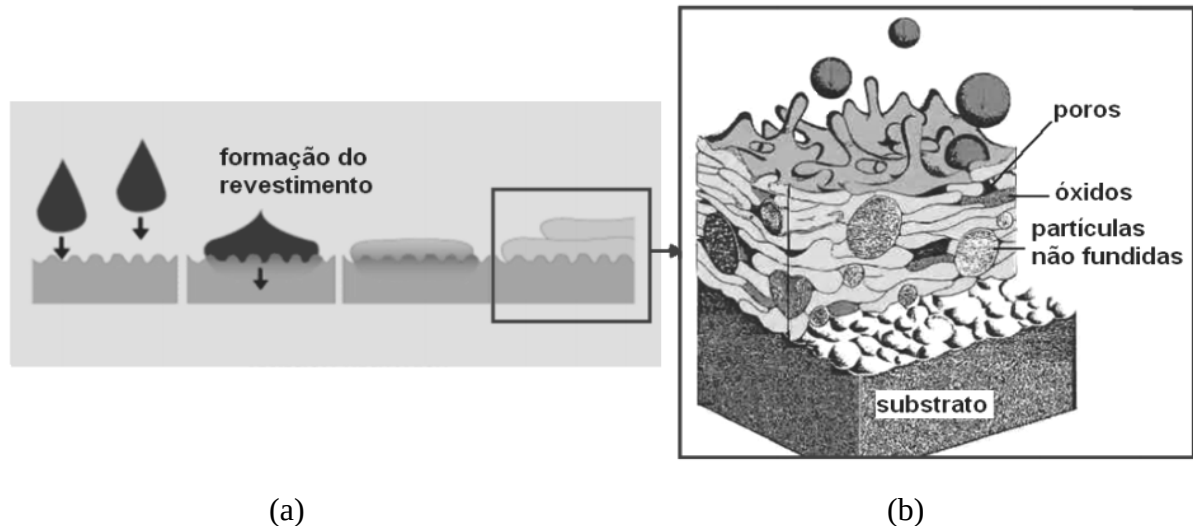
As propriedades de um revestimento realizado por aspersão térmica estão relacionados diretamente com a adesão camada – substrato, e a coesão interna entre as partículas depositadas, que são influenciadas pela quantidade de defeitos presentes, como óxidos, poros e trincas. A homogeneidade de distribuição granulométrica das partículas também tem papel fundamental na qualidade do revestimento, visto que, dependendo da temperatura usada no processo, partículas maiores do que um determinado tamanho crítico, que varia com os parâmetros do processo, não fundem completamente, influenciando na densificação do revestimento (MARINS, 2008).

Em aspersão térmica, o pó deve possuir a mesma composição química do revestimento aplicado. Isso significa que, durante a aplicação, não deve ocorrer vaporização seletiva no aquecimento do pó. Por outro lado, fundir, ou ao menos deixar o pó em estado viscoso, deve ser realizado pelo aquecimento, para que o revestimento apresente microestrutura uniforme (SCHNEIDER et al., 2006). A diferença no coeficiente de dilatação térmica entre o revestimento e o metal base tem relação direta com a resistência ao desgaste. Quando o resultado da diferença da dilatação resulta em forças de compressão, há um ganho em resistência ao desgaste. Por essa razão o controle da dilatação, e por sua vez da diferença no coeficiente de dilatação térmica, é importante durante o processo (STEWART; SHIPWAY; MCCARTNEY, 1999).

De acordo com Sobolev et al., (1996) as simulações matemáticas demonstram que as camadas subsequentes não têm influência no estado térmico da camada de interface, ou seja, as interações térmicas são influenciadas somente pela primeira camada e o substrato, devido à troca de calor que o substrato tem com a primeira camada.

Na Figura 8 apresenta-se uma sequência esquemática de eventos na aspersão térmica (a) e detalhes da microestrutura típica de revestimentos aspergidos termicamente (b).

Figura 8 – (a) sequência esquemática de eventos na aspersão térmica e (b) detalhes da microestrutura típica de revestimentos aspergidos termicamente.



Fonte: Maranhão (2006)

Na Figura 8 (a) pode-se visualizar da esquerda para a direita a projeção de partículas, o impacto com o substrato, solidificação e a contração das lamelas. Na maioria dos casos, essas lamelas estão ligadas ao substrato por forças resultantes da contração delas próprias durante o resfriamento na superfície rugosa. A adesão do revestimento está intimamente ligada com as características superficiais do substrato, visto que este deve ter um alto grau de limpeza, assim como rugosidade. A rugosidade é importante para que ocorra a ancoragem mecânica (AJDELSZTAJN, 2002; VICENZI, 2007).

Na Figura 8 (b) observam-se detalhes da microestrutura típica dos revestimentos ao serem aspergidos contra o substrato. As partículas semifundidas aderem às imperfeições da superfície formando estrutura lamelar. Pode-se notar a existência de poros, partículas não fundidas e óxidos que podem ser controlados com variações nos parâmetros do processo. (VICENZI, 2007).

2.2.1 Aplicações e estudos do revestimento WC-Co-Cr

De acordo com Zhang (2008) são diversos os parâmetros que influenciam na qualidade do revestimento como: a morfologia inicial do pó, o tamanho e distribuição das partículas de

carbetos, dureza relativa entre o revestimento e o abrasivo, propriedades da matriz e sua fração volumétrica e o processo de aplicação que determina as características do revestimento tais como: fases, densidade, microdureza, força de ligação e tensão residual. Portanto, para determinar quais os melhores parâmetros para serem adotados durante uma dispersão é necessário técnicas precisas para caracterização do revestimento.

Carbetos de vários tipos são especialmente adequados para aplicação por HVOF, pois não requerem significativa fusão para se depositar e formar uma superfície efetiva contra desgaste. Os cermets têm se mostrado a melhor e mais utilizada opção de revestimento devido a sua excelente resistência ao desgaste, resistência mecânica, rigidez e alta dureza.

Um dos mais usados para melhorar a resistência ao desgaste, têm sido os baseados em WC-Co (VICENZI, 2007, THORPE; KOPECH; GAGNE, 2000; MATEEN et al., 2011). Embora o carbeto de tungstênio apresente dureza elevada da ordem de 2200 HV, a dureza do revestimento de WC-Co-Cr aplicado por HVOF atinge dureza até 1200 HV (ZHANG et al., 2008).

Devido às características dos cermets que aliam propriedades das cerâmicas, como alta dureza, com tenacidade dos ligantes metálicos, não é possível descrever o processo de desgaste nos cermets de forma simples como é feito em materiais puramente dúcteis ou frágeis. O processo de desgaste dos cermets se inicia pelo desgaste do ligante. A partir daí, as partículas de carbetos ficam descobertas, ocorrendo então uma interação entre os carbetos e os erodentes. De acordo com a relação de dureza entre os carbetos e erodentes, diferentes fenômenos favorecerão o desgaste. Para a maioria dos casos a tenacidade é um fator de maior peso na resistência ao desgaste, e por isso WC, com tenacidade à fratura de $15 \text{ MPa/m}^{1/2}$, apresenta vantagem sobre o Cr_3C_2 , com tenacidade a fratura de $3 \text{ MPa/m}^{1/2}$ (VICENZI, 2007).

Escaler et al. (2003) reportaram a diferença nos resultados de desgaste entre aço inox martensítico (13Cr-4Ni) sem revestimento e com revestimento de WC-Co, demonstrando que o aço inox sem revestimento apresentou elevado desgaste (perda de massa) devido a fadiga por sofrer fortes deformações plásticas. O aço revestido apresentou mecanismo de desgaste por lascamento devido ao impacto das partículas, sem nenhuma deformação plástica prévia.

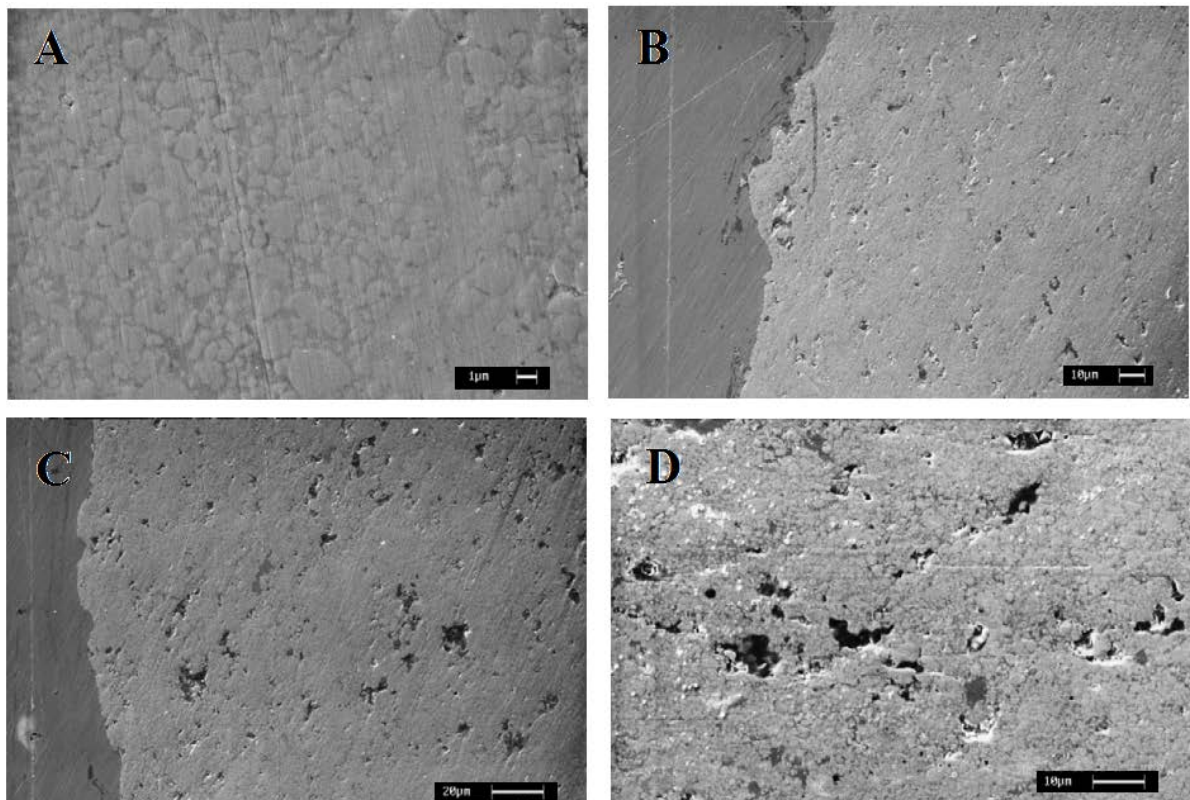
Comparando a resistência ao desgaste de revestimento de WC-Co de partículas micrométricas (o mais aplicado comercialmente) e de partículas nanométricas, demonstram que a resistência ao desgaste é menor com partículas nanométricas, devido a um maior grau de decomposição sofrida pelo pó nanométrico, fazendo com que haja uma redução na fração volumétrica da fase primária de WC e na formação W_2C , que fragiliza o revestimento (STEWART; SHIPWAY; MCCARTNEY, 1999). Porém, a causa para esse efeito é o

aumento na área superficial das partículas mantendo os mesmos parâmetros de processo. Assim, futuros estudos devem ajustar os parâmetros, como vazão de gás que está diretamente ligada na fusão/decomposição das partículas, para então aperfeiçoar os resultados com pós nanométricos (GUILMANY et al., 2006).

De acordo com estudos avaliando a distribuição do tamanho das partículas, a resistência ao desgaste diminui quando a distribuição no tamanho das partículas é maior, ou seja, partículas menores contidas na mistura tem sua característica de resistência ao desgaste prejudicada devido à decomposição do WC pela temperatura (BERGET; ROGNE; BARDAL, 2007).

Com o objetivo de aumentar a dureza e consequentemente a resistência à abrasão, WC puro foi adicionado à composição comercial de WC-CoCr. O resultado foi um aumento de 1106 para 1395 HV na dureza, porém com redução na resistência ao desgaste. Isso se deve ao aumento na porosidade avaliado por análise de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostradas na Figura 9. A porosidade do WC-CoCr de 1 à 2% subiu para 7 à 10% quando adicionado 10, 20 ou 30% de WC puro na liga WC-CoCr (MAITI; MUKHOPADHYAY; RAMAN, 2007).

Figura 9 - Imagem de MEV da seção transversal das amostras com (A) 0%, (B) 10%, (C) 20% e (D) 30% de WC puro na liga WC-CoCr

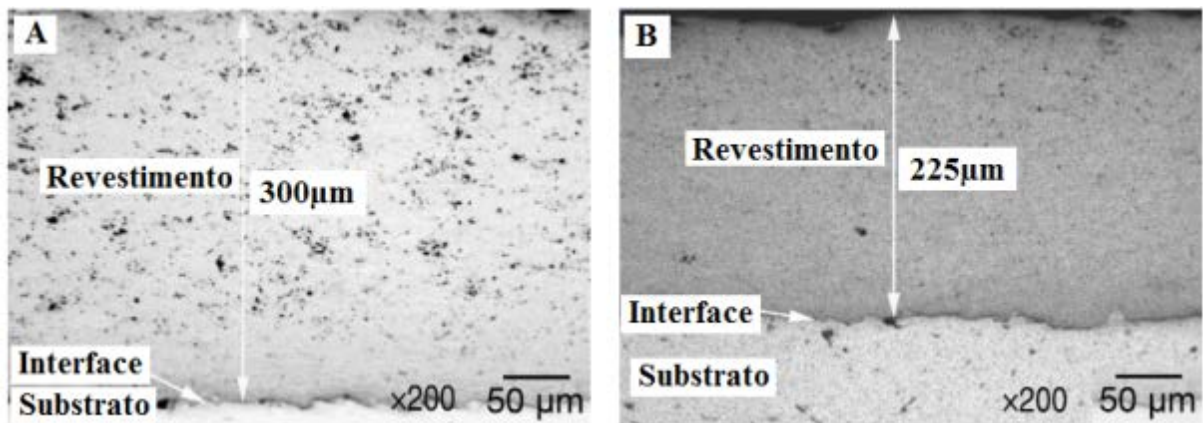


Fonte: Maiti; Mukhopadhyay; Raman (2007).

Com a finalidade de melhorar as propriedades contra a abrasão do revestimento de WC-Co-Cr aplicado por HVOF por meio do aumento da dureza e redução da porosidade, Zhang et al. (2008) realizaram um processo de tratamento térmico a laser no revestimento aplicado. Houve pouca alteração na composição do revestimento, no entanto a porosidade diminuiu, reduzindo a espessura do revestimento inicialmente de 300 μm para 225 μm , como pode ser mostrado na Figura 10. Ainda, houve um aumento considerável na dureza de 1262 para 1818 HV.

Goyal et al. (2012) reportaram, estudos em que WC-10Co-4Cr e $\text{Al}_2\text{O}_3+13\text{TiO}_2$ foram aplicados por HVOF em aço inox ASTM A743 grau CF8M e submetidos a desgaste abrasivo. Os resultados evidenciaram início de desgaste dúctil e frágil para o revestimento de $\text{Al}_2\text{O}_3+13\text{TiO}_2$ e predominantemente dúctil para o revestimento de WC-10Co-4Cr, comprovando sua maior adequação para uso em turbinas hidrelétricas.

Figura 10 - Micrografia óptica da seção transversal de revestimento de WC-CoCr aplicado por HVOF antes (A) e depois (B) do tratamento térmico a laser.



Fonte: adaptado de Zhang et al. (2008)

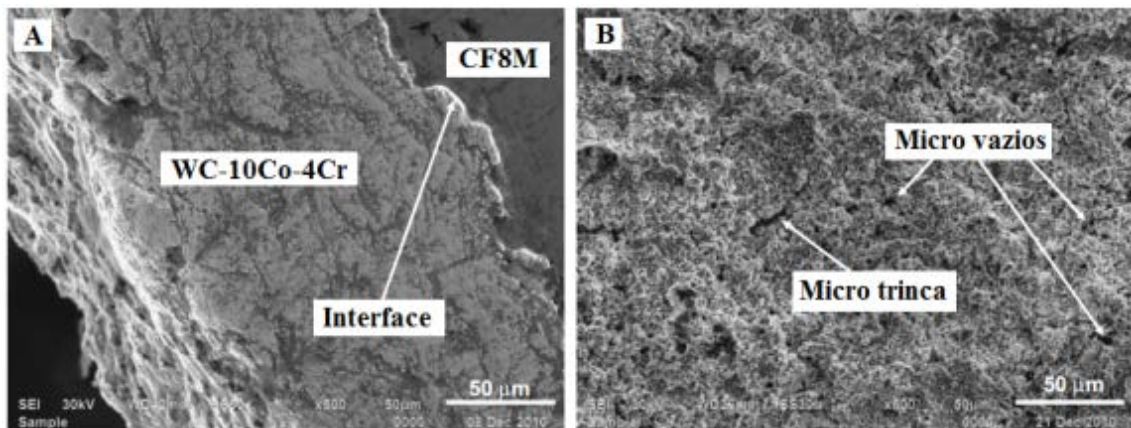
Dentre os trabalhos envolvendo WC e Co, pode se destacar o trabalho de Saha (2009) que apresentou o estudo de revestimento de WC-10Co-4Cr e WC-17Co aspergido termicamente por HVOF em equipamentos utilizados na produção de petróleo em regiões com areia betuminosa no norte de Alberta, no Canadá. Depósitos de areias petrolíferas de Alberta contem cerca de 1,7 trilhões de barris de betume, dos quais mais de 175 bilhões são recuperáveis com a tecnologia atual e 315 bilhões de barris possíveis de recuperação com os avanços tecnológicos.

JAFARI et al. (2013) estudou avanços na fabricação do pó de WC-Co que foi revestido com Ni-P. Os resultados foram satisfatórios com ganho na redução da porosidade de

1% para 0,3%, percentual de descarbonetação de 13,6 para 2,6% e dureza da ordem de 10,98 para 11,45 GPa, quando comparado com valores de WC-12Co.

Goyal et al. (2012) desenvolveram um trabalho marcado pelo estudo da análise de imagem, demonstrando por meio de imagens de microscópio eletrônico de varredura, a morfologia da camada depositada de WC-10Co-4Cr sobre o aço inoxidável CF8M, conforme pode ser visto na Figura 11. Nesta figura é possível observar a estrutura de “splat” das partículas, após colisão com o substrato. Ainda, nota-se microporosidade e microtrincas no revestimento. Goyal et al. (2012) mencionam que as regiões de diferente tonalidade de cinza refere-se ao ligante de Co-Cr e as regiões mais brilhantes à dissolução de WC dentro da matriz, também associada a descarbonização dessas regiões.

Figura 11 - Imagens de MEV da seção transversal (A) e da superfície (B) de camada de WC-10Co-4Cr aplicados por HVOF sobre o aço CF8M.



Fonte: Adaptado de Goyal et al., (2012).

Watanabe et al. (2006), avaliaram a correlação entre a microestrutura de impacto das partículas aspergidas (splat) com a resistência por meio de análises da mecânica da fratura da camada de WC-Co. Os ensaios foram realizados introduzindo um entalhe no revestimento seguido de dobramento em quatro pontos. Os resultados mostraram que a resistência à fratura do revestimento de WC-12Co aplicado em substratos de aço carbono aumentou de 600 para 1800 J/m² com o aumento das partículas de WC. Compactação da microestrutura de interface, partículas de WC incrustadas no substrato e a fração volumétrica da fase do ligante metálico no revestimento são os fatores chaves para tais resultados.

Martins (2015) realizou análises sobre o substrato de aço inox usinado, jateado e sobre os revestimentos (WC-10Co-4Cr) aspergidos, com espessura de 100 e 200 µm. Os resultados obtidos apresentam alteração significativa de dureza, com o valor médio elevando de 318 HV,

no aço inox, para 1100 HV no revestimento. O coeficiente de atrito inicial foi de 0,2, passando para 0,4 em menos de 500 voltas no aço e 0,8 no revestimento. O caráter hidrofílico foi mantido na superfície do aço e no revestimento, que apresentou porosidade abaixo de 2% e a rugosidade Ra, em torno, de 4,6 μm .

Alternativas em composições de cermets e ligantes são mostradas em estudos como o de Hong et al. (2013) onde $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ é avaliado e apresenta bons resultados de dureza e tenacidade. Bolelli et al. (2014) ao utilizar ligas de Fe-Cr-Ni-Si-B-C puro e misturado com percentuais de 20 e 40% de WC-12Co obtiveram bons resultados em coesão das partículas e microdureza. Liu, Shieu e Hsiao (2014) também testaram revestimentos a base de Fe adicionando Co para alterar as propriedades tribológicas e de resistência a corrosão.

Al-Fadhli et al. (2005) estudaram o comportamento em fadiga de revestimentos de Inconel-625 depositado por HVOF em metal base de AISI 316 soldado com metal de adição ER309L por meio do processo TIG. Não houve diferença no comportamento em fadiga da região com e sem solda, observando por microscópio ótico que as trincas de fadiga são nucleadas de forma similar tanto no metal base quanto na área soldada.

2.2.2 Corrosão

A corrosão é a deterioração das propriedades ou massa de um material que ocorre ao longo do tempo, em consequência às reações, química ou eletroquímica com o meio ambiente, sendo que as reações eletroquímicas são as mais significativas. Corrosão é uma tendência natural dos elementos de um material de retornarem ao seu estado termodinâmico mais estável (GENTIL, 2007; ROBERGE, 2000; SCHWEITZER, 2007).

O ambiente refere-se ao meio externo ao material, que influência sobre o processo corrosivo (ASM, 2006). Com frequência destaca-se como meio corrosivo: a atmosfera, a água natural, a água do mar e o solo.

O processo de corrosão pode ser controlado pelo entendimento da ação de seus mecanismos. Devem ser consideradas as características do material, do meio corrosivo, bem como as condições operacionais. Mediante a avaliação dos parâmetros envolvidos no processo, podem-se selecionar os sistemas protetivos e os materiais adequados e resistentes à corrosão, evitando os danos e perdas decorrentes da corrosão (GENTIL, 2007; ROBERGE, 2000).

Os mecanismos de corrosão são divididos de acordo com as reações no processo, podendo ser químico ou eletroquímico. No mecanismo químico, as reações ocorrem sem a

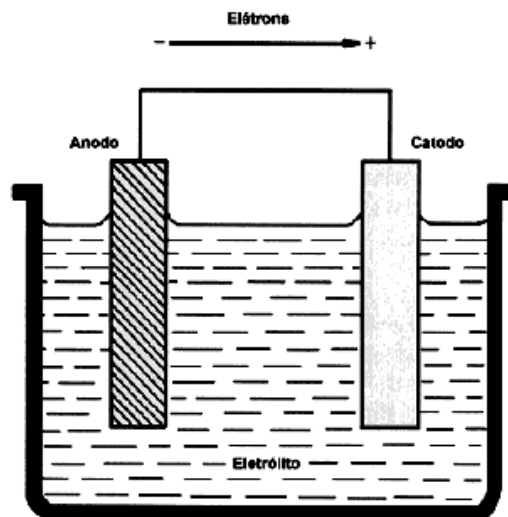
geração de corrente elétrica. No mecanismo eletroquímico, as reações envolvem a transferência de cargas, com a presença de corrente elétrica (GENTIL, 2007)..

2.2.2.1 Mecanismo eletroquímico

No mecanismo eletroquímico ocorrem reações químicas nas quais elétrons são cedidos por uma região e recebidos em outra, caracterizando o surgimento de uma pilha ou célula eletroquímica (GENTIL, 2007).

Na célula eletroquímica ocorre a transferência de elétrons da superfície do material (eletrodo) para o ambiente (eletrólito), sendo formada por 4 componentes básicos. Na Figura 12 pode ser observado o eletrólito, os eletrodos (ânodo e cátodo) e o circuito metálico (PEREZ, 2004).

Figura 12 - Célula eletroquímica



Fonte: Gentil (2007)

O eletrólito é o condutor da carga elétrica entre os eletrodos. O ânodo e o cátodo são eletrodos onde ocorrem as reações de oxidação e redução, respectivamente. O circuito metálico é a ligação entre o ânodo e cátodo, por onde passam os elétrons (GENTIL, 2007; PEREZ, 2004).

2.2.3 Corrosão em revestimento

Magnani et al (2007) verificaram a resistência à corrosão do Alumínio AA 7050, material de qualidade aeronáutica, com revestimento de WC-Co-Cr, aspergido por HVOF, em amostras com 10, 15 e 20 passes da tocha.

As amostras foram avaliadas quanto ao comportamento eletroquímico, em solução aquosa de NaCl 3,5% (m/m); onde os parâmetros indicativos de resistência à corrosão, foram comparados utilizando, medidas de Potencial de Circuito Aberto (EOC) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) e curvas de polarização.

As secções transversais das amostras foram caracterizadas por difração de raios X; testes de dureza Rockwell-C; Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), antes e após os testes de corrosão. Ficou caracterizado que amostras com 10 passes da tocha de HVOF apresentaram maior resistência à corrosão, na presença da solução de cloreto. A ocorrência de sais de Al foi identificada pelo EDS, indicando corrosão no substrato. Foram detectados íons de Alumínio e com análise da superfície por meio de estereomicroscopia, observou-se a presença de bolhas de Hidrogênio.

Toda caracterização demonstra que amostras com 10 passes do aspersor, revestimento com espessura de 180 μm , apresentou menor número de fissuras e poros; o que justifica a maior resistência à corrosão.

2.3 TÉCNICAS APLICADAS PARA ESTUDO DO REVESTIMENTO

A qualidade dos revestimentos obtidos por HVOF depende de inúmeras variáveis que devem ser definidas em função do momento da aspersão do particulado. A partir da caracterização dos substratos, podem-se estudar melhor os parâmetros da deposição. Portanto, algumas grandezas como: porosidade, dureza, rugosidade, composição química e resistência a corrosão são fundamentais para definição da aspersão.

Segundo Lima e Trevisan (2002), as partículas aspergidas, ao colidirem, tornam-se aplainadas e aderem às irregularidades da superfície que encontram, formando uma estrutura lamelar com poros, partículas não fundidas e inclusões de óxidos (no caso de revestimentos com metais) e a ligação entre o depósito aspergido e o substrato pode ser mecânica, metalúrgica, química, física ou uma combinação destas formas.

2.3.1 Caracterização por imagens de revestimento aspergido por HVOF

Para o processo HVOF, especialmente na caracterização de revestimento, concernente à microestrutura, o processamento digital de imagens é um procedimento indispensável na qualificação de pesquisas e desenvolvimento.

Lyphout, C. et al. (2011), delinearam os parâmetros inerentes ao processo HVOF; referenciado à aspersão do Inconel 718, liga metálica Ni-Cr-Mo altamente resistente à corrosão, sobre substrato de mesmo material, relacionando os parâmetros de processo à microestrutura do revestimento conformado, com a resistência mecânica que a ancoragem do aspergido apresenta.

A microestrutura do revestimento não foi analisada em conformidade a norma ASTM E62-08 (2008); visto que a microestrutura dos revestimentos, processados por HVOF, apresentam baixos valores de óxidos, típicos do entorno das partículas, decorrentes dos sucessivos impactos. Outra característica dos revestimentos, obtidos por HVOF, é o baixo índice de porosidade, em comparação a outros processos de aspersão térmica.

Entretanto, a microestrutura foi caracterizada com a análise de imagens, com o devido processamento, utilizando-se do Software *ADCIS Aphelion™*.

O processamento e análise de imagens, com a utilização de softwares, a exemplo do *ADCIS Aphelion™*, é de fundamental importância nas caracterizações de microestruturas.

Além disso, o uso da análise de imagens é primordial para determinar a porosidade do revestimento. Segundo Mendes (2010), materiais aspergidos apresentam porosidade, que podem ser de dois tipos: poros grosseiros (macroporos) ou poros finos (microporos). Os grosseiros ocorrem devido ao preenchimento incompleto dos interstícios entre as partículas depositadas, quando a energia cinética não é suficiente para provocar o espalhamento e preencher as irregularidades. Além disso, outro fator causador é o aprisionamento de partículas não fundidas.

Enquanto isso, os poros finos são características inerentes dos revestimentos aspergidos e surgem quando a partícula que atinge a cobertura, não molha completamente as partículas que já estão na camada inferior, causando porosidade entre as superfícies, seu tamanho é submicrométrico com distribuição em torno de 0,1 μm (MENDES, 2010).

2.3.1.1 Processamento digital de Imagem (ImageJ)

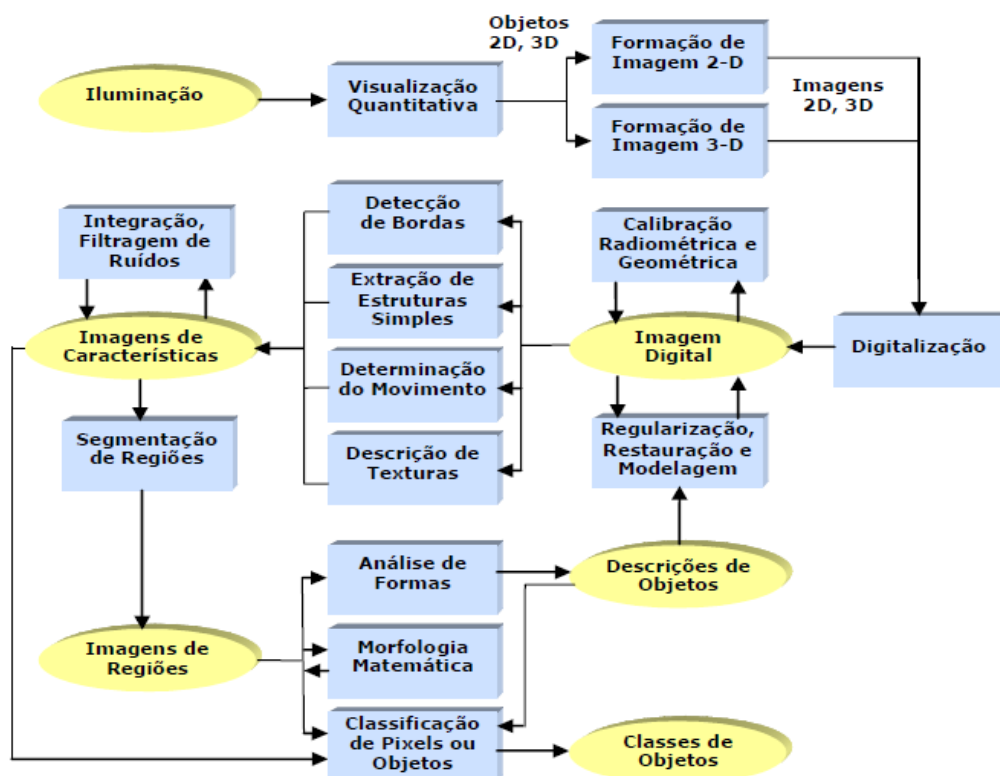
Uma imagem digital pode ser considerada como uma matriz cujos índices de linhas e de colunas identificam um ponto e o correspondente valor do elemento da matriz identifica o brilho naquele ponto (GONZALEZ ; WOODS, 2010).

O Processamento Digital de Imagens (PDI) vem crescendo continuamente e sua importância é indiscutível para os mais diferentes Cursos de Graduação e Pós-Graduação, além do uso na Indústria e na Pesquisa. A utilização do PDI abrange profissionais nas áreas de Medicina, Biologia, Física, Engenharia, Meteorologia, Geologia, Agronomia, dentre outras.

O Processamento Digital de Imagens realizado por meio de Softwares dedicados, não se trata de uma tarefa simples, pois envolve um conjunto de tarefas interligadas, conforme mostrado na Figura 13.

O processamento tem início com a captura de uma imagem, que ocorre através de um sistema de aquisição. Após a captura, o processamento transcorre, conforme o fluxograma apresentado.

Figura 13 - Fluxograma, hierarquia de tarefas de processamento de imagens.



Fonte: Queiroz e Gomes (2001).

Os sistemas típicos para PDI foram propostos e comercializados no mundo inteiro, de forma mais intensa nas últimas duas décadas. Assim surgiram empresas que se especializaram no desenvolvimento de softwares dedicados ao processamento de imagens.

Segundo Dias (2008), existem diversos softwares disponíveis no mercado para análise de imagens, que além do alto custo, a sua utilização é complexa, requerendo treinamento e especialização para o uso.

Portanto, é interessante o uso de um software livre, que seja acompanhado de manual de auxílio ao usuário, cujas rotinas atendem as necessidades dos diversos grupos de pesquisas e que sigam as normas internacionais ASTM E 112 (2004e2) e ASTM E 1382 (2004) e ainda que forneçam análises validadas e certificadas pelas normas existentes. Um software que atende estes requisitos é o Image J.

A plataforma ImageJ foi desenvolvida por Wayne Rasband do Research Services Branch, National Institute of Mental Health, Bethesda, (Maryland – USA), e se baseia na linguagem de programação JAVA™, que é de domínio público e independente de arquitetura.

A linguagem JAVA foi elaborada inicialmente para eletrodomésticos, que requerem softwares com grande adaptabilidade a modificações. Por este motivo, a Sun Microsystems® (<http://www.sun.com/index.xml>) desenvolveu uma nova linguagem independente de arquitetura: JAVA™.

O programa dispõe de ferramentas que permitem ao usuário: utilizar dados em tons de cinza (8 ou 16 bits) e em cor (RGB); abrir e salvar arquivos com várias extensões (por exemplo, JPEG, BMP, PNG, TIFF); selecionar imagens e, caso seja necessário, melhorar a qualidade desta imagem por meio da utilização de filtros e ajustes do brilho e do contraste; calibrar imagens e analisá-las por meio da adoção de parâmetros específicos e aplicáveis à determinada área de interesse (tamanho médio de poros, circularidade, diâmetro de Feret; fração de área, fator de forma, excentricidade), medir distâncias, ângulos, criar histograma, plotar gráficos tridimensionais a partir de uma pilha de imagens, etc. (RASBAND, 2012).

Algumas das características dessa linguagem são (HORSTMANN & CORNELL, 1992):

- I. Simplicidade: para obtê-la os projetistas do JAVA™ a elaboraram com um número pequeno de construções e que fossem familiares para a maioria dos programadores, ou seja, JAVA™ usa várias construções presentes em C e C++.
- II. Interpretada: o compilador JAVA™ gera *bytecodes* (arquivos com extensão .class gerados após a compilação) em um formato independente da arquitetura ao invés do código nativo do sistema operacional. Para, de fato executar um programa em JAVA™, utiliza-se um interpretador e o sistema de tempo de execução que executam

os *bytecodes*. Em conjunto, formam a Máquina Virtual JAVA™ que difere de arquitetura para arquitetura.

- III. Independente da arquitetura: para que isto ocorra basta que o sistema operacional implemente a Máquina virtual.
- IV. Alto desempenho: JAVA™ se enquadra entre as linguagens totalmente interpretadas e as totalmente compiladas. Esta linguagem não apresenta um desempenho, no tempo de execução, tão bom quanto as linguagens compiladas, mas permite a portabilidade das rotinas em diferentes arquiteturas.
- V. Múltiplos processos: permite a implementação de múltiplos processos evitando a necessidade do uso de bibliotecas que nem sempre estão disponíveis em todos os ambientes.

O imageJ pode ser utilizado de três formas distintas, de acordo com o grau de conhecimento sobre programação. O usuário que não conheça nenhuma linguagem pode utilizar o imageJ por meio de interface gráfica. Já aquele que não conhece JAVA™ e tenha um conhecimento básico sobre programação pode usar as macros. E o último perfil (daquele usuário que conhece JAVA™) fará uso dos chamados plugins. Quanto maior o conhecimento sobre a linguagem maior será a capacidade do usuário em processar as imagens (CAMPOS et al., 2016).

Além disso, o ImageJ possui uma lista de discussão (“mailing list” - <http://rsb.info.nih.gov/ij/list.html>) que inclui médicos, engenheiros, físicos, entre outros profissionais, bem como, possui as ferramentas básicas (edição, salvamento e outras) e que permite a inclusão de novas rotinas se necessário.

2.3.2 Dureza por microendentação

A dureza é uma propriedade mecânica relacionada à resistência que um material, quando pressionado por outro material ou por marcadores padronizados, apresenta ao risco ou à formação de uma marca permanente, ou seja, é a medida da resistência de um material a uma deformação plástica localizada. A dureza depende diretamente das forças de ligação entre os átomos, íons ou moléculas e do estado do material sendo um resultado do processo de fabricação, tratamento térmico, sinterização do material, etc. Portanto, sua análise vai determinar o comportamento do substrato durante os processos de aspersão térmica,

permitindo analisar o quanto cada etapa altera a dureza do substrato e compará-la a dureza do produto final revestido.

Segundo Dorfman (2002), de um modo geral, considera-se que as propriedades dos materiais aspergidos são mais duros e resistentes aos desgastes do que as ligas moldadas ou feitas do mesmo material. Isto é devido à presença dos óxidos finos, e a uma combinação de endurecimento pelo resfriamento rápido das partículas aspergidas com o impacto sob o substrato. Resfriar-se de maneira rápida ajuda no endurecimento, pela formação de formas metaestáveis e a formação de grãos finos dentro da partícula.

De acordo com Mendes (2010) devido à característica anisotrópica dos revestimentos, os valores de dureza variam consideravelmente dentro da mesma aspersão, dessa forma, alguns cuidados devem ser colocados em prática, como a utilização de uma carga elevada e maior número de endentações em uma mesma região.

De acordo com Ajdelsztajn (2002), no caso do recobrimento produzido por HVOF, notamos um gradiente no valor da dureza medida ao longo de um caminho que vai desde a interface recobrimento/substrato até o interior do substrato. Isso não ocorre para os recobrimentos produzidos por aspersão por plasma, nos quais a dureza permanece praticamente invariável desde a interface recobrimento/substrato até o interior do substrato.

Para o caso de corpos-de-prova de pequenas dimensões o ensaio de dureza Vickers é recomendado, uma vez que a impressão é da ordem de μm . Para cada ensaio um penetrador de diamante muito pequeno, com geometria piramidal de base quadrada com ângulo de 136° entre as faces opostas, como visto na Figura 14, é forçado contra a superfície do corpo-de-prova.

A impressão resultante é observada sobre o microscópio e medida. Essa medição é então convertida em um número que vem a ser o índice de dureza, e expressada pela equação (1).

$$HV = \frac{F}{A}$$

Como, $A = \frac{d_1 \cdot d_2}{2 \sin(136^\circ/2)}$, tem-se:

$$HV = \frac{1,8544 \cdot F}{d_1 \cdot d_2} \quad (1)$$

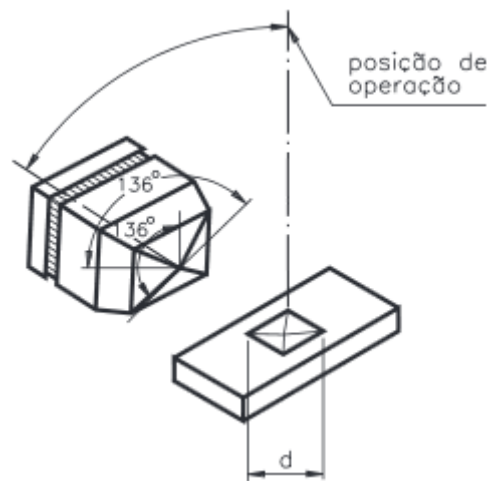
sendo:

HV - Dureza Vickers

F - Carga aplicada (em gf)

d_1 e d_2 - medidas das diagonais, formadas pelos vértices opostos, da base da pirâmide, resultante da endentação

Figura 14 – Formato do penetrador do ensaio de dureza Vickers



Fonte: Bürger et al. (2006).

2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersa

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um equipamento versátil que mostra a topografia da amostra, e permite verificar a "microestrutura", serve para ver o formato e tamanho de partículas, grãos, e verificar defeitos de diversas amostras.

Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE - imagem de elétrons retroespalhados - ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários).

Ao MEV pode ser acoplado o sistema de EDS (Energy Dispersive System), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. Quando o feixe de elétrons incide sobre um material, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis

energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local, e assim, identificar que material está sendo observado.

O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5 \mu\text{m}$), permitindo uma análise quase que pontual.

2.3.4 Difratometria de raios X

A difratometria de raios X é uma das técnicas mais utilizadas para a análise de diversos tipos de materiais. Da pesquisa até a produção, a difração de raios X é indispensável para a caracterização de materiais e controle de qualidade. As estruturas do reticulado são determinadas experimentalmente por meio de análises por raios X.

Quando um feixe de raios X é dirigido através de um material cristalino, esses raios são difratados pelos planos dos átomos ou íons dentro do cristal. O ângulo de difração depende do comprimento de onda dos raios X e das distâncias entre os planos adjacentes.

2.3.5 Técnicas Eletroquímicas

A utilização do potenciostato é o meio mais comum para o estudo das reações eletroquímicas de um corpo-de-prova imerso numa solução, e é particularmente importante no estudo do comportamento eletroquímico de aços inoxidáveis. O potenciostato pode ser descrito como um circuito elétrico capaz de manter constante uma diferença de potencial entre o corpo de prova em estudo (eletrodo de trabalho) e um eletrodo inerte, chamado de contra-eletrodo, construído de grafite ou platina; um eletrodo de referência (como o de calomelano saturado) permite a leitura do potencial a que está submetido o eletrodo de trabalho; esta informação, e a corrente registrada no sistema, permitem caracterizar as reações eletroquímicas que se estabelecem (MAGNABOSCO, 1995).

As reações eletroquímicas, que podem ocorrer na interface de um corpo de prova, dependem do potencial de eletrodo a que a superfície está submetida, e o estudo destas reações pode ser feito por meio da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada nas reações eletroquímicas (anódicas e catódicas) que se desenvolvem. Assim, a varredura

contínua de potencial e o correspondente registro da corrente permitem o estudo do comportamento eletroquímico de um material, gerando a curva de polarização deste material (SEDRIKS, 1996).

2.3.5.1 Polarização potenciodinâmica

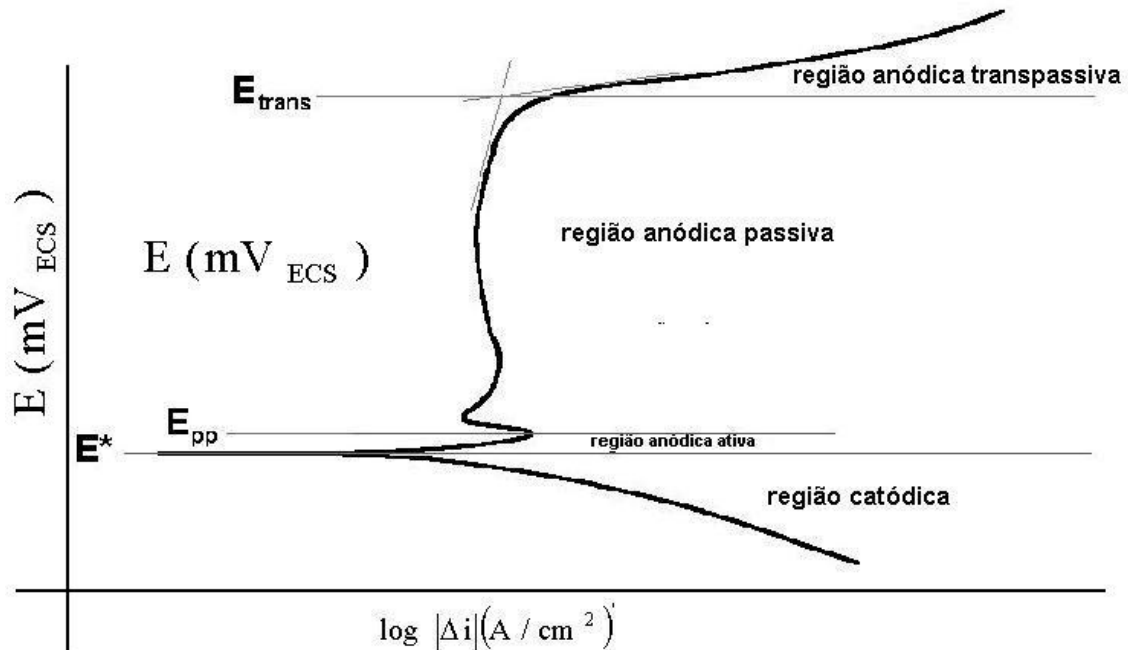
A técnica para a obtenção das curvas da polarização potenciodinâmica, por meio da varredura contínua do potencial, iniciando-se ou no potencial de circuito aberto, chamado também potencial de corrosão, ou em potenciais onde predominam reações catódicas, elevando-se o potencial à taxa de varredura constante. A velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior à varredura de potencial e a temperatura de ensaio podem influenciar a forma das curvas de polarização (SEDRIKS, 1996).

A corrente, nas curvas de polarização, é mostrada em valores absolutos, e é dividida pela área de material exposto às reações, criando o conceito de densidade de corrente.

Uma curva típica de polarização de aço inoxidável em meio ácido é mostrada na Figura 15, podendo ser observadas regiões catódica e anódica. A região anódica é dividida em regiões ativa, passiva e transpassiva.

Nos potenciais abaixo do potencial de corrosão (E^*), a taxa de dissolução de metal é baixa, devido a predominância de reações catódicas, como a de evolução de hidrogênio. A reversão de corrente no potencial de corrosão ocorre devido ao aumento de potencial, tendo início a região anódica da curva de polarização, onde pode ocorrer a corrosão do metal ou reações de interface metal/solução.

Figura 15. Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido. E^* : potencial de corrosão. E_{pp} : potencial de início da passivação. E_{trans} : potencial de início da região anódica transpassiva.



Fonte: Magnabosco (1995).

A corrosão do metal acontece quando a densidade de corrente cresce devido ao aumento de potencial, localizada na região anódica ativa da curva de polarização. Em aços inoxidáveis, quando se tem um valor máximo de corrente há redução da densidade de corrente pela formação de películas aderentes, dando início à região anódica passiva, que nesses aços é caracterizada por baixa densidade de corrente, portanto baixa taxa de corrosão.

2.3.5.2 Rugosimetria após ensaio eletroquímico

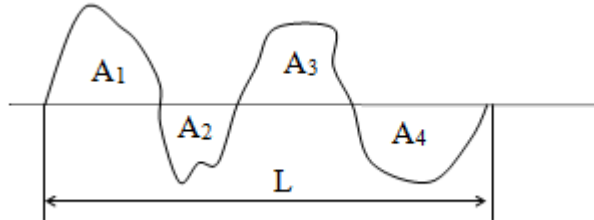
A rugosidade é formada por marcas provenientes do processo de fabricação, tais como ranhuras, estrias, escamas e crateras, ou por modificações na superfície por ação química ou corrosão (Guimarães, 1999).

Para a obtenção de valores numéricos, na análise utilizando o rugosímetro, é necessária a definição de parâmetros que permitem a quantificação dos desvios. Vários sistemas foram desenvolvidos com esse objetivo. A ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas – adotou o chamado sistema M.

Nesse sistema, todas as grandezas para a medição da rugosidade são definidas a partir do conceito de linha média, que é uma linha paralela à direção geral das superfícies, de tal

modo que a soma das áreas superiores ($A_1 + A_3$) compreendidas entre ela e o perfil seja igual á soma das áreas inferiores ($A_2 + A_4$), em um comprimento de amostragem L , como representado na Figura 16 (Guimarães, 1999).

Figura 16 – Comprimento para análise do rugosímetro



Fonte: Campos (2001).

A rugosidade média (**R_a**), que é a mais utilizada e que se baseia nas medidas de profundidade da rugosidade, é a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas do perfil efetivo em relação à linha média num comprimento de amostragem. A expressão matemática para R_a é dada por:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |y| dx \quad (2)$$

O parâmetro R_a pode ser representado como sendo a altura de um retângulo (Figura 17), cuja área é igual à soma absoluta das áreas delimitadas entre o perfil de rugosidade e a linha média, tendo por comprimento o percurso de medição, podendo ser calculado por meio da expressão (3)

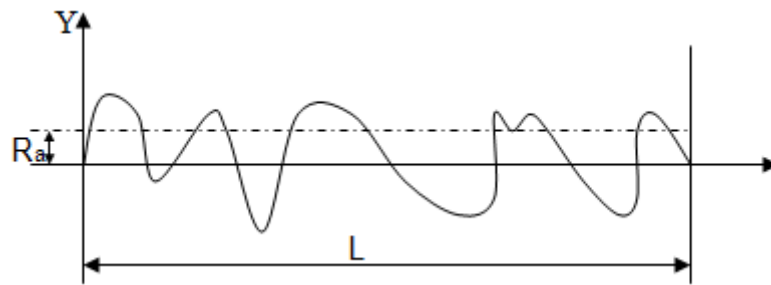
$$R_a = \frac{A}{L}; \quad (3)$$

sendo:

A : é a média da soma das áreas acima e abaixo da linha média

L : é o comprimento analisado para a obtenção de A .

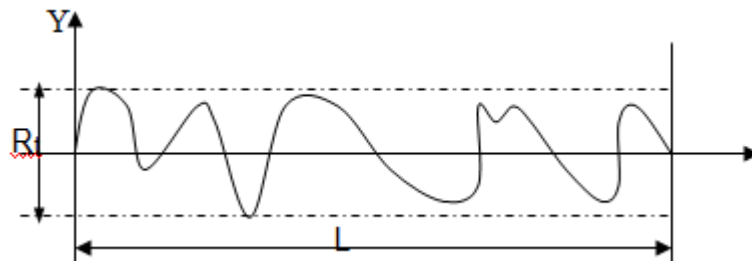
Figura 17 – Parâmetro R_a



Fonte: Campos (2001).

O parâmetro R_a não informa a respeito dos picos e vales, tornando-se necessário um segundo parâmetro que justamente se relacione com o eixo y . A profundidade total da rugosidade (R_t) corresponde a distância entre duas linhas paralelas à linha média, tangentes ao mais alto pico e o mais profundo vale respectivamente, dentro do comprimento da amostragem e pode ser visualizado na Figura 18 (Piorino, 1990).

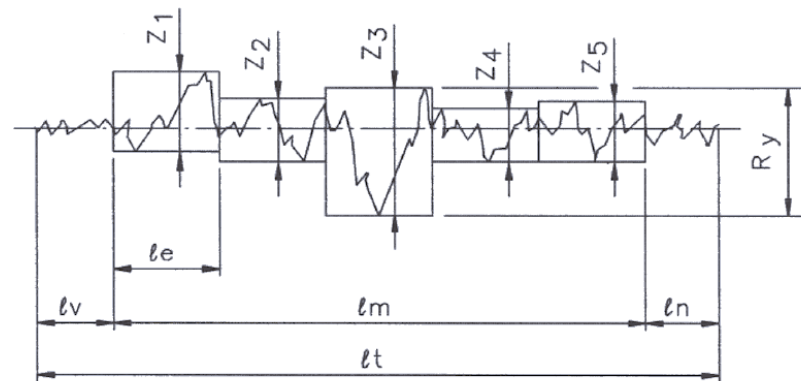
Figura 18 – Parâmetro R_t



Fonte: Campos (2001).

Além do R_a e R_t que são os parâmetros mais usados, um terceiro fator que se mostra bastante útil é o R_z . A rugosidade corresponde à média aritmética dos cinco valores de rugosidade parcial Z_1 a Z_5 . A rugosidade parcial (Z_i) é a soma dos valores absolutos das ordenadas dos pontos de maior afastamento, acima e abaixo da linha média, existentes no comprimento de amostragem (cut off). Na representação gráfica do perfil, este valor corresponde à altura entre os pontos máximo e mínimo do perfil, no comprimento de amostragem (l_m) (Alves, 2011).

Figura 19 – Parâmetro R_z



Fonte: Alves (2011)

De acordo com Alves (2011), o parâmetro R_z pode ser empregado nos casos de pontos isolados que não influenciam na função da peça a ser controlada. Por exemplo, em superfícies de apoio e de deslizamento, em ajustes prensados e em superfícies onde o perfil é periódico e conhecido.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O metal base usado na confecção dos corpos de prova (substrato) para o estudo foi o mesmo material usado nos produtos ao qual o revestimento é aplicado na prática, ou seja, por exemplo, nas pás de turbinas de usinas hidrelétricas fabricadas em aço inox martensítico (ASTM A743 CA6NM), fundidos em molde de areia.

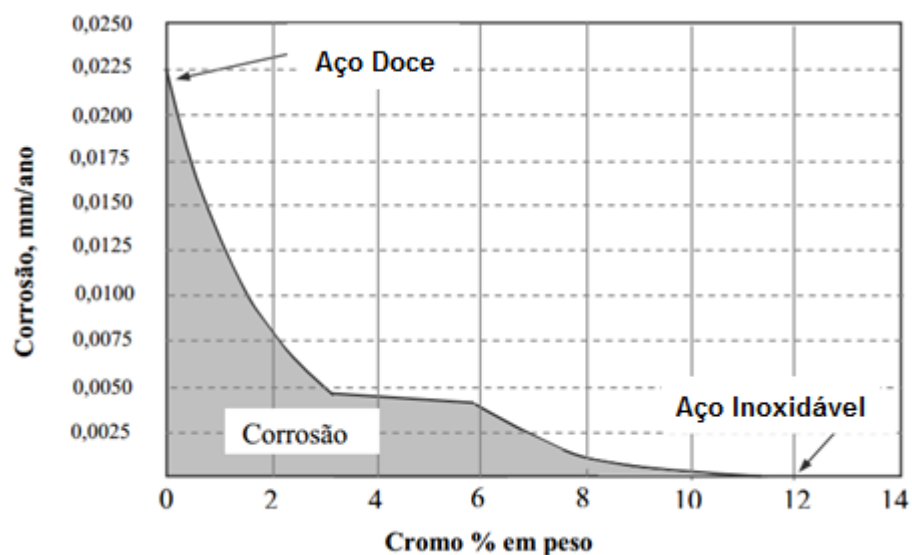
Na Tabela 1 apresenta-se a composição química do metal base, conforme norma ASTM A743. Sua propriedade de inoxidável é resultante principalmente do teor de cromo que forma uma película de óxido protetora, aderente e estável. Em geral, teores acima de 12% de cromo dissolvido na matriz são necessários para conferir propriedades contra corrosão, conforme mostrado na Figura 20 que correlaciona a corrosão com o percentual de cromo (GRACIOSO, 2003).

Tabela 1 - Composição química dos aços CA6NM segundo a norma ASTM A 743.

Elemento	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S
% (m/m)	<0,06	<1	<1	11,5 - 14	3,5 - 4,5	0,4-1	<0,04	<0,03

Fonte: Gracioso (2003).

Figura 20 - Gráfico ilustrando a passividade dos aços ao cromo expostos, durante 10 anos, a uma atmosfera industrial.



Fonte: Gracioso (2003).

Para preparação do substrato, de acordo com Lima e Trevisan (2007), no caso de aspersão térmica a limpeza por jateamento abrasivo, baseado no mecanismo de abrasão no qual partículas de metal duro são impingidas sobre a superfície através de ar comprimido é a mais recomendada. Após a limpeza, a superfície já possui a texturização necessária para a aplicação do revestimento.

Para o jateamento foi utilizado uma matéria prima particulada composta basicamente por alumina eletrofundida. O processo de jateamento foi realizado a temperatura ambiente sob pressão de 60 kgf/cm².

Para o revestimento foi usado um produto comercial fornecido pela empresa SULZER METCO que é obtido por meio do processo de spray seco e desaglomeração. O material particulado é composto por 86% de carvão de tungstênio e 10% de cobalto e 4% de cromo (WC-10Co-4Cr).

Para partículas como Cr₂C₃-NiCr e WC-10Co-4Cr, mais comumente utilizadas na aplicação petroquímica, têm-se os seguintes parâmetros listados no Quadro 1, onde o valor de velocidade é assumido como o valor médio em partículas da classe de carbonetos duros (PAWLOWSKI, 1995).

Quadro 1: Parâmetros dos materiais para cálculo da variação de temperatura da partícula.

Material de aspersão	Cr₂C₃ - NiCr	WC - 10Co₄Cr
Velocidade (m/s)	400	400
Tamanho Médio das partículas (m)	45.10 ⁻⁶	36.10 ⁻⁶
Densidade da partícula (kg/m ³)	3000	5200
Volume da partícula (m ³)	4,77.10 ⁻¹⁴	2,44.10 ⁻¹⁴
Massa da partícula (kg)	1,43.10 ⁻¹³	1,27.10 ⁻¹³
Calor específico (J/kg.K)	424	295.4
Energia cinética da partícula (J)	1,15.10⁻⁸	1,02.10⁻⁸
Variação de temperatura (°C)	188,68	270,82

Fonte: Pawlowski (1995).

Como pode-se observar por meio do resultado do cálculo de variação de temperatura, o processo de HVOF tem como importante fator a transferência de calor no impacto, devido a alta velocidade imposta às partículas, podendo atingir valores de 270,82 °C de aumento em materiais de aspersão como WC-10Co-4Cr, por exemplo.

Como propelentes, na aspersão térmica, foram usados o oxigênio e o querosene, que são comumente utilizados, neste processo.

3.2 PROCESSAMENTO

As amostras obtidas tiveram como base as aspersões realizadas por Martins (2015). Os substratos foram usinados nas dimensões iniciais de 100 x 100 x 10 mm.

Os mecanismos de adesão podem ocorrer, mais provavelmente, por ancoragem mecânica e, menos provável, por ligação metalúrgica (PAWLOWSKI, 1995). Desta forma, a ativação da superfície para aplicação do revestimento, foi realizada, por meio do processo de jateamento com alumina eletrofundida. Gerando uma superfície rugosa que garante uma melhor ancoragem mecânica do pó aspergido.

O revestimento foi aplicado utilizando o equipamento JP-5000, modelo 5120 do fabricante TAFA, com um canhão de aplicação de 6 polegadas. A aplicação do revestimento sobre os corpos de prova, já pré-aquecidos, foi realizada conforme os parâmetros apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros de aspersão

Parâmetro	Valores
Taxa de aspersão do pó	90 g/min
Distância entre canhão e amostra	300 mm
Vazão de N ₂	11 ± 1 scfh
Vazão do Combustível (querosene)	6 gph
Vazão de O ₂	2055 scfh
Velocidade das partículas	717 m/s
Temperaturas das partículas	1797 °C

Fonte: Martins (2015).

Os valores da velocidade e da temperatura das partículas na saída da pistola foram medidos utilizando o instrumento AccuraSpray G3C da TECNAR. A temperatura das partículas, no impacto, influencia fortemente a microestrutura do revestimento (PAWLOWSKI, 1995). A temperatura das partículas durante a solidificação determina a adesão do revestimento ao substrato, por outro lado, a cinética da solidificação e o resfriamento determinam o tamanho dos grãos. Para os processos de aspersão térmica onde apresenta-se uma alta energia cinética, tem-se um aumento da temperatura da partícula no impacto, por meio da transformação da energia cinética das partículas em energia térmica.

Foram produzidas amostras com camadas em torno de 100 μ m e de 200 μ m, que corresponde, respectivamente, a 6 e 8 passes do canhão do aspersor. Esses valores para as espessuras foram baseados nos trabalhos de Ajdelsztajn (2002), de Samuels (1986), de Zang (2008) e Martins (2015).

Para análise, os lotes de amostras serão denominados como:

- i) inox, para o substrato de aço martensítico (ASTM A743 CA6NM);
- ii) W6, para o revestimento de WC-10Co-4Cr obtido após 6 passes do canhão do aspersor; e
- iii) W8, para o revestimento de WC-10Co-4Cr obtido após 8 passes do canhão do aspersor.

3.3 CARACTERIZAÇÃO

Para a caracterização foram efetuadas análises por dureza, ensaios eletroquímicos, difratometria de raios X e análise por microscopia óptica e eletrônica de varredura, acoplada com espectroscopia de energia dispersa de raios X (EDS).

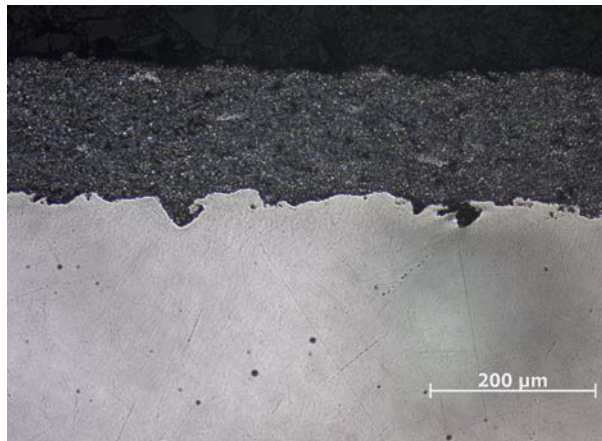
3.3.1 Microscopia Óptica

A análise microestrutural permite complementar o conhecimento relacionada as modificações nas superfícies, principalmente com relação a morfologia da microestrutura e o ancoramento de material. Para esta análise todas as amostras foram seccionadas transversalmente, usando disco diamantado com avanço de 3 mm/s e rotação de 2800 rpm, sendo então embutidas em baquelite. Após esta etapa, as amostras foram lixadas em sequência, com granulometria, de 180, 220, 320, 400, 600, 1000, 1200 e 1500 mesh; e por fim, passaram por polimento em alumina 1 μ m e 0,3 μ m e acabamento com suspensão OPS.

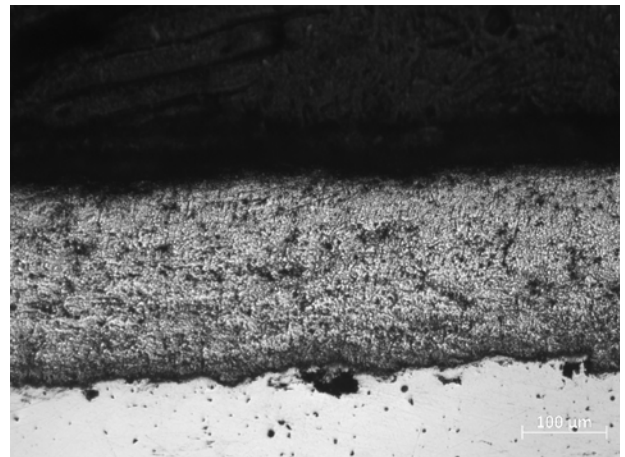
As imagens foram obtidas utilizando um microscópio óptico NIKON EPIPHOT Model 200, acoplado a uma câmera digital Spot Insight QE. As amostras foram observadas sobre iluminação de campo claro, usando filtro de intensidade verde e limitando a abertura do diafragma, com a tensão da lâmpada de halogênio – tungstênio mantida em 3 V. Estes processos visavam acentuar a observação da porosidade e diminuir a saturação de brilho no centro das amostras.

Na Figura 21 têm-se imagens dos revestimentos obtidos, respectivamente, com 6 e o 8 passes, com as devidas escalas.

Figura 21. Imagens dos revestimentos com 6 passes (W6) e 8 passes (W8).



Revestimento W6

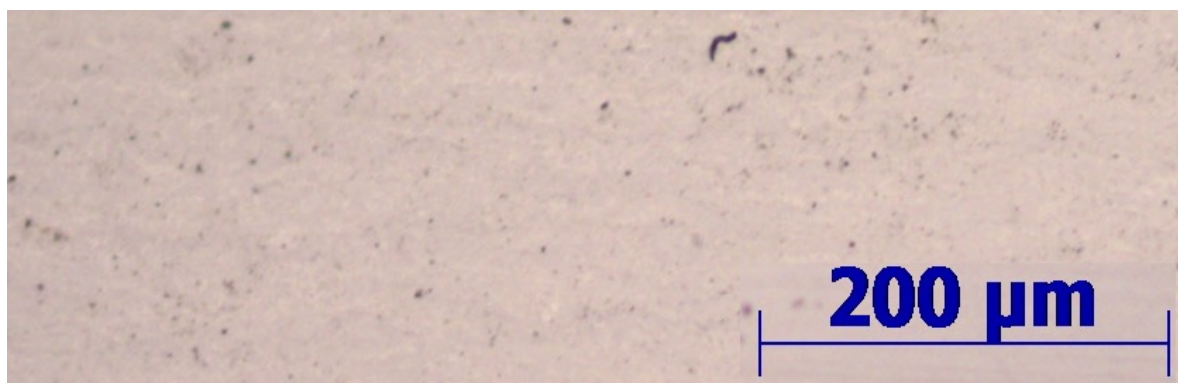


Revestimento W8

Fonte: Próprio autor

Na Figura 22 apresenta-se um exemplo de uma imagem obtida do revestimento W6 de forma aleatória e que não apresenta a escala. A escala, após ser utilizada para estabelecer os parâmetros para os cálculos das imagens, é retirada para não interferir no processamento digital da imagem.

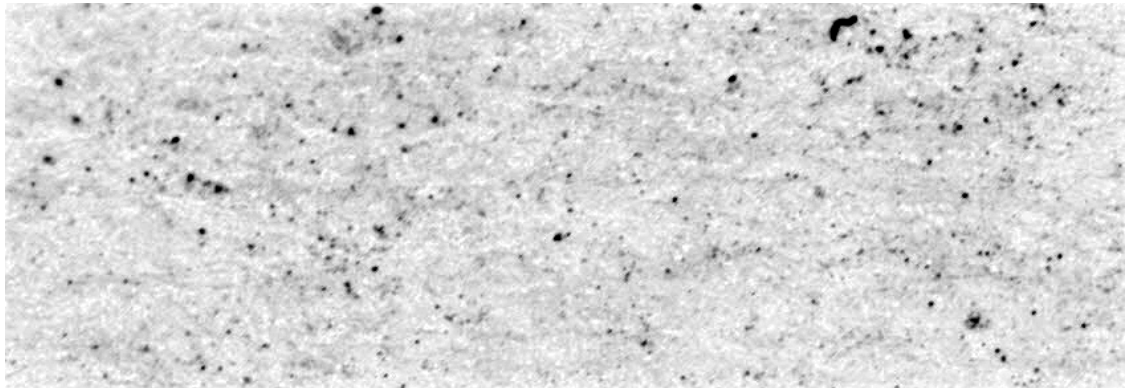
Figura 22. Imagem inicial obtida por microscopia óptica da superfície do revestimento W6.



Fonte: Próprio autor

Uma vez a imagem obtida, para o processamento digital houve a necessidade de converter a imagem para escala de cinza (de 0 a 255) com 8 bits. A figura 23 mostra a imagem convertida para escala de cinza.

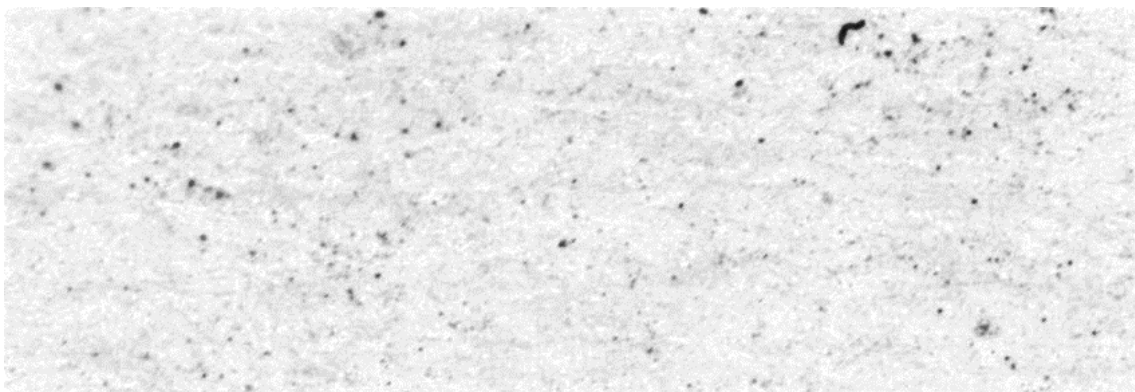
Figura 23. Imagem em escala de cinza, com 8 bits



Fonte: Próprio autor

Para realizar a correção da variação da luminosidade aplicou-se uma rotina disponível no ImageJ, o *subtract background* (remoção do sombreamento do fundo). Na Figura 24 apresenta-se a imagem após o uso do *subtract background* aplicado sobre a imagem da Figura 23.

Figura 24. Imagem após aplicação do *subtract background*

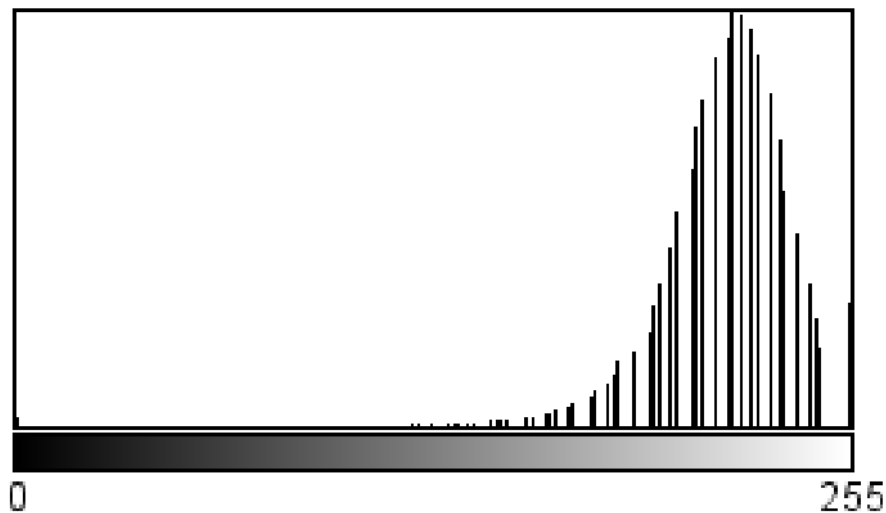


Fonte: Próprio autor

Nessa etapa foi realizada a análise do histograma das imagens com intuito de definir corretamente os objetos a serem determinados. O histograma representa a frequência relativa de ocorrência dos vários níveis de cinza na imagem considerada, ou seja, ele fornece para cada valor de nível de cinza, o número de pixels correspondente na imagem (SILVA, 1996, CRUZ, 2003, SANTANA, 2016).

Na Figura 25 apresenta-se o histograma obtido, a partir da imagem da Figura 24, com baixo contraste (ou seja, praticamente um único pico), em que se observa a concentração de níveis de cinza numa pequena faixa de distribuição.

Figura 25. Histograma obtido da imagem da Figura 24



Fonte: Próprio autor

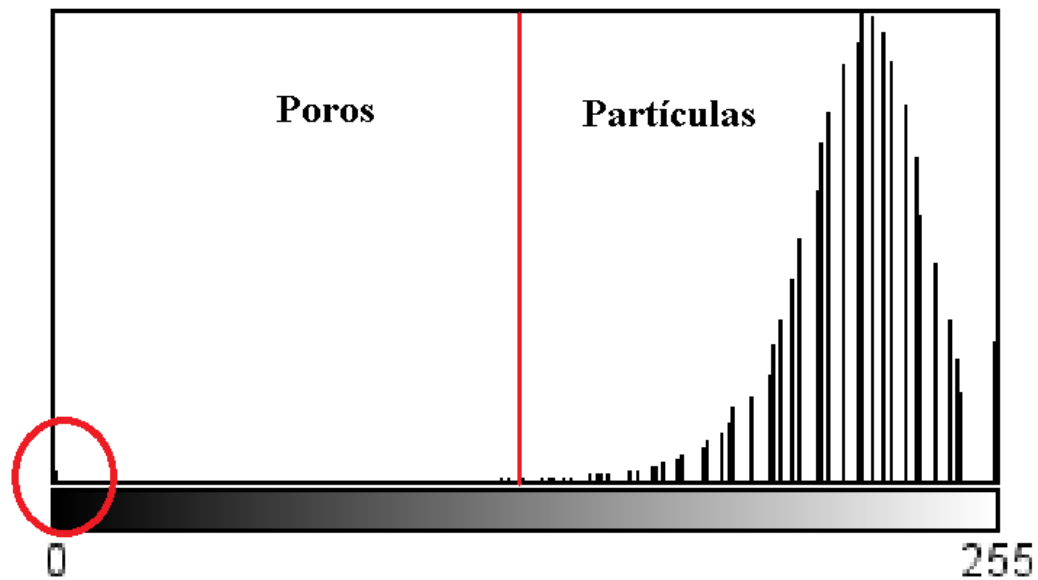
Uma vez definido o histograma pôde-se realizar a próxima etapa que foi a Limiarização, técnica esta que faz uma conversão de uma imagem em níveis de cinza em uma imagem binária (*Threshold*), por meio da adoção de um ponto (limiar) contido no seu histograma. Desse modo, para os pixels com níveis de cinza menores ou iguais a esse ponto, é atribuído valor “0” (preto). Caso contrário é atribuído o valor “255” (branco) (SILVA, 1996).

Nesta etapa foi atribuído um valor numérico para dimensão da matriz que identificaria os poros. Este procedimento foi adotado com objetivo de evitar que, durante a determinação dos parâmetros, os ruídos por ventura existentes na imagem fossem computados como parte integrante da mesma.

Essa rotina foi realizada tendo como base os resultados obtidos por Lyphout (2011) que estudou as relações entre os parâmetros do processo, microestrutura e força de adesão de revestimentos aplicados em IN718 por meio de HVOF.

Na Figura 26 é possível observar o histograma com a definição da aplicação para realização da limiarização. Observe que no histograma apresenta-se uma pequena intensidade no ponto que representa o “0” que servirá como definição para os poros.

Figura 26. Histograma utilizando com base a definição para poros e partículas



Fonte: Próprio autor

Na Figura 27 apresenta-se a imagem obtida após a limiarização, tendo como base o histograma da Figura 26.

Figura 27. Imagem obtida após o processamento.



Fonte: Próprio autor

Após conclusão do processamento das imagens iniciam-se os cálculos dos parâmetros escolhidos, nesta etapa é realizada a avaliação quantitativa dos parâmetros de interesse e, segundo SILVA (1996), esta avaliação pode ser global ou específica. Uma avaliação é dita global, quando inclui aspectos relativos à imagem inteira. Exemplo disto é a fração porosa (percentual de pixels que representam poros em uma imagem em relação à área total), cujos valores foram determinados a partir do histograma de cada imagem analisada, considerando-

se esta, com as características reais apresentadas. Já a avaliação específica, inclui os parâmetros relativos aos objetos de forma individual, dentre os quais se incluem o tamanho médio dos poros. De acordo com Cruz (2007), após o processamento, os parâmetros específicos aos objetos de forma individual, tais como: tamanho (área, diâmetro de Feret e perímetro) e forma (circularidade, razão de aspecto e fator de forma).

Nesta pesquisa foram determinados a fração porosa (porosidade), circularidade, diâmetro de Feret e quantidade de poros.

A fração porosa é determinada em termos do percentual de pixels que representam poros em uma imagem em relação à área total, cujos valores foram determinados a partir do histograma de cada imagem analisada, considerando-se esta, com as características reais apresentadas (SANTANA, 2016). A área é calculada pelo número de pixels contidos em cada objeto. Os valores da área real são obtidos pela normalização direta da imagem analisada, de acordo com o tamanho real dos pixels (WOJNAR, 1998).

O Diâmetro Médio de Feret é dado pela soma entre os diâmetros, horizontal e vertical do objeto, dividido por 2 (WOJNAR, 1998).

A Razão de Aspecto é definida como a razão do eixo maior pelo eixo menor de uma elipse equivalente ao objeto.

O fator de forma (ff) é estimado de acordo com a equação (5) (RUSS, 1992):

$$ff = \frac{4\pi A}{p^2} \quad (5)$$

sendo:

A = área do objeto;

p = perímetro do objeto.

O fator de forma é igual a “1” para objetos circulares e se aproxima de “0” para objetos alongados, rugosos ou com reentrâncias (RUSS, 1992). A circularidade (α) é calculada de acordo com a equação (6) (RUSS, 1992):

$$\alpha = \frac{4A}{\pi(Dm)^2} \quad (6)$$

sendo:

A = área do objeto;

Dm = diâmetro máximo.

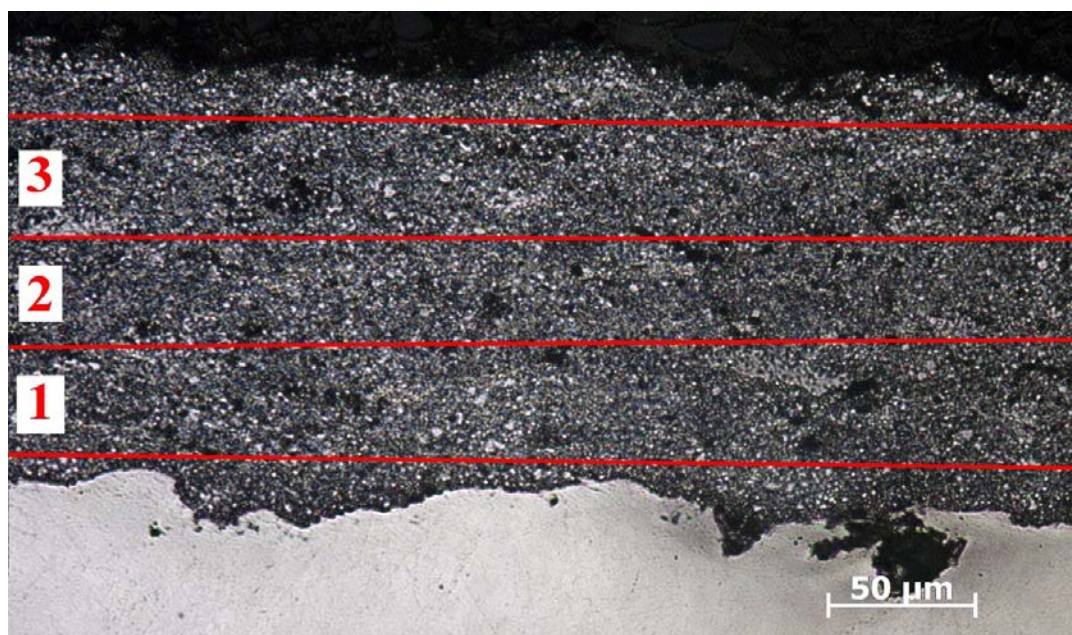
A medida da circularidade é mais sensível ao alongamento do objeto do que a medida do Fator de Forma. Para objetos circulares seu valor é '1' e valores menores para objetos mais alongados (RUSS, 1992). Portanto, partindo desta informação de que a medida da circularidade responde melhor com relação a verificação de alongamento do objeto, optou-se pela utilização da circularidade para as medições.

Para a determinação do número de campos de amostragem foi utilizada a estabilidade estatística. Tendo como base o coeficiente de variação (CV), que é dado pela razão entre o desvio padrão $SD(x)$ e a média $E(x)$, conforme a equação (7):

$$CV(x) = \frac{SD(x)}{E(x)} \quad (7)$$

Para cada um dos revestimentos (W6 e W8) foram obtidos 13 campos de amostragem de forma aleatória. Além das medidas realizadas, utilizando a imagem de toda a camada aspergida, foram obtidas medidas em 3 regiões longitudinais a partir da interface, conforme indicada na imagem da Figura 28. Estas medidas permitiram realmente ter uma visão do comportamento da porosidade a partir da interface revestimento e substrato.

Figura 28. Imagem indicando regiões analisadas



Fonte: Próprio autor

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersa

Para a análise por MEV as amostras foram seccionadas transversamente, lixadas e polidas, em seguida, foram retiradas do baquelite. As imagens das camadas transversais dos revestimentos foram obtidas por um Microscópio MEV - Zeiss EVO LS-15 do Laboratório de Microscopia e Microanálise - FEG/UNESP (LMM-LAIMAT), conforme mostrado na fotografia da Figura 29. As imagens foram obtidas por elétrons secundários (SE) e por elétrons retroespalhados (BSE) com uma energia do feixe (EHT) de 20 kV. Com o objetivo de determinar a composição de maneira semi-qualitativa das amostras junto ao MEV tem-se acoplado o sistema de EDS (Energy Dispersive System).

Figura 29 – Fotografia do microscópio eletrônico de varredura-MEV



Fonte: Próprio autor

3.3.3 Difratometria de raios X

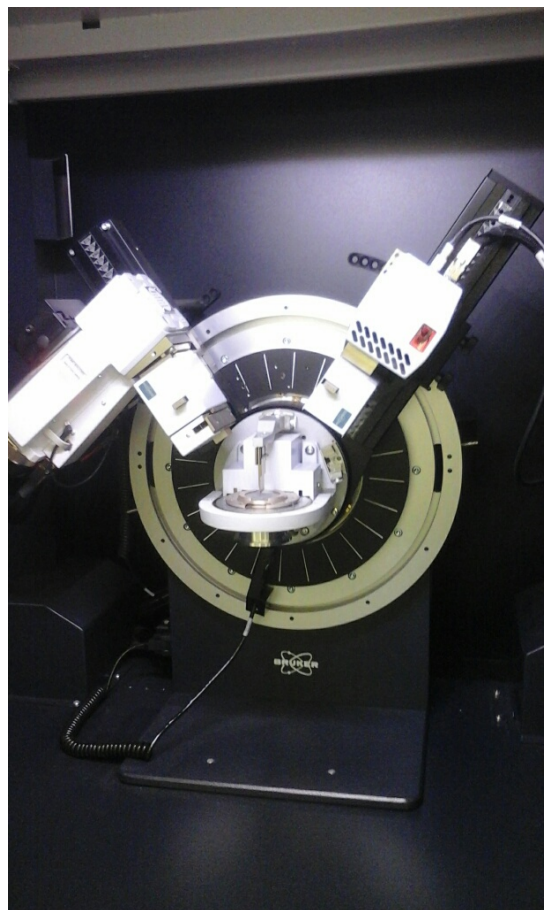
Nas Figuras 30 (A) e 30 (B) estão apresentados, respectivamente, o difratômetro de raios X -BRUKER mod. D8 Advance e o porta amostra. Este equipamento pertence ao Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá. A difratometria foi utilizada para análise do material particulado e dos revestimentos.

Na Tabela 3 são apresentados os parâmetros utilizados para a realização da difratometria de raios X.

Figura 30. (A) difratômetro de raios X -BRUKER mod. D8 Advance e (B) porta amostra



(A)



(B)

Fonte: Próprio autor

Tabela 3. Parâmetros utilizados no ensaio de DRX.

Parâmetros	Valores
Intervalo 2θ de medição	20° a 100°
Corrente	25 mA
Tensão	40 kV
Passo	$0,02^\circ$
Tempo de contagem	0,35 s
Fenda	0,6 mm

Fonte: Produção do autor.

Os dados obtidos a partir do difratômetro de raios X foram analisados utilizando o *software Crystallographica Search Match*, onde o ângulo e a intensidade dos feixes

difratados foram plotados em um gráfico (difratograma) que auxilia na identificação das estruturas cristalinas presentes.

3.3.4 Dureza por microendentação

As medidas foram realizadas no equipamento “Digital Micro Hardness Tester”, fabricante FT – Future Tech modelo FM-7. As amostras para serem utilizadas no ensaio foram lixadas (lixa 200, 600, 1000, 1200 e 1500); e, posteriormente, passaram por polimento em solução de OPU, diluída em água na proporção de 2:1.

Para a realização da endentação utilizou a definição das regiões apresentadas na figura 28. Sendo que o normal nos testes de análise destes revestimentos é adotar a região central (2) para verificação da dureza do material. No aço foi realizada a medida usando carga de 300 gf, na interface 500 gf, a uma distância de 13 μ m da interface carga de 300 gf, na região central o valor típico de 1 kgf e a aproximadamente 13 μ m do baquelite carga de 300 gf. Todas as cargas aplicadas durante um período de 20 s.

Na Figura 31 tem-se uma fotografia do equipamento utilizado para a realização das medições de dureza.

Figura 31 – Equipamento utilizado no ensaio de dureza Vickers



Fonte: Marins, 2008.

3.3.5 Ensaios Eletroquímicos

Para a realização dos ensaios eletroquímicos todas as amostras foram cortadas, nas medidas de 16 mm x 16 mm x 5 mm. O substrato de aço inox martensítico foi lixado, utilizando lixas 200, 600 e 1000. Sendo que a lixa 1000 foi aplicada, quando do momento do ensaio. As amostras, revestidas foram utilizadas em sua forma natural.

Para análise eletroquímica foi utilizado uma solução de NaCl 3,5% (m/m), tendo como base o trabalho de Magnani (2007), que estudou o comportamento eletroquímico de revestimento de 86WC-10Co4Cr (% m/m) obtidos por HVOF; com 10, 15 e 10 passagens da tocha; sobre liga de alumínio (AA7050). Além disso, foram comparadas medidas realizadas em circuito aberto e curvas de polarização.

As medidas eletroquímicas foram realizadas um potenciostato/galvanostato da marca EG&G Instrumentsen, modelo PAR – 283, com célula tipo flat EG&G, com eletrodo de referência de Ag/AgCl – KCl saturado e um eletrodo auxiliar de platina.

Para o aço inox foram realizadas medidas com 5 h, e 20 h; e para os revestimentos analises com realizadas com 5 h, 20 h e 30 h de imersão.

Na Figura 32 mostra-se a foto do potenciostato, com a da célula tipo flat, tal equipamento encontra-se instalado no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão do Departamento de Física e Química (DFQ) da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (UNESP)

Figura 32. Potenciostato utilizado para determinação da curva de polarização em (a) e célula do tipo flat em (b)



(a)

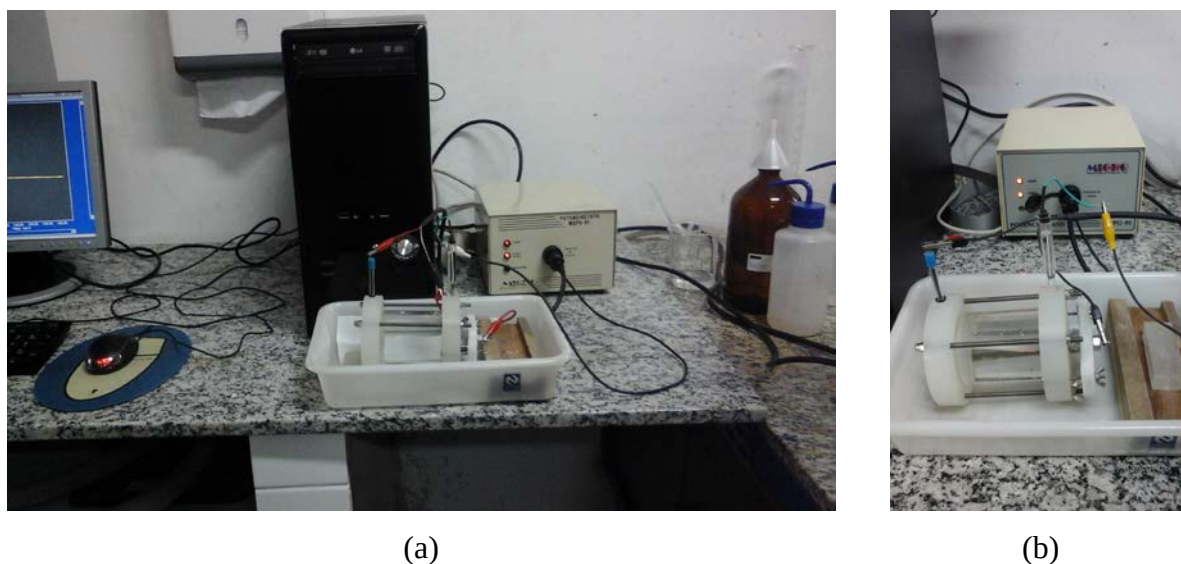


(b)

Fonte: Próprio autor

Na Figura 33 mostra-se a foto do potenciostato utilizado para medida em circuito aberto, tal equipamento também está instalado no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão do Departamento de Física e Química (DFQ).

Figura 33. Potenciostato utilizado para medida do circuito em aberto em (a) e célula do tipo flat em (b)



Fonte: Próprio autor

3.3.5.1 Microscopia óptica e rugosimetria, antes e após os ensaios eletroquímicos

Para complementar os ensaios eletroquímicos, e desta forma, agregar maior confiabilidade aos resultados obtidos, foram obtidas imagens por microscopia óptica dos substratos antes e após o ensaio. Para aquisição destas imagens, novamente, utilizou-se o microscópio óptico NIKON EPIPHOT Model 200, acoplado a uma câmera digital Spot Insight QE. As amostras foram observadas sobre iluminação de campo claro, usando filtro de intensidade escuro e limitando a abertura do diafragma, com a tensão da lâmpada de halogênio – tungstênio mantida em 3 V.

Além disso, foram realizadas medidas de rugosidade sobre os revestimentos utilizando um rugosímetro de marca Mitutoyo, SURFTEST 301, onde uma ponta de diamante percorre uma trajetória retilínea na superfície da peça. A trajetória, incluindo as irregularidades, analisada pelo aparelho indica um valor numérico ou imprime um gráfico com o perfil da rugosidade. Os parâmetros medidos foram o Ra, Rt e Rz.

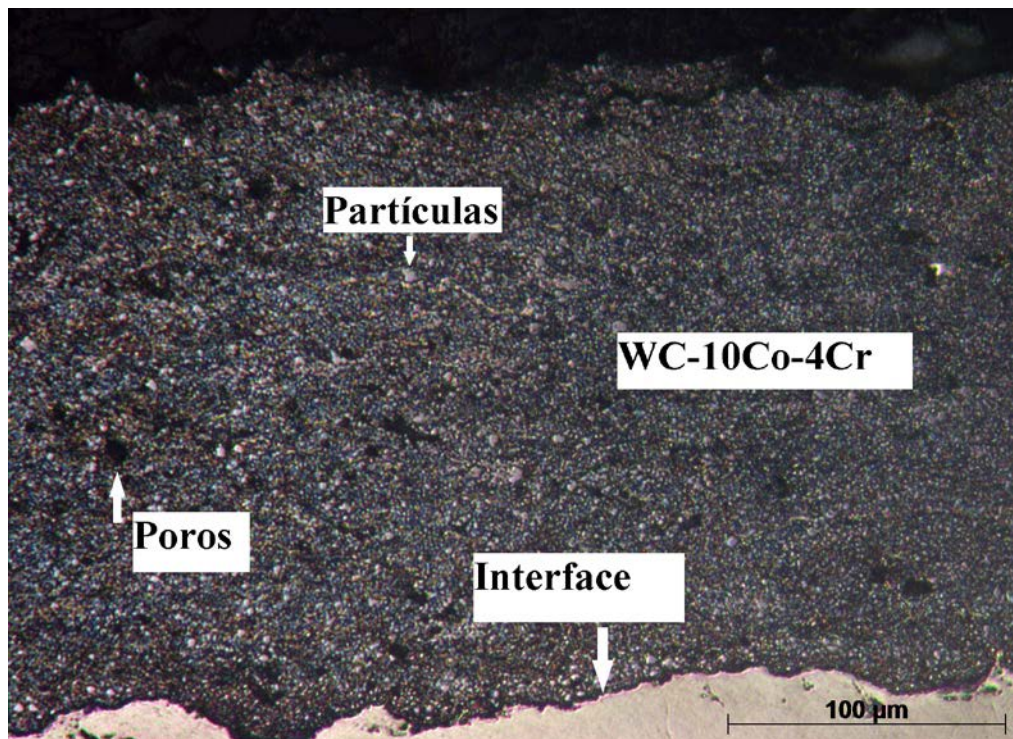
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

Na Figura 34 mostra-se uma imagem, obtida por microscopia óptica, do revestimento W6 e da interface. De acordo com as observações feitas por Goyal (2012), que utilizou uma imagem obtida por MEV, é possível notar a presença de poros e de partículas no revestimento.

Com essa ampliação, e sem a utilização de técnicas que auxiliem na identificação dos objetos presentes na imagem, não é possível determinar os materiais que constituem estas partículas.

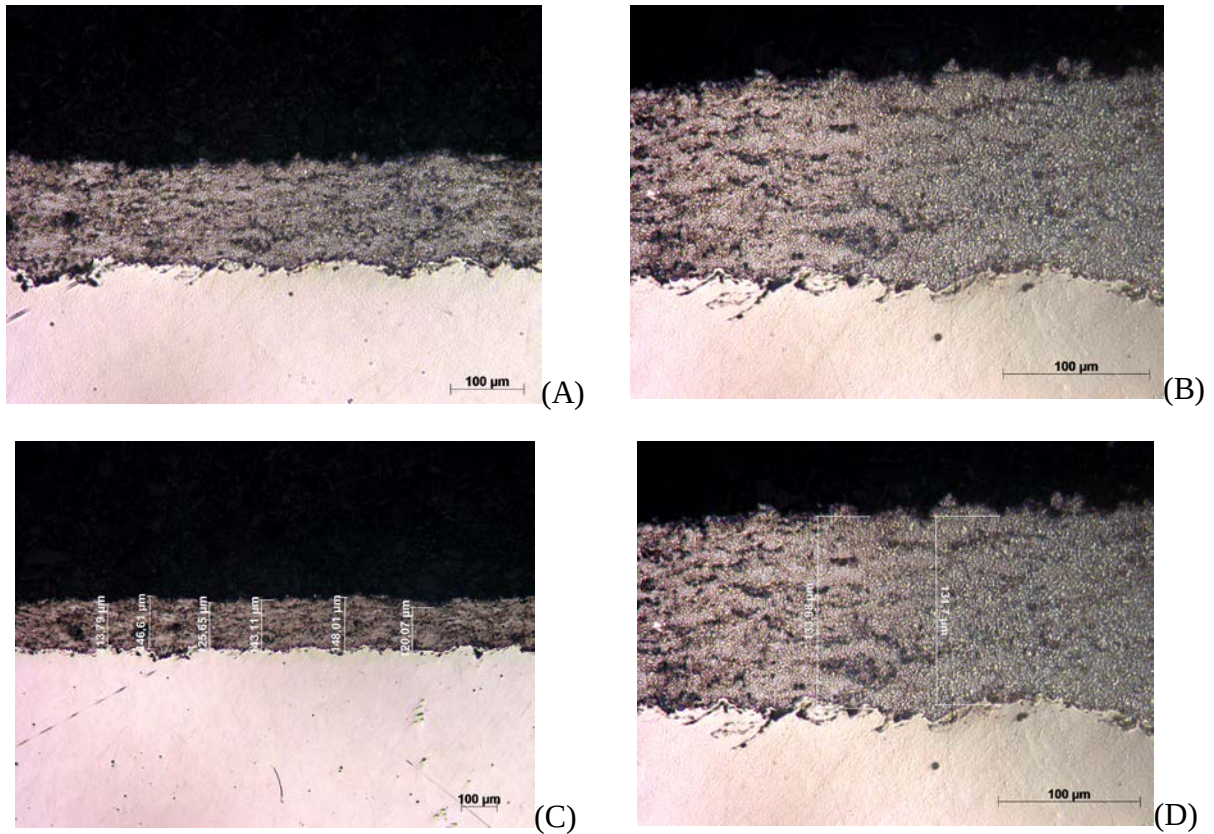
Figura 34. Imagem por microscopia óptica do revestimento W8.



Fonte: Próprio autor

Nas Figuras de 35(A) até 35(D) são apresentadas as imagens obtidas por microscopia óptica do revestimento W6. Nas Figuras 35(C) e 35(D) são mostradas algumas das imagens utilizadas para a realização das medidas das alturas (espessuras) das camadas revestidas. O valor médio determinado para a altura da camada, $133 \pm 12 \mu\text{m}$, está dentro do previsto, conforme observado por Martins (2015).

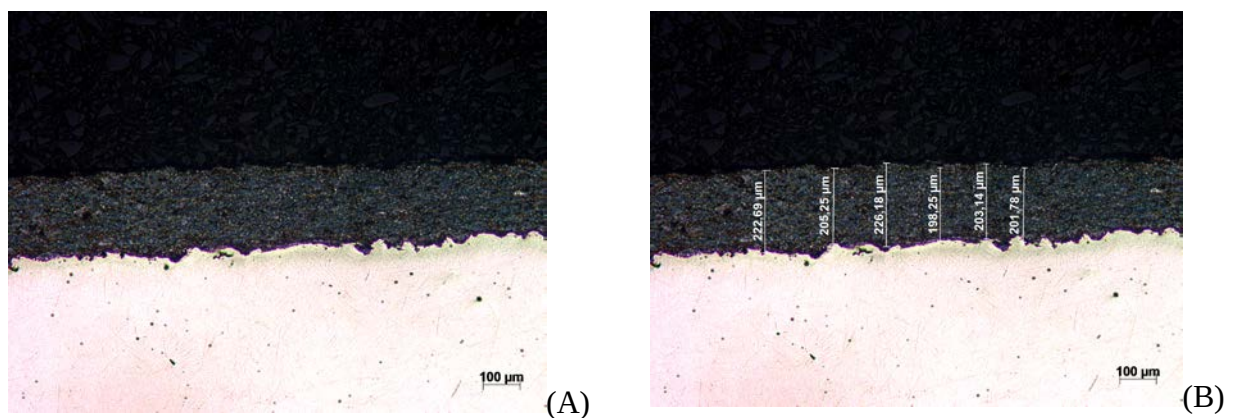
Figura 35. Imagens da camada W6 obtida por microscopia óptica



Fonte: Próprio autor

Nas Figuras 36(A) e 36(B) são apresentadas as imagens obtidas por microscopia ótica, do revestimento W8. Na Figura 36(B) é mostrada uma das imagens utilizadas para a realização das medidas de espessuras das camadas revestidas. O valor médio determinado para a altura, $222 \pm 26 \mu\text{m}$, está dentro do previsto, conforme observado por Martins (2015).

Figura 36. Imagens da camada W8 obtida por microscopia óptica



Fonte: Próprio autor

Na Tabela 4 são apresentados os valores, que foram obtidos a partir imagens, adquiridas de maneira aleatória e que foram medidos, utilizando o ImageJ, de acordo com a sequência descrita no capítulo de Materiais e Métodos.

Tabela 4. Parâmetros e Resultados após microscopia óptica

Parâmetros		Revestimento	
		W6	W8
Número médio de poros por campo de amostragem	Média	619	606
	Desvio padrão	± 368	± 230
	Coeficiente de variação	0,59	0,38
Fração porosa	Média	1,15 %	1,89 %
	Desvio padrão	± 0,83 %	± 0,58 %
	Coeficiente de variação	0,72	0,31
Circularidade	Média	0,81	0,78
	Desvio padrão	± 0,05	± 0,06
	Coeficiente de variação	0,06	0,08
Diâmetro de Feret	Média	0,58 µm	1,49 µm
	Desvio padrão	± 0,15 µm	± 0,65 µm
	Coeficiente de variação	0,26	0,44

Fonte: Próprio autor

O número médio de poros observado em cada campo de amostragem, dos 13 observados para W6 e 13 para W8, é muito próximo, com o desvio padrão relativamente alto em ambos os casos, o que resultou no coeficiente de variação também elevado.

Apesar destas variações, os resultados obtidos apresentam uma boa confiabilidade. Por exemplo, caso a determinação do número de campos de amostragem (N) fosse investigado utilizando o número médio de partículas ($\bar{n}$), tendo como base o trabalho de Mainy (1995), que define o nível de confiança (ϵ_r), a partir de uma distribuição de Poisson, e adota $N > \frac{4}{\epsilon_r} \frac{1}{\bar{n}}$, a confiabilidade seria elevada, com valor numérico ϵ_r significativamente baixo.

Esta distribuição discreta produz um modelo realístico para muitos fenômenos aleatórios, sendo possível sua aplicação entre outros casos na obtenção do número de emissões de partículas radiativas por unidade de tempo, o número de organismos por unidade de volume

de algum fluido, o número de defeitos por unidade de algum material e o número de falhas por unidade de comprimento de um fio (Mood et al, 1974).

Com relação à porosidade, os valores são muito próximos e estão dentro dos valores que representam suas dispersões. Além disso, os valores encontrados são semelhantes aos reportados para o revestimento de WC-10Co-4Cr, no qual Goyal et al. (2012) mediu 1,5% e Martins (2015) que mediu entre 1,6% e 2,0%.

Em relação a morfologia, é possível observar que os poros do revestimento W6 apresentam menores valores do diâmetro médio de Feret e maior circularidade, o que pode justificar o valor médio menor da fração porosa, quando comparado aos poros do W8. De acordo com Mendes (2010) o revestimento W6 apresentariam poros se que aproximariam mais da definição de finos.

Na Tabela 5 são apresentados os valores medidos de acordo com as regiões descritas na Figura 28. Observando as médias dos valores e os devidos desvios padrões não se pode afirmar que existem diferenças com relação às regiões estabelecidas. O revestimento apresenta-se, com relação à fração porosa, relativa homogeneidade.

Tabela 5. Resultado das análises da fração porosa de acordo com as regiões estabelecidas

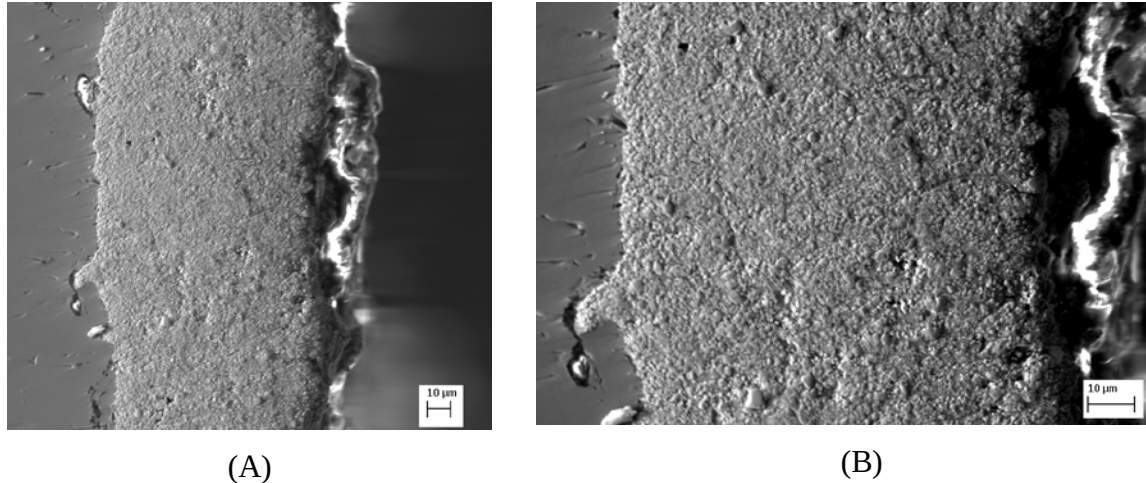
Local/posição da medição	Fração Porosa (%)	
	W6	W8
Próximo a interface (aço/revest.) - <i>região 1</i>	1,23 ± 0,69	1,35 ± 0,63
Revestimento - <i>região 2</i>	1,31 ± 0,58	1,52 ± 0,61
Próximo a interface (revest./baq.) - <i>região 3</i>	1,85 ± 0,85	1,73 ± 0,76

Fonte: Próprio autor

4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSA DE RAIOS X

Nas Figuras 37 (A) e 37 (B) são apresentadas as imagens obtidas por MEV, utilizando elétrons secundários, dando ênfase ao relevo das amostras. As ampliações são respectivamente de 1000x e 2000x, nas quais pode se observar que o material apresenta poucas lacunas referentes a poros ou trincas.

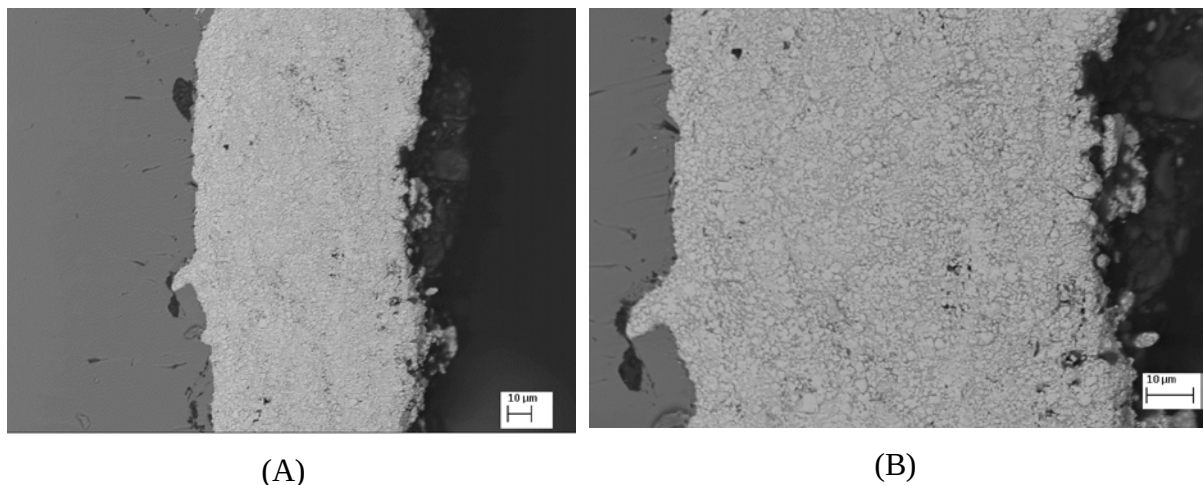
Figura 37. Imagens obtidas por MEV (SE) do revestimento W6



Fonte: Próprio autor

Nas Figuras 38(A) e 38 (B) são apresentadas as imagens obtidas por MEV, utilizando elétrons retro espalhados, dando ênfase a microestrutura das amostras. Nas figuras as ampliações são respectivamente de 1000x e 2000x, nas quais pode se observar que o material apresenta poucas lacunas referentes a poros ou trincas.

Figura 38. Imagens obtidas por MEV (BSD) do revestimento W6

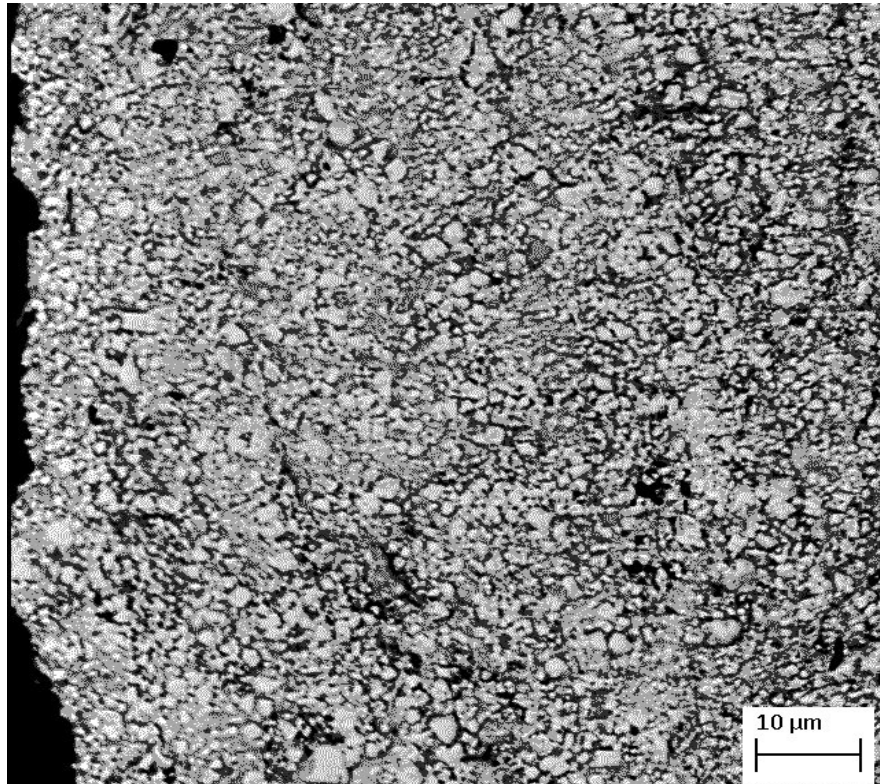


Fonte: Próprio autor

Na Figura 39 mostra-se a imagem da Figura 38(B) após ser seccionada, feito subtract background e aplicação de limiarização. Nesta imagem, assim como observado Goyal et al. (2012), é possível observar algumas estruturas de “splat” das partículas, após colisão com o substrato. Ainda, nota-se microporosidade e microtrincas no revestimento. Goyal et al. (2012) mencionam que as regiões de diferente tonalidades de cinza refere-se ao ligante de Co-Cr e as

regiões mais brilhantes à dissolução de WC dentro da matriz, também associada a descarbonização dessas regiões.

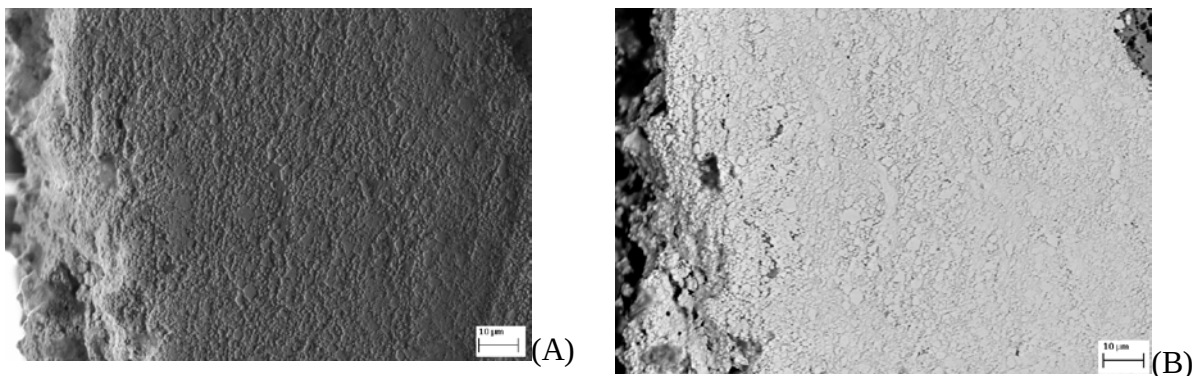
Figura 39. Imagem obtida após o processamento digital sobre a imagem 38(B)



Fonte: Próprio autor

Nas Figuras 40 (A) e 40 (B) são apresentadas as imagens obtidas por MEV, utilizando respectivamente elétrons secundários e retroespalhados, ambas com ampliação de 2000x, nas quais pode se observar que o material apresenta poucas lacunas referentes a poros ou trincas.

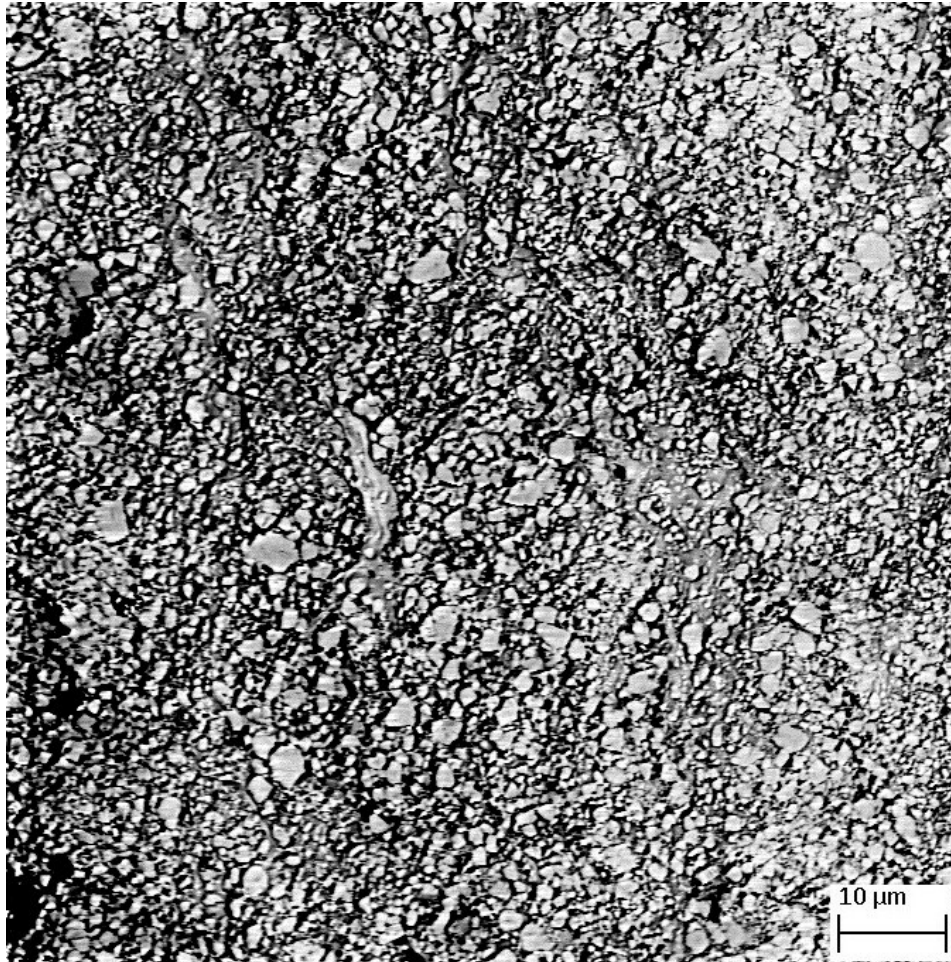
Figura 40. Imagens obtidas por MEV (BSD) do revestimento W8



Fonte: Próprio autor

Já na Figura 41, repetiu-se o mesmo processamento digital utilizado para obter a imagem da Figura 39. Há a presença de partículas com formatos mais circulares que devem se relacionar aos carbetos e outras partículas, com formatos mais alongados, que definem o splat.

Figura 41. Imagem obtida após o processamento digital sobre a imagem 40(B)



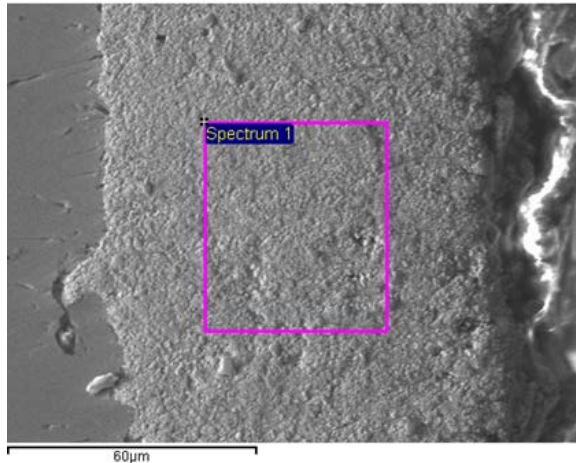
Fonte: Próprio autor

Na Tabela 6 apresentam-se os resultados obtidos após o uso do sistema de EDS aplicado sobre o revestimento W6. Na Tabela 6 (A) mostra-se a região "spectrum 1", observa-se que as análises foram realizadas no centro da imagem. Na Tabela 6 (B), representado pela área descrita como "spectrum 2", num ponto próximo da interface do substrato e o revestimento, como esperado, observou-se a presença do elemento ferro.

Nas regiões, dos "spectrum 1" e "spectrum 2"; se observa a presença em maior quantidade de W.

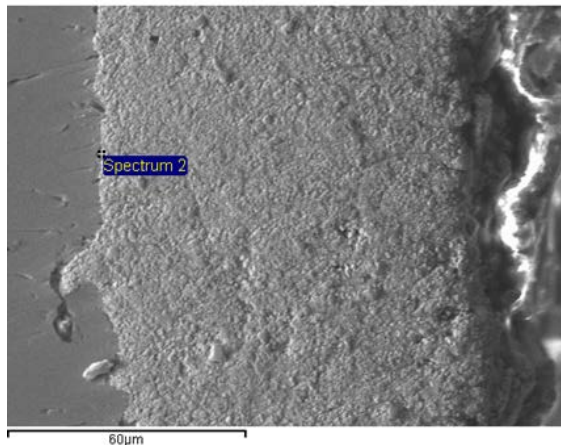
Tabela 6. Resultados após análise por EDS da amostra W6.

(A) Região Central – “Spectrum 1”



Elemento	Massa %	Atômico(%)
O	2,08	15,78
Cr	3,83	8,94
Co	9,46	19,47
W	84,63	55,82

(B) Ponto na interface, revestimento-substrato – “Spectrum 2”

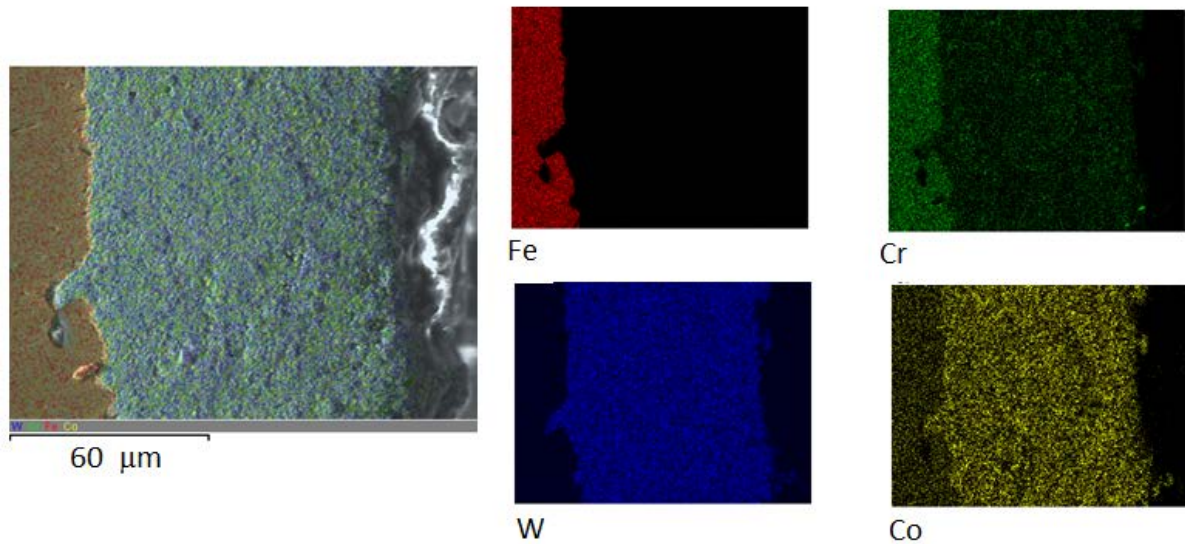


Elemento	Massa %	Atômico(%)
O	9,66	39,93
Cr	5,54	7,05
Fe	18,37	21,76
Co	9,64	10,83
W	56,79	20,44

Fonte: Próprio Autor

Na Figura 42 mostra-se um mapa geral da imagem obtida do revestimento W6, com a análise a partir dos elementos encontrados. O Cr aparece em maior quantidade no substrato e o W praticamente recobrindo todo o revestimento.

Figura 42. Mapa obtido a partir da análise por EDS do revestimento W6.



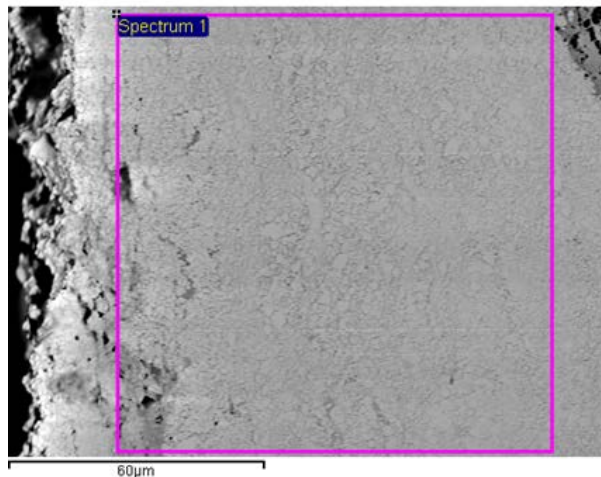
Fonte: Próprio autor

Na Tabela 7 apresentam-se os resultados obtidos após o uso do sistema de EDS aplicado sobre o revestimento W8. Na Tabela 7 (A), observa-se que as análises foram realizadas em região ampla da imagem representada pela área descrita com “spectrum 1” e na Tabela 7 (B), praticamente, num ponto próximo do centro (spectrum 2).

Essa análise pontual foi realizada na formação denominada por lamela, como descrito por Maranhão (2006). Os elementos presentes e a porcentagem são similares aos observados no revestimento W6, indicando não existir, como esperado, diferença significativa entre as amostras.

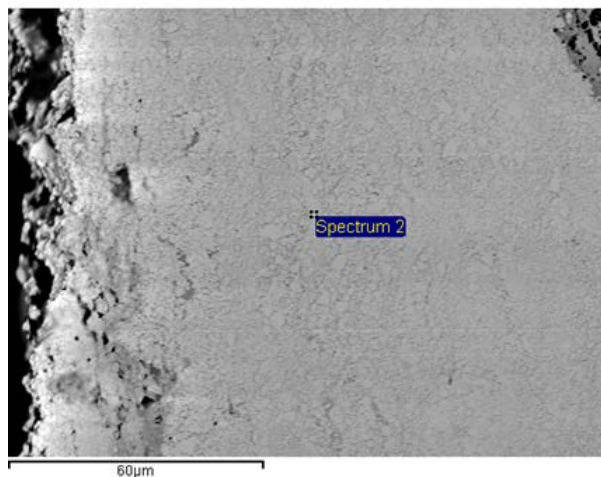
Tabela 7. Resultados após análise por EDS da amostra W8

(A) Área ampla da imagem do revestimento – “spectrum 1”



Elemento	Massa %	Atômico(%)
O	2,86	20,84
Cr	3,44	7,71
Co	9,03	17,85
W	84,66	53,60

(B) Ponto próximo ao centro do revestimento – “spectrum 2”



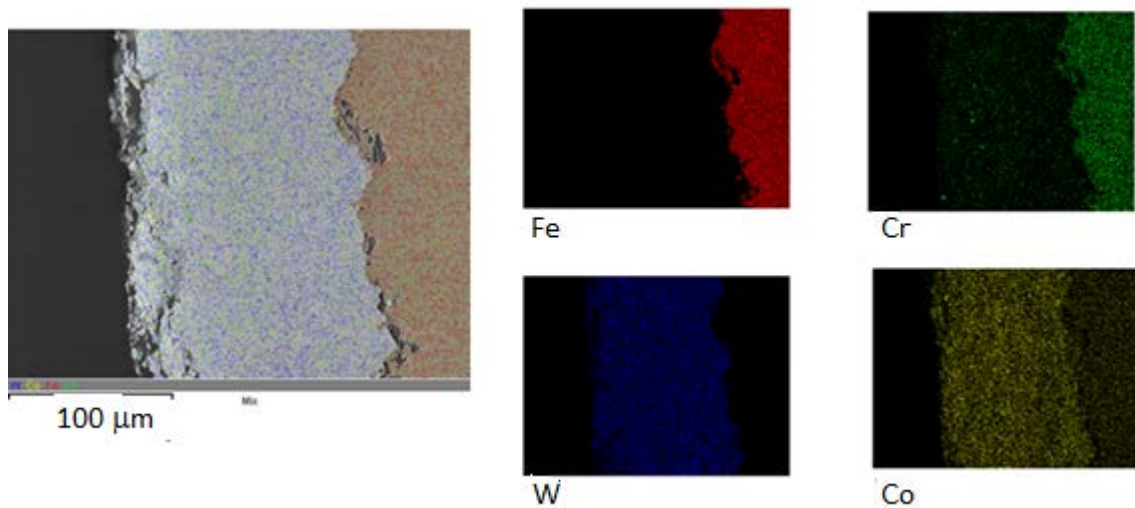
Elemento	Massa %	Atômico(%)
O	1,33	9,49
Cr	5,28	11,58
Co	16,03	30,99
W	77,36	47,94

Fonte: Próprio autor

Assim como foi feito com o revestimento W6, na Figura 43 mostra-se um mapa geral da imagem obtida do revestimento W8 e a análise a partir dos elementos encontrados. Novamente os resultados são idênticos o Fe é observado apenas no substrato, o Cr aparece em maior quantidade no substrato e o W e o Co praticamente ao longo de todo o revestimento.

A distribuição dos elementos nas amostras do revestimento W6 e W8 são similares, indicando novamente a semelhança entre as amostras.

Figura 43. Mapa obtido a partir da análise por EDS do revestimento W8.

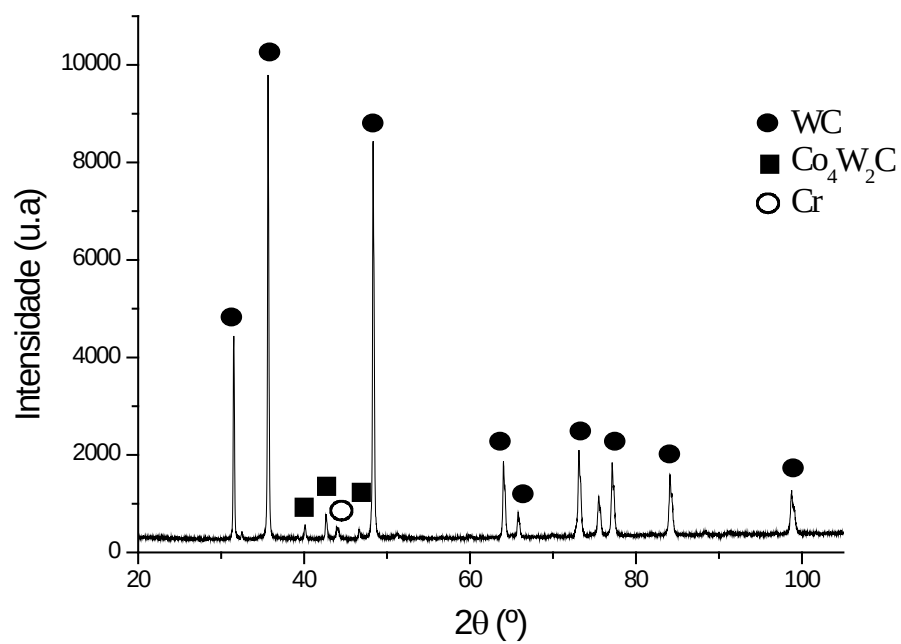


Fonte: Próprio autor

4.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Na Figura 44 apresenta-se o difratograma de raios X do material precursor. Neste difratograma observam-se os picos referentes ao WC, $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$ e Cr.

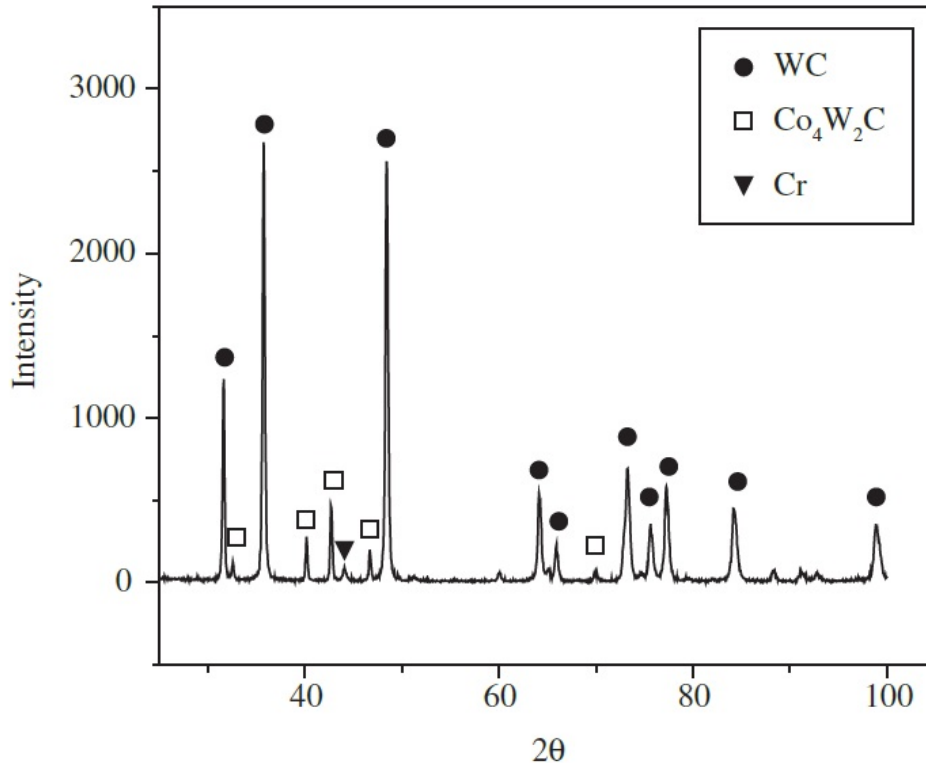
Figura 44. Difratograma de raios X do material precursor fornecido pela Sulzer Metco



Fonte: Próprio autor

Na Figura 45 apresenta-se o difratograma de raios X, do material precursor particulado (WC-10Co-4Cr), também fornecido pela SULZER METCO, obtido por Magnani (2007) que também revelou a presença de WC, $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$ e Cr.

Figura 45. Difratograma do material precursor fornecido pela Sulzer Metco, observado por Magnani (2007)

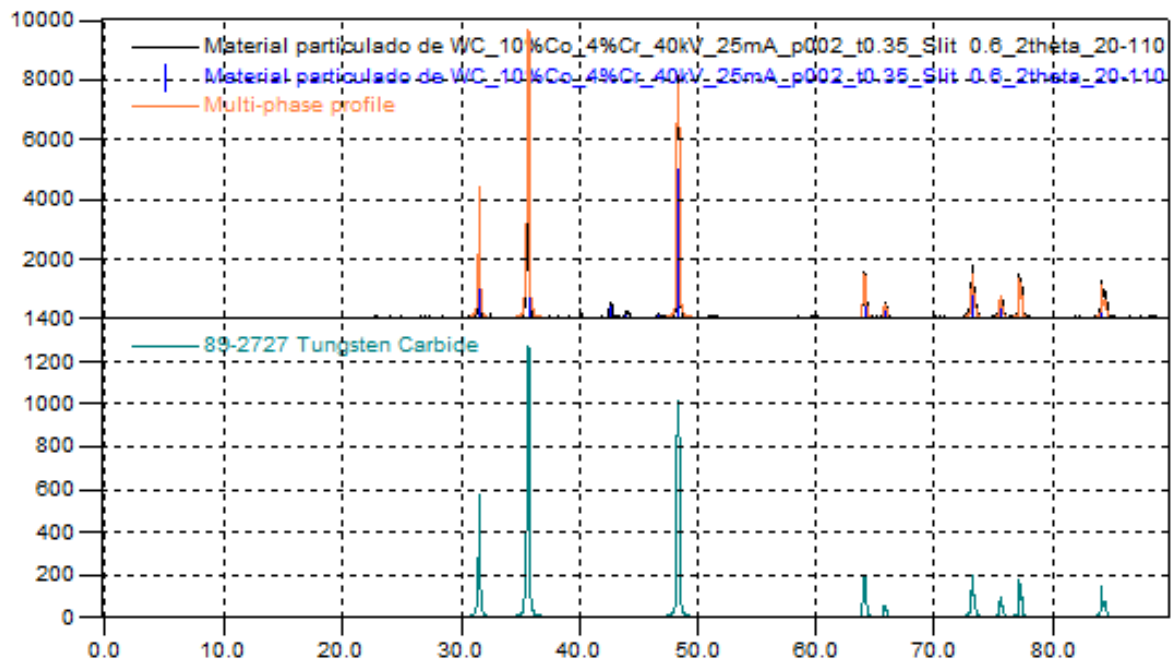


Fonte: Magnani (2007)

Na Figura 46 apresenta-se o difratograma obtido da análise do particulado e a ficha com os picos indicativos observados utilizando o *software Crystallographica Search-Match*, nessa análise fica evidente a presença em maior percentual do WC.

O sistema identificou em maior parte o WC, (ref. 892727 de acordo com a indexação dos picos no *software Crystallographica Search-Match*), com a estrutura cristalina, prevista, hexagonal.

Figura 46. Análise dos picos dos difratogramas utilizando o *software Crystallographica Search-Match*

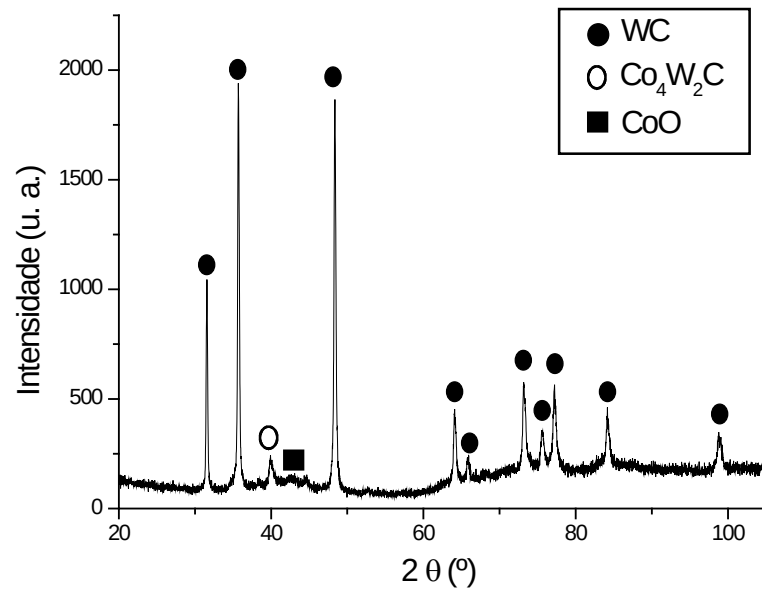


Fonte: Próprio autor

Na Figura 47 é apresentado o difratograma de raios X do revestimento W6, pode-se observar a presença de picos referente a WC, $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$ e CoO. Tendo com base as análises realizadas por Magnani (2007) no revestimento, estas estruturas observadas na difratometria são similares, porém, não se observou a presença de $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{CoO}$ que era esperada no revestimento.

É possível que a limitação da leitura do difratômetro não permita verificar a presença do óxido. Comparando com estes resultados nota-se que no revestimento W6 tem a formação do CoO, que deve ter acontecido em função do deslocamento do particulado, do canhão até a superfície e na formação da camada sobre o substrato.

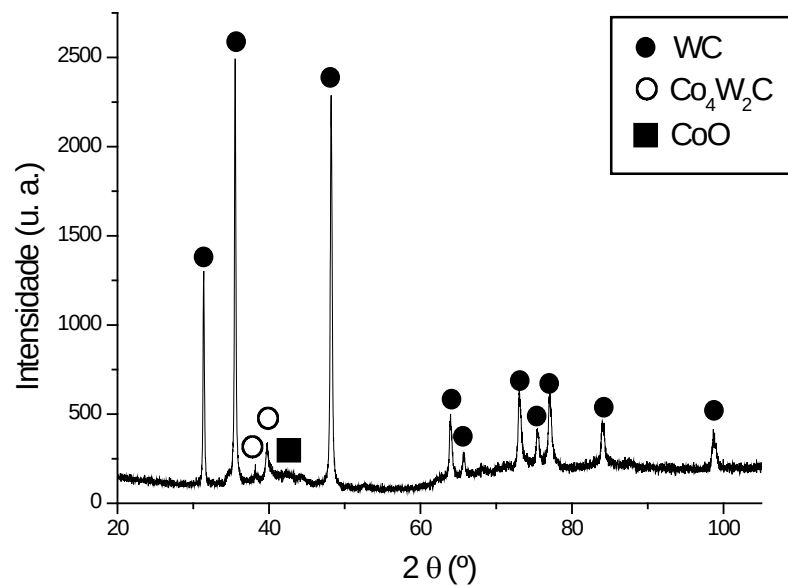
Figura 47. Difratoograma do revestimento W6



Fonte: Próprio autor

Na Figura 48 é apresentado o difratograma do revestimento W8 novamente observa-se a presença de picos referente a WC, $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$ e CoO. Obviamente, o aumento no número de passes não modificou as fases observadas na difratometria.

Figura 48. Difratoograma do revestimento W8

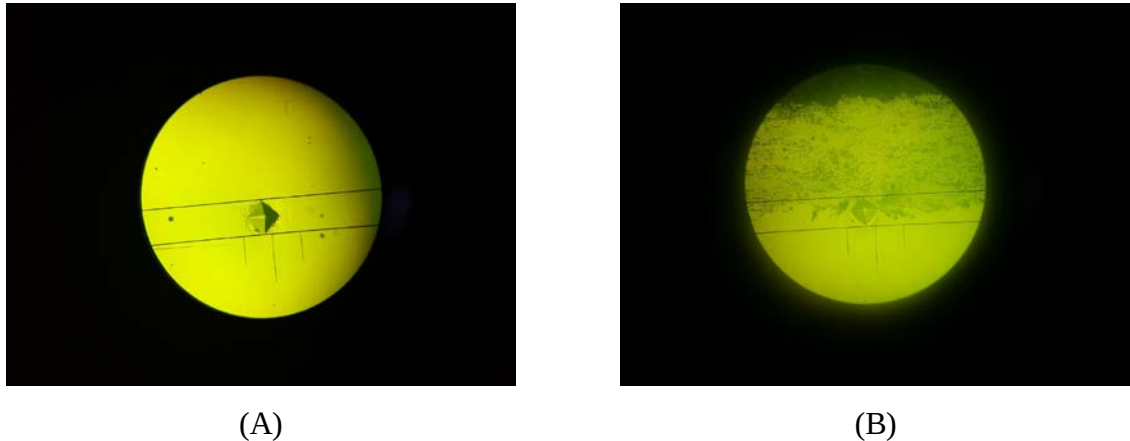


Fonte: Próprio autor

4.4 DUREZA POR MICROENDENTAÇÃO

Nas Figuras 49 (A) e 49 (B) são apresentadas um exemplo das endentações realizadas no aço inox e na interface realizadas conforme descrito na tabela 3.

Figura 49. Medidas de dureza



Fonte: Próprio autor

Na Tabela 8 são apresentados os valores obtidos após o ensaio de microdureza. Foram realizadas medidas em relação a espessura da camada, conforme indicado na Figura 28. Nota-se o comportamento idêntico nos revestimentos, com o aumento dos valores de dureza a partir do substrato até começar o revestimento. Nas camadas W6 e W8, os valores médios e o desvio padrão são praticamente idênticos, ocorrendo apenas diferença na extremidade das camadas, próximo ao baquelite, em que o valor da microdureza em W8 é superior.

Tabela 8. Resultado do ensaio de Dureza

Local/posição da medição	Número de medições	Carga (gf)	Tempo de aplicação	Dureza (HV)	
				W6	W8
Substrato (aço)	10	300	10 s	285 ± 7	279 ± 4
Interface (aço/revest.)	10	500	20 s	675 ± 124	790 ± 425
Próximo a interface (aço/revest.) - região 1	10	300	20 s	1324 ± 156	1302 ± 196
Revestimento - região 2	10	1000	20 s	1246 ± 145	1204 ± 120
Próximo a interface (revest./baq.) - região 3	10	300	20 s	1094 ± 257	1328 ± 212

Fonte: Próprio autor

4.5 ENSAIO ELETROQUÍMICO

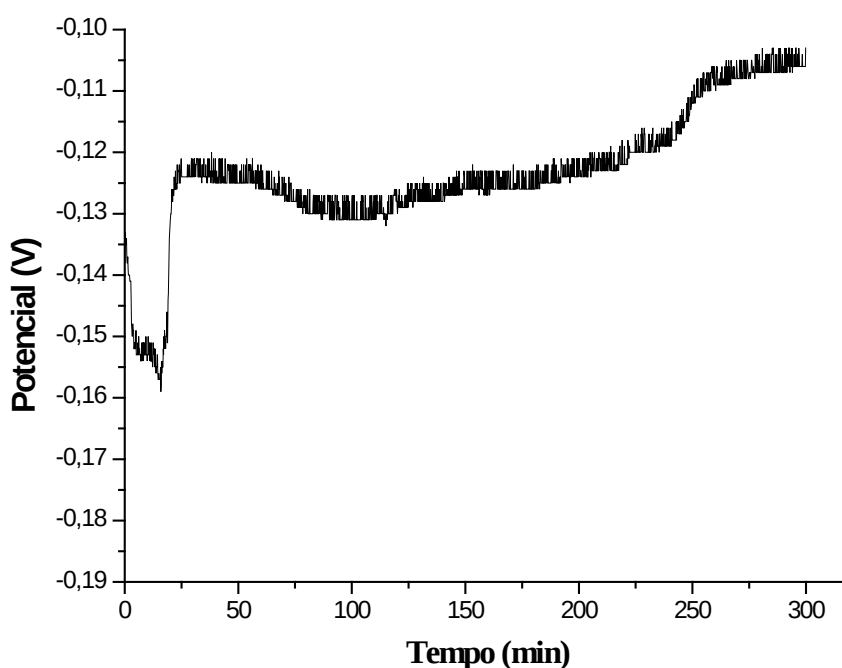
4.5.1 Aço Inoxidável

4.5.1.1 Medida do Potencial de Circuito Aberto (OCP)

A técnica de medida do Potencial de Circuito Aberto (OCP) ou potencial de corrosão (E_{corr}) é um teste no qual o potenciostato monitora a flutuação do potencial elétrico (Volts) ao longo do tempo, sendo definido como o potencial obtido durante certo tempo de estabilização entre o metal e o meio eletrolítico até que estes atinjam o estado estacionário. A Figura 50 apresenta a curva do potencial de circuito aberto realizado para amostra do aço inox, que ficou imerso em solução de NaCl 3,5% (m/m) por 5 h. Com isso, determinou-se o potencial de corrosão de -0,11 V.

Na curva da Figura 50 é possível observar oscilações de potencial, na curva que representam constantes quebras e recombinações dos óxidos.

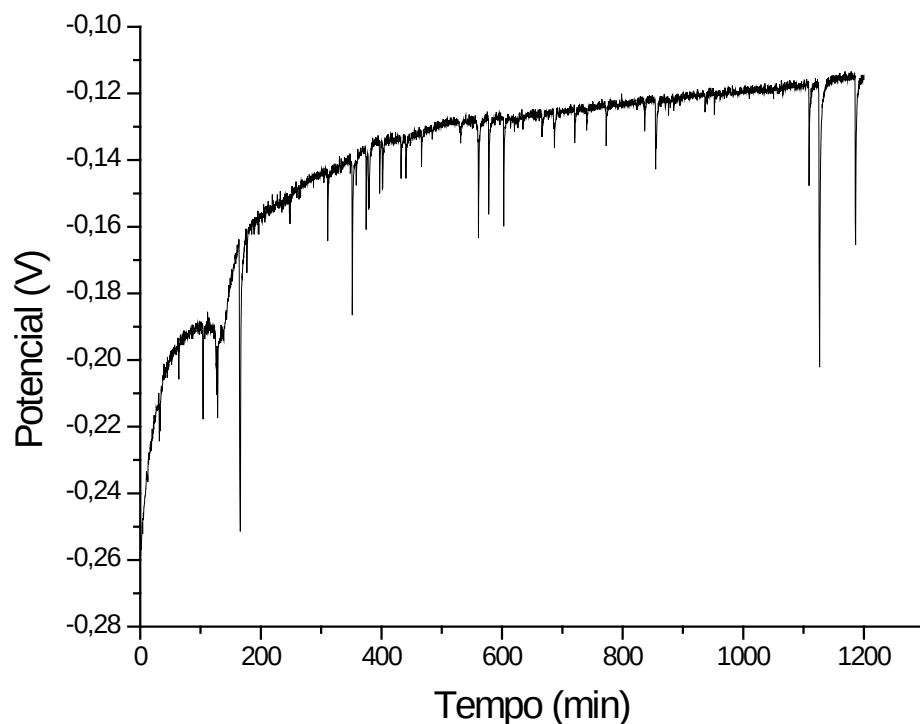
Figura 50. Curva do potencial de circuito aberto para o inox após 5 h em solução de NaCl 3,5% (m/m).



Fonte: Próprio autor

Na Figura 51 apresenta-se a curva do potencial de circuito aberto realizado para amostra do aço inox, que ficou imerso em solução de NaCl 3,5% (m/m), porém desta vez por 20 h. Com isso, determinou-se o potencial de corrosão de -0,12 V. Novamente na curva da Figura 51 é possível observar oscilações de potencial, que representam constantes quebras e recombinações dos óxidos.

Figura 51- Curva do potencial de circuito aberto para o inox após 20 h em solução de NaCl 3,5% (m/m).

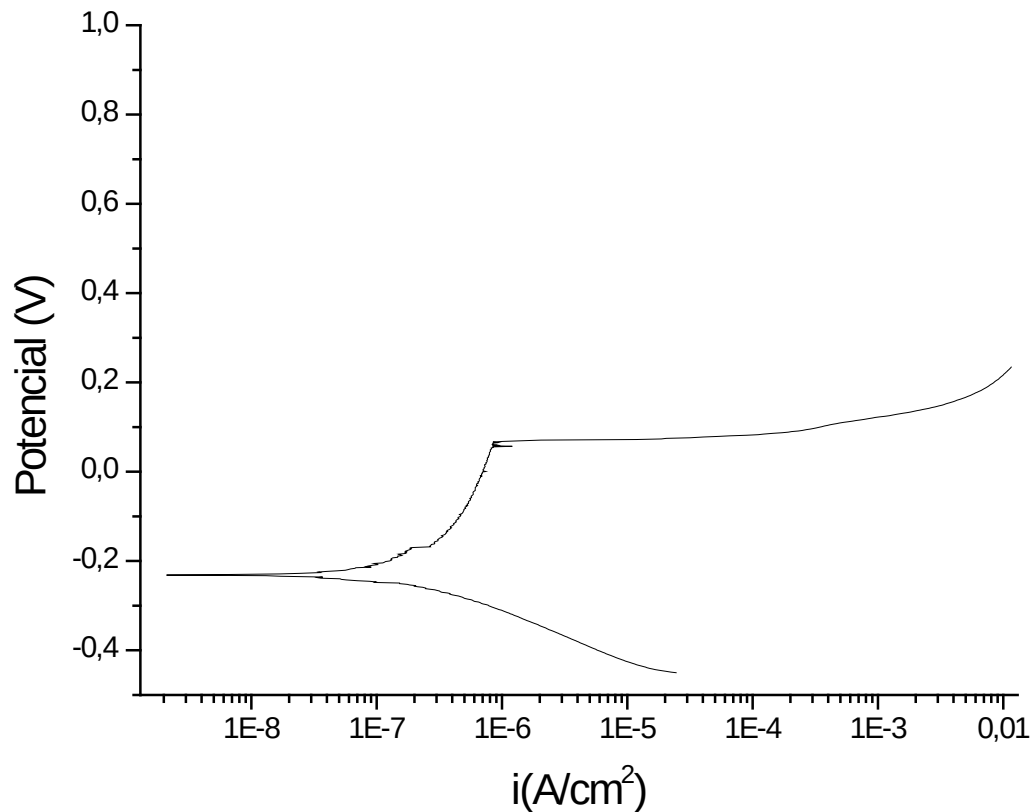


Fonte: Próprio autor

4.5.1.2 Curva de Polarização

Na Figura 52 apresenta-se a curva de polarização do aço com imersão em solução de NaCl 3,5% (m/m), por 5 h. Ocorre uma quebra marcante no filme óxido sobre o aço inoxidável com potencial de 0,06 V. A densidade de corrente de corrosão deste aço é de $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$. O comportamento observado é típico de uma aço inox quando submetido a esse tipo de ensaio eletroquímico.

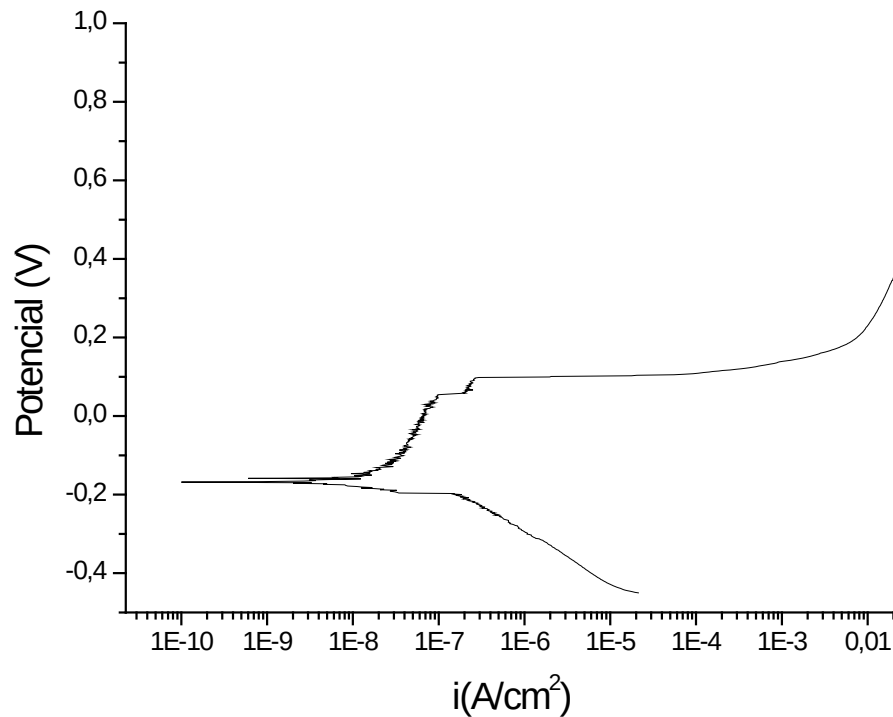
Figura 52. Curva de polarização do aço inox, após 5 h em solução de NaCl 3,5% (m/m)



Fonte: Próprio autor

Na Figura 53 apresenta-se a curva de polarização do aço obtida após imersão em solução de NaCl 3,5% (m/m) por 20 h. Neste caso, por meio do gráfico do potencial aplicado em função, do log da densidade de corrente medida, foi possível determinar o potencial para o início da nucleação de pites (E_p), ou seja, acima deste ponto o pite pode nuclear e se desenvolver, isto pode ser observado devido a um grande aumento de densidade de corrente. O potencial de corrosão de 0,02 V e densidade de corrente de corrosão de $1,3 \cdot 10^{-8}$ A/cm².

Figura 53. Curva de polarização do aço inox, após 20 h em solução de NaCl 3,5% (m/m)

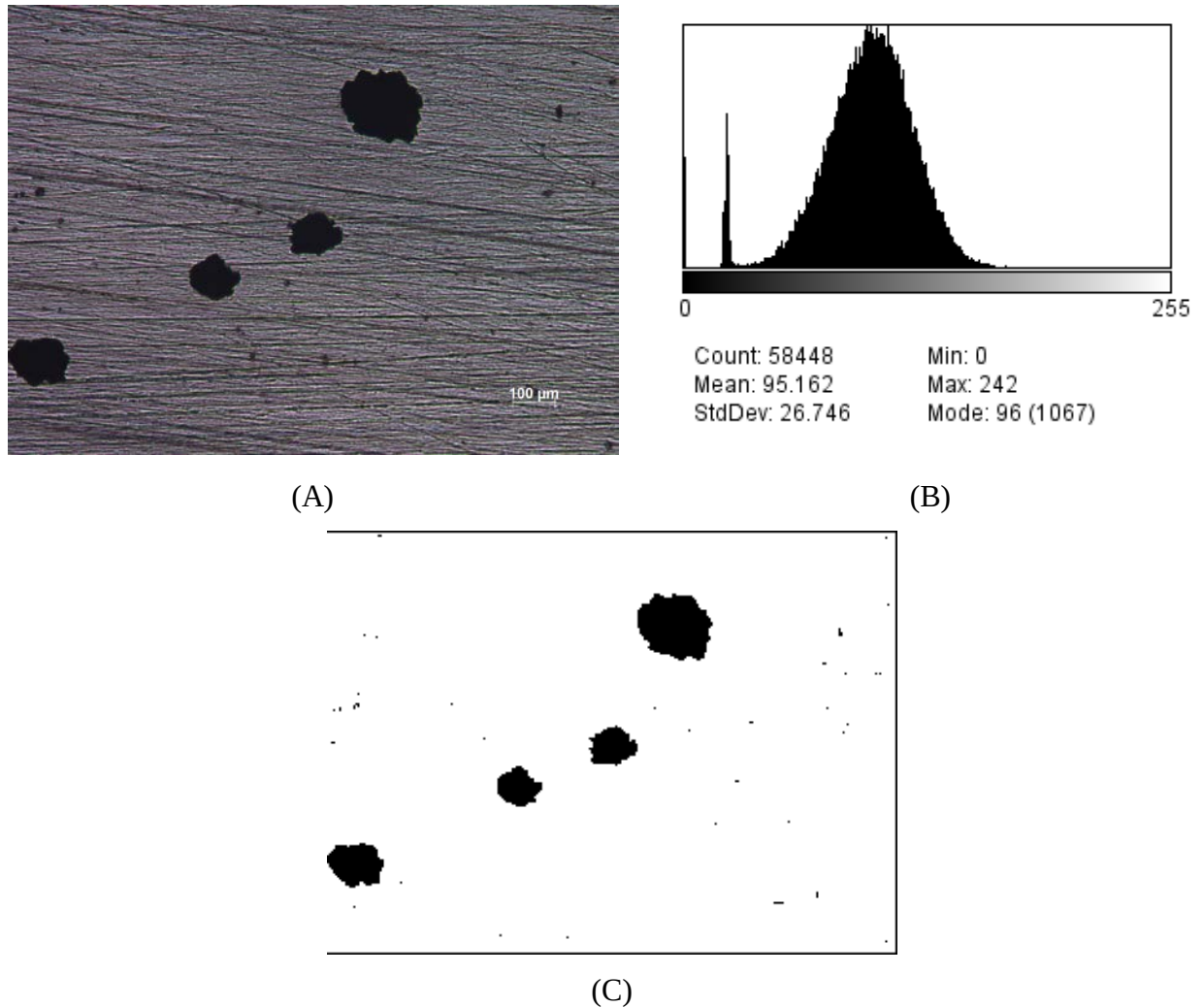


Fonte: Próprio autor

Na Figura 54 (A) apresenta-se uma das imagens obtidas por microscopia óptica da superfície do aço inox, após o ensaio eletroquímico, mostrando a presença de corrosão por pite. A corrosão por pite é caracterizada por um ataque corrosivo altamente localizado na superfície do material. Esse ataque apresenta preferência por pontos com maior quantidade de defeitos como inclusões, discordâncias, contornos de grão ou interfaces. O meio agressivo consegue romper a película passiva, formando pequenos orifícios que penetram no material, geralmente na direção perpendicular à superfície.

Na Figura 54 (B) apresenta-se o histograma utilizado para estabelecer a limiarização, cujo resultado é apresentado na Figura 54 (C). Pode-se notar claramente, nesta Figura, que as formações observadas se referem a pites.

Figura 54. Corrosão observada sobre a superfície do substrato



Fonte: Próprio autor

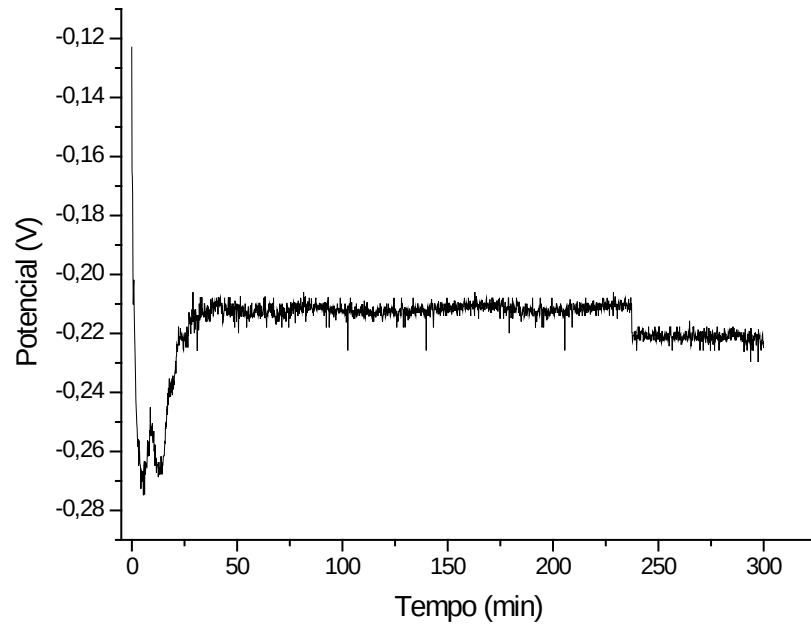
4.5.2 Revestimento W6

4.5.2.1 Medida do Potencial de Circuito Aberto (OCP)

Para a amostra com revestimento W6 observou-se um potencial de corrosão no ensaio circuito aberto, para 5 h de imersão, de -0,23 V, na Figura 55 não se observa um número elevado de oscilações na curva, mostrando um comportamento diferente daquele apresentado pelo substrato, após 5 h de imersão.

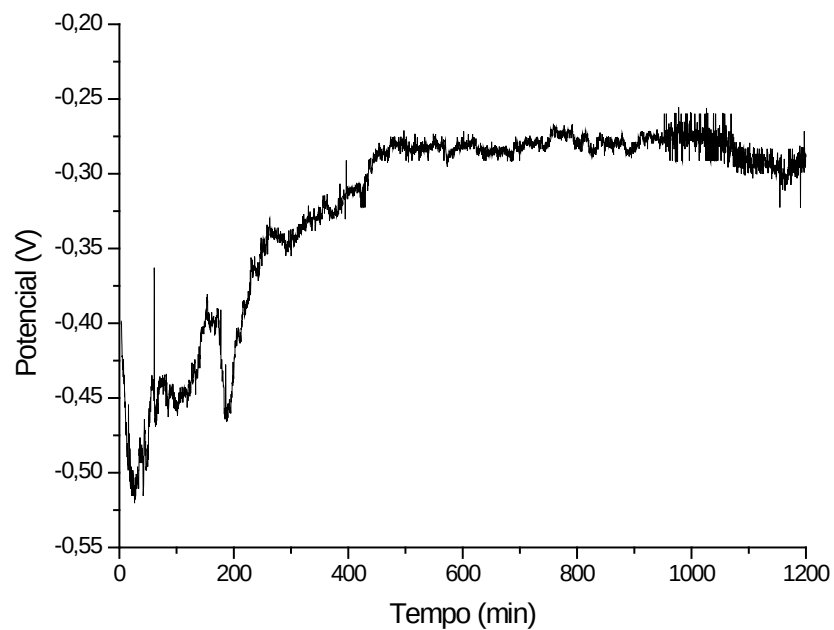
Os valores determinados após as medidas do potencial de circuito aberto, para os ensaios com 20 h e 30 h de imersão na solução de NaCl 3,5% (m/m), foram -0,29V e -0,35V. As curvas obtidas são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 56 e 57.

Figura 55. Curva do potencial de circuito aberto para o W6 após 5 h de imersão na solução de NaCl 3,5% (m/m)



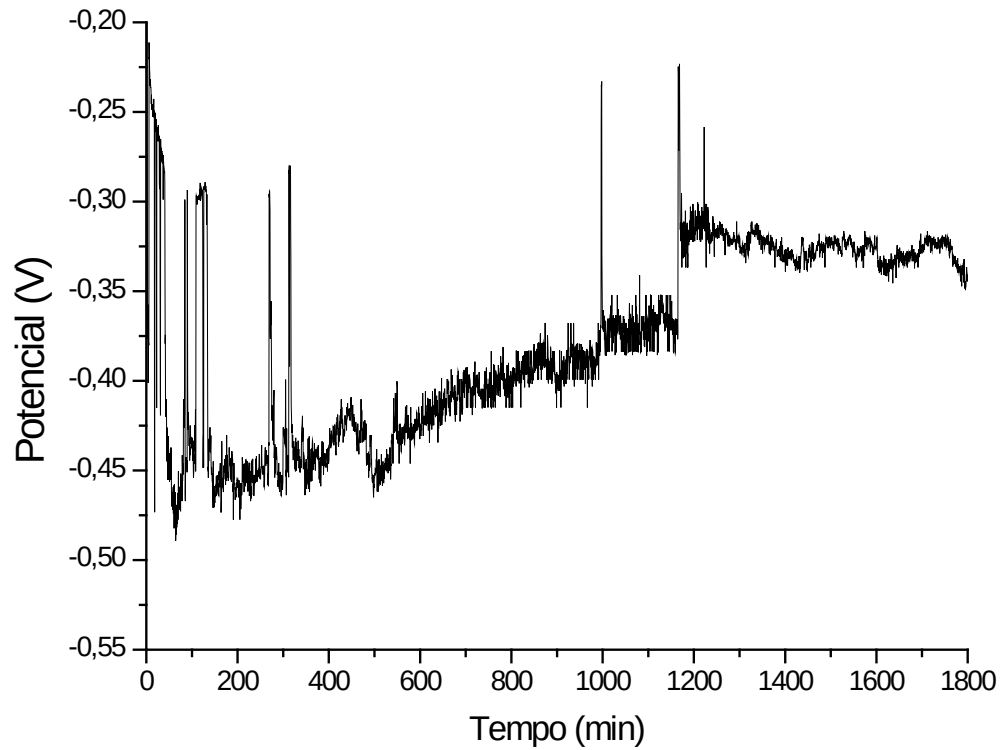
Fonte: Próprio autor

Figura 56. Curva do potencial de circuito aberto para o W6 após 20 h de imersão na solução de NaCl 3,5% (m/m)



Fonte: Próprio autor

Figura 57. Curva do potencial de circuito aberto para o W6 após 30 h de imersão na solução de NaCl 3,5% (m/m)

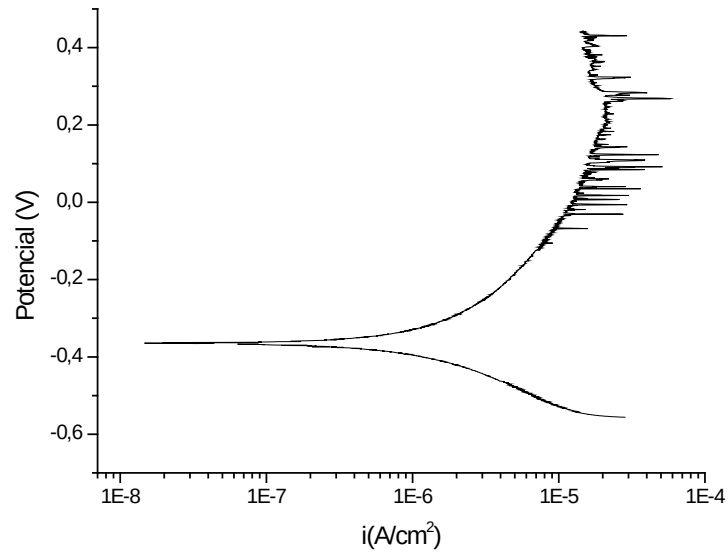


Fonte: Próprio autor

4.5.2.2 Curva de Polarização do Revestimento W6

Na Figura 58 apresenta-se a curva de Polarização com revestimento W6. Não se observou o rompimento da camada revestida e a densidade de corrente de corrosão apresenta um valor muito baixo de $2,4 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$.

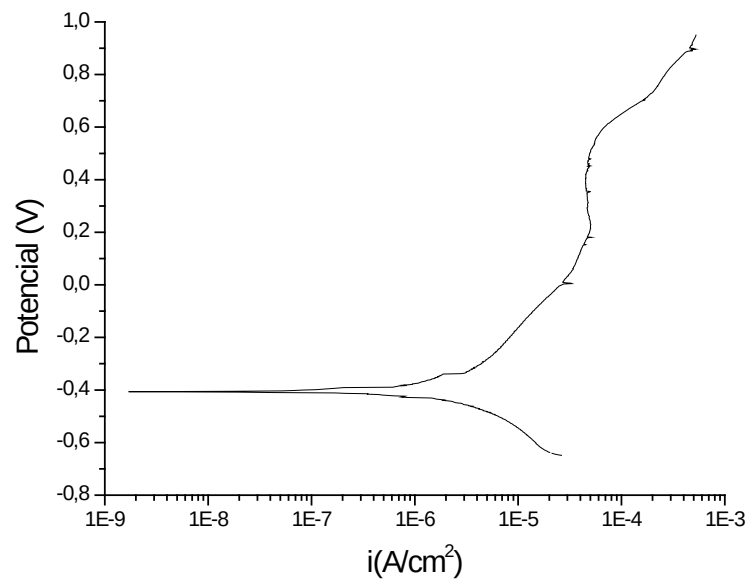
Figura 58. Curva de polarização do revestimento W6, para ensaio de 5 h.



Fonte: Próprio autor

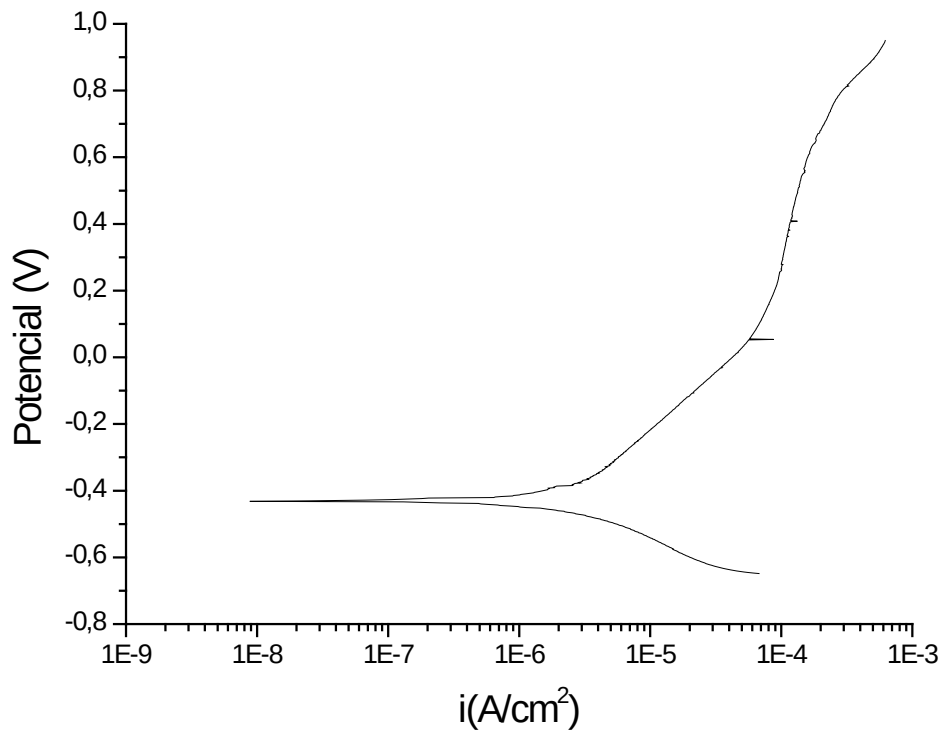
Na Figura 59 apresenta-se a curva de Polarização com revestimento W6. Novamente, não se observou o rompimento da camada revestida e a densidade de corrente de corrosão apresenta um valor muito baixo de $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$. Já na Figura 60, para 30 h, o valor da densidade de corrente foi de $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$.

Figura 59. Curva de polarização do revestimento W6, para ensaio de 20 h.



Fonte: Próprio autor

Figura 60. Curva de polarização do revestimento W6, para ensaio de 30 h.



Fonte: Próprio autor

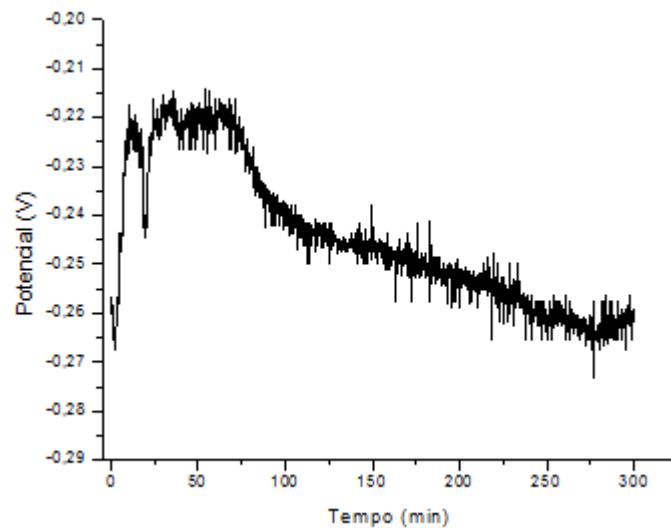
4.5.3 Revestimento W8

4.5.3.1 Medida do Potencial de Circuito Aberto (OCP)

Na Figura 61 apresenta-se a curva de circuito aberto obtida após ensaio eletroquímico do revestimento W8, após um período de 5 h em imersão em solução de NaCl 3,5% (m/m). Observa-se um potencial de -0,26 V, valor muito próximo do observado na curva de circuito aberto da figura 55, referente ao revestimento W6.

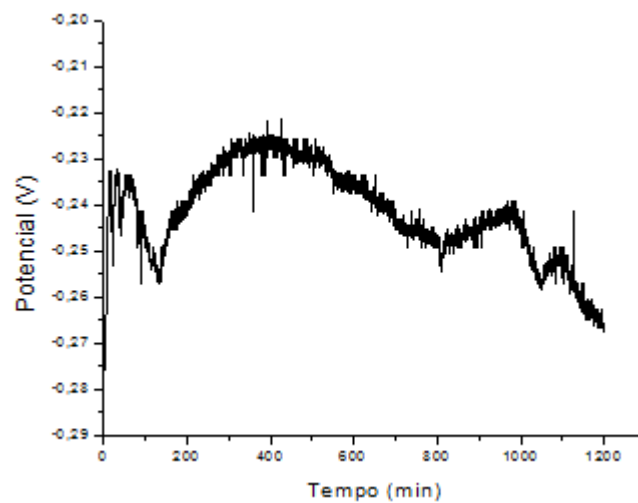
Nas Figuras 62 e 63 são apresentados as análises em circuito aberto para o revestimento W8, com 20 h e 30 h de imersão. Observam-se, respectivamente, valores de potencial de -0,26 V e de -0,21 V.

Figura 61. Curva para circuito aberto do revestimento W8, após 5 h de ensaio.



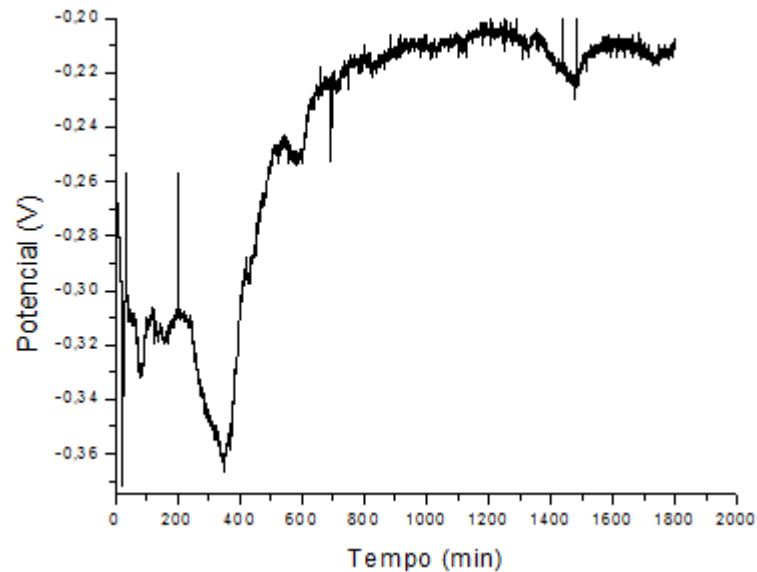
Fonte: Próprio autor

Figura 62. Curva para circuito aberto do revestimento W8, após 20 h de ensaio



Fonte: Próprio autor

Figura 63 - Curva para circuito aberto do revestimento W8, após 30 h de ensaio



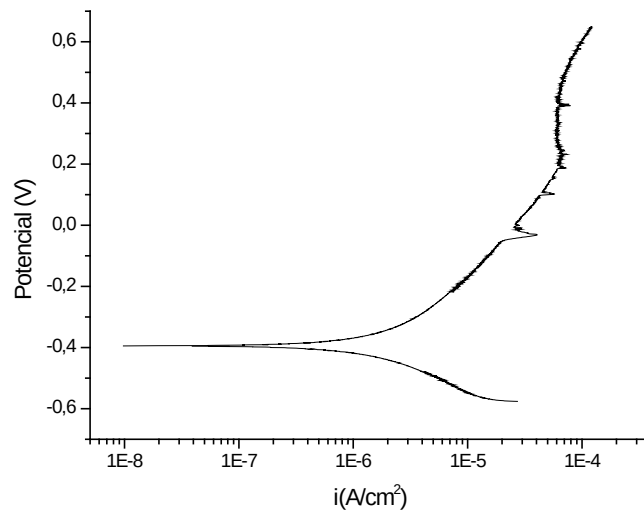
Fonte: Próprio autor

Magnani (2007) também utilizou o mesmo tipo de revestimento, porém em liga de alumínio AA7050, com 10 passes de tocha (W10), 15 passes (W15) e 20 passes (W20), mantendo a amostra em 26 h de imersão em solução de NaCl 3,5% (m/m). Para as amostras W15 e W20, os valores estabilizaram em torno de -0,78 V, para W10 o valor medido aumentou lentamente até o final do experimento em cerca de -0,5 V. Este valor está próximo do que foi observado usando o substrato de inox martensítico.

4.5.3.2 Curva de Polarização do Revestimento W8

Na Figura 64 observa-se a curva de polarização do revestimento W8 novamente não se observa rompimento da camada do revestimento e o valor da densidade de corrente é de $1,9 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, com a mesma ordem de grandeza observada para o revestimento W6, com o mesmo tempo de ensaio.

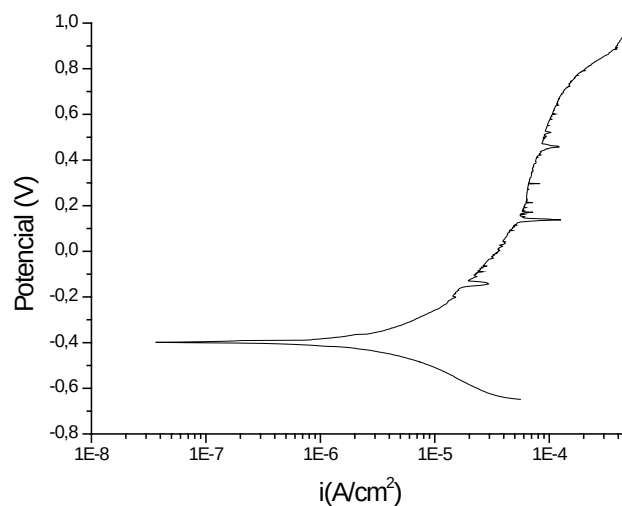
Figura 64 - Curva de polarização obtida após ensaio eletroquímico sobre W8, após 5 h de imersão em solução de NaCl 3,5% (m/m).



Fonte: Próprio autor

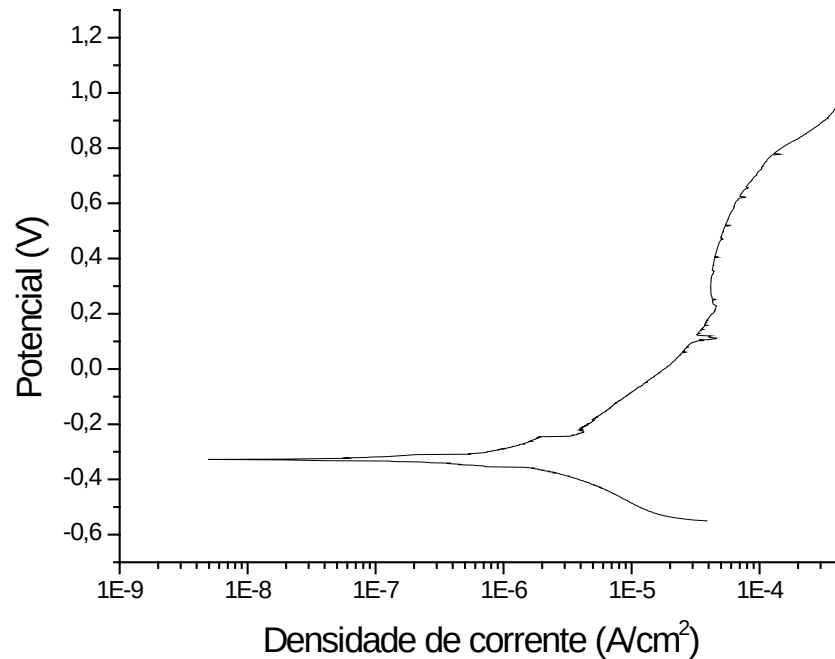
Na Figura 65 apresenta-se a curva de polarização com revestimento W8, para 20 h de imersão, na qual, também, não se observou o rompimento da camada revestida e a densidade de corrente de corrosão apresenta um valor, novamente, muito baixo de $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$. Já na Figura 66, para 30 h, o valor da densidade de corrente foi de $3,9 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$.

Figura 65 - Curva de polarização obtida após ensaio eletroquímico sobre W8, após 20 h de imersão em solução de NaCl 3,5% (m/m).



Fonte: Próprio autor

Figura 66 - Curva de polarização obtida após ensaio eletroquímico sobre W8, após 30 h de imersão em solução de NaCl 3,5% (m/m).



Fonte: Próprio autor

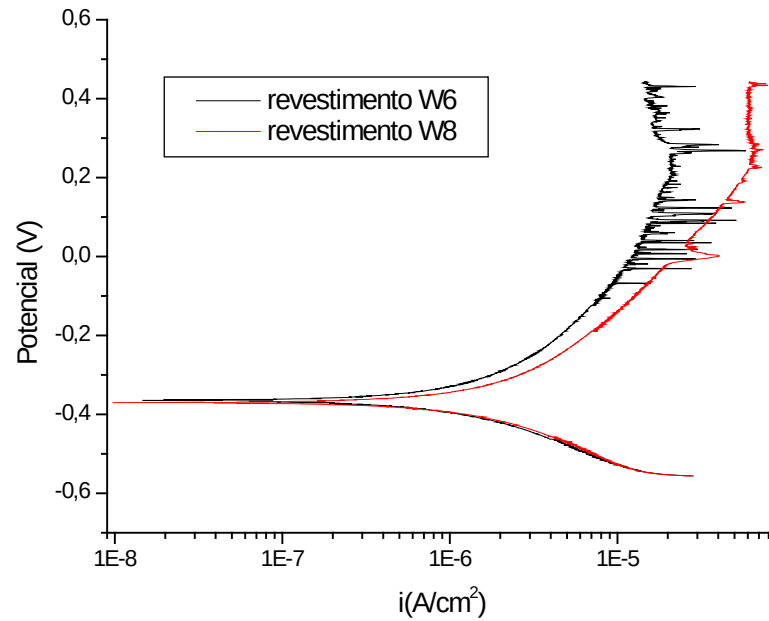
4.5.4 Gráficos comparativos das curvas de polarização para os revestimentos W6 e W8.

Com o objetivo de confirmar o comportamento dos revestimentos, com relação à espessura, foram plotados gráficos das curvas com o mesmo tempo de ensaio. Na Figura 67 observa-se o gráfico com as curvas de polarização obtidas por análise dos revestimentos W6 e W8, com 5h de ensaio. Os gráficos das Figuras 69 e 70 apresentam as curvas para 20 h e 30 h, respectivamente.

Magnani (2007) encontrou os seguintes valores para a densidade de corrente, que foram: $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$ (amostra W10), $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$ (amostra W15) e $6,4 \cdot 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$ (amostra W20). Ou seja, os valores observados estão dentro da ordem de grandeza observados para o aço inox martensítico revestido.

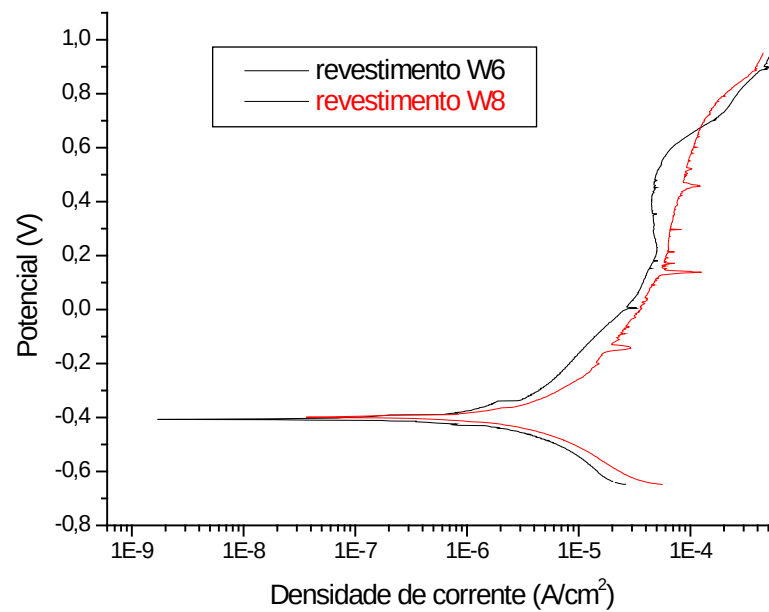
Provavelmente estes valores de densidade de corrente encontrados neste trabalho e no de Magnani (2007) devem ser menores dos que determinados. Os revestimentos não foram retificados ou lixados, portanto apresentam certa rugosidade que modifica o valor da área superficial específica, diferente do observado na superfície do aço.

Figura 67 - Curva de polarização obtida após ensaio eletroquímico sobre W6 e W8, após 5 h de imersão em solução de NaCl 3,5% (m/m).



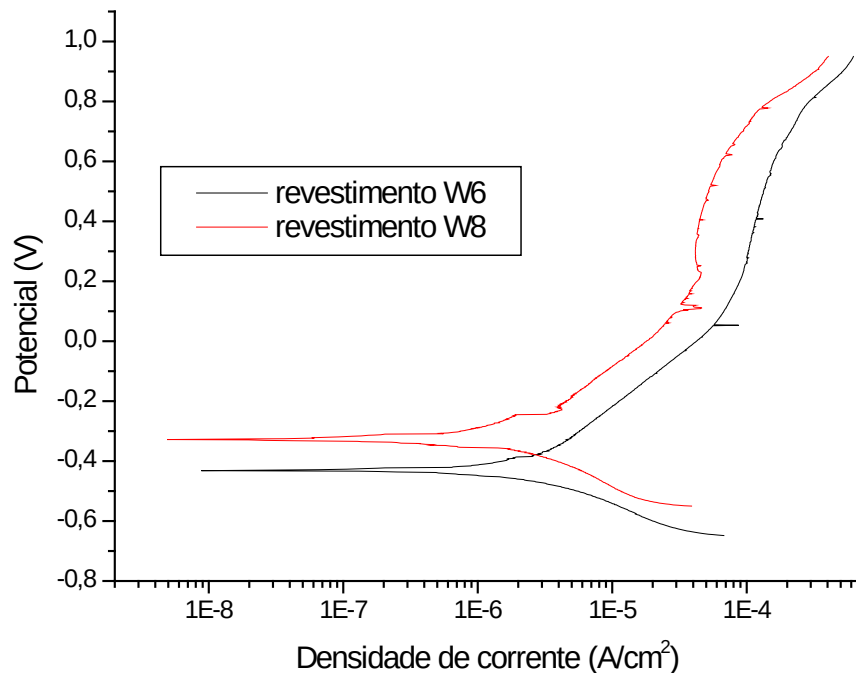
Fonte: Próprio autor

Figura 68 - Curva de polarização obtida após ensaio eletroquímico sobre W6 e W8, após 20 h de imersão em solução de NaCl 3,5% (m/m).



Fonte: Próprio autor

Figura 69 - Curva de polarização obtida após ensaio eletroquímico sobre W6 e W8, após 30 h de ensaio.



Fonte: Próprio autor

4.5.5 Estudo da rugosidade das amostras antes e após ensaios eletroquímicos

Quando foram realizadas análises das imagens obtidas por microscopia óptica da superfície das amostras do aço ficou evidente a existência de corrosões ocorridas por pite. Porém nas amostras dos revestimentos, as imagens obtidas apresentaram pouco contraste o que dificultou a limiarização. Dessa forma, optou-se por um estudo da rugosidade antes e após o ensaio eletroquímico.

Os valores de rugosidade medidos não permitem confirmar que tenham ocorrida uma degradação sobre a superfície. Em função dos valores, e de suas dispersões, é possível afirmar que o revestimento permaneceu íntegro após o ensaio, o que permite afirmar, que o revestimento se mostrou resistente ao desgaste por corrosão, dentro das condições do ensaio estipulado.

Tabela 9. Resultados do ensaio de rugosidade

Revestimento W6									
	Antes do ensaio			Após ensaio com			Após ensaio com		
	Eletroquímico			imersão por 20 h			imersão por 30 h		
	Ra (μm)	Rz (μm)	Rt (μm)	Ra (μm)	Rz (μm)	Rt (μm)	Ra (μm)	Rz (μm)	Rt (μm)
Média	5,757	37,24	48,28	4,979	34,32	39,98	5,55	35,50	41,20
Desvio padrão	0,919	4,80	10,15	0,407	2,41	3,93	0,50	2,57	4,69
Revestimento W8									
	Antes do ensaio			Após ensaio com			Após ensaio com		
	Eletroquímico			imersão por 20 h			imersão por 30 h		
	Ra (μm)	Rz (μm)	Rt (μm)	Ra (μm)	Rz (μm)	Rt (μm)	Ra (μm)	Rz (μm)	Rt (μm)
Média	4,124	27,23	37,05	4,931	32,88	38,24	5,04	31,29	35,94
Desvio padrão	0,419	1,41	4,45	0,417	2,36	4,06	0,46	3,22	4,43

Fonte: Próprio autor

5 CONCLUSÃO

O revestimento de WC-10Co-4Cr, aspergido termicamente por HVOF sobre aço inoxidável martensítico ASTM A743 CA6NM com 6 e 8 passes do aspersor, resultou em camadas com espessuras em torno de 100 μm e de 200 μm , respectivamente. A partir das imagens obtidas por microscopia óptica e que foram submetidas ao processamento digital, tendo como base o estudo sobre três regiões do revestimento a partir da interface, demonstraram que os revestimentos, W6 e W8, apresentaram uma porosidade praticamente homogênea e com valores de porosidade abaixo de 2%. Além disso, a microscopia eletrônica de varredura permitiu observar que nas microestruturas dos revestimentos a presença de partículas, poros e lamelas, conforme o previsto, indicando que, independente do número de aspersões, as microestruturas são similares. A utilização de uma metodologia de caracterização por microscopia óptica, usando um software de domínio público - ImageJ, além da redução de custo, permitiu agregar confiabilidade para as análises de porosidade.

A análise da dureza por microendentação, de acordo com uma linha transversal à espessura da amostra, demonstrou que não existe diferença significativa entre as regiões analisadas e nem entre os revestimentos, com os valores ficando em torno de 1200 HV.

Os resultados da difratometria de raios X realizadas sobre material precursor indicaram picos referentes ao WC, $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$ e Cr. Com relação aos revestimentos, nos dois casos W6 e W8, os difratogramas foram praticamente idênticos com a presença de WC, $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$ e CoO, nas duas amostras, não se percebeu a existência do Cr. Porém, a partir da análise realizada por espectroscopia de energia dispersa (EDS) foi possível constatar a presença do Cr e verificar que a distribuição dos elementos químicos nas amostras é similar. Ou seja, as análises por microscopia, microendentação e difratometria de raios X permitem concluir que os revestimentos são praticamente idênticos, não apresentando diferenças devido ao número de passes da tocha.

Com relação aos ensaios eletroquímicos, procurou-se aumentar a confiabilidade dos resultados com a realização de outras duas análises: a rugosimetria e a microscopia óptica. O substrato, aço inox (ASTM A743 CA6NM), apresentou corrosão por pites já com 5 h de imersão em solução de NaCl 3,5% (m/m), comportamento previsto para esse tipo de material. Com relação aos revestimentos, independentes da espessura destes, as respostas foram praticamente idênticas, apresentando curvas de polarização com o mesmo comportamento, sem rompimento da camada aspergida, e densidades de corrente com ordem de grandeza de 10^{-6} A/cm^2 . Nas amostras dos revestimentos, as imagens obtidas por microscopia óptica

apresentam pouco contraste o que dificultou a limiarização e reduziu a confiabilidade dos resultados. Dessa forma, realizou-se o estudo da rugosidade antes e após o ensaio eletroquímico, o que demonstrou que não ocorreram alterações significativas nas superfícies aspergidas. Portanto, ficou evidente o aspecto de resistência à corrosão dos aços inoxidáveis martensíticos (ASTM A743 CA6NM) revestido por HVOF, com o particulado WC-10Co-4Cr, tanto para revestimentos W6, como para os W8.

Os resultados obtidos, dentro das condições estabelecidas para as análises, permitem afirmar que este material tem condições de ser utilizado em ambiente salino corrosivo e que, para isso, já se mostraria suficiente uma camada aspergida em torno de 100 μm .

REFERÊNCIAS

AGUIAR, L. A.; PAREDES, R. S. C.; SUCHARSKI, G. B.; CARDOZO, M. A; OLIVIO, E. F. T. Study of the influence of deposition parameters in the porosity and oxidation of bond coatings deposited by high velocity oxi-fuel process. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING, 22., Ribeirão Preto, 2013. **Proceedings...** Ribeirão Preto: COBEM, 2013.

AJDELSZTAJN, L. **Aspersão térmica de materiais nanocristalinos em substratos metálicos**. 2002. 208 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

AL-FADHI, H. Y. **Performance evaluation of (HVOF) thermal spray coating using inconel-625 powder**. 2003. 118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – King Fahd University of Petroleum and Minerals, Dhahran, Arábia Saudita, 2003.

ALVES, M. L. **Reconhecimento da rugosidade em imagens monocromáticas por meio de análise de textura**. 2011. 197f. Tese (Doutorado em Engenharia mecânica) – Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2011.

ASM - AMERICAN SOCIETY MATERIALS. **Handbook of Thermal Spray Technology**. Introduction to Thermal Spray Processing. Ohio-USA: ed. J.R. Davis, 2004. p.338

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E112(2004e2)**: standard test methods for determining average grain. West Conshohocken, United States, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E1382(2004)**: standard test methods for determining average grain size using semiautomatic and automatic image analysis. West Conshohocken, 2004.

BERGET, J.; ROGNE, T.; BARDAL, E. Erosion–corrosion properties of different WC–Co–Cr coatings deposited by the HVOF process: influence of metallic matrix composition and spray powder size distribution. **Surface & Coatings Technology**, Norway, v. 201, p. 7619–7625, 2007.

BOLELLI, G. et al. Tribological behavior of HVOF- and HVAF-sprayed composite coatings based on Fe-Alloy + WC–12% Co. **Surface & Coatings Technology**, Italy, v. 248, p. 104–112, 2014.

BÜRGER, D.; MOTA, J. M.; GONÇALVES, D. P.; REGIANI, I.; MELO, F. C. L. Avaliação da microdureza do sic nacional. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu, 2006,

CAMPOS, E. **Obtenção e análise de cerâmicas conformadas com amidos comerciais**. 2001. P.170. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Campus de Guaratinguetá, 2001.

CAMPOS E.; LUCENA E. F.; SANTANA J. G. A.; FERNANDES R. S.; CRUZ T. G. Pré-concepções de alunos dos ensinos superior e profissionalizante sobre processamento digital de

imagens e software de domínio público. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE EDUCAÇÃO EM ENGENHARIA, 54., Natal, 2016. **Anais...** Natal, 2016.

CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1980.

CRUZ, T. G. **Caracterização microestrutural de cerâmicas de TiO₂ por microscopia óptica e processamento digital de imagens**. 2003. 126f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Guaratinguetá. 2003.

CRUZ, T. G. **Monitoramento por microscopia óptica e processamento digital de imagens do processo de conformação cerâmica por conformação com amidos comerciais**. 2007. 132f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2007.

DAVIS, J.R. **Handbook of Thermal Spray Technology**. Materials Park, Ohio: ASM International, 2004. 345 p.

DIAS, F. C. **Uso do software imageJ para análise quantitativa de imagens de microestruturas de materiais**. 2008. 148f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais), Ministério da Ciência e Tecnologia, 2008.

DORJI, U.; GHOMASHCHI, R. HYDRO turbine failure mechanisms: an overview. **Engineering Failure Analysis**, Australia, v 44, p. 136–147, 2014s

ESCALER, X. et al. Cavitation erosion tests on a 2D hydrofoil using surface-mounted obstacles. **Wear**, Spain, v. 254, p. 441-449, 2003.

GENTIL, V. **Corrosão**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

GONZALEZ, R. C.; WOODS, R. E. **Processamento de imagens digitais**. 3 ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2010. 624 p.

GOYAL, D. K.; SINGH, H.; KUMAR, H.; SAHNI, V. Slurry erosion behaviour of HVOF sprayed WC–10Co–4Cr and Al₂O₃+13TiO₂ coatings on a turbine steel. **Wear**, India, v. 289, p. 46-57, 2012.

GRACIOSO, J. F. F. **Efeito das condições de têmpera na microestrutura e propriedades mecânicas de um aço inoxidável martensítico fundido CA6NM**. 2003. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

GUILEMANY, J. M. et al. Influence of spraying parameters on the electrochemical behaviour of HVOF thermally sprayed stainless steel coatings in 3.4% NaCl. **Surface & Coatings Technology**, Spain, v. 200, p. 3064 – 3072, 2006.

GUIMARÃES, V. A. **Controle: dimensional e geométrico: uma introdução à metrologia industrial**. Rio Grande do Sul: Universidade de Passo Fundo, 1999. p. 85-93.

GUO-LIANG H.; HUI-DI Z.; YU-LONG A.; GUANG L.; JIAN-MIN C.; JIE C. Microstructure and high-temperature friction and wear behavior of WC-(W,Cr)₂C-Ni coating prepared by high velocity oxy-fuel spraying. **Surface and Coatings Technology**. v. 206, I. 1, 15, p. 82–94, 2011.

HASAN, S; STOKES J. Design of experiment analysis of the sulzer metco dj high velocity oxy-fuel coating of hydroxyapatite for orthopedic applications. **Journal of Thermal Spray Technology**. v. 20, n. 1-2, p. 186-194, 2011.

HONG, S. et al. Microstructure and cavitation–silt erosion behavior of high-velocity oxygen–fuel (HVOF) sprayed Cr₃C₂–NiCr coating. **Surface & Coatings Technology**, China, v. 225, p. 85-91, 2013.

HORSTMANN, C. S.; CORNELL, G. **Core JAVATM-1.2: fundamentals**. USA: Sun Microsystems Press, 1992. v. 1.

JAFARI, M. et al. Microstructural and mechanical characterizations of a novel HVOF-sprayed WC-Co coating deposited from electroless Ni–P coated WC-12Co powders. **Materials Science & Engineering A**, Iran, v. 578, p. 46-53, 2013.

KORPIOLA, K. **High Temperature oxidation of metal, alloy and cermet powders in HVOF spraying process**. 2004. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Helsinki University of Technology, Helsinki, Finlândia, 2004.

LIMA, C. C.; TREVISAN, R. **Aspersão térmica: fundamentos e aplicações**. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2002.

LIMA C. R. C., CAMARGO F. Estudo e caracterização de revestimentos para desgaste aplicados por aspersão térmica a chama oxicom bustível de alta velocidade – HVOF. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO, 1., Curitiba, 2001. **Anais...** Curitiba: COBEF, 2001

LIU, W.; SHIEU, F.; HSIAO, W. Enhancement of wear and corrosion resistance of iron-based hard coatings deposited by high-velocity oxygen fuel (HVOF) thermal spraying. **Surface & Coatings Technology**, Taiwan, v. 249, p. 24-41, 2014.

LUGSCHEIDER, E.; ESCHNAUER, H.; MULLER, U.; WEBER, T. *Quo vadis*, termal spray technology. **Powder metallurgy international**. v. 23, n.1, p. 33-39, 1991.

LYPHOUT, C.; NYLÉN PER, ÖSTERGREN L. Relationships between process parameters, microstructure, and adhesion strength of HVOF sprayed IN718 coatings. **Journal of Thermal Spray Technology**. v. 20, n. 1-2, jan. 2011.

MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável**. 1995. 181f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995

MAGNANI, M.; SUEGAMA, P. H.; RECCO, A. A. C.; GUILMANY, J. M.; FUGIVARA C. S.; BENEDETTI A. V. WC-CoCr coatings sprayed by high velocity oxygen-fuel (HVOF)

flame on AA7050 aluminum alloy: electrochemical behavior in 3.5% NaCl solution. **Materials Research**, v. 10, n. 4, p.377-385, 2007.

MAINY, D. Morphological and analytical characterization of inclusions relation with process parameters and properties of use. In: INTERNATIONAL METALLOGRAPHY CONFERENCE, Colmar. 1995. **Proceedings...** Colmar, France, p. 161-166, 1995.

MAITI, A. K.; MUKHOPADHYAY, N.; RAMAN, R. Effect of adding WC powder to the feedstock of WC-Co-Cr based HVOF coating and its impact on erosion and abrasion resistance. **Surface & Coatings Technology**, India, v. 201, p. 7781-7788, 2007.

MANN, B. S. high power diode laser-treated HP-HVOF and twin wire arc-sprayed coatings for fossil fuel power plants. **Journal of Materials Engineering and Performance**. v. 22, n. 8, p. 2191-2200, 2013.

MARANHO, O. **Aspersão térmica de ferro fundido branco multicomponente**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

MARINS, E. M. **Otimização e caracterização microestrutural de cerâmicas de carbeto de silício obtidas com material nacional para uso em blindagem balística**. 2008. 102 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2008.

MARTINS, A. F. **Caracterização do aço inoxidável ASTM A743 CA6NM e do seu revestimento de WC-10Co-4Cr aspergido termicamente por HVOF**. 2015. 73f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 2015.

MATEEN, A. et al. Tribological behaviour of HVOF sprayed near-nanostructured and microstructured WC-17wt.%Co coatings. **Surface & Coatings Technology**, Canadá, v. 206, p. 1077-1084, 2011.

MATTHEWS, S. J. **Erosion corrosion of Cr₃C₂-NiCr high velocity thermal spray coatings**. 2004. 484f.. Thesis (PhD - Chemical and Materials Engineering) - University of Auckland, New Zealand, 2004

MENDES, M.W. D. Revestimento a base de Ta/Al₂O₃ produzidos por aspersão térmica sobre substrato metálico. 2010. 138 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

MINGHENG L.; PANAGIOTIS D. C. Modeling and control of high-velocity oxygen-fuel (HVOF) thermal spray: a tutorial review. **Journal of Thermal Spray Technology**. v. 18, n.5-6, 2009.

MOOD, A. M.; GRAYBILL, F. A.; BOES, D. C. **Introduction to the theory of statistics**. 3. ed. Singapore: McGraw-Hill Book Company, 1974. p. 93-98.

NOVICKI, N. **Aplicação da aspersão térmica na soldagem em operação de tubulações com pequena espessura remanescente**. 2008. 207f. Tese (doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

OZIMINA D., MADEJ M., KALDONSKI T. The wear resistance of HVOF sprayed composite coatings. **Tribology Letters**. v. 41, n. 1, p. 103-111, 2011.

PAWLOWSKI, L.: **The science and engineering of thermal spray coatings**. United Kingdom: Wiley, 1995.

PEREZ, N. **Electrochemistry and corrosion science**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004.

PIORINO, F. N. **Sobre as variáveis que afetam a avaliação do módulo de ruptura em ensaios de flexão**. São Carlos. 1990. 114f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1990.

QUEIROZ, J. E. R.; GOMES, H. M. Introdução ao processamento digital de imagens. **Revista RITA**. v. 8, n. 1, 2001.

RASBAND, T. F. W. **Guia do usuário imageJ**, 2012. Disponível em: <<https://imagej.nih.gov/ij/docs/guide/index.html>> Acesso em: 20 dez. 2016.

RIJEZA METALURGIA. **Catálogo geral**, 2017. Disponível em: <<http://www.rijeza.com/revestimentos>>. Acesso em: 20 jul. 2017.

ROBERGE, P. R. **Handbook of corrosion engineering**. New York : McGraw Hill, 2000.

RUSS, J.C. **Computer-assisted microscopy**, Plenum Press, New York-USA. 1992.

SAHA, G. C.; KHAN, T. I. The corrosion and wear performance of microcrystalline WC-10Co-4Cr and near-nanocrystalline WC-17Co high velocity oxy-fuel sprayed coatings on steel substrate. **Metallurgical and Materials Transactions A.**, v. 41, n. 11, p. 3000-3009. 2010.

SAHA, G.C.; KHAN T. I.; GLENESK L. B. Development of wear resistant nanostructured duplex coatings by high velocity oxy-fuel process for use in oil sands industry. **Journal of Nanosci Nanotechnol.** v.9, n.7. p. 4316-23, 2009.

SAMUELS, L.E., " Microindentations in Metals ", Microindentation Techniques in Material Science and Engineering. ASTM STP 889, P. J. Blau and B. R. Lawn, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, p. 5-25, 1986.

SANTANA, Y. Y. et al. Mechanical properties and microstructure of WC-10Co-4Cr and WC-12Co thermal spray coatings deposited by HV.OF. **Surface Engineering**.Caracas, v.24, n. 5, p. 374-382. 2008.

SCHNEIDER, K. E. et al. **Thermal spraying for power generation components**. Weinheim: Willey, 2006.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. New York: Wiley-Interscience, 1996. p.13-24.

SIDHU, H. S.; SIDHU, B. S.; PRAKASH, S. Mechanical and microstructural properties of HVOF sprayed WC-Co and Cr₃C₂-NiCr coatings on the boiler tube steels using LPG as the fuel gas. **Materials Processing Technology**, India, v. 171, p. 77-82, 2006.

SILVA, F. A. **Aplicação das técnicas de processamento digital de imagens na caracterização de materiais**. 1996. 256f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

SMITH, R. W.; NOVAK, R. Advanced and applications in U. S. thermal spray technology. **Powder metallurgy international**. v. 23, n.3, p. 147 – 154, 1991.

SOUZA, V. A. D.; NEVILLE, A. Mechanisms and kinetics of WC-Co-Cr high velocity oxy-fuel thermal spray coating degradation in corrosive environments. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 15, n. 1, p. 106-11, 2006.

SOBOLEV, V. V. et al. Influence of thermal processes on coating formation during high velocity oxy-fuel (HVOF) spraying of WC-Ni powder particles. **Surface and Coatings Technology**, Spain, v. 82, p. 121-129, 1996.

STEWART, D. A.; SHIPWAY, P. H.; MCCARTNEY, D. G. Abrasive wear behaviour of conventional and nanocomposite HVOF-sprayed WC-Co coatings. **Wear**, United Kingdom, v. 225-229, p. 789-798, 1999.

SULZER-METCO. **Catálogo Geral**, 2017. Disponível em : <<http://www.oerlikon.com/metco/em>>. Acesso em: 11 set. 2017.

THORPE, R.; KOPECH, H.; GAGNE, N., HVOF thermal spray technology. **Advanced Materials and Processes**, v. 157, n. 4, p.27-29, 2000.

VICENZI, J. **Relação entre microestrutura e erosão (a frio e a quente) de revestimentos do sistema NiCr-Cr₃C₂ obtidos por aspersão térmica**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

VILLANUEVA A. J.; BUSCHINELLI, A. J.; Paredes, R. C. Caracterização de consumíveis antidesgaste e anticorrosão produzidos especialmente para aspersão térmica por arco elétrico e utilizados para revestir ponteiros de riser para plataformas offshore. **Revista Iberoamericana de Ingeniería Mecânica**. v. 13, n. 1, p. 39-49, 2009.

WANG, Q.; CHEN, Z. H.; DING, Z. X. Performance of abrasive wear of WC-12Co coatings sprayed by HVOF. **Tribology International**, v. 42, n. 7, p. 1046–1051, 2009.

WANG, Y.; ZHENG, Y.G.; KE, W.; SUN, W.H.; HOU, W.L.; CHANG, X.C.; WANG, J.Q. Slurry erosion-corrosion behaviour of high-velocity oxy-fuel (HVOF) sprayed Fe-based amorphous metallic coatings for marine pump in sand-containing NaCl solutions. **Corrosion Science**, v. 53, n. 10, p. 3177–3185, 2011.

WATANABE, M.; OWADA, A.; KURODA, S.; GOTOH, Y. Effect of WC size on interface fracture toughness of WC–Co HVOF sprayed coatings. **Surface & Coatings Technology**, Japan, v. 201, p. 619-627, 2006.

WOJNAR, L. **Image analysis: applications in materials engineering**. Boca Raton, Washington: CRC Press, 1998.

ZDRAVECKA, E.; SUCHANEK, J.; TKACOVA, J.; TRPCEVSKA, J.; BRINKIENÈ, K. Investigation of wear resistance of high velocity oxy-fuel sprayed WC-Co and Cr₃C₂-NiCr coatings. **Mechanika**, v. 84, n.4, p.75-79, 2010.

ZHANG, S.; CHO, T.; YOON, J.; FANG, W.; SONG, K.; LI, M.; JOO, Y.; LEE, C. Characterization of microstructure and surface properties of hybrid coatings of WC–CoCr prepared by laser heat treatment and high velocity oxygen fuel spraying. **Materials Characterization**, South Korea, v. 59, p. 1412–1418, 2008.