CEFET/RJ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

AVALIAÇÃO DA ADESÃO E DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE REVESTIMENTOS DE Cr e Co OBTIDOS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE ASPERSÃO TÉRMICA

Fernando José Antunes

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais.

Orientadores:

Hector Reynaldo Meneses Costa

Ricardo Alexandre Amar de Aguiar

Rio de Janeiro

Dezembro de 2013

AVALIAÇÃO DA ADESÃO E DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE REVESTIMENTOS DE Cr e Co OBTIDOS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE ASPERSÃO TÉRMICA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais.

Fernando José Antunes

Aprovada por:

_____

Presidente, Prof. Hector Reynaldo Meneses Costa, D.Sc. (orientador)

_____

Prof. Ricardo Alexandre Amar de Aguiar, D.Sc. (coorientador)

_____

Prof. Cristiane Maria Basto Bacaltchuk, D.Sc.

_____

Prof. José Brant de Campos, (UERJ), D.Sc.

Rio de Janeiro

Dezembro de 2013

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central do CEFET/RJ

A636 Antunes, Fernando José
Avaliação da adesão e da resistência à corrosão de revestimentos de Cr e Co obtidos através da técnica de aspersão térmica / Fernando José Antunes. — 2013.
xv, 69f.: il. , grafs. , tabs. ; enc.

Dissertação (Mestrado) Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca , 2013.
Bibliografia : f.66-69
Orientadores : Hector Reynaldo Meneses Costa
Ricardo Alexandre Amar de Aguiar

1. Revestimento em metal. 2. Aspersão térmica. I. Costa, Hector Reynaldo Meneses (orient.). II. Aguiar, Ricardo Alexandre Amar de (orient.). III. Título.

CDD 672.73

A Deus, inteligência suprema, causa primária de todas as coisa, sem O qual, nada faria sentido na minha vida e que, com sua infinita misericórdia, ilumina-me diante de todos os desafios.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por permitir que este projeto se realizasse, acompanhando-me em todas as suas fases e a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, em especial:

A MARINNHA DO BRASIL, pela oportunidade de participar no curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia no CEFET/RJ.

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, pela oportunidade concedida de realizar este Mestrado;

Ao meu orientador, Hector Reynaldo Meneses Costa, pela paciência e dedicação aos ensinamentos transmitidos durante todo o curso;

Ao professor Ricardo Alexandre Amar de Aguiar, co-orientador, pela participação nas palestras, apoio aos estudos e orientações técnicas;

Ao engenheiro Guilherme W. Bungner (VGK Engenharia/RJ), pelas sugestões técnicas e pela fabricação das amostras analisadas;

A todos os professores da CEFET, que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento do trabalho;

A Universidade do Estado do Rio de Janeiro / Campus Regional Instituto Politécnico (UERJ);

Aos professores: José Brant de Campos e Marília Garcia Diniz, do Departamento de Engenharia Mecânica – Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ);

Ao CNPq pelo apoio financeiro, que possibilitou a realização de alguns ensaios deste trabalho;

A graduanda, Júlia Coelho Trojan, pelo apoio à preparação das amostras;

A minha esposa, pela paciência, dedicação, apoio, incentivo e compreensão que teve durante todo o período de mestrado.

"O estudo em geral, a busca da verdade e da beleza são domínios em que nos é consentido ficar crianças toda a vida."

(Albert Einstein)

RESUMO

AVALIAÇÃO DA ADESÃO E DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE REVESTIMENTOS DE Cr e Co OBTIDOS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE ASPERSÃO TÉRMICA

Fernando José Antunes

Orientadores:

Hector Reynaldo Meneses Costa

Ricardo Alexandre Amar de Aguiar

Resumo da Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais.

O objetivo desse trabalho foi avaliar as propriedades de revestimentos pulverizados pelo processo de aspersão térmica de ligas com substrato de aço carbono. O processo utilizado foi o de aspersão térmica por arco elétrico em revestimentos metálicos. Inicialmente foi feita uma avaliação microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia ótica (MO) e difração de raios-x. As propriedades dos revestimentos foram analisadas por ensaios de aderência e de névoa salina. A avaliação da corrosão foi feita através das observações da superfície das amostras através do MEV e MO. Os resultados indicaram uma uniformidade na camada depositada com pequena quantidade de óxidos nos revestimentos. Tanto o ensaio de aderência quanto o de resistência a corrosão mostraram resultados satisfatórios. As análises mostraram que a aplicação dessas ligas, com uma composição química devidamente ajustada aos seus objetivos, principalmente, de resistência ao desgaste e proteção a corrosão, são altamente indicadas para uso em ambientes marinhos.

Palavras-chave:

Aspersão Térmica; Revestimentos Metálicos; Caracterização

Rio de Janeiro

Dezembro de 2013

ABSTRACT

EVALUATION OF MEMBERSHIP AND CORROSION RESISTANCE OF COATINGS Cr and Co OBTAINED THROUGH THE ART OF THERMAL SPRAY

Fernando José Antunes

Advisors:

Hector Reynaldo Meneses Costa

Ricardo Alexandre Amar de Aguiar

Abstract of dissertation submitted to Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais – Centro Federal de Educacao Tecnologica Celso Suckow da Fonseca CEFET/RJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais.

The objective of this study was to evaluate the properties of sprayed coatings by the thermal spray process of alloys with carbon steel substrate. The process used was electric arc thermal spraying of metallic coatings. Initially, it was made a microstructural evaluation by electron microscopy (SEM), optical microscopy (OM) and X-Ray Diffraction. The properties of the coatings were analyzed by assays of adhesion and salt spray. The evaluation of corrosion was taken through the observations of the sample surface. The results indicated a uniform deposited with small amount of oxides in the coatings layer. Both the adhesion test and the corrosion resistance showed satisfactory results. The analysis showed that the application of these alloys, with properly fitted to their goals, especially resistance to wear and corrosion protection chemical composition, are highly suitable for use in marine environments.

Keywords:

Thermal Spraying; Metallic Coatings; Characterization

Rio de Janeiro

December, 2013

Sumário

I	**Introdução**	**1**
I	**Revisão Bibliográfica**	**3**
	II.1 Aspersão Térmica	3
	II.1.1 Fundamentos	3
	II.1.2 Processos	5
	II.1.2.1 Aspersão Térmica por Combustão	6
	II.1.2.1.1 Chama Convencional	8
	II.1.2.1.2 Detonação (D-Gun)	9
	II.1.2.1.3 Alta Velocidade (HVOF)	10
	II.1.2.2 Aspersão Térmica por Energia Elétrica	11
	II.1.2.2.1 Arco Elétrico	11
	II.1.2.3 Plasma	13
	II.1.2.3.1 Arco não Transferido	15
	II.1.2.3.2 Arco Transferido	16
	II.1.2.4 Aspersão Térmica a Laser	16
	II.2 Aderência	17
	II.3 Método de Rietveld	21
III	**Desenvolvimento Experimental**	**23**
	III.1 Material	23
	III.2 Processo de Metalização a Arco Elétrico	24
	III.3 MEV	26
	III.4 MO	27
	III.5 Difração de Raios X	27

III.6 Ensaio de Aderência 29

III.7 Ensaio de Corrosão 30

III.7.1 MEV após Ensaio de Corrosão 32

III.7.2 MO após Ensaio de Corrosão 33

IV Resultados e Discursão 34

IV.1 MEV 34

IV.2 MO 44

IV.3 Difração de Raios X 46

IV.4 Ensaio de Aderência 49

IV.5 Ensaio de Corrosão – Névoa Salina 55

IV.5.1 MEV após Ensaio de Corrosão 54

IV.5.2 MO após Ensaio de Corrosão 60

V Conclusões e Sugestões para trabalhos futuros 64

V.I Conclusões 64

V.II Sugestões para trabalhos futuros 65

Referências Bibliográficas 66

Lista de Figuras

FIG. II.1	Esquema geral do procedimento de AT	4
FIG. II.2	Esquema de uma seção transversal de um revestimento depositado por AT	5
FIG. II.3	Classificação dos Processos de AT	5
FIG. II.4	Esquema de AT por chama com pó	7
FIG. II.5	Esquema de AT por chama com arame	7
FIG. II.6	Pistola de AT por chama com arame	8
FIG. II.7	Esquema de Pistola de AT D-Gun	9
FIG. II.8	Esquema de Pistola de AT HVOF	10
FIG. II.9	Esquema de Pistola de AT ASP	12
FIG. II.10	Esquema de um sistema de AT a ASP	12
FIG. II.11	Formação do plasma	14
FIG. II.12	Diferença básica entre AT arco não transferido x transferido	14
FIG. II.13	Esquema de AT por plasma não transferido	15
FIG. II.14	Esquema de AT por plasma transferido	16
FIG. II.15	Esquema de AT a Laser	17
FIG. II.16	Esquema de um ensaio de tração	18
FIG. II.17	Tipo de fratura resultante do teste de aderência: Falha no Adesivo	18
FIG. II.18	Tipo de fratura resultante do teste de aderência: Falha no Revestimento	19
FIG. II.19	Tipo de fratura resultante do teste de aderência: Falha na Interface	19
FIG. II.20	Padrões para avaliação das trincas e descontinuidade em corpos de prova revestidos e ensaiados por dobramento: condição ideal	20
FIG. II.21	Padrões para avaliação das trincas e descontinuidade em corpos de prova revestidos e ensaiados por dobramento: condição ideal	20
FIG. II.22	Padrões para avaliação das trincas e descontinuidade em corpos de prova revestidos e ensaiados por dobramento condição rejeitada	21
FIG. III.1	Amostras (a) em tira (b) chapa	24
FIG. III.2	Carretéis com os arames de deposição	25
FIG. III.3	(a) Posicionamento da pistola e (b) aplicação do revestimento no corpo de prova	25
FIG. III.4	Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado	26
FIG. III.5	Microscópio ótico utilizado para avaliação microestrutural	27
FIG. III.6	Imagem do goniômetro do difratômetro Panalytical, modelo X´Pert PRO	28
FIG. III.7	Painel de controle da tensão e corrente elétrica	28
FIG. III.8	Amostras utilizadas nas análises de Difração de Raios-X	28
FIG. III.9	Equipamento utilizado no ensaio de aderência por tração	29
FIG. III.10	Exemplificação da disposição dos carretéis	29
FIG. III.11	(a) Câmara para ensaio de névoa salina. (b) nível das soluções	30
FIG. III.12	Temperaturas da câmara e do saturador	31
FIG. III.13	Suporte para fixar as amostras	31
FIG. III.14	Amostras fixadas em um ângulo de 15 a 30º com a horizontal	32
FIG. III.15	Amostras corroídas pelo ensaio de névoa salina analisada no MEV e MO	32
FIG. III.16	Amostras após o embutimento no baquelite	33
FIG. IV.1	MEV - Condição 1, não selada (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS da área	35
FIG. IV.2	MEV - Condição 1, não selada (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS de linha da área total	35
FIG. IV.3	MEV - Condição 1, não selada (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS pontual da área 2, 3 e 4	36
FIG. IV.4	MEV - Condição 2, não selada (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS da área	37
FIG. IV.5	MEV - Condição 2, não selada (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS de linha	37
FIG. IV.6	MEV - Condição 2, não selada (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS pontual dos elementos da área 2, 3 e 4	38
FIG. IV.7	MEV - Condição 3, não selada (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS da área	39
FIG. IV.8	MEV - Condição 3, não selada (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS de linha	39

FIG. IV.9	MEV - Condição 3, não selada (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS pontual dos elementos da área 5 e 6	40
FIG. IV.10	MEV - Condição 4, não selada (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS da área	41
FIG. IV.11	MEV - Condição 4, não selada (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS de linha	41
FIG. IV.12	MEV - Condição 4, não selada (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS pontual dos elementos da área 2 e 3	42
FIG. IV.13	MEV - Condição 5, não selada (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS da área	42
FIG. IV.14	MEV - Condição 5, não selada (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS de linha da área	43
FIG. IV.15	MEV - Condição 5, não selada (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS pontual da área 4 e 5	43
FIG. IV.16	Morfologia da condição 1 no MO, sem corrosão: (a) aumento de 50x (b) aumento de 500x	45
FIG. IV.17	Morfologia da condição 2 no MO, sem corrosão: (a) aumento de 50x (b) aumento de 500x	45
FIG. IV.18	Morfologia da condição 3, sem corrosão, no MO: (a) aumento de 50x (b) aumento de 500x	45
FIG. IV.19	Morfologia da condição 4, sem corrosão, no MO: (a) aumento de 50x (b) aumento de 500x	46
FIG. IV.20	Morfologia da condição 5, sem corrosão, no MO: (a) aumento de 50x (b) aumento de 500x	46
FIG. IV.21	Difratograma comparativo entre as amostras: condição 1, condição 2, condição 3, condição 4 e condição 5	47
FIG. IV.22	Difratograma com ajuste pelo método de Rietveld para a condição 1	47
FIG. IV.23	Difratograma com ajuste pelo método de Rietveld para a condição 2	48
FIG. IV.24	Difratograma com ajuste pelo método de Rietveld para a condição 3	48
FIG. IV.25	Difratograma com ajuste pelo método de Rietveld para a condição 4	48
FIG. IV.26	Difratograma com ajuste pelo método de Rietveld para a condição 5	48
FIG. IV.27	Detalhe da figura IV.29- picos de difração importantes não identificados	49
FIG. IV.28	Aspecto da condição 1 – carretel 1 e 2, após o ensaio de adesão	50
FIG. IV.29	Aspecto da condição 2 – carretel 1 e 2, após o ensaio de adesão	50
FIG. IV.30	Aspecto da condição 3 – carretel 1 e 2, após o ensaio de adesão	51
FIG. IV.31	Aspecto da condição 4 – carretel 1 e 2, após o ensaio de adesão	51
FIG. IV.32	Aspecto da condição 5 – carretel 1 e 2, após o ensaio de adesão	52
FIG. IV.33	Amostras corroídas na posição de 15 o a 30o com a horizontal dentro da câmara de névoa salina	53
FIG. IV.34	Amostras corroídas após retirada da câmara de névoa salina: condição 1 e condição 2	53
FIG. IV.35	Amostras corroídas após retirada da câmara de névoa salina: condição 3 e condição 4	53
FIG. IV.36	Amostras corroídas após retirada da câmara de névoa salina: condição 5	54
FIG. IV.37	MEV - Condição 1, com corrosão: (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS da área estudada	55
FIG. IV.38	MEV - Condição 1, com corrosão: (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS de linha dos elementos	56
FIG. IV.39	MEV - Condição 1, com corrosão: (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS dos elementos da área 1, 2 e 3	56
FIG. IV.40	MEV - Condição 3, com corrosão: (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS da área	57
FIG. IV.41	MEV - Condição 3, com corrosão: (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS de linha	57
FIG. IV.42	MEV - Condição 3, com corrosão: (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS dos elementos da área 2 e 3	57
FIG. IV.43	MEV - Condição 4, com corrosão: (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS da área	58

FIG. IV.44	MEV - Condição 4, com corrosão: (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS de linha	58
FIG. IV.45	MEV - Condição 4, com corrosão: (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS dos elementos da área 4	58
FIG. IV.46	Morfologia da condição 1, com corrosão, no MO: aumento de 50x	60
FIG. IV.47	Morfologia da condição 1, com corrosão, no MO: aumento de 500x – Interface	60
FIG. IV.48	Morfologia da condição 1, com corrosão, no MO: aumento de 500x – Revestimento	60
FIG. IV.49	Morfologia da condição 3, com corrosão, no MO: aumento de 50x	61
FIG. IV.50	Morfologia da condição 3, com corrosão, no MO: aumento de 500x – interface	61
FIG. IV.51	Morfologia da condição 3, com corrosão, no MO: aumento de 500x Revestimento	61
FIG. IV.52	Morfologia da condição 4, com corrosão, no MO: aumento de 50x	62
FIG. IV.53	Morfologia da condição 4, com corrosão, no MO: aumento de 500x	62
FIG. IV.54	Morfologia da condição 4, com corrosão, no MO: aumento de 500x – Revestimento	62
FIG. IV.55	Morfologia da condição 5, com corrosão, no MO: aumento de 50x	63
FIG. IV.56	Morfologia da condição 5, com corrosão, no MO: aumento de 500x – Interface	63
FIG. IV.57	Morfologia da condição 5, com corrosão, no MO: aumento de 500x – Revestimento	63

Lista de Tabelas

TAB. II.1	Comparação entre as principais características de processos de AT	6
TAB. II.2	Gases e Temperatura de chama	6
TAB. II.3	Critério de avaliação dos ensaios de dobramento para aprovação das camadas	20
TAB. III.1	Percentual de cada elemento químico encontrado nos três arames (%)	23
TAB. III.2	Detalhes das condições estudadas	23
TAB. III.3	Valores dos parâmetros utilizados durante a aspersão térmica	25
TAB. IV.1	Alguns dos Resultados obtidos por Schiefler	44
TAB. IV.2	Comparação entre os resultados	49
TAB. IV.3	Resultados do Ensaio de Aderência por Tração	52
TAB. IV.4	Descrição dos Tipos de Falha	52

Lista de Abreviaturas

Al: Alumínio

APS: "*Air Plasma Spraying*" (Plasma de arco não transferido)

ASP: *"Arc Spray Process"* (Processo à arco elétrico)

AT: Aspersão Térmica

B: Boro

C: Carbono

CA: Corrente Alternada

CBPF: Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

CC: Corrente Contínua

CEFET/RJ: CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLOGICA

CGSM: "*Cold-Gas Spraying Method*" ("*Cold Spray*")

CIF: "*Crystallographic Information File"*

Co: cobalto

Cr: Cromo

Cu: Cobre

D-Gun: "*Detonation Gun"* (Processo por detonação)

DRX: Difratômetro de Raios-X

EDS: *"Energy Dispersive X-ray Detector"* – (Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X)

F: Ferro

FS: *"Flame Spray"*

HVOF: *"High Velocity Oxygen Fuel"*

ICSD: *"Inorganic Crystal Structure Database*"

LASER: "*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*"

MEV: Microscópio Eletrônico de Varredura

Mn: Manganês

MO: Microscópio ótico

Mo: Molebidênio

Ni: Níquel

Nb: Nióbio

O: Oxigênio

PATTI: *"Pneumatic Adhesion Tensile Testing Instrument"*

PTA: "*Plasma Transferred Arc*" (Plasma de arco transferido)

P: Fósforo

S: Silício

TS: "Thermal Spray"

UERJ: Universidade Estadual do Rio de Janeiro

W:Tungstênio

Capítulo I – Introdução

Após os primeiros registros de utilização da Aspersão Térmica (AT), em 1882 e 1889, por M.U.Schoop (Zurique, Suíça), iniciou-se diversos estudos a respeito dessa nova tecnologia de revestimento. Já em 1908, Schoop utilizou o processo a arco elétrico, permitindo que outros materiais fossem pulverizados contra a superfície, como: aço, aço inoxidável e zinco. Com a melhoria dos equipamentos e o melhor controle do processo, surgiu a indústria de metalização [1,2].

Desde então, muitas melhorias nos processos foram feitas. O pó passou a ser alimentado diretamente nos dispositivos de combustão, os quais foram modificados e permitiu a pulverização em alta velocidade. Houve também uma significativa evolução da matéria prima para os revestimentos.

A tecnologia de equipamentos de pulverização térmica apresentou avanços significativos paralelos aos diversos processos de pulverização: por chama, arco elétrico e plasma. O processo por detonação, a tecnologia de aquecimento do gás e pulverização do pó foram melhoradas. O processo por detonação apresentava melhor aderência e resistência ao desgaste. Atualmente, o processo HVOF vem apresentando resultados tão bons quanto o processo por detonação [1]. Muitos materiais e equipamentos foram desenvolvidos para atender essa alta tecnologia. Houve o aperfeiçoamento do sistema de refrigeração a água, de eletrodos e o uso de altas tensões de arco. Atingiu-se maior velocidade na saída dos gases.

Atualmente, o desenvolvimento de matéria-prima para revestimentos levou ao crescimento da tecnologia de pulverização. Metais, cerâmicos e compósitos - “cermet” (compósitos de cerâmica e metal) - estão sendo desenvolvidos para aplicações específicas de AT. O desenvolvimento dos métodos de pulverização com pó ampliou a gama de materiais que podem ser utilizados nos revestimentos. As técnicas de atomização por pó também avançaram, possibilitando a utilização de materiais de alta qualidade para os processos de pulverização de pó [1].

A proposta deste trabalho é avaliar as propriedades mecânicas de amostras fabricadas em aço carbono SAE 1020, devidamente preparadas e revestidas com uma combinação de materiais metálicos, previamente determinados, através do processo de Aspersão Térmica (AT) a arco elétrico.

As amostras foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e Microscópio Ótico (MO). Uma avaliação através de difração de raios-X foi feita a partir de um Difratômetro de Raios-X (DRX), e depois comparadas com outros trabalhos semelhantes. Ensaios de aderência foram realizados para observar a resistência do revestimento via ensaio “Pull-off”.

Os ensaios de névoa salina foram realizados para avaliação da resistência do revestimento a corrosão, um dos principais objetivos da metalização de materiais por aspersão térmica.

O presente trabalho foi dividido em três capítulos e mais a conclusão final, conforme descrito a seguir:

No Capítulo II foram resumidos os principais conceitos e definições inerentes ao tema: aspersão térmica, de acordo com as principais publicações nacionais e internacionais sobre o assunto, constituindo a Revisão Bibliográfica.

No Capítulo III foi descrito todo o desenvolvimento experimental executado para as devidas análises, objeto deste trabalho: os materiais utilizados, a fabricação das amostras, os equipamentos utilizados nas análises e ensaios e os seus respectivos parâmetros fixados nos mesmos.

No Capítulo IV foram apresentados e analisados os resultados obtidos através da observação no Microscópio Eletrônico de Varredura, Microscópio Ótico, Difratômetro de Raios X, ensaio de aderência e ensaio de névoa salina. Serão feitos os comentários pertinentes, em sintonia com a comunidade científica mundial.

Finalmente, foram apresentadas as conclusões do trabalho, considerando as respectivas considerações feitas nos capítulos anteriores, em sintonia com a comunidade científica mundial.

Capítulo II – Revisão Bibliográfica

II.1 Aspersão Térmica

Uma grande variedade de aplicações mecânicas e componentes mecânicos operam em condições severas, com alta carga, velocidade e temperatura, em ambientes altamente hostis. Assim, o reforço da superfície destes componentes é essencial para a proteção contra a corrosão e o desgaste mecânico. Entre os vários métodos de proteção, a aspersão térmica de um material adequado pode prolongar a vida útil da peça ou material, mantendo suas propriedades mecânicas originais, enquanto protege-os contra o desgaste e a corrosão [3].

Os processos de AT oferecem soluções práticas e econômicas a diversos setores da indústria, destacando-se: a naval, aeronáutica, automobilística e a médica. Suas aplicações têm por objetivos principais: aumentar a resistência ao desgaste e a corrosão dos materiais, peças e componentes industriais [4, 5, 6].

As constantes buscas para minimizar os custos, tanto na fabricação quanto na manutenção, contribuem para o contínuo desenvolvimento das técnicas de aplicações e de materiais de revestimentos.

II.1.1 Fundamentos

A AT ou “Thermal Spray” (TS), também conhecida como metalização, consiste, basicamente, de um grupo de processos nos quais partículas de revestimentos, metálicos ou não metálicos, são aquecidas e projetadas contra a superfície de um substrato previamente preparado [7].

De uma forma mais ampla, podemos dizer que a pulverização de materiais é um procedimento que envolve duas etapas distintas: preparação da superfície, limpeza e controle da rugosidade, e a AT propriamente dita. Para se obter um resultado satisfatório, é imprescindível que o substrato esteja isento de impurezas de qualquer natureza: óleo, graxa, óxidos, etc., e com a rugosidade adequada a garantir a maior adesão na superfície e entre as partículas aspergidas.

A figura II.1 mostra, esquematicamente, os componentes típicos de pulverização térmica: fonte de calor, materiais de consumo, gás ou ar, material de revestimento e o substrato [8].

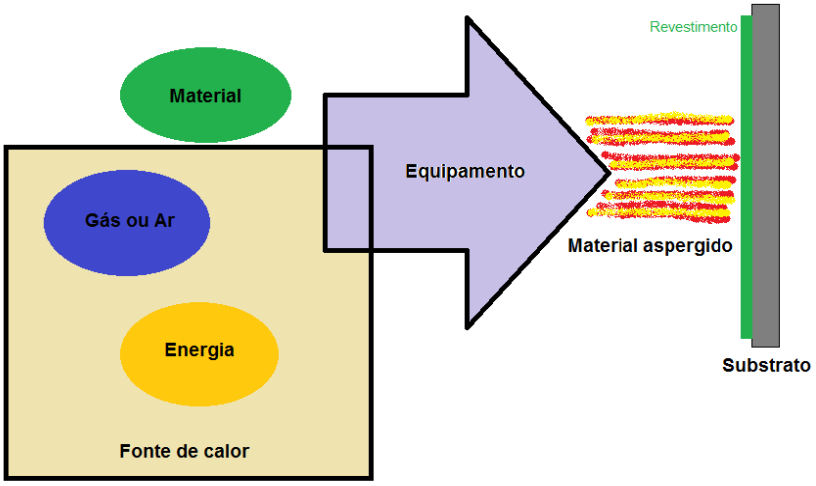


Figura II.1: Esquema geral do procedimento de AT [8]

O calor necessário ao processo é obtido pela queima de um gás ou da geração de um arco elétrico em uma tocha de aspersão. As partículas fundidas pelo calor são aceleradas por um gás comprimido contra o substrato, que ao se chocarem com a superfície se solidificam, formando uma camada de revestimento com estrutura lamelar.

Os materiais de revestimento podem ser de metais, óxidos, compostos intermetálicos, "*cermets*", plásticos orgânicos e alguns vidros. Podem ter a forma de varetas, cordão, arames ou pó. Já os substratos podem ser de metais, cerâmicos, óxidos, vidros, plásticos e madeira [7, 10].

Os revestimentos pulverizados termicamente são compostos de partículas individuais que são entrelaçados, mecanicamente e metalurgicamente, para formar um revestimento sólido. Em geral, a ligação metalúrgica é limitada entre o revestimento e o metal base. O revestimento adere principalmente através de um mecanismo de ancoragem mecânica. Forças de ligação típicas podem variar entre 7 e 83 MPa (1000 e 12000 psi) e é uma função do processo específico, material, e dos parâmetros de pulverização.

Materiais pulverizados são mais duros e mais resistentes ao desgaste do que quando fundidos ou forjados do mesmo material. Isto é devido à presença de óxidos e a uma combinação de endurecimento e têmpera que as partículas pulverizadas sofrem no impacto. A têmpera rápida ajuda na formação de um disco rígido, fases metaestáveis e grãos finos no interior da partícula. A figura II.2 mostra a composição de um revestimento depositado por AT.

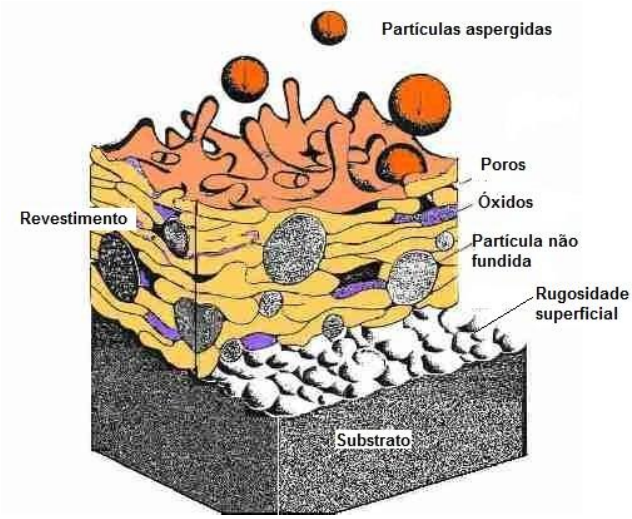


Figura II.2: Esquema de uma seção transversal de um revestimento depositado por AT [11]

A porosidade é encontrada em todos os revestimentos de pulverização térmica, principalmente por causa de lacunas de ar entre as partículas pulverizadas. Tipicamente, a densidade dos revestimentos é de 80 a 99 % do volume do material aspergido. A quantidade de porosidade num dado revestimento é uma função do processo de pulverização, do material e dos parâmetros de pulverização [8].

II.1.1 Processos

Tradicionalmente, os processos de AT são classificados em dois grupos básicos: combustão e energia elétrica. Embora também utilize a energia elétrica como fonte de calor, pode-se considerar o processo à Laser, como um terceiro grupo, pois compartilha um arco elétrico a um feixe de laser.

A diferença básica entre os processos de AT é a fonte de calor utilizada. A figura II.3 mostra a classificação segundo as fontes de calor.

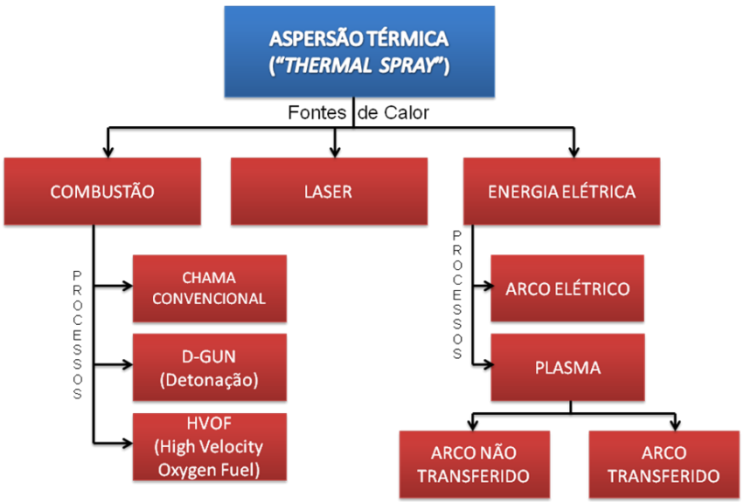


Figura II.3: Classificação dos Processos de AT

Esta classificação pode ser complementada incluindo o processo "*combustion-arc*". Esse processo, segundo MENEZES, consiste na introdução de uma pequena câmara de combustão interna à pistola, anterior ao arco elétrico, que gera gases de combustão, com temperatura e pressão elevadas o suficiente para gerar partículas de menor diâmetro e com maior velocidade [12].

Uma nova técnica, introduzida em 1990, chamada de "*Cold-Gas Spraying Method*" (CGSM), também conhecida como "*Cold Spray*", é um processo de aspersão com gás frio, que não usa a energia térmica para fundir o material que será depositado. Utiliza a energia cinética para propelir as partículas ao substrato [13]. Portanto, não será abordada neste trabalho.

A Tabela II.1 apresenta uma comparação entre as principais características de todos os processos de AT [14].

Tabela II.1: Comparação entre as principais características de processos de AT [7]

Processos			Característica								
			Vazão de gases (m3/h)	Temperatura média (°C)	Atmosfera em torno da gotícula	Velocidade de impacto (m/s)	Aderência relativa (1 a 10)	Coesão interlamelar	Teor de óxidos (%)	Custo relativo (1 a 10)	Taxa de deposição máxima (kg/h)
Fontes de Calor	Combustão	Chama (Pó)	11	2200	CO, CO2, H2O	30	3	Baixa	6	3	7
		Chama (Arame)	71	2800	N2, CO, CO2, H2O	180	4	Média	4	3	9
		Detonação	11	3900	N2, CO, CO2, H2O	910	8	Muito Alta	0,1	10	1
		HVOF	28- 57	3100	N2, CO, CO2, H2O	610-1060	8	Muito Alta	0,2	5	14
	Energia Elétrica	Arco (Arame)	71	5500	N2, O2	240	6	Alta	0,5-3	1	16
		Plasma	4,2	5500	N2, Ar, H2, O2	240	6	Alta	0,5-1	5	5
		Plasma de alta energia	17-28	8300	N2, Ar, H2, O2	240-1220	8	Muito Alta	0,1	4	23
		Plasma a vácuo	8,4	8300	Ar, He	240-610	9	Muito Alta	ppm	10	10
			Valores Máximos			Valores Mínimos					

A classificação dos processos indicados acima está detalhada a seguir.

II.1.1.1 Aspersão Térmica por Combustão

Este grupo utiliza o calor gerado pela queima de um gás combustível. O gás mais comumente utilizado é o acetileno devido a sua maior temperatura de chama. Qualquer substancia que se funda e não sublime a temperaturas inferiores a cerca de 2760 ºC pode ser pulverizada por AT por Combustão. A Tabela II.2 mostra os gases combustíveis utilizados e suas respectivas temperaturas de chama [7].

Tabela II.2: Gases e Temperatura de chama [7].

Combustível	Temperatura º C
Propano + Oxigênio	2640
Gás Natural + Oxigênio	2735
Hidrogênio + Oxigênio	2690
Acetileno + Oxigênio	**3100**

O gás combustível é usado somente para fundir o material de revestimento, sendo o ar comprimido, geralmente, o responsável pela pulverização e aceleração das partículas desse material contra o substrato [7,13]. Nesse processo as partículas se oxidam pela presença do oxigênio contido no ar, prejudicando a aderência. Um gás inerte pode ser utilizado em substituição ao ar comprimido, minimizando o efeito oxidante.

Os materiais de revestimento podem ser de metais e ligas metálicas, na forma de arame, cordão ou pó, e materiais cerâmicos, na forma de vareta, cordão ou pó.

A alimentação em forma de pó, normalmente, é por gravidade, e por isso suas partículas adquirem baixa velocidade e, ao se encontrarem com a chama se fundem, conforme a figura II.4. Devido às menores velocidades e temperaturas atingidas pelas partículas, os revestimentos obtidos, nesse processo, têm menor aderência com o substrato tanto quanto entre as lamelas, e uma maior porosidade.

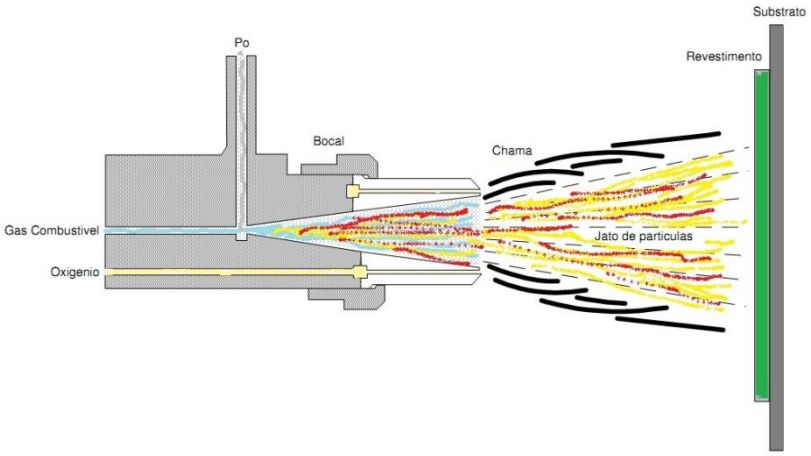


Figura II.4: Esquema de AT por chama com pó [15]

A alimentação do material na forma de vareta ou arame é semelhante, e é alimentado de forma contínua e concêntrica através de roletes que são tracionados por um motor elétrico, motor pneumático ou por uma turbina de ar, conforme a figura II.5. Para aspergir o material, o ar comprimido lança as partículas fundidas até o substrato. Nesse processo, a velocidade das partículas aspergidas é seis vezes maior do que à pulverização com pó, mostrado na Tabela II.1, vista acima.

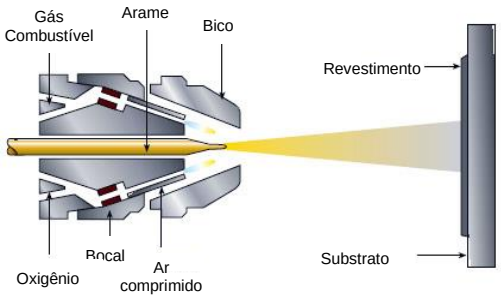


Figura II.5: Esquema de AT por chama com arame [15]

I.1.1.1.1 Chama Convencional (FS – “Flame Spray”)

Também chamada de processo de AT Oxiacetilênica, pelo uso majoritário da mistura dos gases: oxigênio e acetileno. A facilidade de manuseio e o baixo custo de operação são os atrativos principais desse processo, além de possuírem características importantes para certas aplicações mais específicas. Por exemplo, uma maior porosidade permite a retenção de óleo que ajuda nas propriedades de atrito nos revestimentos de anel de pistão, em aplicações industriais automotivas [13].

As pistolas de aspersão com alimentação com pó ou arame são bastante simples, compactas e leves, conforme a figura II.6.



Figura II.6: Pistola de AT por chama com arame [16]

Outras características da técnica à chama são listadas abaixo [17]:

- Porosidade: 10-20%;
- Espessuras depositadas: 100-2500 μm (0,1 – 2,5 mm);
- Distância para aspersão: 120-250 mm;
- Angulo da pistola: melhores resultados a 90º;
- Diâmetro do arame: 3-6 mm;
- Temperatura alcançada pela chama: 2700-3100 ºC;
- Tamanho das partículas de pó: 5-100 μm (0,005 – 0,1 mm);
- Taxa de alimentação: 4,8 – 39 kg/h (arame) e 3 – 6 kg/h (pó);
- Razão oxigênio/combustível: 1:1 (atmosfera redutora), 1,1:1 (atmosfera oxidante);
- Pressão e vazão de oxigênio e combustível dependente do tipo da pistola;
- Meio gasoso de transporte das partículas fundidas – N2, O2, CO, CO2, etc;
- Aderência da camada: 4-20 MPa (Al, Zn e cerâmicos), 60 MPa para ligas NiAl; e
- Materiais mais comumente aspergidos com o uso de arames: alumínio, zinco, aços resistentes ao desgaste, aços inoxidáveis da série 300, bronze e molibdênio.

I.1.1.1.2 Detonação (D-Gun)

Desenvolvido na década de 1960, pela "*Union Carbide*" ("*Praxair Surface Technologies*"), uma das grandes vantagens deste processo de detonação foi à aplicação de carbonetos com excelente força de ligação, dureza e densidade.

O processo D-Gun é baseado em detonações sucessivas das misturas de oxigênio, gás combustível e uma carga de pó, em vez da queima contínua de uma chama de combustão. A pistola desse processo consiste basicamente de um cano longo refrigerado a água, com válvulas de entrada para os gases e o pó por onde é alimentada a mistura que é inflamada pela centelha de uma vela de ignição, resultando em uma explosão. A explosão gera ondas de detonação de alta pressão e temperatura, fundindo e acelerando as partículas do material, sempre em pó, em alta velocidade, para fora da pistola, contra a superfície do substrato, resultando em um depósito extremamente duro, denso e bem aderente [13]. A figura II.7 mostra um esquema de uma pistola D-Gun.

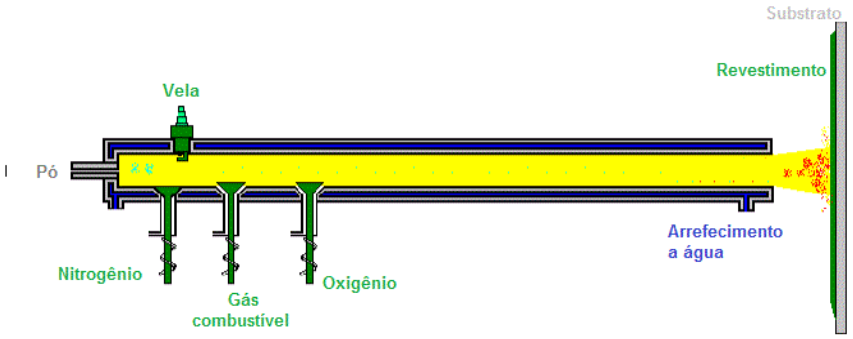


Figura II.7: Esquema de Pistola de AT D-Gun [18]

Cerca de 1 a 15 detonações por segundo são geradas, com purgas de nitrogênio após cada ejeção de pó e a cada detonação. A temperatura atinge cerca de 3.900 ºC, em média (Tabela II.1) e a velocidade de saída das partículas é da ordem de 750 m/s. O ciclo de purga, injeção e detonação, é repetido numa frequência de 3 a 6 Hz.

Essas detonações sucessivas provocam um ruído na ordem de 150 dB, sendo necessárias instalações especiais com isolamento acústico. Por isso é um processo mecanizado e/ou robotizado [12,13].

Outras características são citadas a seguir [17]:

- Porosidade: 0,5 % para WC-Co, 2 % para Al_2O_3;
- Taxa de alimentação de pó: 0,96 – 2,4 kg/h;
- Distância de aspersão: 100 mm;
- Ângulo de aspersão: pode alcançar valores inferiores ao processo a plasma;
- Diâmetro do ponto aspergido: 25 mm;

- Espessura por ciclo de ponto aspergido: 3-10 µm (0,003 – 0,01 mm);
- Aderência da camada: > 83 MPa (WC-Co), > 70 MPa (Al2O3);
- Espessuras típicas depositadas: 300 µm (0,3 mm);
- Granulometria de pó necessária: 5-60 µm (0,005 – 0,06 mm).

I.1.1.1.3 Alta Velocidade (HVOF)

O processo de pulverização térmica HVOF é basicamente o mesmo que o processo FS, exceto quanto à velocidade das partículas aspergidas que são extremamente elevadas, cerca de 1200 m/s. Pistolas mais modernas permitem gerar velocidade entre 3200 a 5000 m/s [12, 4].

O processo HVOF baseia-se numa combinação de transferência de energia térmica e cinética, ou seja, a fusão e a aceleração de partículas de pó contra o substrato. As partículas de pó do material de revestimento são alimentadas axialmente numa corrente de gás quente, em seguida, para uma pistola de pulverização onde são derretidas e impelidas para a superfície da peça de trabalho a ser revestida. A mistura de gases: oxigênio, hidrogênio, propano, propileno, acetileno ou querosene líquido, é responsável pelo calor gerado na combustão. A temperatura da chama atinge 2700 ºC a 3170 ºC, dependendo da mistura.

A pistola possui três seções: uma zona de mistura, zona de combustão e do bocal. Durante a operação, o corpo da pistola é arrefecido por ar ou água. O combustível e o oxigênio são misturados por meio de jatos coaxiais e guiados para a zona de combustão, onde um dispositivo de ignição externo ou uma chama piloto inicia a combustão. Durante a combustão, o gás se expande no bocal, onde é acelerado. O pó é acelerado por um gás transportador e injetado na chama. O pó tem o mesmo sentido de fluxo que o gás circundante expandido. Ao entrar na zona de combustão, através do injetor, as partículas de pó são aquecidas e são ainda mais aceleradas. Devido à alta velocidade e alto impacto do pó pulverizado, o revestimento produzido é menos poroso e tem uma força de ligação superior aquele produzido por outros métodos [19,20]. A figura II.8 mostra um esquema de Pistola de AT HVOF.

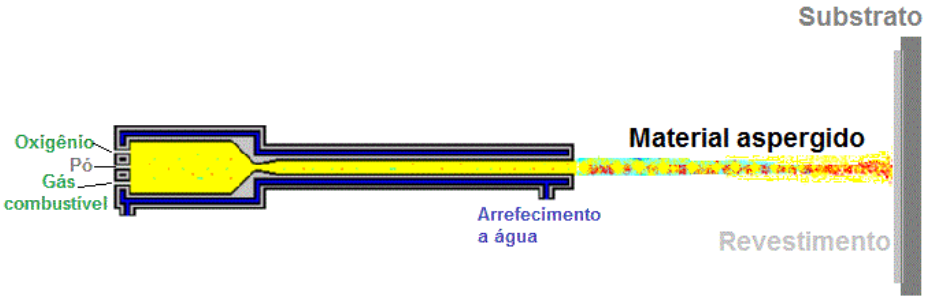


Figura II.8: Esquema de Pistola de AT HVOF [18]

Estudos recentes discutem a real necessidade de que as partículas aspergidas estejam no estado líquido no momento do impacto contra o substrato, pois sua velocidade supersônica acumula excessiva energia cinética, suficiente para uma fusão superficial após a colisão [4,19].

Outras características são citadas a seguir [17]:

- Porosidade: menor que 1%;
- Taxa de alimentação de pó: 1,2 – 4,8 kg/h;
- Distância de aspersão: 150-300 mm;
- Espessuras típicas depositadas: 100 - 300 μm (0,1 – 0,3 mm);
- Aderência da camada: > 90 MPa;
- Pressões típicas do gás combustível: 3 - 7 atm.

Inicialmente, a AT HVOF foi desenvolvida como uma alternativa ao processo de AT D-Gun. Contudo, devido ao seu baixo custo inicial para sua instalação e as vantagens verificadas de melhor qualidade: adesão, menor porosidade e tensões superficiais inferiores, vêm sendo o processo de AT preferido com relação aos processos D-Gun e Plasma [4,19].

I.1.1.2 Aspersão Térmica por Energia Elétrica

A AT por energia elétrica utiliza o arco elétrico como fonte de calor, que é uma descarga elétrica produzida por uma diferença de potencial em um meio gasoso parcialmente ionizado.

No processo a "*Arc Spray Process*" (ASP), o arco elétrico é mantido entre dois eletrodos de arames de revestimento, que são fundidos pelo arco e projetados contra a superfície do substrato por um gás atomizante, normalmente, ar comprimido.

No processo plasma, o arco é obtido entre um eletrodo de tungstênio ou grafite e a base da pistola de aspersão. O material de revestimento é aplicado em forma de pó e é fundido pelo calor gerado por uma atmosfera de plasma criada por um gás, em geral, argônio ou nitrogênio, que ao passar pelo arco elétrico é aquecido, gerando o plasma.

I.1.1.2.1 Arco Elétrico ("*Arc Spray Process*")

Neste processo, dois arames eletricamente condutores (um positivo e outro negativo) são continuamente postos em contato uns com os outros com um ângulo predeterminado. Um arco é fechado entre os dois arames, produzido por uma diferença de potencial de 18 a 48V, estabelecida entre os mesmos. A temperatura se aproxima de 4000 ºC e a velocidade das partículas de 50 a 150 m/s. O arco funde as pontas dos arames e o metal fundido é atomizado por um fluxo contínuo de ar ou de um gás não oxidante (nitrogênio, hélio ou argônio). A taxa de alimentação controlada do arame garante a fusão uniforme.

A figura II.9 apresenta um esquema simplificado da técnica a arco elétrico.

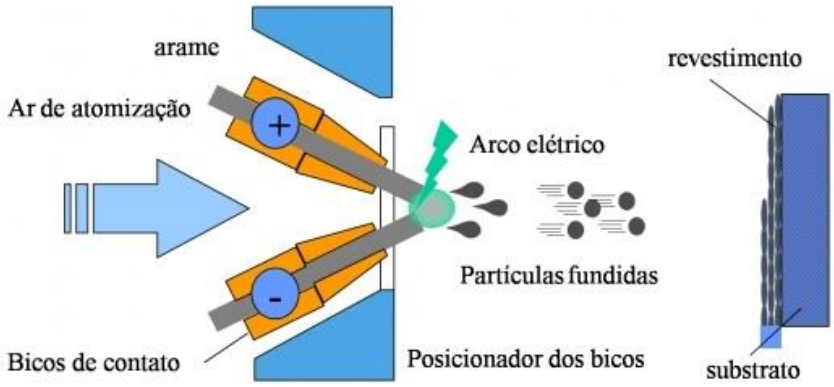


Figura II.9: Esquema de Pistola de AT ASP [21]

As características microestruturais do material pulverizado em forma de arame dependem da concepção do bocal de ar, pressão do ar e das configurações de energia. O sistema é constituído por uma fonte de energia, de um controlador de arame e uma pistola de arco. Normalmente, pressão de atomização de ar baixa resulta em revestimentos mais ásperos, enquanto a alta pressão produz textura de superfície mais lisa e "*splats*" mais finos. Os óxidos podem ser reduzidos, aumentando as taxas de alimentação e substituindo o ar por gases inertes. Normalmente, a taxa de alimentação mais alta é uma função da amperagem [13].

Um sistema de aspersão a arco elétrico, mostrado na figura II.10, consiste em [12,22]:

- Suprimento de ar comprimido;
- Unidade de energia – entrada de CA / saída de CC;
- Unidade de controle de arame;
- Pistola de arco elétrico consistindo do corpo da pistola, bocal de ar e capa de ar;
- Mangueiras e cabos.

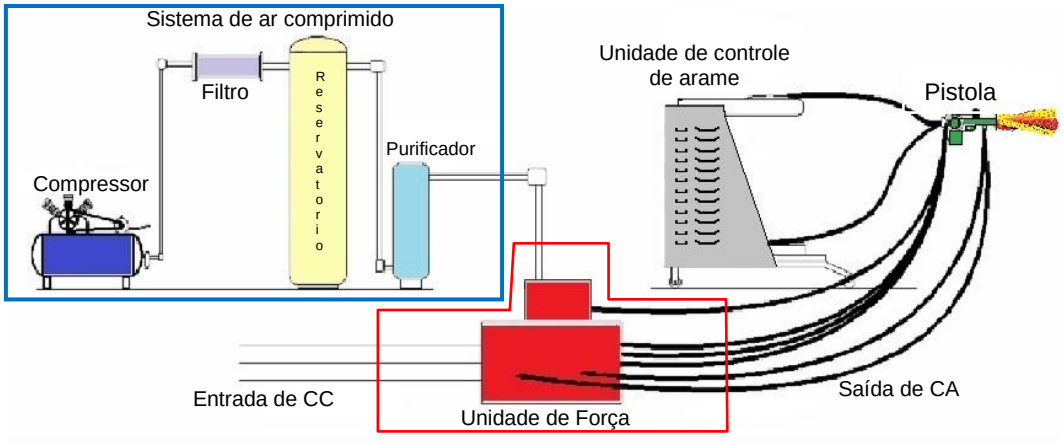


Figura II.10: Esquema de um sistema de AT a ASP [19]

As vantagens do processo de ASP são: a facilidade de uso, aprendizado, é portátil e de fácil manutenção. O processo a arco também produz maiores taxas de deposição e, em geral,

tem maior coesão interlamelar que os revestimentos por combustão de baixa velocidade. Ele também fornece revestimentos mais espessos e de menores custos operacionais do que por plasma. Outros benefícios são a sua capacidade de altas taxas de pulverização de materiais, substratos relativamente frios, e os custos de consumo inferior ao de outros processos.

A desvantagem do processo a arco é que os revestimentos têm tipicamente altos níveis de porosidade, óxidos e partículas não fundidas. Os revestimentos são geralmente mais ásperos do que em outros processos, mas podem ser controlados. Os tipos de materiais que podem ser aplicados pelo processo a arco estão limitados a arames sólidos e arames condutores tubulares. Um arame tubular tem preenchimento de pó envolvido por um anel de metal. A vantagem do arame tubular é a sua composição química única que não podem ser normalmente reproduzida em arames, devido aos efeitos de endurecimento e/ou custo. Diâmetros de arames típicos são de 1,60 mm e 2 mm.

Outras características da técnica à chama são listadas abaixo [17]:

- Porosidade: 2-10%;
- Diâmetros típicos dos arames: 2-5 mm;
- Potência elétrica: 5 a 10 kW;
- Temperatura do arco: 5800 ºC a 280 A de corrente;
- Voltagem: 20-40 Volts;
- Distância de aspersão: 50 -170 mm;
- Pressão do gás de atomização: 0,2-0,7 MPa;
- Vazão de gás atomizado: 1-80 m3/h;
- Aderência da camada: 10-30 MPa (Zn e Al), 70 MPa (ligas NiAl);
- Espessuras típicas depositadas: 100-1500 µm (0,1 -1,5 mm);
- Ângulo de aspersão: melhores resultados a 90o C; e
- Taxa de deposição: 3-18 kg/h.

I.1.1.2.2 Plasma

Com o advento da indústria aeroespacial, no final dos anos 50, tornou-se necessário o controle mais eficaz da corrosão e da alta variação de temperatura, devido à exposição de seus componentes a condições cada vez mais severas. Materiais cerâmicos e carbetos foram desenvolvidos, mas não puderam ser empregados porque exigem temperaturas para sua fusão e sobreaquecimento muito acima daquelas obtidas na AT por combustão ou arco elétrico. Diante disso, foi desenvolvido o processo de AT por plasma.

Para um melhor esclarecimento desse processo, segue uma breve explicação teórica sobre o assunto.

O plasma é um dos estados físicos da matéria, similar ao gás, no qual certa porção das partículas é ionizada. A adição de energia nas moléculas da matéria modifica as forças eletromagnéticas de ligação de seus átomos. O estado da matéria evolui de sólido para líquido e depois de líquido para gás. Adicionando ainda mais energia, ocorre a dissociação das ligações moleculares, levando-o à ionização. As moléculas de gás são divididas em partículas carregadas, íons e elétrons livres, conforme mostra o esquema da figura II.11 [23].

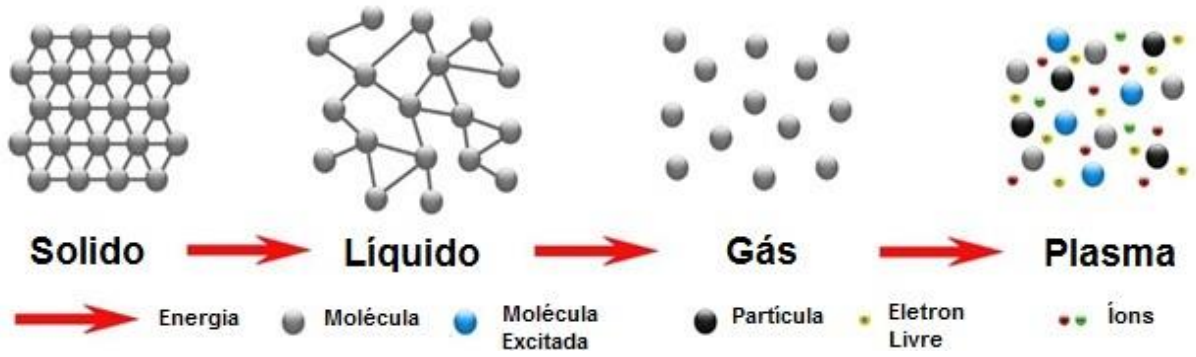


Figura II.11: Formação do plasma [23]

Para a produção de plasma, o gás é continuamente injetado no gerador de plasma, que atravessando uma descarga elétrica é então ionizado. Finalmente, o gás, agora como plasma, é dirigido para a superfície a ser tratada.

O controle da descarga elétrica que sai da fonte conduz a um plasma a baixa temperatura. Em altas velocidades de processamento, materiais tratados não têm tempo suficiente para aumentar a sua temperatura de superfície. Polímeros sensíveis ao calor são tratados sem danos [23].

Existem dois processos de AT a plasma: arco não transferido e arco transferido. A figura II.12 apresenta a diferença básica entre os processos.

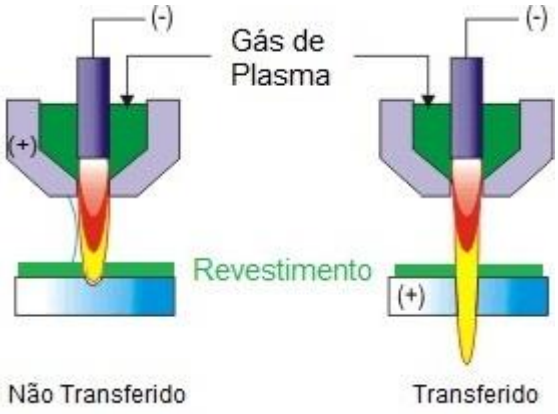


Figura II.12: Diferença básica entre AT arco não transferido x transferido [24]

No primeiro caso, o arco elétrico é gerado entre um catodo de tungstênio e um anodo de cobre. No segundo caso, o arco atinge a peça de trabalho que fecha o circuito elétrico.

I.1.1.2.2.1 Arco Plasma não Transferido (*"Air Plasma Spraying" – APS*)

O processo de AT por plasma de arco não transferido utiliza o calor de um arco plasma para provocar a fusão do material de revestimento que é aplicado, na forma de pó [14]. Aplicação a partir de arames tem sido desenvolvida mais recentemente [12]. O termo "arco plasma" é utilizado para descrever uma família de processos de trabalho em metais que usam um arco elétrico constringido para fornecer energia térmica de alta densidade. O arco elétrico é gerado entre um elétrodo de tungstênio, concêntrico a pistola de aspersão, e o bico da pistola, de cobre, constrita e arrefecida por água. Ao passar pelo arco elétrico, o gás, geralmente argônio ou nitrogênio, podendo ser combinados com o hidrogênio ou hélio, é aquecido e ionizado gerando o plasma, conforme esquema mostrado na figura II.13.

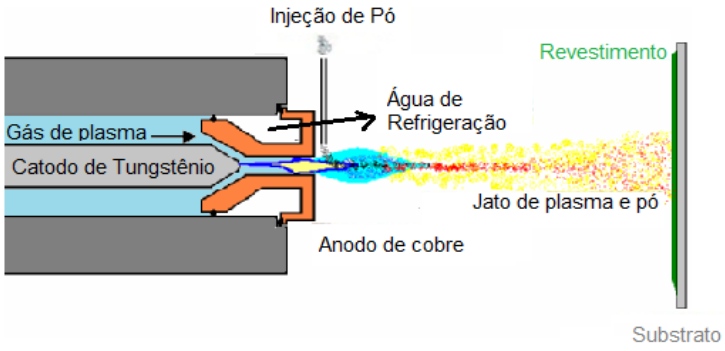


Figura II.13: Esquema de AT por plasma não transferido [25]

A temperatura típica do gás de plasma varia de 5.000 a 25.000 ºC, dependendo das misturas dos gases. A velocidade das partículas atinge entre 80 a 300 m/seg. Outras variáveis-importantes do processo, que afetam a fusão são: tipo de bocal constritor, taxa de alimentação do pó, ângulo de injeção, vazão do gás e as configurações de energia (amperagem e voltagem). Um gás secundário pode ser adicionado para aumentar o calor e / ou manter a tensão constante. A taxa de solidificação normal após o impacto com o substrato é rápida, cerca de 10 ºK/seg [13].

Uma vantagem do processo é a sua versatilidade em mudanças de temperatura do plasma, velocidade das partículas e nas condições de operação. Esta versatilidade permite uma ampla seleção de materiais de pulverização e a distribuição do tamanho das partículas. Além disso, as altas temperaturas associadas com o plasma permitem a deposição em materiais cerâmicos, de alto ponto de fusão, tais como zircônio estabilizado com ítrio para aplicações de barreira térmica [13,14].

Outras características do processo são listadas abaixo [26]:

- Porosidade: na faixa de 1 - 7 %;

- Taxa de alimentação de pó: 3 – 6,6 kg/h;
- Dimensão das partículas do pó: 5-100 μm (0,005 – 0,1 mm);
- Distância de aspersão: 60-130 mm;
- Espessuras depositadas: 50-500 μm (0,05 – 0,5 mm);
- Ângulo de aspersão: usualmente 90º.

I.1.1.2.2.2 Arco Plasma Transferido (“*Plasma Transferred Arcs” - PTA*)

O processo de arco de plasma transferido (PTA) é uma espécie de pulverização híbrida entre plasma e solda. Neste processo, um arco é estabelecido entre o elétrodo não consumível do maçarico de plasma e a própria peça de trabalho. A matéria-prima, sob a forma de arame ou de pó, é introduzida no plasma externamente. O material é fundido e aspergido sobre o substrato, produzindo uma ligação metalúrgica semelhante à soldadura, mas com uma menor diluição. Este processo é capaz de produzir revestimentos densos e lisos, mas não é possível de se aplicar em substrato de cerâmica [27]. A figura II.14 apresenta um esquema de AT por plasma transferido.

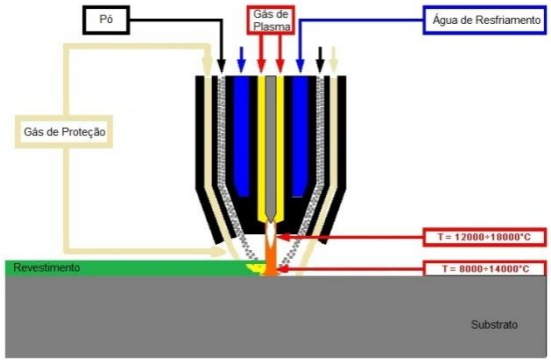


Figura II.14: Esquema de AT por plasma transferido [28]

I.1.1.3 Aspersão Térmica a Laser

No processo a laser, um feixe de laser de alta energia é aplicado sobre o substrato, com um comprimento de onda de 1.064 μm e uma duração de pulso de somente 10 ms, removendo todas as suas impurezas, sem aquecer significativamente o substrato. Imediatamente após, um jato de plasma contendo o pó para o revestimento é aplicado sobre o substrato. Um esquema desse processo é mostrado na figura II.15 [4,19].

O principal benefício desse processo é o tempo economizado entre a preparação da superfície e a aplicação da AT propriamente dita. A aplicação simultânea do laser e do plasma dispensa a preparação prévia da superfície, reduz a probabilidade de contaminação do substrato e reduz o custo geral, pois também consome pouca energia, cerca de 3 KW, quando comparado com outros processos de ASP [4,19].

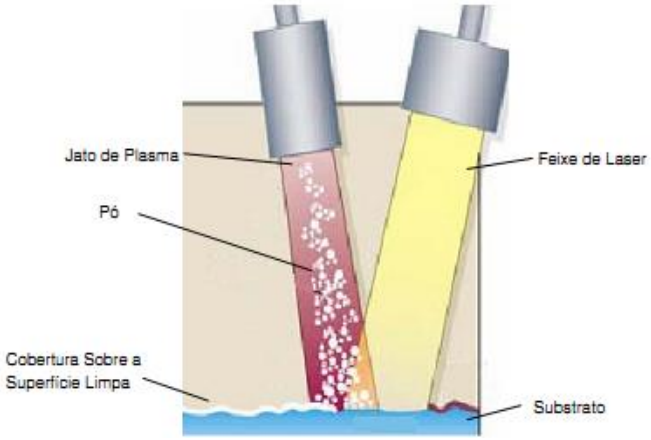


Figura II.15: Esquema de AT a Laser [4]

Esse processo é robotizado e é considerado ecologicamente correto por não ser necessária a utilização de solventes e nem da preparação da superfície por jateamento [4,19].

II.2 Aderência

A adesão da camada de pulverização térmica a um substrato tem sido uma preocupação primária para engenheiros como o é para qualquer processo de revestimento.

A qualidade dos revestimentos depende, fundamentalmente, do tratamento prévio da superfície do substrato e das condições de operação da aspersão térmica. Uma das propriedades importantes dos revestimentos depositados, também responsável pela qualidade deste, é a sua aderência com o substrato.

O comportamento mecânico de um revestimento por pulverização térmica depende principalmente de sua adesão ao substrato, bem como da coesão entre as partículas depositadas – “splats”. A análise de aderência do revestimento geralmente considera ser o resultado de uma combinação de três mecanismos fundamentais relacionados com a natureza das forças de ligação: mecânicas, físicas e químicas. Forças mecânicas provenientes de revestimentos em forma de cunha aderidos aos substratos e interagindo com a aspereza de superfície; forças químicas, provenientes de reações químicas entre o revestimento e o substrato; e as forças físicas referentes às interações de Van der Waals [29, 30].

Uma ligação eficaz entre as partículas aspergidas e o substrato é indispensável para garantir a qualidade do revestimento. Trincas e descolamento do revestimento do substrato são os dois principais tipos de falhas de revestimento. Consequentemente, a avaliação da integridade estrutural dos revestimentos é importante para garantir a segurança e confiabilidade de peças revestidas [30].

A resistência de um revestimento é medida, em geral, como a força necessária para separar o revestimento do substrato, sendo o preparo adequado da superfície do substrato o fator determinante para obtenção de bons resultados [12].

Um dos métodos para se avaliar a aderência de um revestimento aplicado por AT é o ensaio de adesão por tração ("*Pull-off test*"). Este método é baseado na aplicação de uma tensão de tração crescente perpendicular à superfície do revestimento. Para tal um tarugo de alumínio ou aço é colado na superfície do revestimento. Após a cura do adesivo o suporte é tracionado até atingir o valor mínimo individual, fixado pela norma Petrobras N2568. Uma falha adesiva inferior a este valor indica um revestimento de baixa adesão sendo, portanto reprovado [31].

A figura II.16 mostra um esquema básico do ensaio de tração [12].

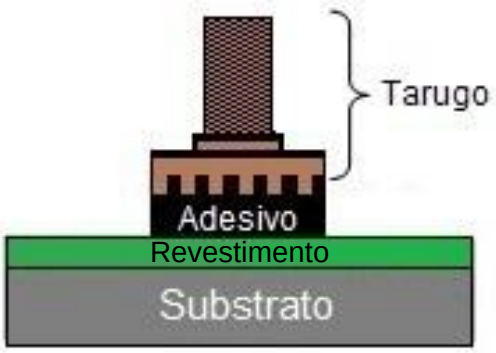


Figura II.16: Esquema de um ensaio de tração [12]

As fraturas que ocorrem em consequência do ensaio de tração são classificadas em função do local predominante da ruptura [31]:

- Adesiva: a ruptura ocorre na interface revestimento / substrato (falha devido à perda de aderência);
- Coesiva: a ruptura ocorre entre as camadas do revestimento (falha devida à falta de coesão);
- No adesivo: a ruptura ocorre em qualquer posição no interior do adesivo ou nas suas interfaces. Neste caso, o teste deve ser considerado inválido, pois somente será possível saber que a aderência do revestimento é superior ao valor obtido.

As figuras II.17 a II.19 mostram um esquema do tipo de fratura resultante do teste de aderência.

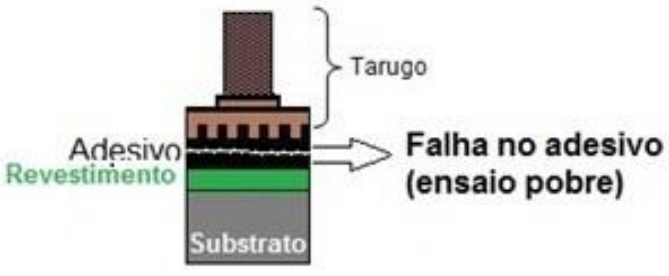


Figura II.17: Tipo de fratura resultante do teste de aderência: Falha no Adesivo [32]

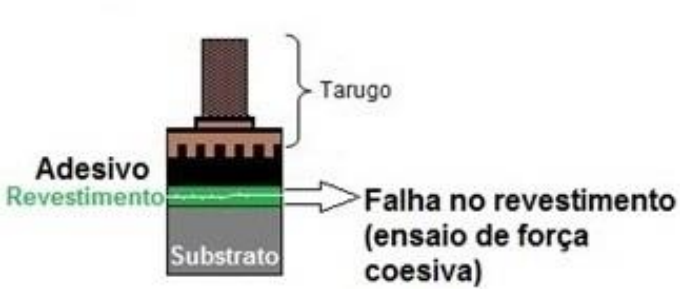


Figura II.18: Tipo de fratura resultante do teste de aderência: Falha no Revestimento [32]

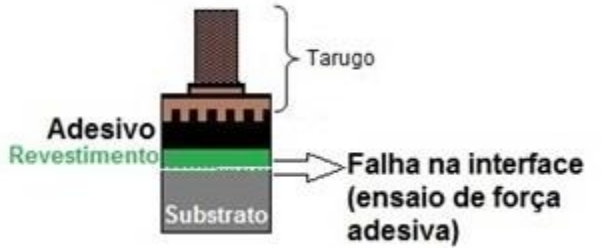


Figura II.19: Tipo de fratura resultante do teste de aderência: Falha na Interface [32]

Outro método para se avaliar a aderência é a realização de ensaios de dobramento. Este ensaio consiste em submeter um corpo de prova a uma deformação plástica por flexão. O corpo de prova, assentado sobre dois apoios afastados a uma distância especificada, é dobrado por intermédio de um cutelo, que aplica um esforço de flexão no centro do corpo, até que seja atingido o ângulo de dobramento especificado, 90°, 120° ou 180°.

Embora forneça apenas resultados qualitativos, o ensaio de dobramento é um meio bastante simples e eficaz para detectar problemas metalúrgicos e de compacidade que podem afetar o comportamento dos materiais em serviço.

Devido a sua relativa simplicidade, o ensaio de dobramento é largamente utilizado nas indústrias e laboratórios com o objetivo de verificar a capacidade de deformação dos materiais, na detecção de defeitos de compacidade e metalúrgicos e para obter valores comparativos de ductilidade dos materiais.

Os parâmetros do ensaio, tais como dimensões do corpo de prova, distância dos apoios, diâmetro do cutelo, ângulo de dobramento e os critérios de aceitação são definidos por normas ou códigos de fabricação.

A norma Petrobras N2568 [31-32] propõe critérios de avaliação para os ensaios de dobramento, que estão apresentados na Tabela II.3.

Tabela II.3: Critério de avaliação dos ensaios de dobramento para aprovação das camadas [31]

Condição	Aparência da superfície
Ideal	Sem micro trincas ou micro trincas superficiais
Marginal	Contém micro trincas, sem desgarramento ou desplacamento da camada
Rejeitada	Contém trincas e fendas com desgarramento e desplacamento da camada

Trincas finas e curtas na região próxima ao dobramento são permitidas (figura 20). A camada é considerada reprovada quando é possível remover a camada pela incisão de uma lâmina de faca ou canivete junto às trincas existentes após o ensaio (figura II.21). Após o ensaio, o revestimento do corpo-de-prova não pode ter indícios de trincamento grosseiro ou desplacamento (figura II. 22) [31].



Figura II. 20: Padrões para avaliação das trincas e descontinuidade em corpos de prova revestidos e ensaiados por dobramento: condição ideal [31]



Figura II. 21: Padrões para avaliação das trincas e descontinuidade em corpos de prova revestidos e ensaiados por dobramento: condição marginal [31]

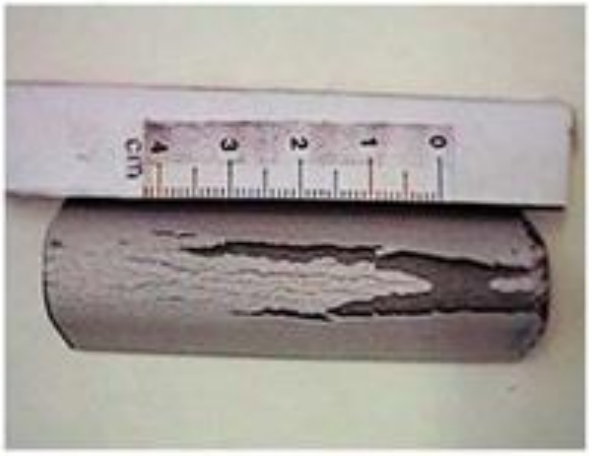


Figura II. 22 Padrões para avaliação das trincas e descontinuidade em corpos de prova revestidos e ensaiados por dobramento condição rejeitada [31]

Para analisar o resultado do ensaio, examina-se a olho nu a zona tracionada do corpo de prova; para ser aprovado, o corpo de prova não deve conter trincas ou descontinuidades. O resultado do ensaio é considerado reprovado se o corpo de prova apresentar estes defeitos ou se romper antes de atingir o ângulo especificado [33].

II.3. Método de Rietveld

O método de Rietveld consiste basicamente no ajuste teórico do padrão de difração da amostra fazendo uso de uma equação matemática onde são levados em consideração fatores estruturais do material a ser analisado, da fonte de raios-x e instrumentais. Esta técnica se baseia no método dos mínimos quadrados até que o melhor ajuste entre o padrão de difração observado e o calculado seja alcançado [34,35].

O método de Rietveld (1967) é uma ferramenta utilizada para o refino de estruturas cristalinas a partir de dados de difração de raios-X ou nêutrons de amostras em pó ou na forma de cristais.

Os parâmetros fornecidos no início do refino se alteram, procurando ajustar o perfil teórico ao perfil observado. O perfil teórico (ou calculado) é ajustado de forma iterativa, até que a condição de convergência entre o modelo calculado e o observado seja alcançada [35].

As exigências necessárias para a realização de um bom refino incluem dados de difração de alta qualidade, com boa resolução instrumental, um modelo estrutural com significado físico e funções que descrevam o background (ruído instrumental) e o formato dos picos de difração de forma adequada e coerente [35].

Os parâmetros ligados à estrutura cristalina são: o grupo espacial, parâmetros de rede, posições atômicas, ocupações e parâmetros térmicos atômicos (isotrópicos e anisotrópicos). Os demais parâmetros a serem considerados em um refino são os parâmetros instrumentais, tais

como background, a função perfil (que modela o formato dos picos), intensidade, extinção, e orientação preferencial, entre outros [35].

Este método também é altamente indicado para análise quantitativa de fases, sendo possível a identificação de diversas fases presentes em uma única amostra [35].

Capítulo III – Desenvolvimento Experimental

III.1. Material

No processo de aspersão térmica, os revestimentos são formados a partir de ligas metálicas disponíveis em arames que se fundem no bico da pistola, por diferença de potencial, formando então o revestimento. Neste trabalho, foram utilizadas quatro dessas ligas que, por uma combinação, formam cinco tipos de revestimento a serem estudados. Segue na tabela III.1 a composição química dos quatro arames usados para formar o revestimento.

Tabela III.1: Percentual de cada elemento químico encontrado nos três arames (%)

Arames	Fe	Co	Cr	Ni	B	Mn	W	Mo	C	Si	Cu	P	N	Nb
a	66,1		27,0		3,5	1,8				1,6				
b	65,7		25,7	2,9		1,9		0,8	1,6	1,4				
c	3,6	58,4	28,8	1,9		0,9	4,9	0,02	1,1	0,3				
d	68,5		19,6	9,1		1,5		0,5	0,02	0,3	0,4	0,03	0,07	0,01

OBS: Valores menores do que 0,01% não foram indicados.

Os revestimentos foram aplicados pelo processo de aspersão térmica a arco elétrico. Inicialmente foi aplicada uma liga intermediária que tem a função de aumentar a aderência do revestimento. A tabela III.2 detalha as aplicações, as ligas intermediárias e as combinações químicas do revestimento.

Tabela III.2: Detalhes das condições estudadas

Condição	Combinação dos arames	Revestimento	Liga Intermediária
Liga 1	**a + b**	95mxc + 98mxc	95Ni; 5Al
Liga 2	**a + c**	95mxc + ST6	95Ni; 5Al
Liga 3	**b + c**	98mxc + ST6	95Ni; 5Al
Liga 4	**c + d**	ST6 + 85N	78,3Ni; 20Cr; 1,4Si; 0,3Fe
Liga 5	**b + d**	98mxc + 85N	78,3Ni; 20Cr; 1,4Si; 0,3Fe

Os elementos de liga, níquel, alumínio e cromo foram usados nas ligas intermediárias devido às suas altas capacidades de aderência com as ligas que compõem o revestimento e com o aço carbono que é o material do substrato. Essas ligas de revestimento se aplicam à ambientes marinhos severos. Por este fato, as composições químicas foram escolhidas de modo que atinjam propriedades relacionadas à resistência à corrosão e dureza.

Após a combinação das ligas pode-se obter a composição química que resulta o revestimento de cada condição. Avaliando as composições químicas das cinco condições, observa-se que duas ligas são compostas principalmente por Fe-Cr (condições 1 e 5) e as outras três com um percentual de cobalto significativo (condições 2, 3 e 4).

A escolha das ligas que formam estes revestimentos deve-se ao fato de serem usados em aplicações recentes em aspersão térmica, principalmente em equipamentos que operam em altas rotações ou em ambientes extremamente corrosivos. Porém, ainda não tinham sido avaliadas detalhadamente em seus aspectos metalúrgicos e propriedades mecânicas.

Deve-se destacar também, que na literatura de aspersão térmica a grande maioria dos trabalhos apresenta resultados de ligas de Al, enquanto que estas ligas especiais ainda necessitam de estudos.

III. 2. Processo de Metalização a Arco Elétrico

Para o estudo do revestimento foi utilizado o processo de aspersão térmica a arco elétrico em substrato de aço carbono UNS G10200. Para cada uma das condições foram feitas 5 tiras, de 300mm x 25mm x 10mm, contendo 5 amostras cada, utilizadas na microscopia ótica, conforme a figura III.1 (a). Para cada uma das condições também foram preparadas 5 chapas de 100mm x 150mm x 4,5mm, para estudo de corrosão névoa salina, como pode ser observada na figura III.1 (b).



Figura III.1: Amostras (a) em tira (b) chapa

Antes da deposição dos revestimentos metálicos as chapas passaram por uma limpeza mecânica grau Sa $2^{1/2}$, com jateamento abrasivo com óxido de alumínio G.20. O jateamento também tem a função de aumentar a rugosidade da superfície do substrato (115 µm Ry-5), o que resulta em maior aderência do revestimento. As deposições de revestimentos aplicadas pela técnica de arco elétrico foram feitas em apenas uma face de cada amostra com a espessura pré-definida de 1,9 mm.

Após a deposição dos revestimentos metálicos aplicou-se selante de resina epóxi na metade da superfície de cada chapa, para posterior análise em ensaios de corrosão (figura II.21). O objetivo do selante é diminuir a porosidade do revestimento conferindo à superfície maior resistência à corrosão.

No processo de aspersão térmica a tensão aplicada foi de 40 V, enquanto que a corrente ficou próxima de 100 A e a taxa de deposição foi de 3,24 kg/h. A escolha destes parâmetros foi feita a partir de experimentos anteriores que indicaram ser esta a melhor combinação para os tipos de revestimentos estudados, além de estarem de acordo com a literatura técnica [3]. O equipamento possui duas entradas para os carretéis a serem depositados, conforme figura III.2. Os arames têm diâmetro de 2,6 mm.



Figura III.2: Carretéis com os arames de deposição

Os arames atomizam durante o percurso e quando aderem ao substrato, formam o revestimento. A figura III.3 (a) mostra detalhe da pistola sendo direcionada e a figura III.3 (b) mostra a aplicação do revestimento.



(a) (b)

Figura III.3 (a) Posicionamento da pistola e (b) aplicação do revestimento no corpo de prova

A tabela III.3 resume os parâmetros usados durante o processo de aspersão térmica de todas as amostras.

Tabela III.3: Valores dos parâmetros utilizados durante a aspersão térmica

Parâmetros de aspersão	Valores utilizados
Tensão	40 V
Corrente	100 A
Distância de projeção	~ 100 mm
Número de passes	3 a 6
Taxa de deposição	3,24 kg/h
Diâmetro dos arames	2,6 mm

III.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Com as amostras revestidas, a etapa posterior foi realizada no Laboratório de Metalografia do CEFET/RJ, onde inicialmente as amostras foram cortadas na máquina de corte com discos de dureza superior a 45HRC. Em seguida, uma amostra de cada revestimento foi embutida com resina de baquelite (polímero na forma de pó). Foi utilizada uma prensa de embutimento AROTEC (PRE-30) que tem a função de comprimir, aquecer e, por último, resfriar a resina.

Após o embutimento com baquelite, as amostras foram lixadas com a seguinte sequência granulométrica: 100, 220, 320, 400 e 600 e polidas com abrasivo de pasta de diamante de 6, 3 e 1μm. No caso de estudo de revestimento não é utilizado ataque químico.

A análise por MEV foi feita no CEFET/RJ. Foi feita uma análise microestrutural do revestimento e da liga intermediária, analisando os elementos de liga presentes, via análise EDS (espectroscopia de energia dispersiva). Foi usado um microscópio modelo 3200 LS, da marca CamSCan. A figura III.4 apresenta o equipamento utilizado.

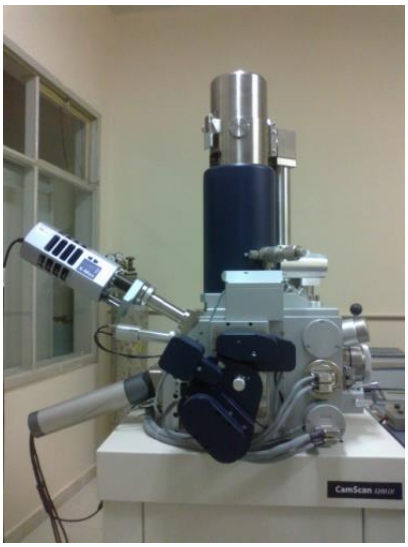


Figura III.4 Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado

Essa primeira análise no MEV tem como objetivo observar as diferentes características microscópicas de cada material, podendo assim observar porosidades e defeitos decorrentes do processo de metalização. O recurso de EDS é utilizado para obter as espectrografias dos elementos de liga presentes. Este dispositivo permite ainda a identificação e o mapeamento da distribuição dos elementos químicos.

III.4. Microscopia Ótica

Uma análise microestrutural do revestimento por MO também foi feita no CEFET/RJ. As amostras foram observadas no microscópio óptico OLYMPUS BX60MF. A figura III.5 mostra o microscópio ótico utilizado para avaliação microestrutural.

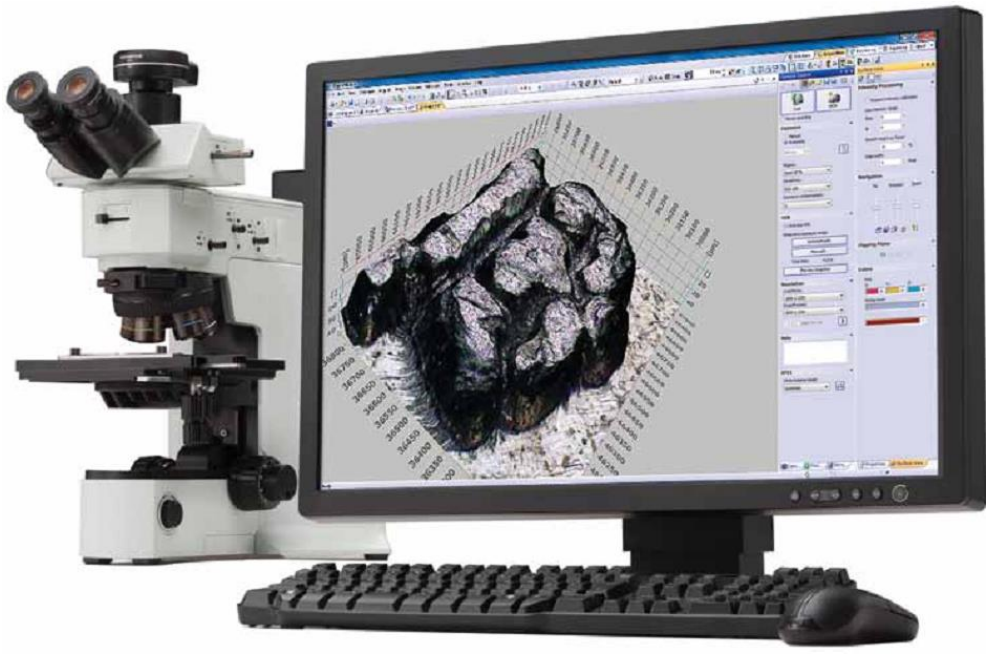


Figura III.5 Microscópio ótico utilizado para avaliação microestrutural [39]

O programa analisador de imagens utilizado foi o "*Olympus - Stream Essentials 1.7",* que gera micrografias, através das quais foram feitas medições de espessura da camada do revestimento.

III.5 Difração de Raios-X

Após as medições das amostras no difratômetro de raios-x foi feito o refinamento dos resultados da difração das amostras, utilizando-se o método de Rietveld no software Topas Academic versão 4.1. onde foram consideradas como variáveis de ajuste a escala, os parâmetros de rede das fases e o tamanho de cristalito.

A análise de difração de Raios-X foi realizada no laboratório de Cristalografia e de Difração de Raios-X do Centro Brasileiro de Pesquisas Física (CBPF). O difratômetro utilizado foi um Panalytical, modelo X´Pert PRO com radiação Cu Kα1 e detector angular XCelerator. Foram utilizados os seguintes parâmetros de varredura:

- Intervalo de varredura (2θ): 10º a 110º;
- Tempo de varredura: 300s por passo;
- Passo: 0,05º;

- Tensão: 40KV; e
- Corrente: 40 mA.

As figuras III.6 e III.7 mostram o difratômetro utilizado para avaliação microestrutural e seus acessórios, do laboratório de Cristalografia e de Difração de Raios-X do CBPF.



Figura III.6 Imagem do goniômetro do difratômetro Panalytical, modelo X´Pert PRO



Figura III.7 Painel de controle da tensão e corrente elétrica

Para essa análise foram utilizadas 5 amostras de 30mm x 20mm x 10mm, conforme figura III.8.

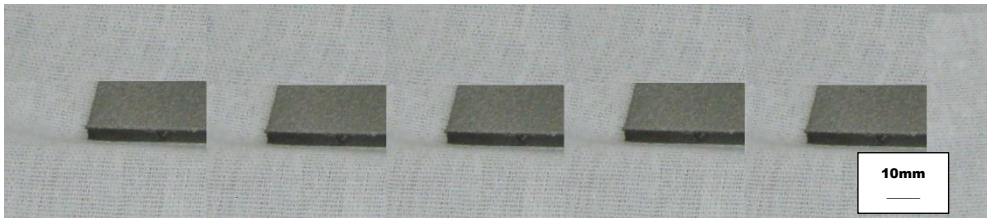


Figura III.8 Amostras utilizadas nas análises de Difração de Raios-X

III.6. Aderência

O ensaio de aderência por tração foi realizado no Cenpes/Petrobras de acordo com a Norma ASTM D4541 [36]. Para a realização do ensaio foi utilizado o Medidor de Aderência Pneumático da marca PATTI 110, fabricante SEMicro (nº de série IM1010-1), figura III.9, e o pistão F8, que aplica uma carga de tração de até 28 MPa. O adesivo utilizado foi o adesivo epóxi, de tempo de secagem de 10 minutos, da marca Araldite, fabricante Brascola.

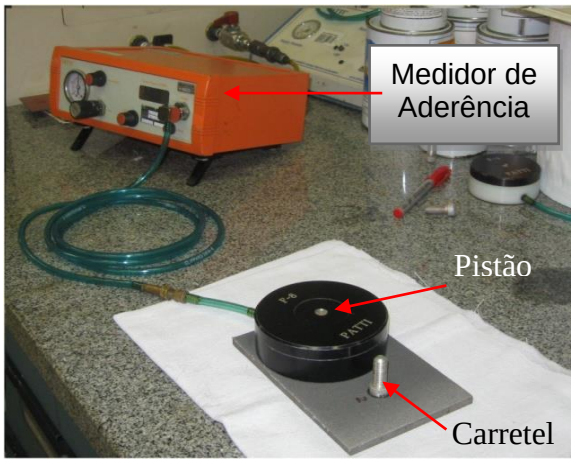


Figura III.9 – Equipamento utilizado no ensaio de aderência por tração

Foram colados dois carretéis em cada amostra, figuras II.16 e III.10, utilizando-se o adesivo mencionado, dando-se um tempo de cura de 24 horas.

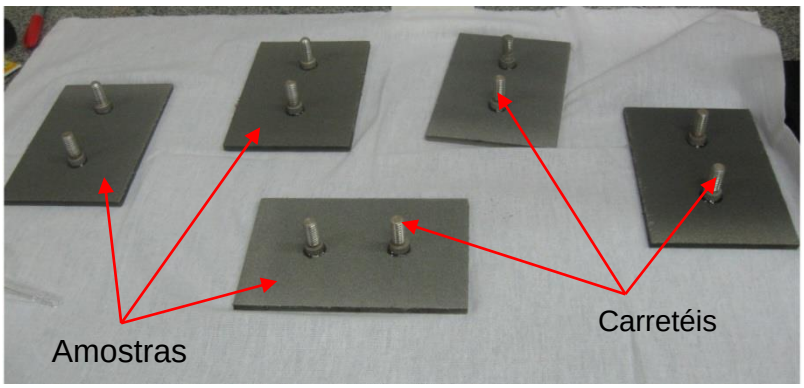


Figura III.10 - Exemplificação da disposição dos carretéis

Após o tempo de cura, é então aplicada uma força trativa a qual provoca o descolamento do pistão, aplicado nos dois carretéis de cada amostra.

É através da quantificação desta força e da inspeção visual do descolamento que se caracteriza a aderência do revestimento.

Este ensaio foi realizado somente em corpos-de-prova sem selante, sendo efetuada um total de 10 medições, 2 medidas para cada amostra.

III.7. Ensaio de Corrosão

O ensaio de corrosão por névoa salina foi feito na UERJ em Nova Friburgo (IPRJ) em três chapas de cada combinação e os procedimentos para o teste foram padronizados conforme a norma ASTM B 117 [37]. As amostras foram expostas por 36 horas em uma câmara de névoa salina (figura III.11), Equilam, modelo SS 600e.



(a) (b)

Figura III.11: (a) Câmara para ensaio de névoa salina. (b) nível das soluções

As câmaras, para teste de névoa salina, foram desenvolvidas para testes de camada de proteção em corpos de prova passíveis de corrosão. Segundo a Norma ASTM B 117 [41], a temperatura do ambiente de instalação e uso do equipamento deverá estar entre 18 ºC ~ 28 ºC.

A mangueira de exaustão da névoa da câmara deve ser aberta para a atmosfera, fazendo com que o ambiente de instalação esteja isento de gases corrosivos. Já a temperatura da câmara deve ser selecionada para 35 ºC e do saturador para 47 ºC. Alguns parâmetros exigidos pela norma ASTM B 117 –ABNT NBR 8094 –DIN 50021 SS são:

- Agentes corrosivos: Solução de NaCl (P.A.) a 5%;
- pH da solução a 25ºC: 6,5 a 7,5;
- Temperatura da câmara: 35ºC;
- Umidade relativa: 95 a 98%;
- Temperatura do saturador: 46 a 49ºC;
- Pressão do saturador: 0,83 a 1,24 Kgf/cm²; e
- Quantidade de névoa: 1 a 2 mL/h, média de 16 horas.

Na figura III.12, são indicadas as temperaturas da câmara e do saturador.



Figura III.12: Temperaturas da câmara e do saturador

Dentro da câmara existem oito suportes que fixam as amostras, figura III.13.

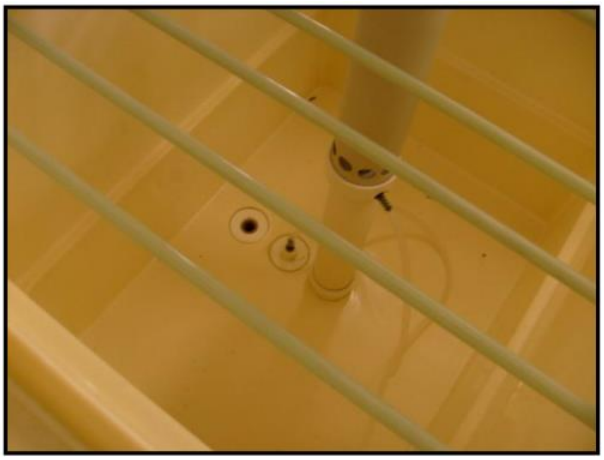


Figura III.13: Suporte para fixar as amostras

A solução utilizada foi de 5% de NaCl (1000g de NaCl a cada 20L de água) em água destilada ou deionizada. Esta solução é aquecida no próprio reservatório da câmara e, através de sucção por meio de ar comprimido, atravessa um bico pulverizador dando origem à névoa salina.

Nos corpos de prova foram feitos furos com brocas de 1mm em cada ponta das chapas, com a finalidade de passar um fio de nylon e amarrar esse fio nos suportes fixados dentro da câmara. As amostras foram fixadas com um ângulo de 15 a 30º com a horizontal, evitando assim um acúmulo de água na superfície da chapa, conforme é mostrado na figura III.14:



Figura III.14: Amostras fixadas em um ângulo de 15 a 30º com a horizontal

Depois de atingidos os níveis mínimos dos reservatórios, posicionados os corpos de prova e após a regulagem da pressão do ar comprimido (4Kgf/cm² e uma vazão de 2 a 3 m³/hora) a máquina pôde ser ligada. Em seguida, regula-se a pressão do saturador entre 0,8 e 1 Kgf/cm². Após estes ajustes inicia-se a exposição das amostras.

A temperatura do saturador pré-estabelecida foi atingida após 1 hora de ensaio e a temperatura da câmara foi estabilizada após 2 horas. Após 36 horas o ensaio foi finalizado com a corrosão das amostras.

Devido à corrosão das amostras e a possível perda da sua identificação, registrada na parte inferior (aço carbono) da chapa, as amostras foram colocadas de modo que pudessem ser identificadas, mesmo com a perda da etiqueta.

A retirada das amostras foi feita com cuidado para evitar contaminações e de modo que após a retirada, elas possam ser identificadas. Assim, as amostras foram retiradas e passaram por um processo de limpeza com água, secagem e por fim colocadas em um plástico onde foram identificadas.

III.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura após o ensaio de névoa salina

Após o ensaio, uma amostra de cada condição foi cortada em um local que apresentasse as três colorações de corrosão com dimensão de 10 x 10 mm. Após o corte, as amostras foram embutidas, polidas e analisadas no MEV. A figura III.15 mostra exemplo do corte realizado nas amostras.

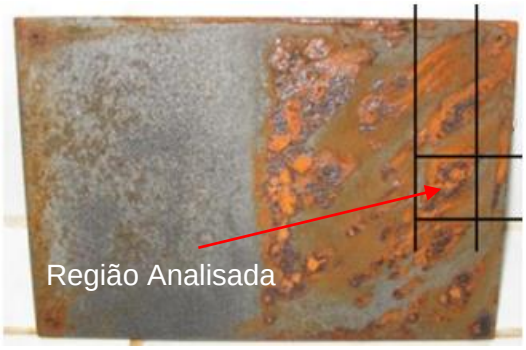


Figura III.15 Amostras corroídas pelo ensaio de névoa salina analisada no MEV e MO

III.7.1 Microscopia Ótica após o ensaio de névoa salina

Após o ensaio de “salt spray”, as mesmas amostras preparadas e analisadas no MEV, foram utilizadas na análise do MO.

A figura III.16 mostra as amostras após o embutimento no baquelite.

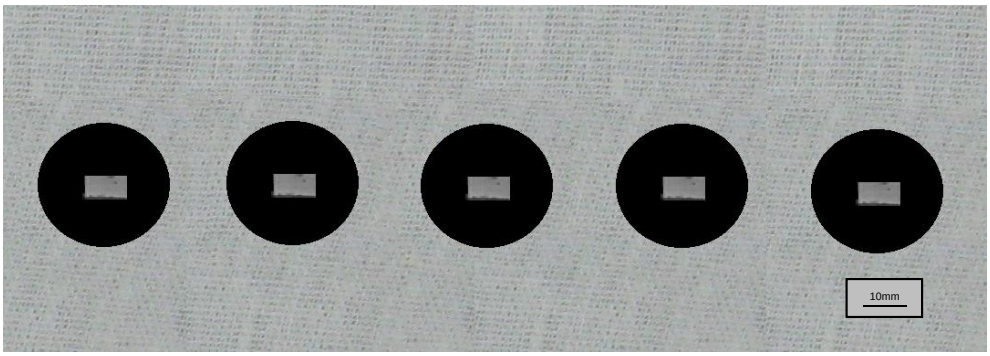


Figura III.16 Amostras após o embutimento no baquelite

Capítulo IV – Resultados e Discussão

IV.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise no MEV teve como objetivo identificar os principais elementos de liga presentes em todos os tipos de amostras, além da presença de microtrincas, defeitos e porosidades, e observar o comportamento da interface substrato-revestimento.

Devido ao curto tempo de arrefecimento, tamanho, forma e as diferentes temperaturas e velocidades das partículas, não é possível garantir as mesmas condições de deposição para todas as partículas. O material e a temperatura do substrato afetam também as condições de arrefecimento. De acordo com esse fato, é muito difícil prever as propriedades e a estrutura dos revestimentos pulverizados termicamente que são bastante diferentes da estrutura dos materiais forjados ou fundidos com a mesma composição química [55].

A morfologia dos revestimentos apresenta características de uma microestrutura lamelar ao longo da superfície do substrato, figuras IV.1 a IV.22. Este tipo de estrutura ocorre devido à deposição sucessiva do revestimento em camadas, consequência direta do impacto, resfriamento e solidificação das partículas depositadas no substrato. A estrutura lamelar não é isotrópica, pode ser encontrada aleatoriamente em diversas direções [55,56].

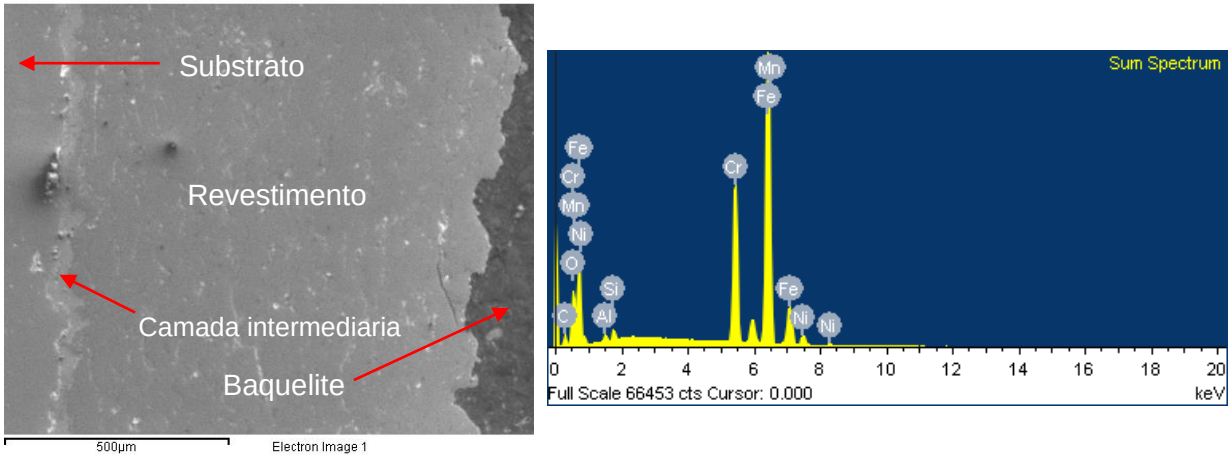
Observam-se também, em todas as condições, a formação de óxidos, partículas sólidas, formadas pela oxidação das partículas fundidas, em contato com o ar durante o trajeto até o substrato e, posteriormente, solidificado após o seu resfriamento sobre o substrato. A presença de óxidos aumenta a dureza do revestimento, entretanto, o excesso de óxidos no revestimento pode levar a falha coesiva do revestimento. Outro dano relacionado ao excesso de óxido é a redução à resistência ao desgaste dos equipamentos mecânicos. Portanto, deve-se limitar sua quantidade [55].

Todas as amostras apresentaram a presença de poros que é comum em todos os processos de AT, resultante das condições adversas que as partículas sofrem durante a pulverização e ao impacto. A porosidade depende basicamente da velocidade da partícula, ângulo de pulverização, temperatura e tamanho das partículas. Algumas dessas não são fundidas, contribuindo na criação de espaços vazios, formando os poros [55].

As micrografias apresentam três espectros diferentes observados no MEV, via EDS, para cada condição: uma visão da área estudada, onde identificamos claramente o substrato, a camada intermediária e o revestimento; uma análise de linha, percorrendo essa área e indicando os elementos de liga presentes de forma contínua, aumento de 100x, e uma análise pontual em diversos setores da amostra, aumento de 2.500x. As micrografias do revestimento, sem corrosão, são mostradas nas Figuras IV.1 a IV.22.

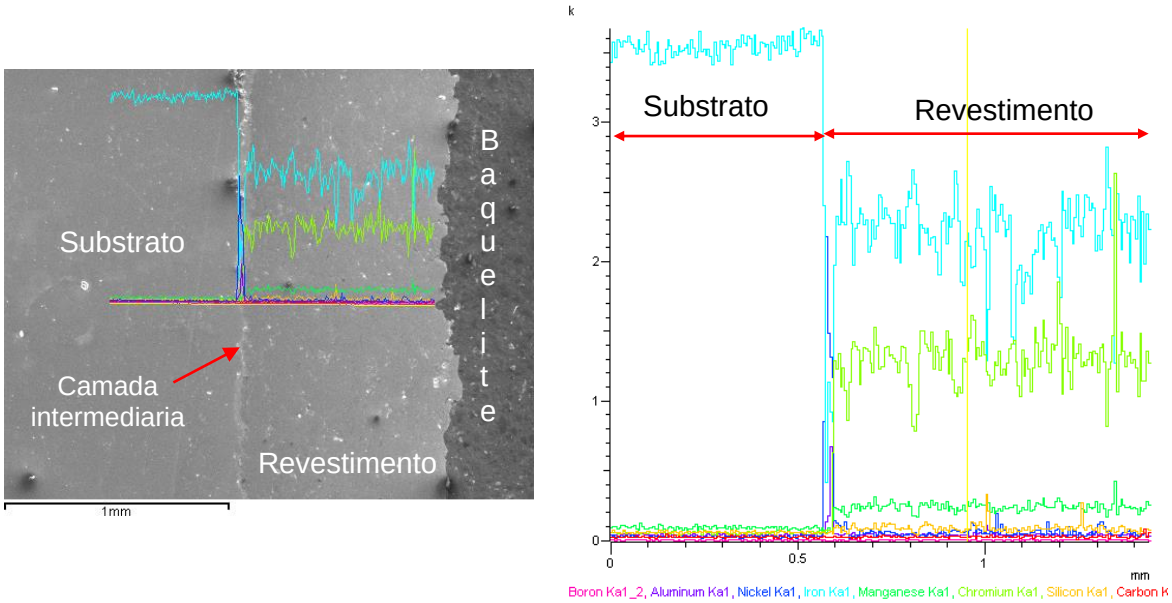
A micrografia da condição 1, figuras IV.1 e IV.2, apresentam a distribuição dos elementos de liga: alumínio e níquel, na camada intermediária, ferro e cromo, no revestimento, resultado da combinação dos arames 1 e 2 utilizados. Em menor quantidade tem-se o carbono, silício, boro,

alumínio e o manganês. O cromo além de facilitar a formação de óxidos, aumenta a dureza do revestimento e eleva a sua resistência a corrosão [44,45]. O manganês age como refinador de grão e permite reduzir a contração durante o resfriamento/solidificação, além de proporcionar melhoria na resistência à tração em alta temperatura. Entretanto, seu teor não pode ser muito elevado, já que nesse caso, juntamente como ferro, leva à formação de partículas grosseiras que causam perda de ductilidade [46].



(a) (b)

Figura IV.1: MEV - Condição 1, não selada (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS da área

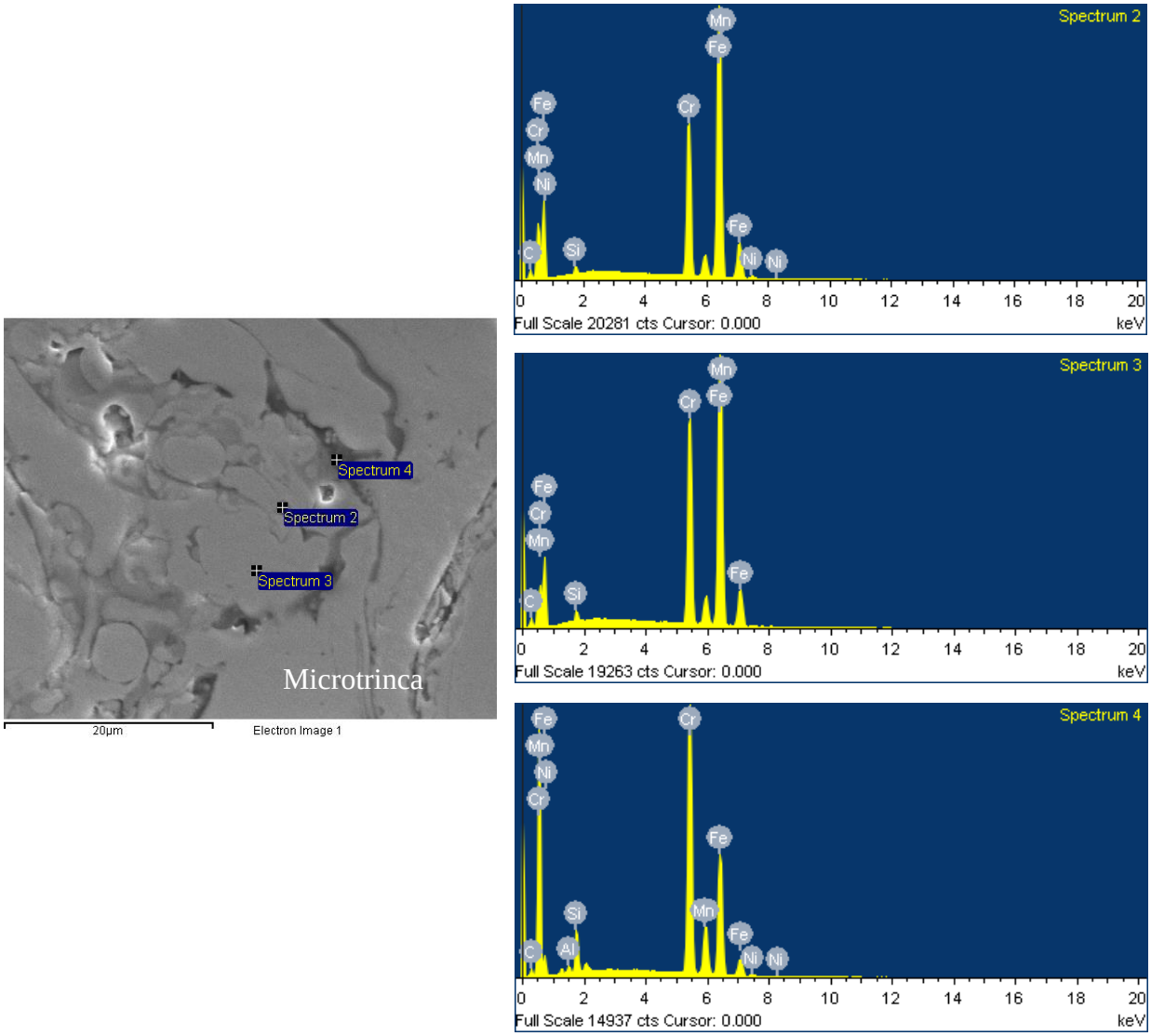


(a) (b)

Figura IV.2: MEV - Condição 1, não selada (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS de linha da área total

As micrografias de espectro EDS pontual, da condição 1, figura IV.3, mostra a estrutura lamelar, os defeitos e os poros do revestimento. As irregularidades apresentadas se devem,

provavelmente, a salpicos durante o processo de AT. Observa-se a presença de manganês, níquel, silício, ferro e cromo.

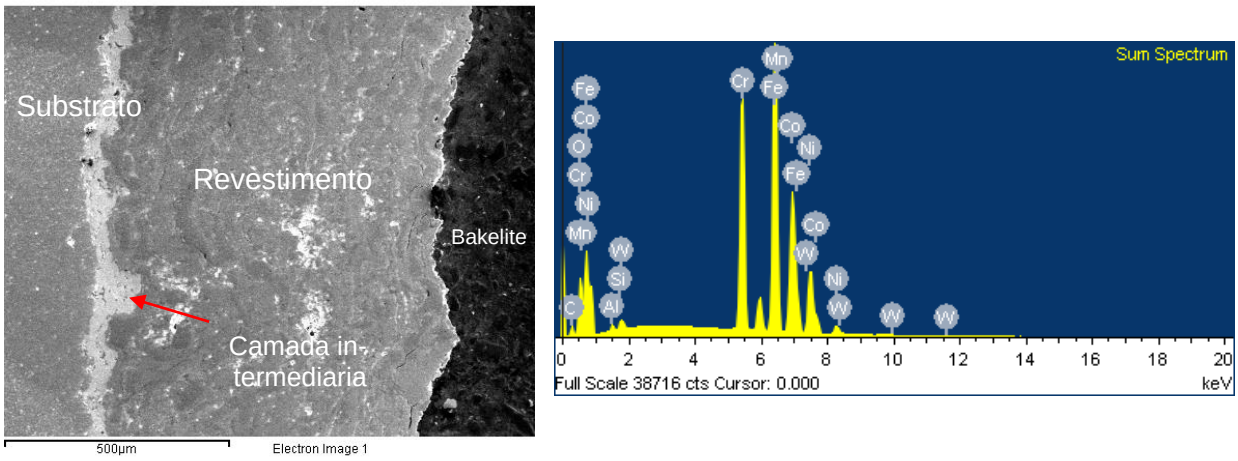


(a) (b)

Figura IV.3: MEV - Condição 1, não selada (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS pontual da área 2, 3 e 4

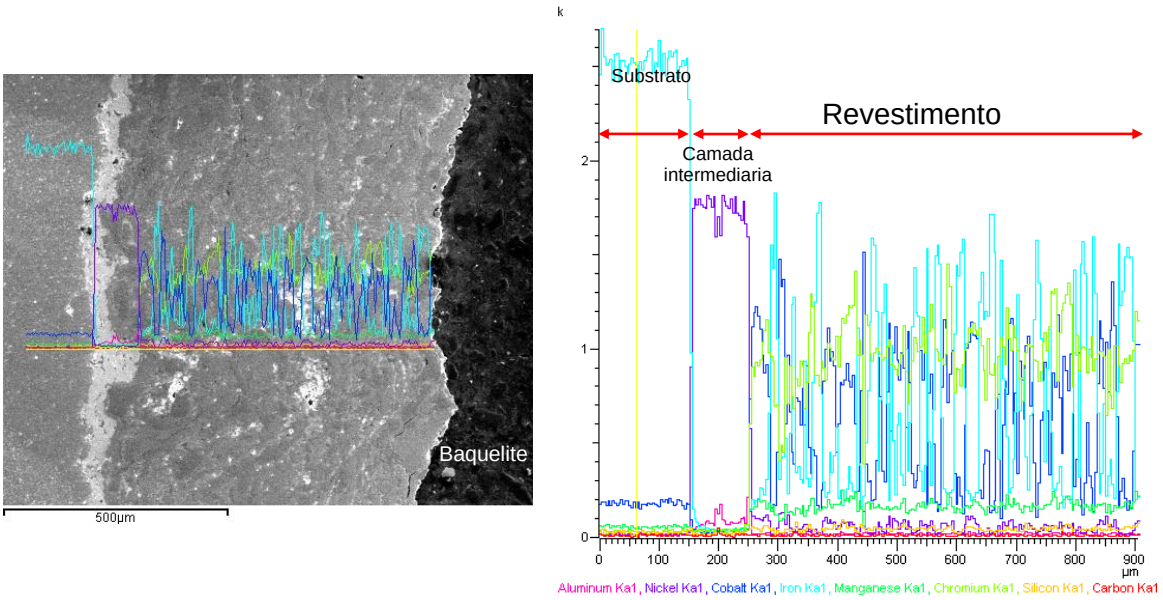
O espectro do EDS de linha da condição 2, figuras IV.6 e IV.7, apresentam os elementos de liga como o cobalto e cromo em maiores quantidades, enquanto que o silício, níquel e manganês em menor quantidade.

As ligas à base de níquel são muito utilizadas para a proteção contra o desgaste e a corrosão, mas é um elemento caro e um recurso estratégico. A literatura indica possíveis substitutos ou métodos para reduzir o seu consumo. Algumas indústrias vêm utilizando aços inoxidáveis de Fe-Mn-Cr em substituição a liga à base de níquel, pois seu desempenho é similar e os custos menores. Ligas de níquel com alumínio são aplicadas antes do revestimento para aumentar a aderência com o substrato [47].



(a) (b)

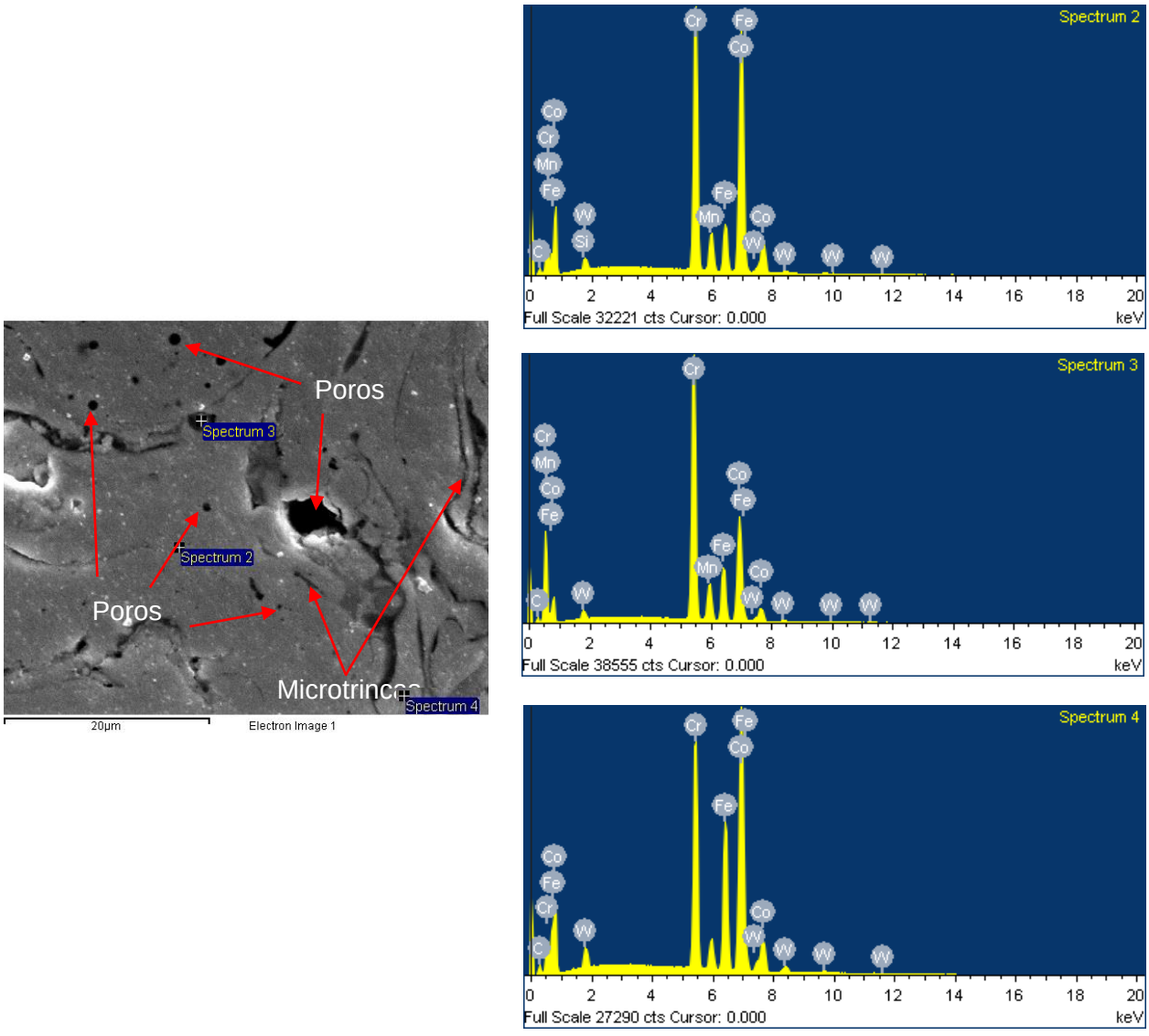
Figura IV.4: MEV - Condição 2, não selada (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS da área



(a) (b)

Figura IV.5: MEV - Condição 2, não selada (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS de linha

Nessa condição, observa-se nos espectros pontuais, figura IV.6, uma maior quantidade de poros que a condição 1, provavelmente, devido as transformações que as partículas sofreram no trajeto até o substrato. Nas três áreas específicas estudadas, aparecem os mesmos elementos químicos: cromo, manganês e cobalto, indicando uma forma mais homogenia do revestimento. A presença do tungstênio também contribui para o aumento da dureza [48]. Estudos recentes [4], comprovam que a condição 2 possui uma dureza superior as demais condições, devido a sua composição química mais favorável, contendo ferro e boro.

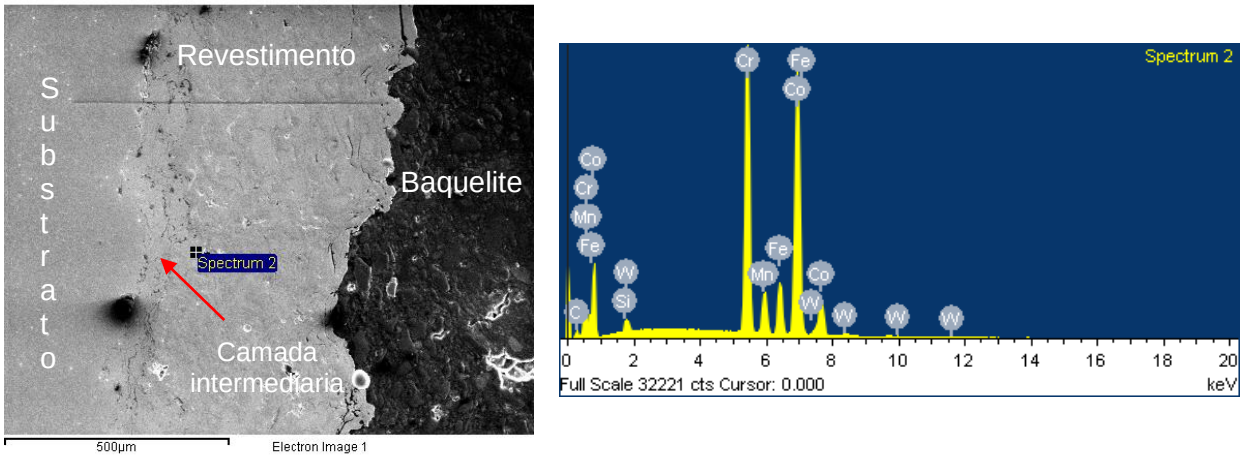


(a) (b)

Figura IV.6: MEV - Condição 2, não selada (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS pontual dos elementos da área 2, 3 e 4

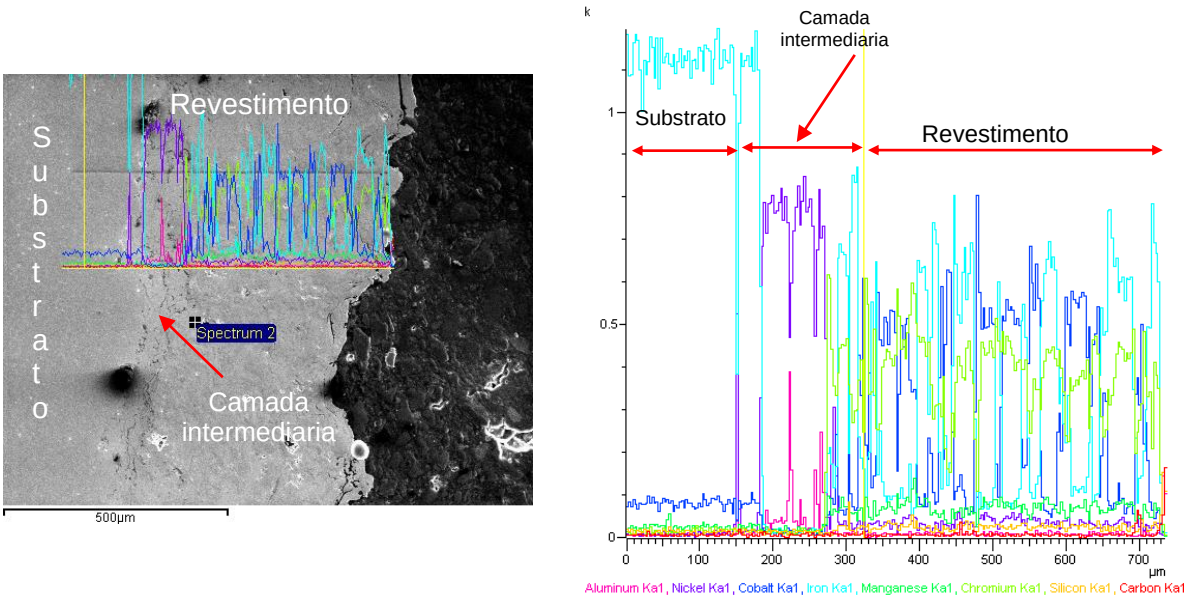
Verifica-se, também, na condição 3, no espectro do EDS de linha, figura IV.7 e figura IV.8, a presença de cobalto e cromo em quantidades superiores aos elementos: manganês, tungstênio e silício. Na camada intermediária há uma preponderância do níquel, oriundo da liga intermediária aplicada (95Ni; 5Al). O cromo, níquel e tungstênio melhoram as propriedades superficiais do revestimento [49].

O cromo é utilizado como refinador de grão, ao ser adicionado juntamente como o titânio. Também é usado para diminuir a incidência de trincas resultantes de tensões e de corrosão sob tensão, além de proporcionar aumento de resistência mecânica em temperaturas elevadas [50].



(a) (b)

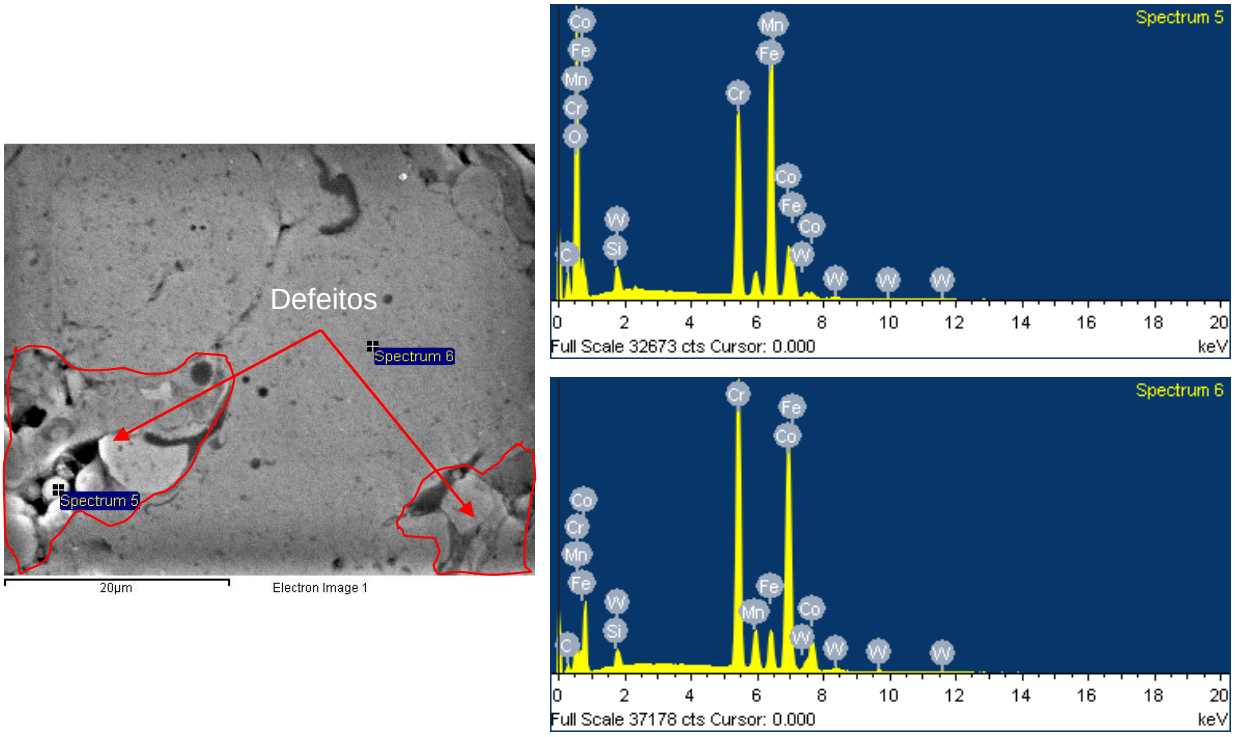
Figura IV.7: MEV - Condição 3, não selada (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS da área



(A) (b)

Figura IV.8: MEV - Condição 3, não selada (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS de linha

Os espectros pontuais dessa condição, Figura IV.9, apresenta-se muito semelhante, sugerindo uma homogeneização dos elementos: cromo, manganês, cobalto, silício, ferro e tungstênio, sobre a superfície do revestimento. Depósitos a base de cromo, níquel e tungstênio são amplamente utilizados devido a sua alta resistência ao desgaste [51].



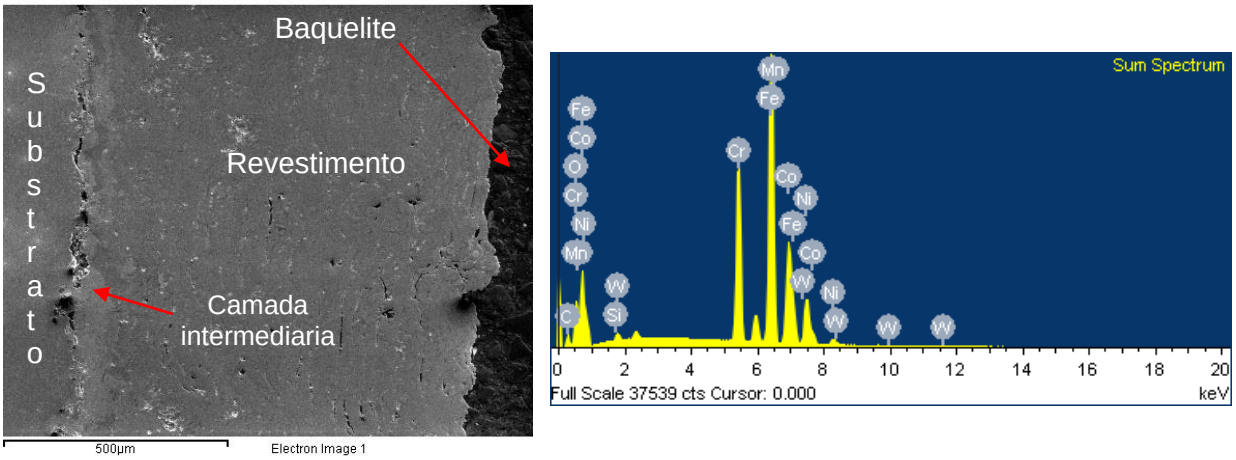
(a) (b)

Figura IV.9: MEV - Condição 3, não selada (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS pontual dos elementos da área 5 e 6

Os elementos de liga predominantes nessa amostra, através do espectro do EDS de linha, condição 4, são: ferro, cromo, cobalto, níquel e o manganês. O tungstênio, carbono e silício aparecem em menores quantidades, figura IV.10 e figura IV.11. Estudos científicos mostram que a presença do cobalto, níquel e tungstênio depositados em substratos de aço carbono, aumentam à resistência a corrosão e ao desgaste [51].

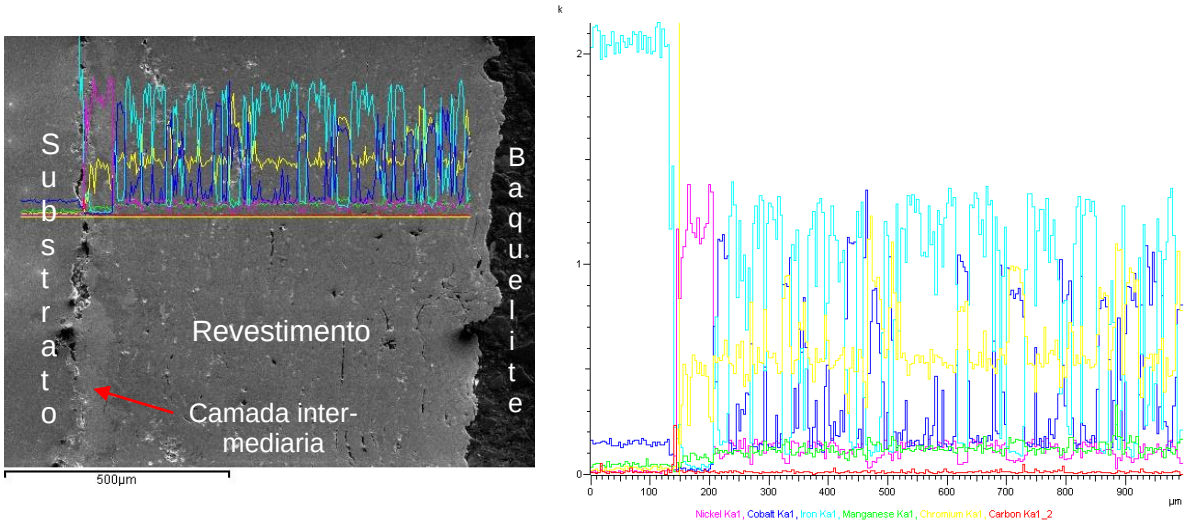
O níquel permite melhorar a estabilidade dimensional e a resistência mecânica em temperaturas elevadas sendo, portanto, muito usado na fabricação de pistões para motores. Entretanto, um teor de níquel da ordem de 5 % causa elevada contração. Sendo assim, comercialmente utiliza-se o níquel em teores que vão de 0,5% a 3% [50].

A utilização de cobalto como elemento de liga metálica (não incluindo os imãs) baseia-se na sua capacidade para conferir resistência a altas temperaturas. A resistência à corrosão em ambientes severos, que funcionam em altas temperaturas, como em turbinas a gás, é devido ao alto teor de cromo. As ligas de cobalto mostram uma resistência superior à fadiga térmica e a soldabilidade sobre as ligas de níquel [52].



(a) (b)

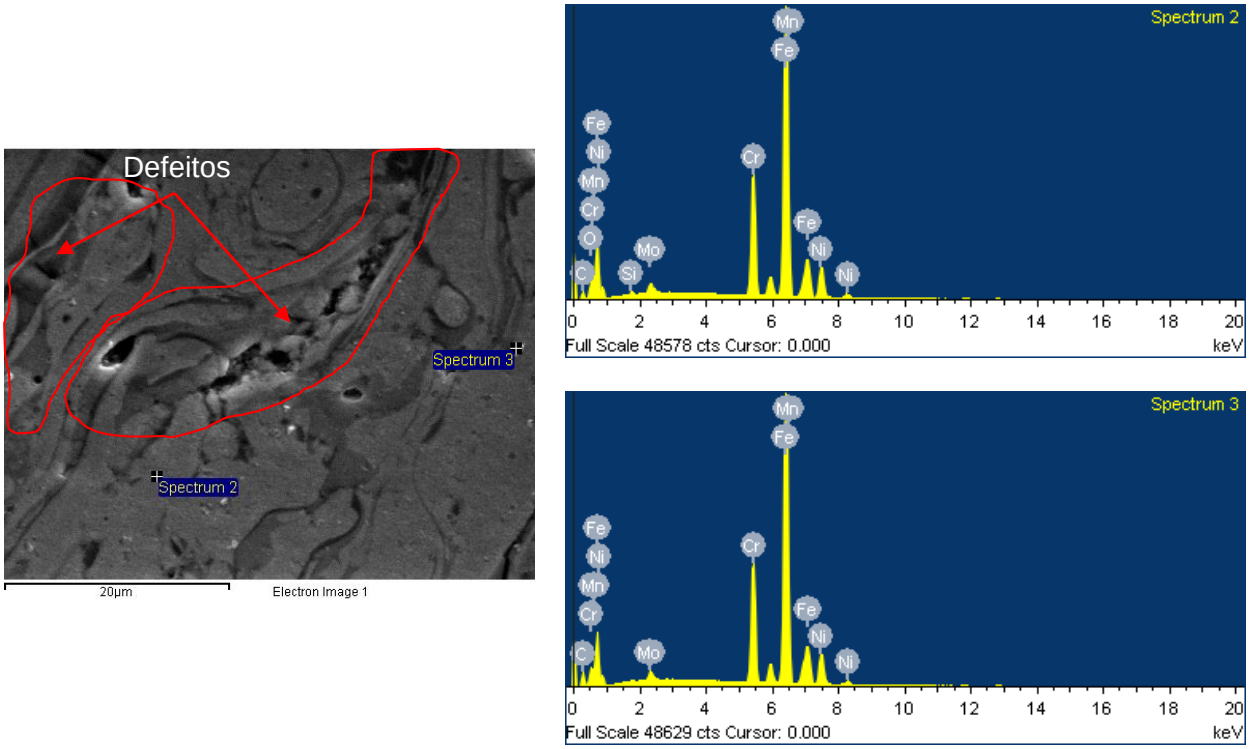
Figura IV.10: MEV - Condição 4, não selada (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS da área



(a) (b)

Figura IV.11: MEV - Condição 4, não selada (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS de linha

A figura IV.12, mostra o espectro do EDS pontual, da condição 4. Observa-se que a composição química dos pontos analisados é muito semelhante. Ambos possuem cromo, molibdênio, manganês, níquel, ferro e carbono.

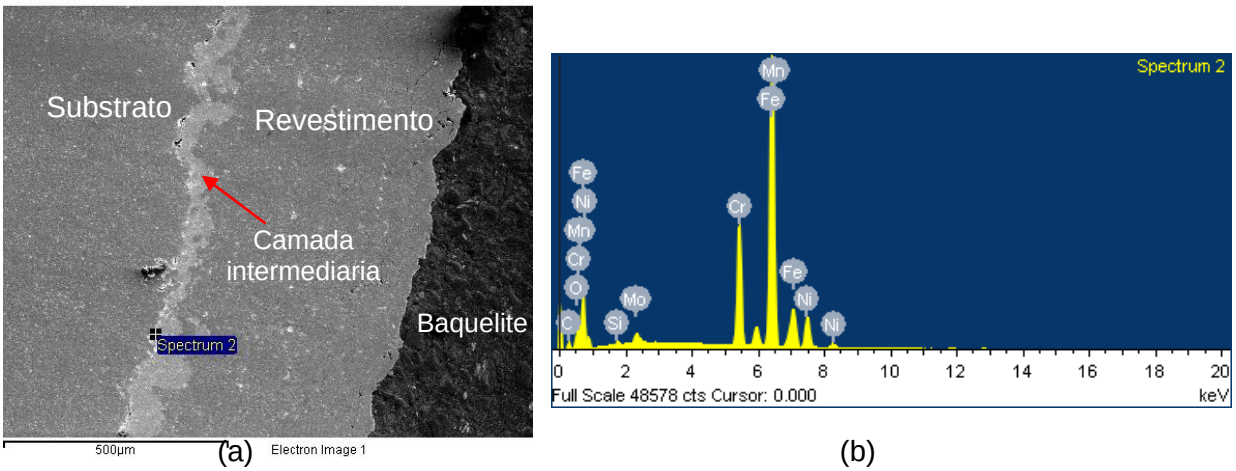


(a) (b)

Figura IV.12: MEV - Condição 4, não selada (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS pontual dos elementos da área 2 e 3

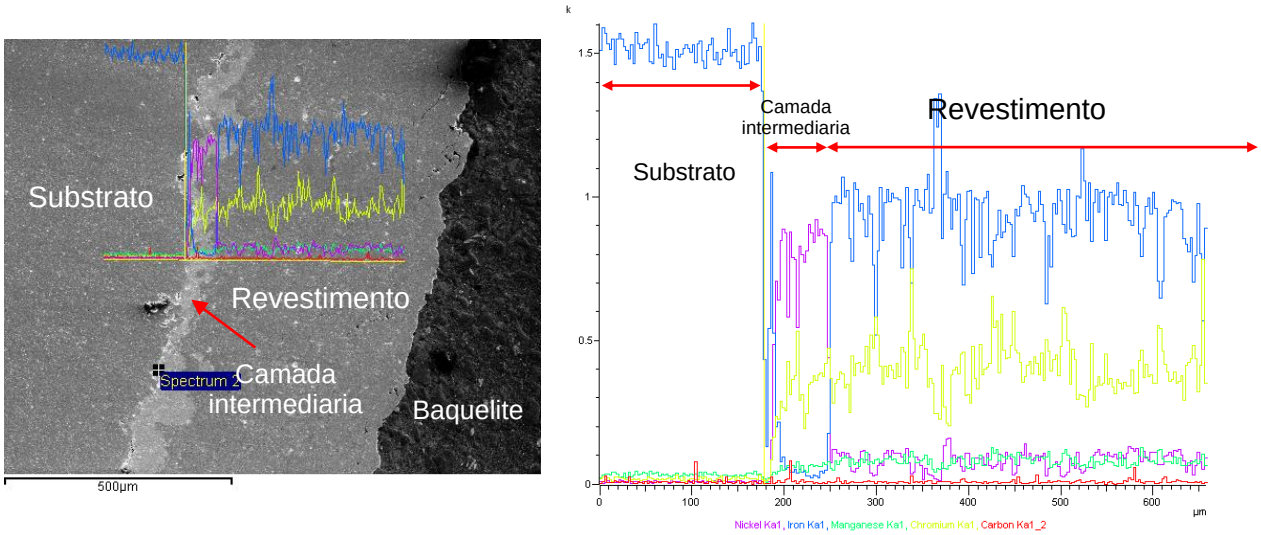
Dois elementos se destacam nesta Condição 5, através da análise do EDS de linha, figura IV.13 e figura IV.14, na área do revestimento: ferro e cromo. Outros elementos: níquel e manganês se apresentam em quantidades muito pequenas. Na camada intermediária temos a presença do níquel e do cromo, pois a liga intermediária possui alto teor de níquel (78,3%) e de cromo (20%).

O cobre também pode ser adicionado às ligas de alumínio. O cobre favorece a diminuição da contração interna durante o resfriamento e a melhoria da usinabilidade das peças. Entretanto, ao contrário do silício, o cobre acarreta fragilidade a quente e menor fluidez, além de reduzir a resistência à corrosão [50].



(a) (b)

Figura IV.13: MEV - Condição 5, não selada (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS da área

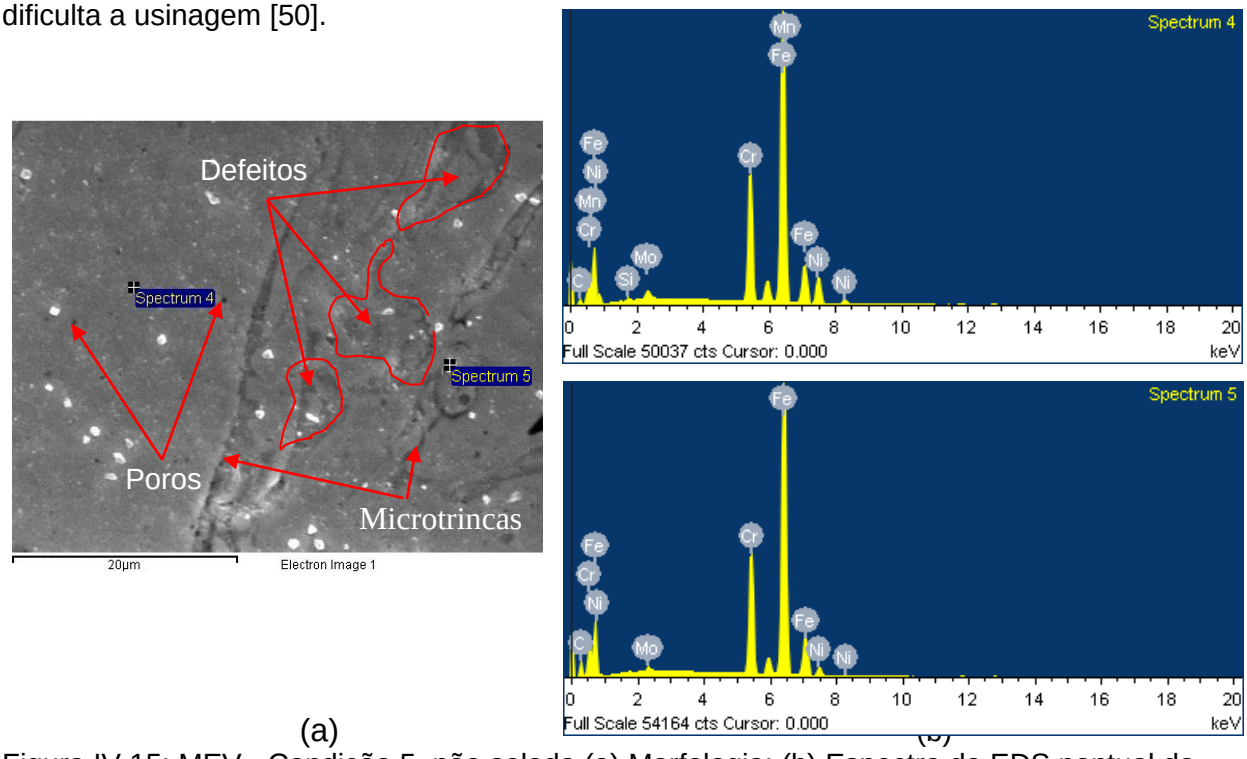


(a) (b)

Figura IV.14: MEV - Condição 5, não selada (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS de linha da área

Os elementos: manganês, cromo, ferro, molibdênio, níquel e carbono, aparecem em ambos os espectros EDS pontuais, figura IV.15, em quantidades muito próximas. A morfologia se apresenta com poucos poros.

O silício, usado em teores de até 12 ou 13 %, confere às ligas de alumínio o aumento da fluidez do alumínio líquido permitindo que o mesmo flua melhor em superfícies irregulares. Também propicia a redução da contração durante o resfriamento, reduz a porosidade nas peças, reduz o coeficiente de expansão térmica e melhora a soldabilidade. Em teores mais elevados dificulta a usinagem [50].



(a) (b)

Figura IV.15: MEV - Condição 5, não selada (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS pontual da área 4 e 5

Revestimentos compostos por ferro, cromo, silício, manganês e boro (liga 95MXC - 63%Fe, 28%Cr, 0,16%C, 1,79%Si, 1,65%Mn, 3,66%B), condições 1 e 2, produzem uma microdureza superior a outros revestimentos avaliados contendo ligas a base de alumínio, níquel-cromo e cromo-níquel [53]. A influência destes elementos de liga indicam a eficiência dos elementos ferro (Fe) e boro (B) em componentes que necessitam de alta dureza superficial [4].

Schiefler [54] em seus estudos avaliou a resistência à corrosão de alguns revestimentos aplicados por AT sobre substrato de aço. Dentre os materiais estudados estão os revestimentos de alumínio (99,5%), os quais também foram produzidos pela técnica de arco elétrico. O resultado obtido pelo processo de AT ASP foram próximos aos encontrados nesse trabalho, conforme estão apresentados na tabela IV.1.

Tabela IV.1: Alguns dos Resultados obtidos por Schiefler [54]

Resultados	Arco Elétrico
Espessura (µm)	200 ±10
Porosidade (% vol)*	11
Rugosidade, Ra (µm)	19,7 ±1,4
Dureza (HV0.1)	42 ±4 4
Aderência (MPa)*	21,1

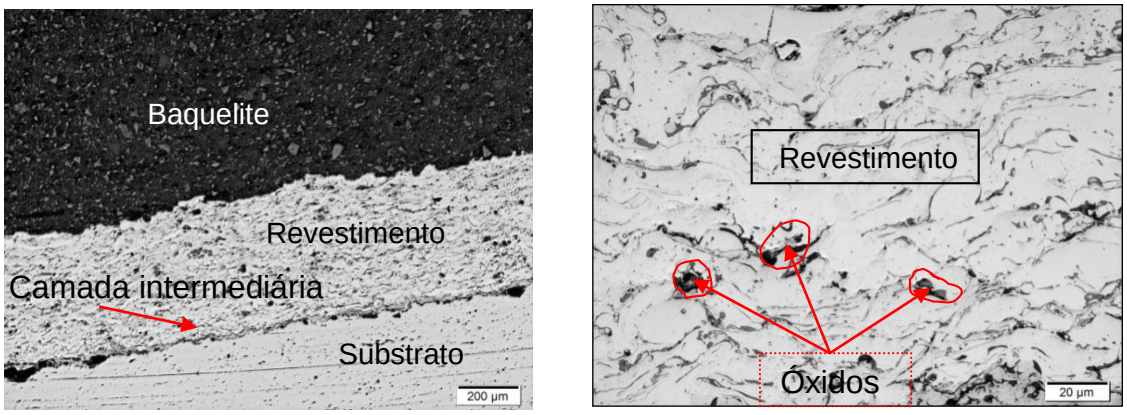
* Valores médios.

IV.2 Microscopia Ótica

A análise no MO em conjunto com o programa de análise de imagens, "*Olympus - Stream Essentials"*, permite obter as micrografias das cinco condições de revestimento estudadas (figuras IV.16 até IV.20). A parte superior, mais escura, é o baquelite e a parte inferior, mais clara, é o substrato do material. A parte intermediária entre o baquelite e o substrato é o revestimento a ser analisado. A liga intermediária, interface entre o revestimento e o substrato, também observadas nas micrografias, tem a função de aumentar a aderência entre o revestimento e o substrato.

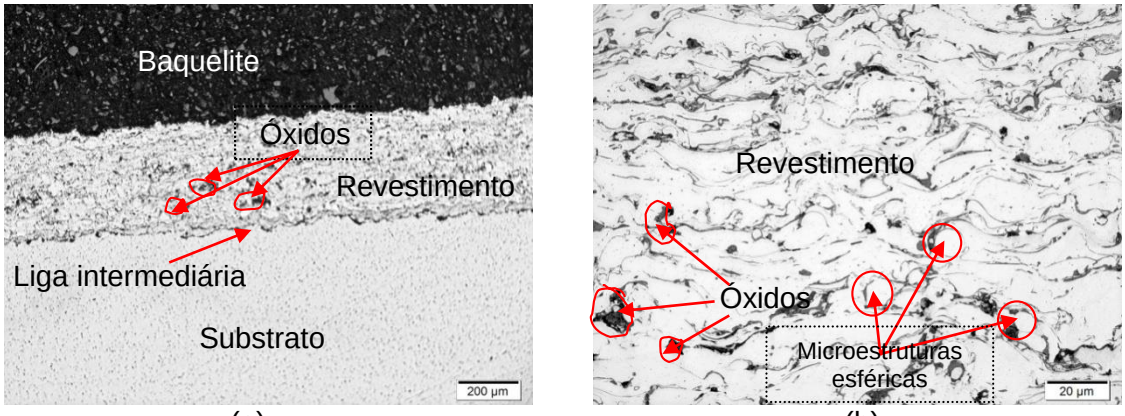
Em todas as amostra analisadas no MO foram observadas: microestruturas esféricas e lamelas regulares, envolvidas por uma fina camada de óxidos de cromo, silício e manganês (cor cinza), formado pelo contato entre a partícula aspergida e o oxigênio, no momento da metalização [44]. Nas condições 2, 3 e 4, pode-se observar, nitidamente, a presença desses óxidos, tanto na micrografia da morfologia da área estudada, Figura IV.17 a Figura IV.19, item (a), quanto da micrografia do revestimento ampliada (500x), Figura IV.17 a Figura IV.19, item (b).

As microestruturas observadas estão de acordo com as encontradas em aplicações de AT por ASP, com estruturas lamelares espessas e de tamanhos variados. A presença de óxidos e de microestruturas esféricas, também já eram previstas [55, 56, 57, 58]. Essas partículas esféricas são provenientes de uma solidificação antecipada, ou seja, antes do impacto, figuras IV.17 a IV.19, item (b).



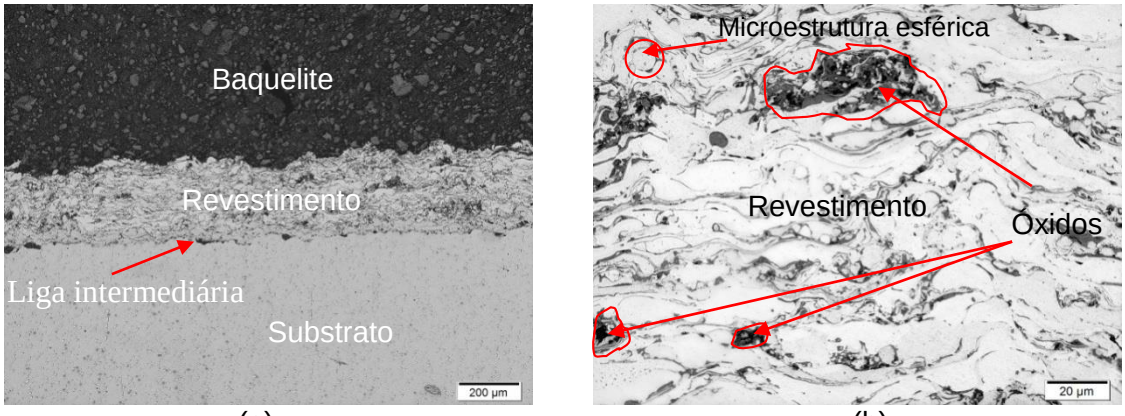
(a) (b)

Figura IV.16: Morfologia da condição 1 no MO, sem corrosão: (a) aumento de 50x (b) aumento de 500x



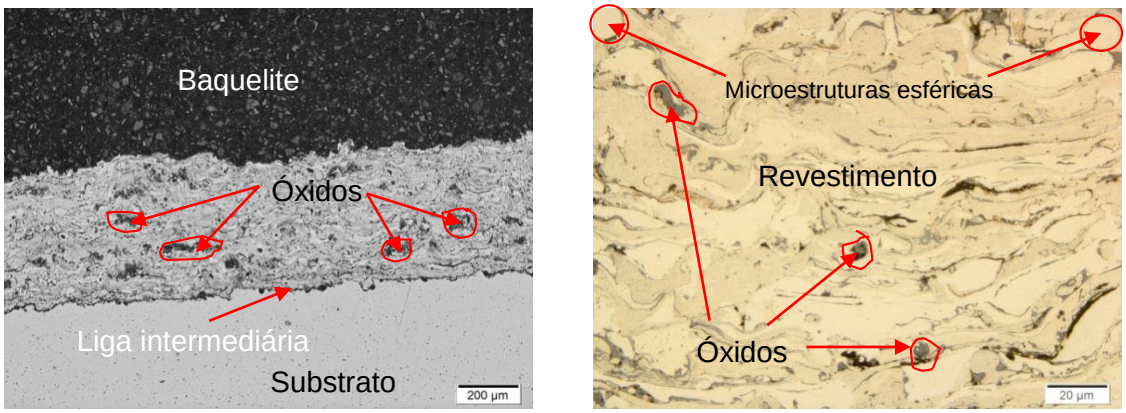
(a) (b)

Figura IV.17: Morfologia da condição 2 no MO, sem corrosão: (a) aumento de 50x (b) aumento de 500x



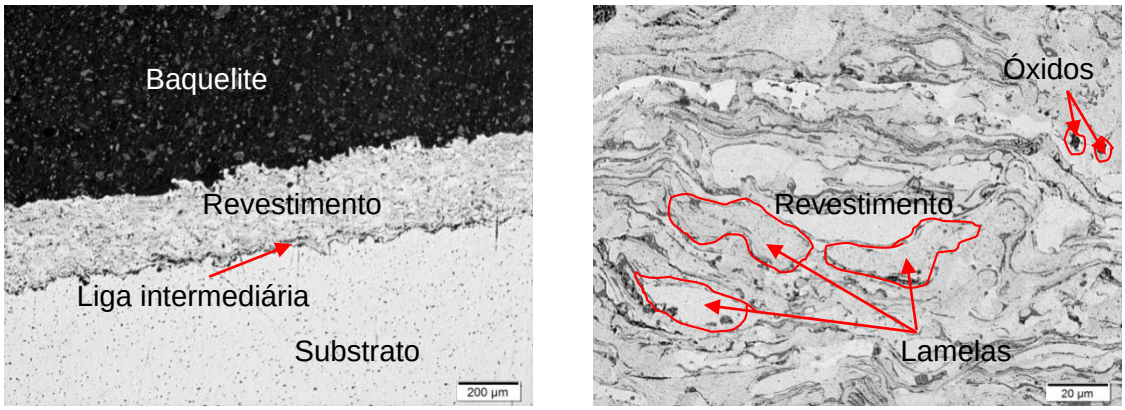
(a) (b)

Figura IV.18: Morfologia da condição 3, sem corrosão, no MO: (a) aumento de 50x (b) aumento de 500x



(a) (b)

Figura IV.19: Morfologia da condição 4, sem corrosão, no MO: (a) aumento de 50x (b) aumento de 500x



(a) (b)

Figura IV.20: Morfologia da condição 5, sem corrosão, no MO: (a) aumento de 50x (b) aumento de 500x

IV.3 Difração de Raios-X

Inicialmente, foi feito um difratograma comparativo entre as amostras para identificar as possíveis similaridades. A figura IV.21 mostra o difratograma comparativo entre as amostras: condição 1, condição 2, condição 3, condição 4 e condição 5.

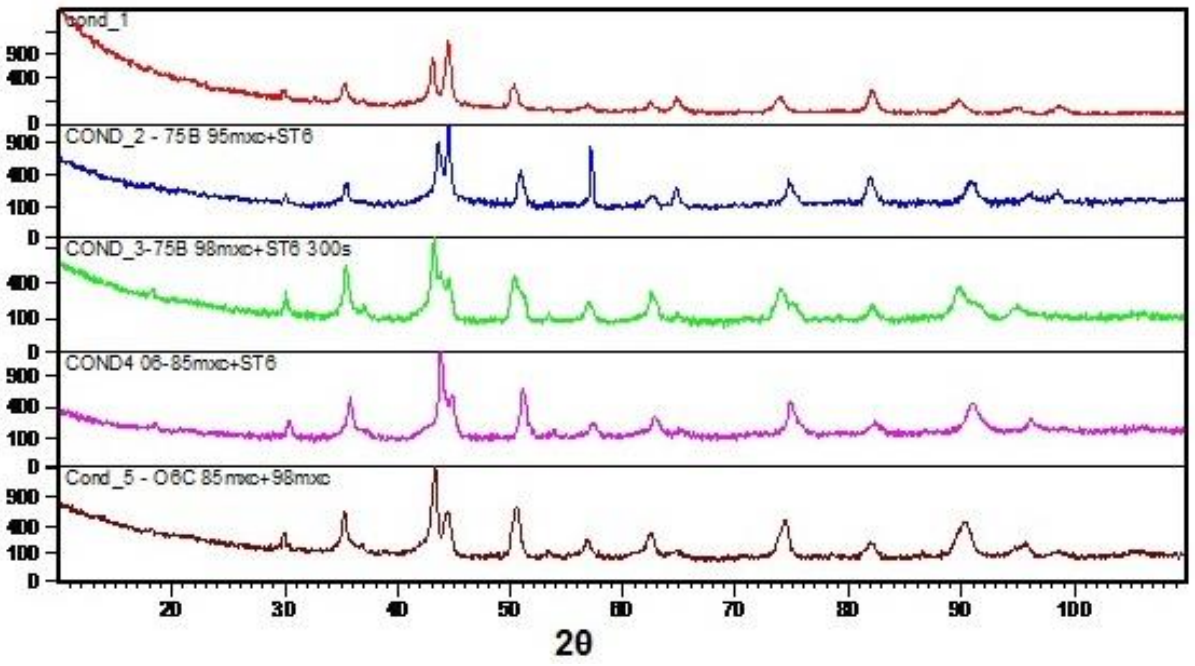


Figura IV.21: Difratograma comparativo entre as amostras: condição 1, condição 2, condição 3, condição 4 e condição 5

Por comparação visual, os difratogramas das amostras medidas apresentam picos de difração coincidentes, o que pode significar que a presença das mesmas fases majoritárias.

As figuras IV.22 a IV.26 apresentam os resultados obtidos pelo ajuste quantitativo das fases pelo Método de Rietveld das condições 1 a 5, respectivamente. As fichas cristalográficas foram obtidas do banco de dados da "*Inorganic Crystal Structure Database*" – ICSD e carregadas nos arquivos "*Crystallographic Information File*" – CIF, que o programa TOPAS reconhece. A linha azul do difratograma representa o resultado experimental, a linha vermelha o ajustado e a linha cinza representa a diferença entre os dois.

A ficha ICSD utilizada para o refinamento do resultado e quantificação das fases da condição 1, figura IV.22, apresenta a austenita e o FeCr como elementos principais para a identificação das fases: fichas ICSD 44862 e ICSD 102751.

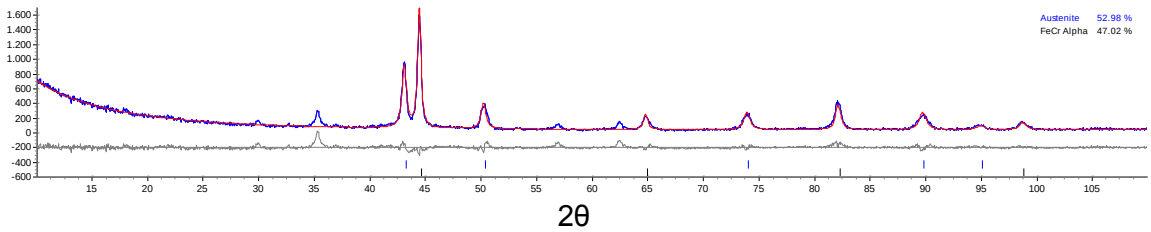


Figura IV.22: Difratograma com ajuste pelo método de Rietveld para a condição 1

Para a condição 2, os elementos considerados mais relevantes para a identificação das fases, nas fichas cristalográficas, foram a austenita e o FeCo. As fichas ICSD utilizadas foram a ICSD 44862 e ICSD 102381, figura IV.23.

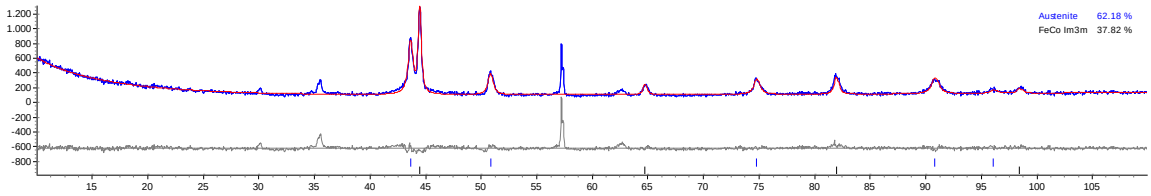


Figura IV.23: Difratograma com ajuste pelo método de Rietveld para a condição 2

A condição 3 apresentou a austenita, o FeCr e o FeCo como elementos principais para identificação das fases. Fichas ICSD 44862, ICSD 102751 e ICSD 102381, figura IV.24.

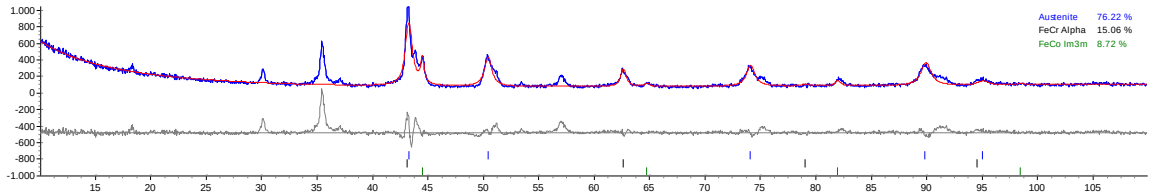


Figura IV.24: Difratograma com ajuste pelo método de Rietveld para a condição 3

A condição 4 também apresentou a austenita, o FeCr e o FeCo como elementos principais para identificação das fases. Fichas ICSD 44862, ICSD 102751 e ICSD 102381, figura IV.25.

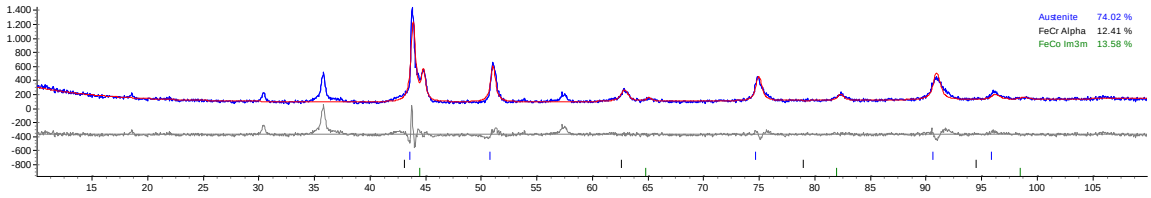


Figura IV.25: Difratograma com ajuste pelo método de Rietveld para a condição 4

A condição 5 foi que apresentou o maior percentual de austenita, 87,07%. O FeCr Alpha com 12,93%. Esses foram os elementos principais para identificação das fases. Fichas ICSD 44862 e ICSD 102751, figura IV.26.

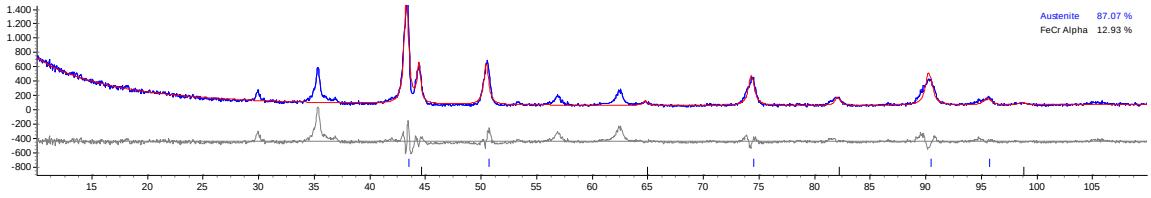


Figura IV.26: Difratograma com ajuste pelo método de Rietveld para a condição 5

Em todas as amostras analisadas, nota-se a presença de outros picos de menor intensidade no resultado experimental, característicos da presença de outras fases, que não coincidiram com o resultado ajustado das fichas utilizadas. Comparando com as ligas tradicionais os revestimentos possuem poucos picos de difração caracteristicos o que dificulta principalmente

a identificação de fases secundárias. Na figura IV.22, por exemplo, nota-se que picos importantes não foram identificados, detalhe na figura IV.27.

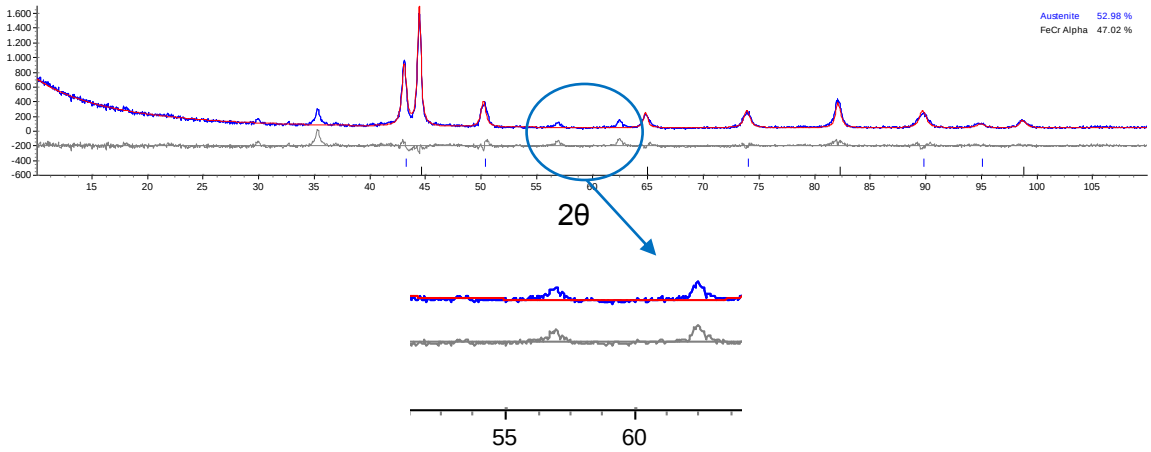


Figura IV.27: Detalhe da figura IV.22 - picos de difração importantes não identificados

Tabela IV.2 Comparação entre os resultados

Elementos	Condição 1	Condição 2	Condição 3	Condição 4	Condição 5
Austenita	52,98	62,18	76,22	74,02	87,07
FeCr Alpha	47,02	-	15,06	12,41	12,93
FeCo	-	37,82	8,72	13,58	-

IV.4 Ensaio de Aderência

O resultado do ensaio de aderência, *"pull-off"*, entre o revestimento e o substrato apresentou aderência satisfatória, tanto na interface revestimento / substrato quanto entre as lamelas. A força de ligação variou de 14,0 a 25,3 MPa para as 5 condições, com uma resistência à tração de adesão média global de 20,9 MPa, Tabela IV.3. Esta força é consideravelmente maior que os valores médios obtidos em outros processos [60].

Os valores mínimos recomendados, segundo a Norma PETROBRAS N-2568, são: 7 MPa para revestimentos a base de alumínio e 10 MPa para aços inoxidáveis [31].

A composição química das amostras mostra-se determinante de uma força adesiva maior, especificamente, com a presença do Cobalto, nas condições 2, 3 e 4.

As condições 1 e 2, figuras IV.28 e IV.29, carretéis 1 e 2, apresentaram, em quase toda a sua área, a falha de aderência entre o adesivo e, em alguns pontos, a falha entre as camadas depositadas.

A seguir, observam-se as imagens após o ensaio de aderência por tração.

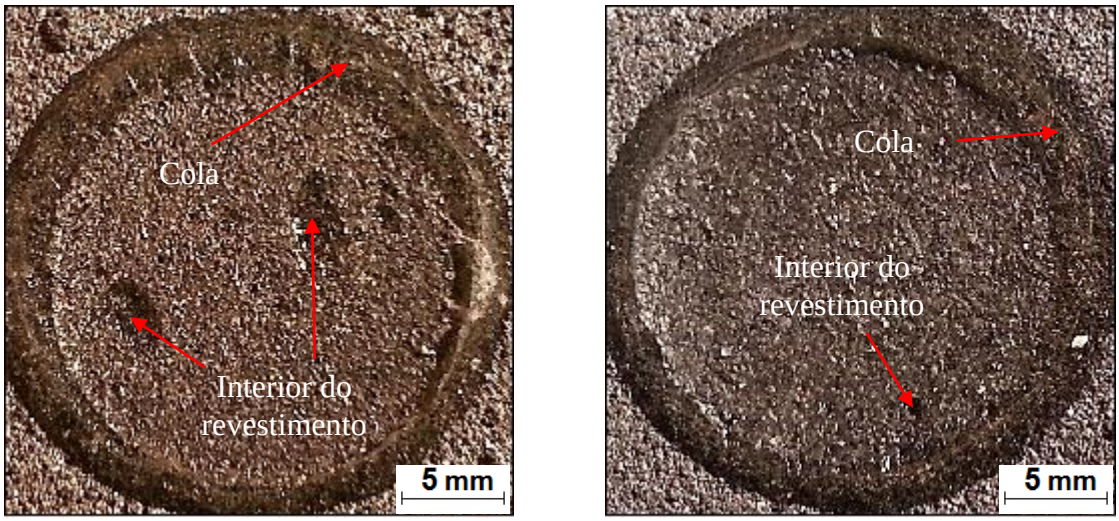


Figura IV.28 Aspecto da condição 1 – carretel 1 e 2, após o ensaio de adesão

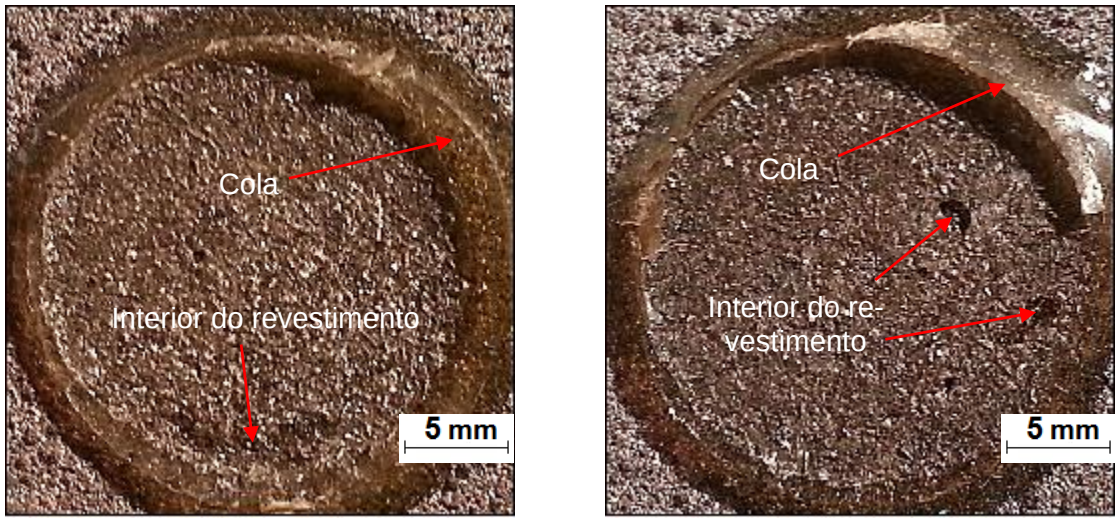


Figura IV.29 Aspecto da condição 2 – carretel 1 e 2, após o ensaio de adesão

As condições 3 e 4, figuras IV.30 e IV.31, apresentaram 3 tipos de falhas: falhas de adesão mais crítica, tipo “A”, fratura adesiva - falha de aderência entre o revestimento e o substrato, com a exposição do substrato; tipo “B” – fratura coesiva - falhas de coesão no interior da camada de revestimento; tipo “C” - falhas de aderência entre camadas e o tipo “Z” - a falha de aderência entre o adesivo e o revestimento. Com a exposição do substrato, condição 4, carretel 2, observa-se ainda um início de corrosão do substrato.

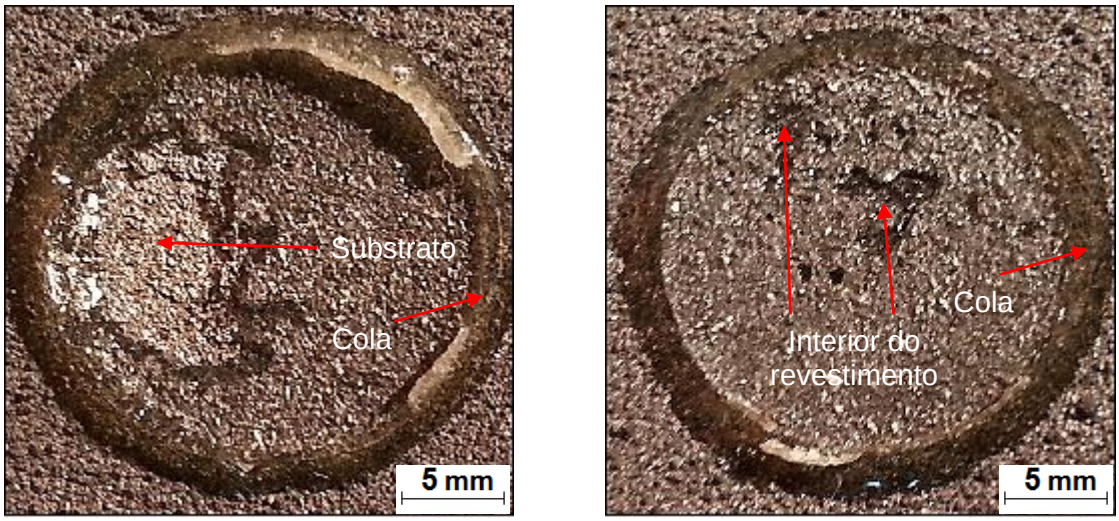


Figura IV.30 Aspecto da condição 3 – carretel 1 e 2, após o ensaio de adesão

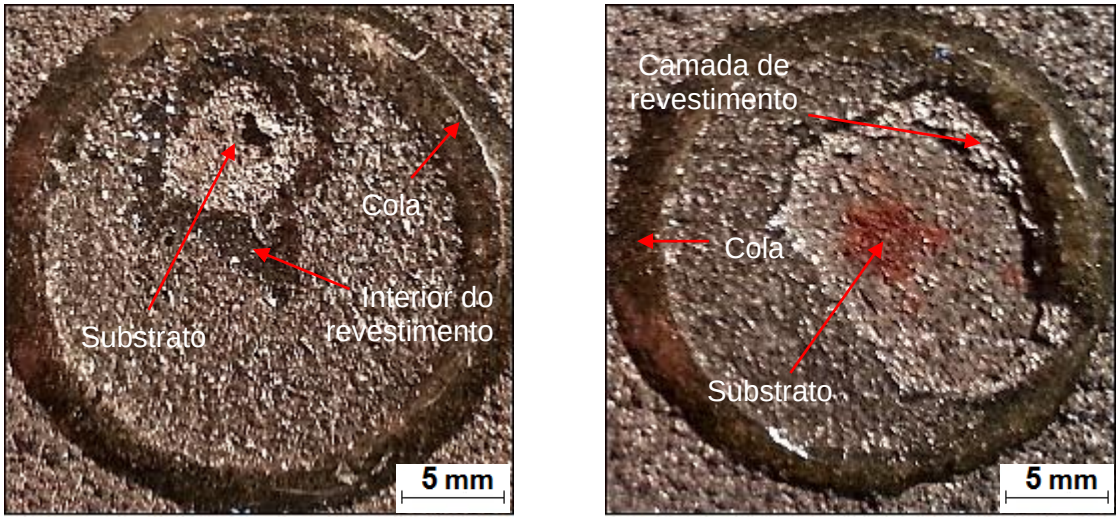


Figura IV.31 Aspecto da condição 4 – carretel 1 e 2, após o ensaio de adesão

A condição 5, figura IV.32, embora só tenha apresentado a falha de aderência entre o adesivo e o revestimento, em 100% de sua área, não pode ser considerada a melhor amostra, tendo em vista que a carga de tração foi apenas de 18 MPa, enquanto que nas condições de piores resultados, condição 3 e 4, obteve-se uma carga de tração bem superior: 24 MPa, carretel 1, condição 3 e 25,3 MPa, carretel 2, condição 4.

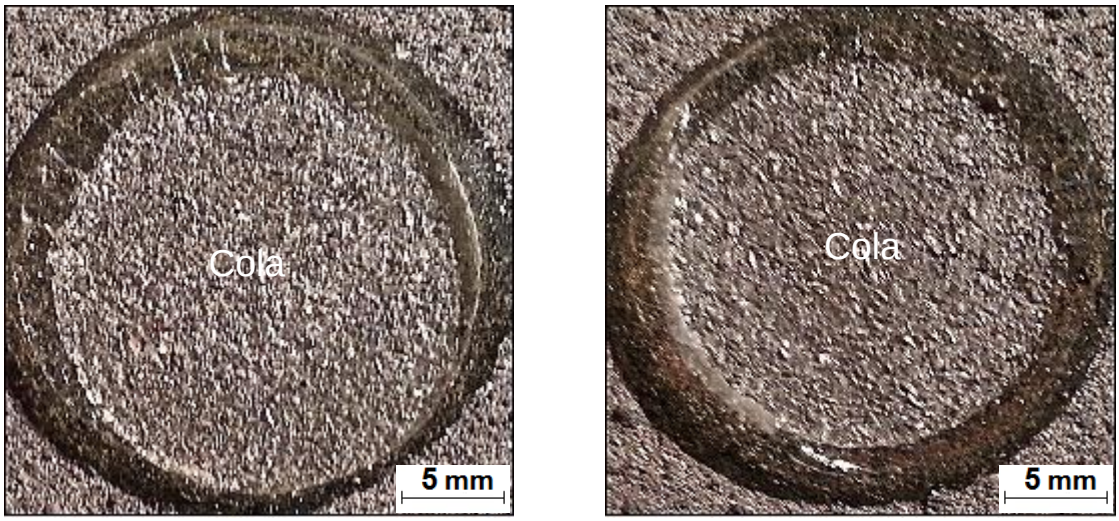


Figura IV.32 Aspecto da condição 5 – carretel 1 e 2, após o ensaio de adesão

Realizou-se uma análise dos diversos efeitos que podem afetar a aderência do revestimento. O teor de óxido e a magnitude das tensões residuais mostraram-se prejudiciais para a aderência. Além disso, foi apontado que a adesão é proporcional à velocidade e a energia térmica das partículas aspergidas, e que a fraca interação "*inter-splat*" encontradas nos revestimentos grosseiros sugeriram que as velocidades das partículas estavam no limite inferior da gama de velocidade do processo TS, causando assim baixa adesão do revestimento [61].

Os resultados do ensaio com o pistão F8 (carga de tração de até 28 MPa), estão demonstrados na Tabela IV.3, e a descrição dos tipos de falhas na Tabela IV.4.

Tabela IV.3 – Resultados do Ensaio de Aderência por Tração

Condição	Carretel	PSIG	MPa	Tipos de Falhas
1	1	86	24,2	Z
	2	50	14	Z
2	1	83	23,3	Z
	2	71	20	Z
3	1	85	24	30% A/B e 70% Z
	2	70	19,7	Z
4	1	81	22,8	10% A/B e 90% Z
	2	90	25,3	50% A/B e 50% Z
5	1	64	18	Z
	2	64	18	Z
Média		74,4	20,9	

Tabela IV.4 – Descrição dos Tipos de Falha

Tipo de Falha	Descrição
A	Falha de aderência entre o revestimento e o substrato, expondo o substrato.
B	Falhas de coesão no interior da camada de revestimento.
C	Falhas de aderência entre demão.
Z	Falha de aderência entre o adesivo e o revestimento.
Y	Falha de aderência entre o carretel e o adesivo.

IV.5. Ensaio de Corrosão - Névoa Salina

Após a finalização do ensaio de névoa salina, desligou-se a máquina em seu painel e então após 36 minutos a tampa da câmara foi aberta para retirada dos corpos de prova. A figura IV.33 mostra a câmara de névoa salina antes da retirada das amostras.

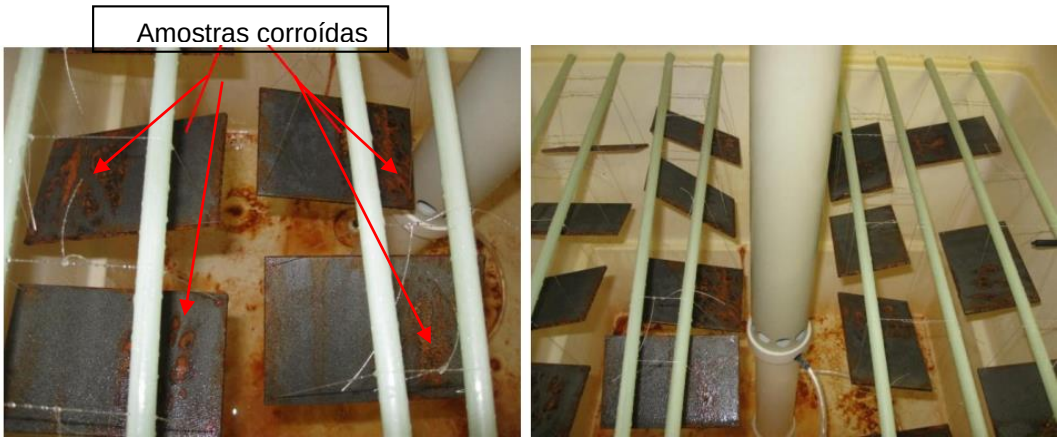


Figura IV.33: Amostras corroídas na posição de 15 o a 30o com a horizontal dentro da câmara de névoa salina

As figuras IV.34 a IV.36 mostram as amostras após o ensaio de névoa salina. Observando as amostras é possível notar diferenças no desempenho dos revestimentos, principalmente entre amostras não seladas e as amostras seladas, que permaneceram praticamente intactas. As bordas de todas as amostras foram ignoradas na avaliação, já que não estão protegidas pelo revestimento.

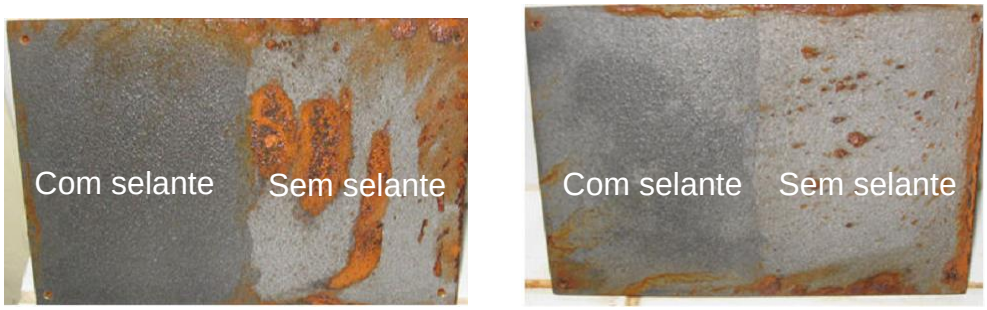


Figura IV.34: Amostras corroídas após retirada da câmara de névoa salina: condição 1 e condição 2

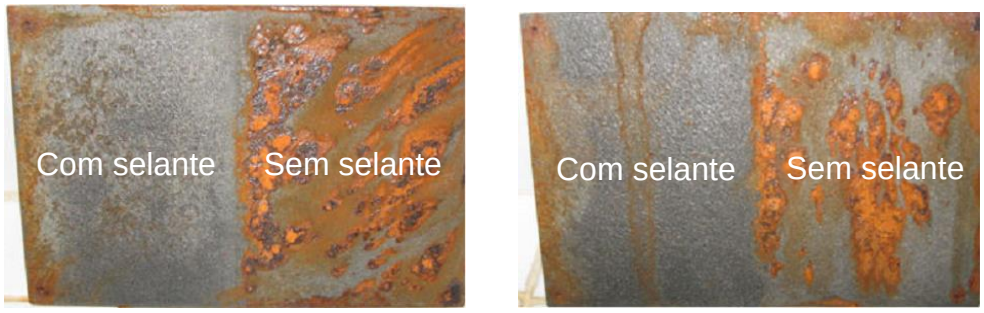


Figura IV.35: Amostras corroídas após retirada da câmara de névoa salina: condição 3 e condição 4



Figura IV.36: Amostras corroídas após retirada da câmara de névoa salina: condição 5

A corrosão, em geral, é um processo espontâneo e está constantemente transformando os materiais, geralmente metais, deteriorizando-os por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associado ou não a esforços mecânicos.

Devido a falhas na superfície, como poros e microtrincas, os seus elementos ficam expostos ao oxigênio, geralmente, através do ar ou da água. A reação química dos materiais com o oxigênio é o causador da oxidação em sua superfície.

Sendo um processo espontâneo que se passa na superfície do metal, devido as reações químicas e eletroquímicas com o meio, ter-se-ia a destruição total dos materiais metálicos, caso não se empregasse de mecanismos protetores, como, por exemplo, a aplicação de revestimentos por metalização [62].

Um desses processos de degradação dos revestimentos é o processo de formação de óxido de ferro hidratado, conhecido como ferrugem vermelha. O hidróxido ferroso ($Fe(OH)_2$), sofre transformação para hidróxido de ferro ($Fe(OH)_3$), que é mais instável e, subsequentemente, transformado para o óxido de ferro hidratado (corrosão vermelha) [63].

No ensaio de corrosão por névoa salina, onde o meio corrosivo encontra-se em forma de vapor e a temperatura encontra-se entre 35 e 47°C, esse tipo de reação se torna ainda mais agressiva.

Neste ensaio, todas as amostras com selante permaneceram praticamente intactas, sem nenhum sinal de corrosão, visto que essas amostras possuem uma barreira adicional.

Um estudo semelhante mostra que a condição 3 foi a que obteve o maior percentual de corrosão acelerada (névoa salina). No mesmo ensaio, a condição 2 obteve o melhor desempenho. A presença dos elementos de liga tungstênio, boro e principalmente o cobalto são responsáveis por uma película protetora, que impedem do ataque corrosivo [4].

Outros estudos revelam que a presença do molibdênio, em pequenas quantidades, aumenta a resistência à corrosão por “pites”. A figura IV.34, condição 2, sugere a formação desses pequenos pontos de corrosão. A provável causa para a formação de “pites” é a existência de falhas na camada superficial, permitindo a reação de átomos de molibdênio com o metal [4,41].

O ensaio de “salt spray” empregado neste trabalho, para análise da corrosão, é considerado como um processo corrosivo acelerado, por submeter às amostras em um ambiente severo

de corrosão dentro de uma câmera com elevada temperatura. Isso justifica o alto percentual de corrosão observado, acima de 50% da superfície total do revestimento.

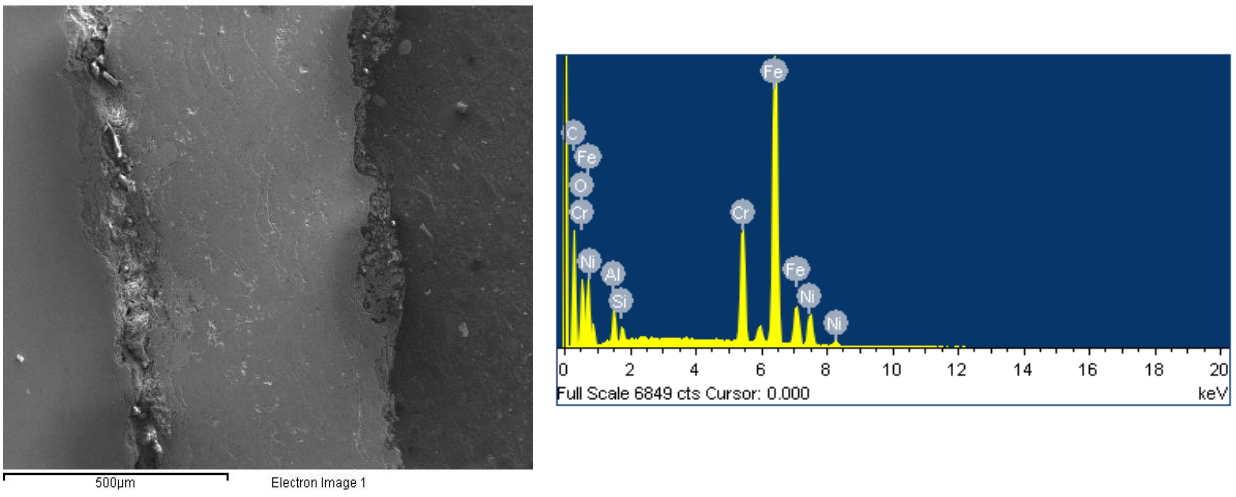
IV.5.1 MEV após ensaio de corrosão

As amostras foram analisadas no MEV, após o ensaio de corrosão por névoa salina, figuras IV.38 a IV.45. Novamente, as micrografias apresentam três espectros diferentes observados no MEV, via EDS, para cada condição: uma visão da área estudada; uma análise de linha e uma análise pontual em diversos setores da amostra.

Em todas as micrografias, exceto da condição 2, que não apresentou corrosão significativa, observa-se uma camada de corrosão na superfície do revestimento, ou seja, entre o revestimento e o baquelite. A quantidade de ferro indicada nos espectros do EDS de linha, na região corroída, comprovam a corrosão, figuras IV.38, IV.41 e IV.44.

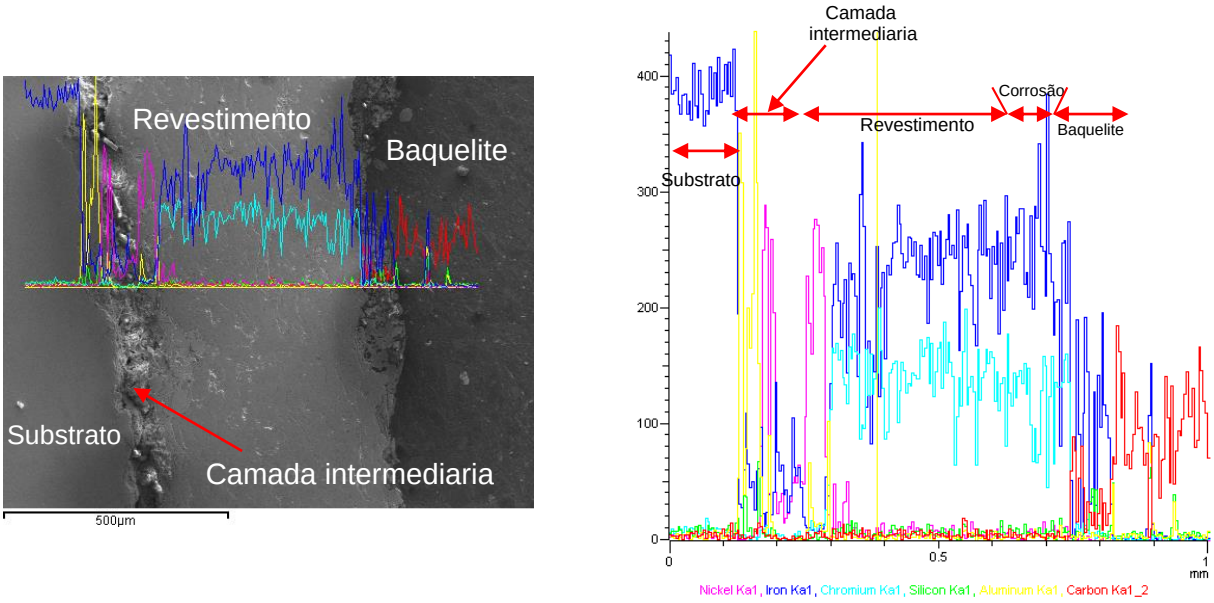
As micrografias com espectros EDS pontuais, onde são detectados os elementos que compõe aquele ponto específico, exclusivamente na área do revestimento, não apresentaram qualquer indicação de corrosão. Confirmaram apenas a formação de lamelas, defeitos, óxidos e microtrincas, decorrentes do processo de AT, de acordo com as análises precedentes feitas no MEV e MO.

A seguir, as figuras IV.37 a IV.45, apresentam as micrografias das condições 1, 3, e 4, no MEV.



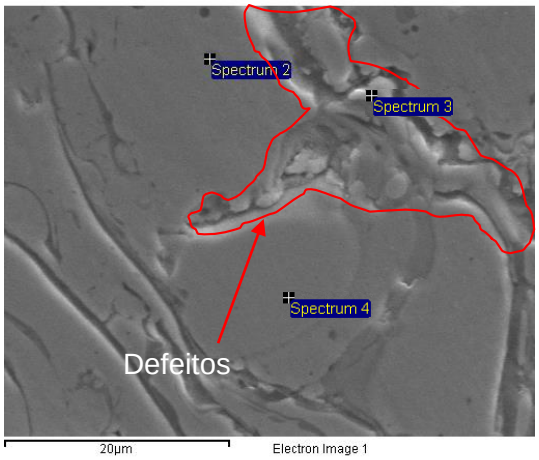
(a) (b)

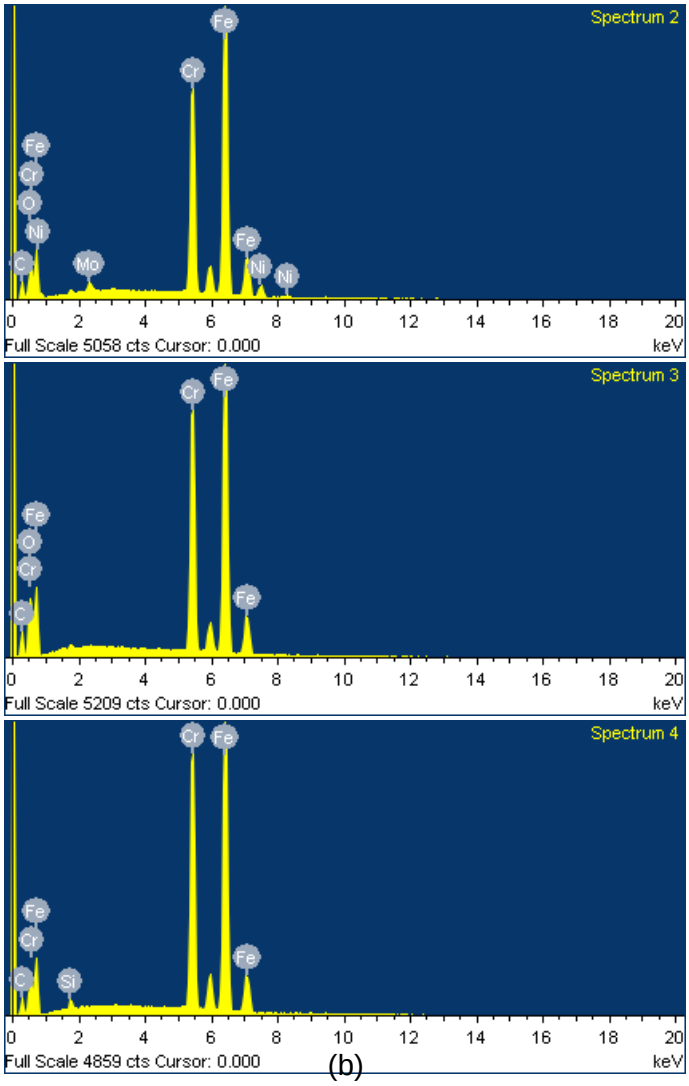
Figura IV.37: MEV - Condição 1, com corrosão: (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS da área estudada



(a) (b)

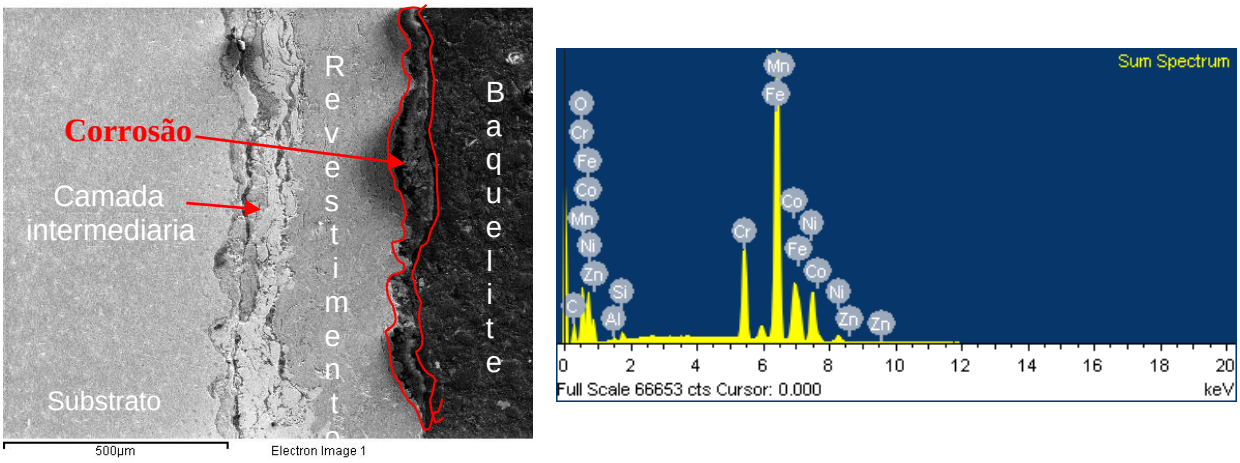
Figura IV.38: MEV - Condição 1, com corrosão: (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS de linha dos elementos





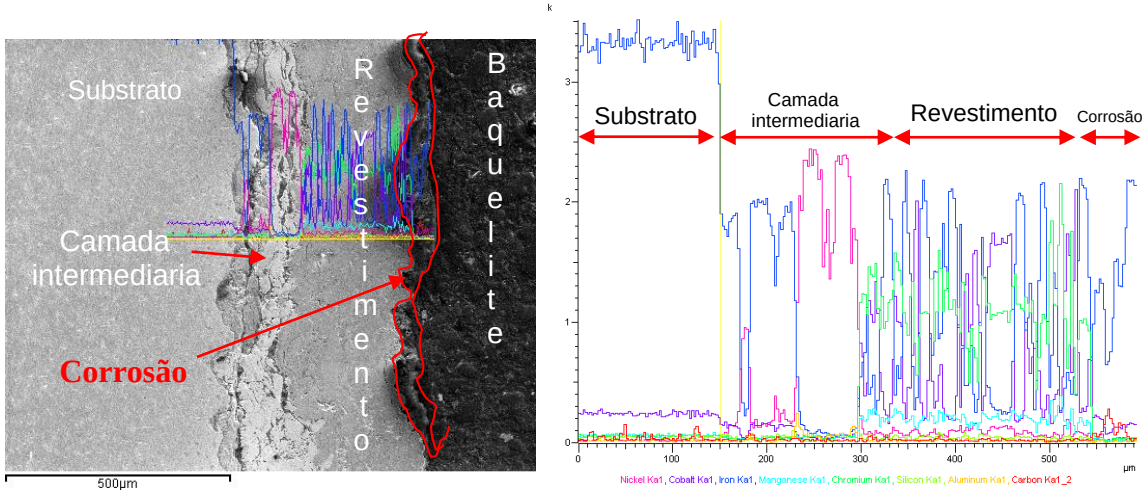
(a) (b)

Figura IV.39: MEV - Condição 1, com corrosão: (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS dos elementos da área 1, 2 e 3



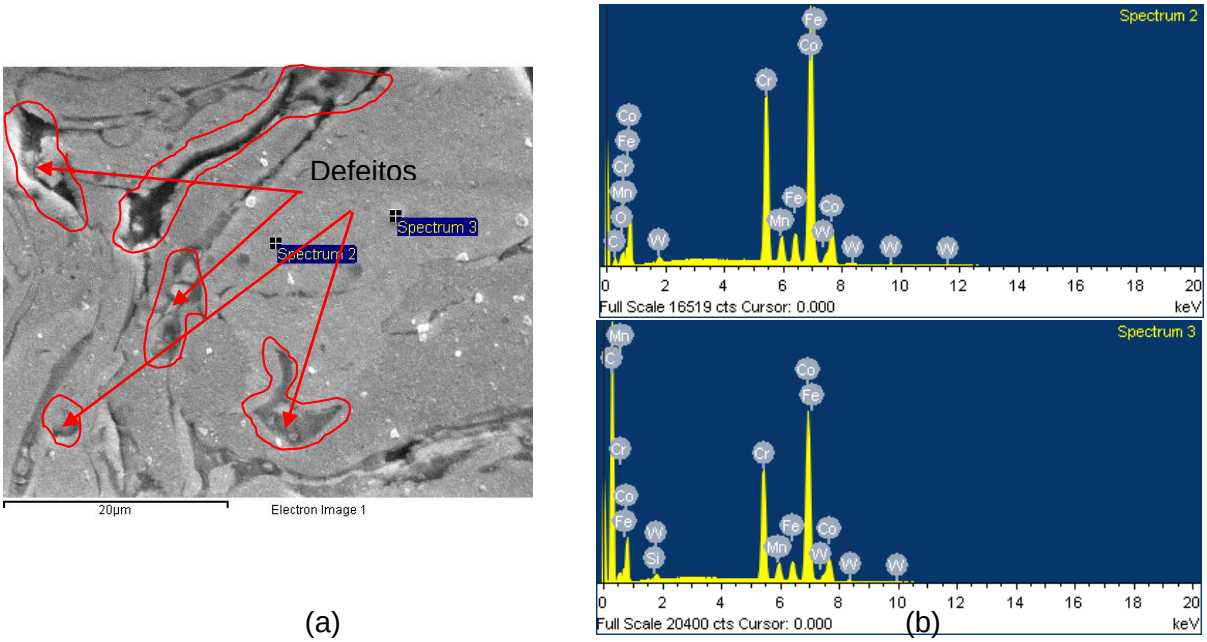
(a) (b)

Figura IV.40: MEV - Condição 3, com corrosão: (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS da área



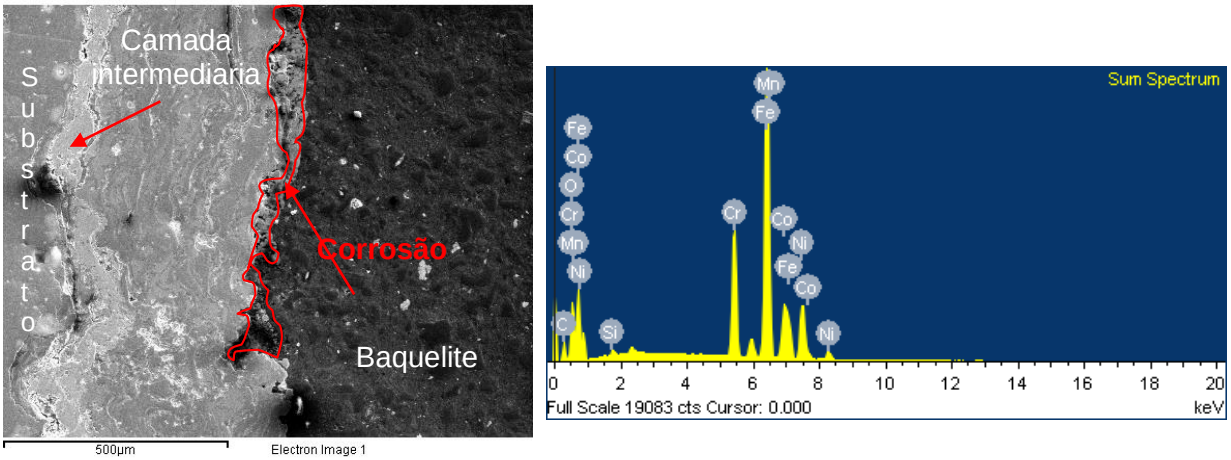
(a) (b)

Figura IV.41: MEV - Condição 3, com corrosão: (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS de linha



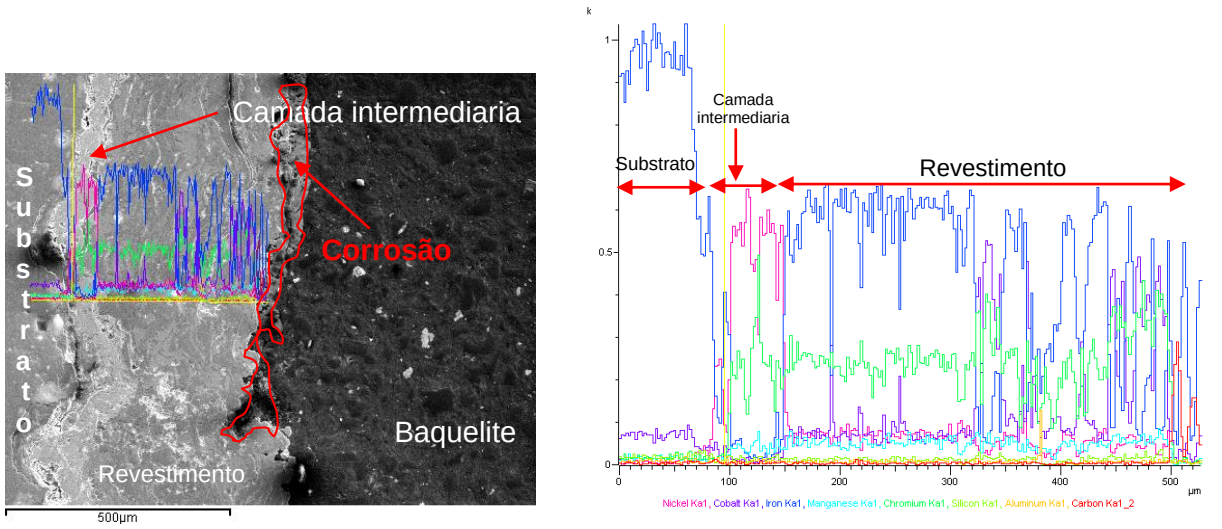
(a) (b)

Figura IV.42: MEV - Condição 3, com corrosão: (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS dos elementos da área 2 e 3



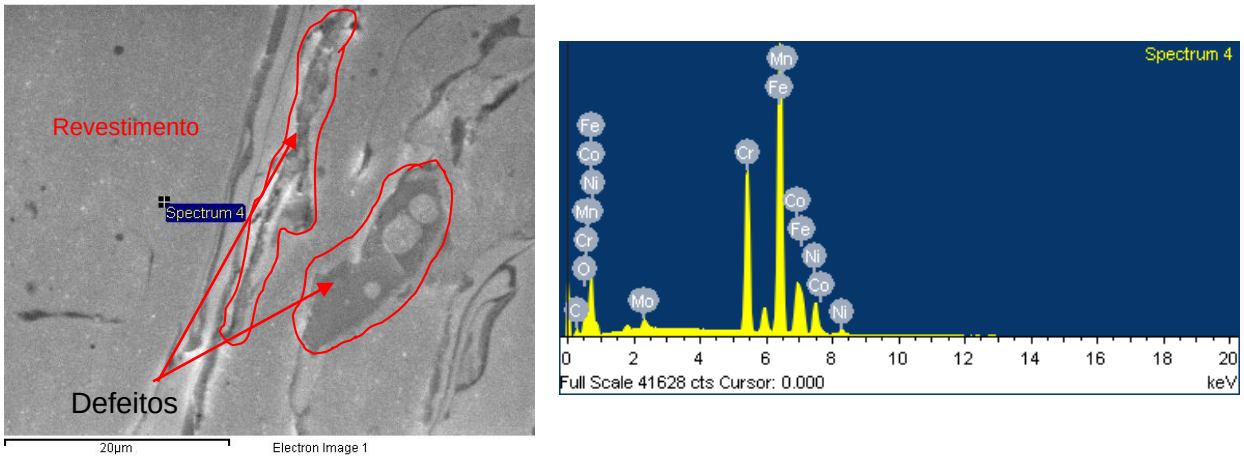
(a) (b)

Figura IV.43: MEV - Condição 4, com corrosão: (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS da área



(a) (b)

Figura IV.44: MEV - Condição 4, com corrosão: (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS de linha



(a) (b)

Figura IV.45: MEV - Condição 4, com corrosão: (a) Morfologia; (b) Espectro do EDS dos elementos da área 4

As análises feitas a partir de EDS de linha mostram a variação dos elementos de liga na região corroída, onde Cr e Mn, diminuem em intensidade.

Revestimentos a base de alumínio, NiCr (80/20%), apresentam maior resistência ao meio corrosivo, enquanto que os revestimentos a base de FeCr, condição 1, e CrNi (20/80%), apresentam menor resistência a esse meio [53].

Embora sejam visíveis as irregularidades na superfície do revestimento devido a um desgaste decorrente do processo de corrosão, com a respectiva diminuição de sua espessura, pode-se deduzir que a camada residual resiste ao meio corrosivo, o que poderia ser explicado pelo fato da camada ter elevada aderência e coesão e baixa porosidade, portanto, apresenta menos caminhos preferenciais para que seja corroída. Diversos estudos mostram que a deposição por AT, constitui-se numa maneira bastante promissora de proteção de peças contra a corrosão marinha [64,65].

IV.5.3 MO após ensaio de corrosão

Após o ensaio de corrosão por névoa salina, as amostras foram analisadas no MO, conforme as figuras IV.46 a IV.57. Confirma-se a camada de corrosão na superfície do revestimento, de acordo com as análises antecedentes no MEV. A espessura da corrosão estimada, segundo o método utilizado pelo programa acoplado ao MO, é de 150 a 200 µm.

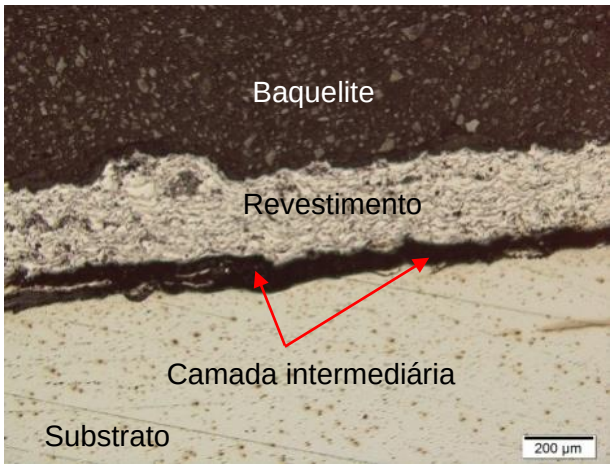


Figura IV.46: Morfologia da condição 1, com corrosão, no MO: aumento de 50x

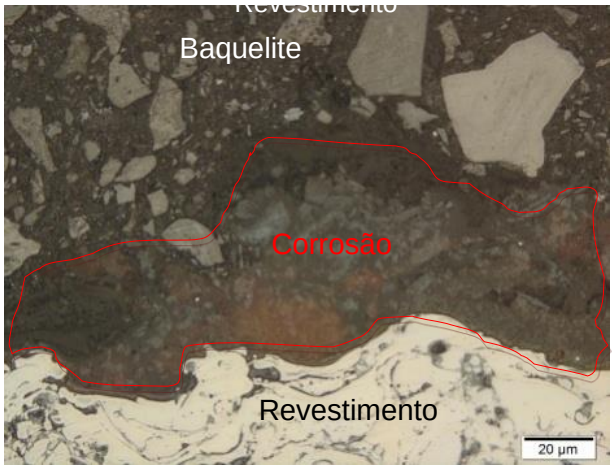


Figura IV.47: Morfologia da condição 1, com corrosão, no MO: aumento de 500x – Interface

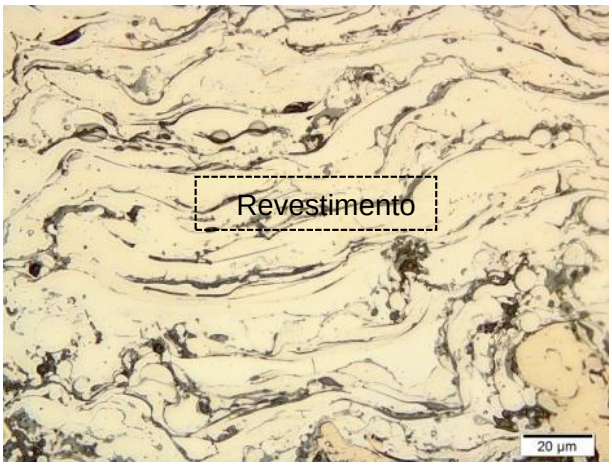


Figura IV.48: Morfologia da condição 1, com corrosão, no MO: aumento de 500x – Revestimento

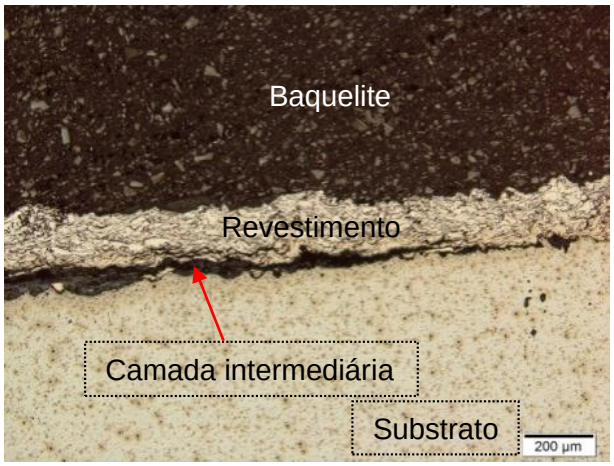


Figura IV.49: Morfologia da condição 3, com corrosão, no MO: aumento de 50x

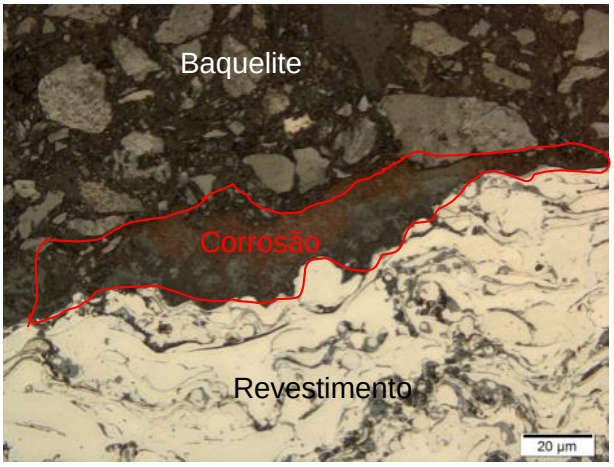


Figura IV.50: Morfologia da condição 3, com corrosão, no MO: aumento de 500x – interface

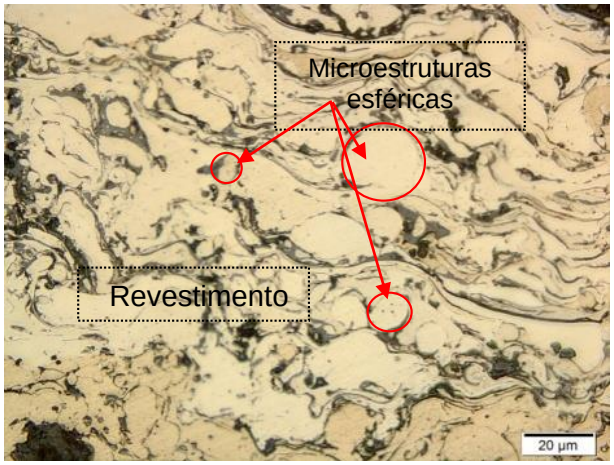


Figura IV.51: Morfologia da condição 3, com corrosão, no MO: aumento de 500x – Revestimento

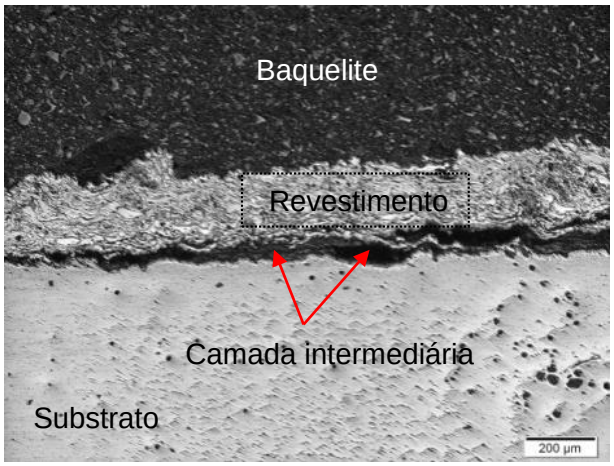


Figura IV.52: Morfologia da condição 4, com corrosão, no MO: aumento de 50x

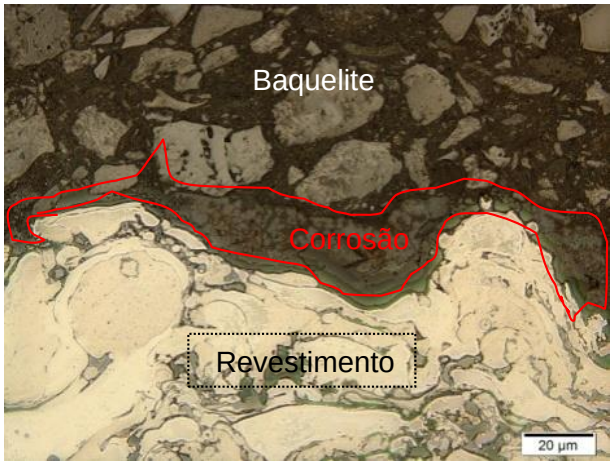


Figura IV.53: Morfologia da condição 4, com corrosão, no MO: aumento de 500x

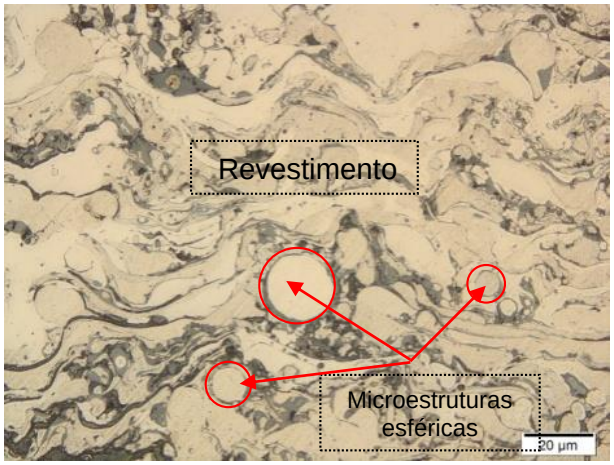


Figura IV.54: Morfologia da condição 4, com corrosão, no MO: aumento de 500x – Revestimento

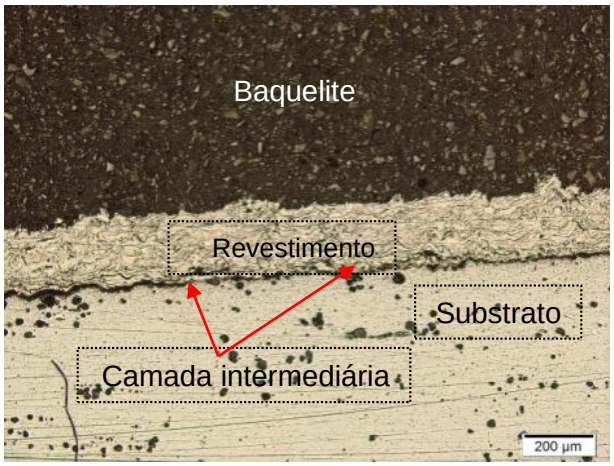


Figura IV.55: Morfologia da condição 5, com corrosão, no MO: aumento de 50x

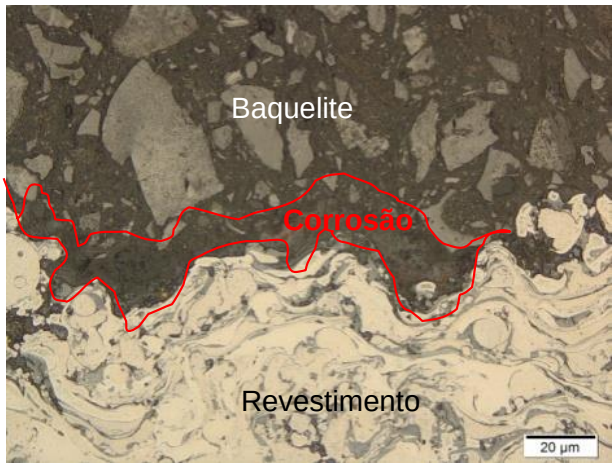


Figura IV.56: Morfologia da condição 5, com corrosão, no MO: aumento de 500x – Interface

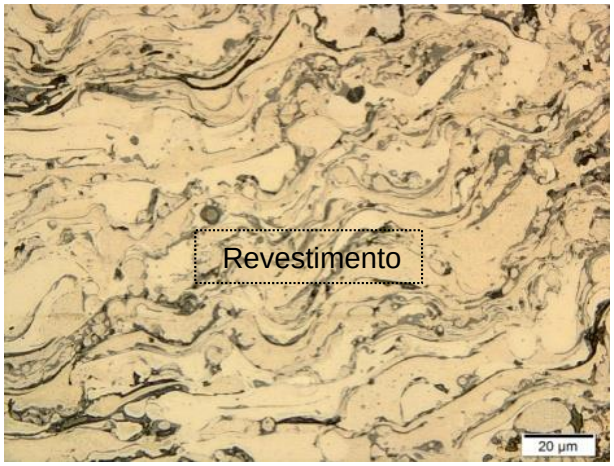


Figura IV.57: Morfologia da condição 5, com corrosão, no MO: aumento de 500x – Revestimento

Capítulo V – Conclusões e Sugestões para trabalhos futuros

V.I Conclusão

O presente trabalho conduziu a importantes informações através dos resultados encontrados na caracterização dos depósitos por análise no MEV, MO e pelo difratômetro de Raios-X, assim como na realização de ensaios de aderência e “salt spray”, de amostras produzidas pelo processo de aspersão térmica à arco elétrico. Os resultados apresentados e as discussões pertinentes conduziram às seguintes conclusões:

1. A composição química das ligas metálicas utilizadas é determinante para alcançar os resultados desejados, ou seja, resistência ao desgaste e proteção contra a corrosão em revestimentos obtidos pela técnica de aspersão térmica;
2. Os revestimentos apresentaram boa qualidade do revestimento devido a presença de uma estrutura lamelar, pois esta indica a eficiência do processo de aspersão térmica. A presença de óxidos e de poros não influenciaram nos resultados de adesão e resistência a corrosão.
3. No controle de qualidade do fio ou do pó metálico, na ausência da umidade do ar comprimido, na temperatura e no preparo da superfície, reside o bom resultado do processo de metalização. A superfície deve ser bem preparada para garantir firme aderência do revestimento, utilizando, por exemplo, o jateamento abrasivo.
4. Os resultados indicam que a condição onde foi possível observar a melhor relação adesão/resistência a corrosão foi a condição 2 com a presença de Co, Cr e Ni. A utilização de selante possibilitou um aumento significativo da resistência a corrosão em todas as condições.
5. A avaliação através de MEV possibilitou observar a variação dos elementos de liga ao longo da interface substrato/revestimento, bem como da camada de corrosão após o ensaio de salt spray;
6. As medições obtidas por difração de raios-x indicam a presença da austenita, do FeCr Alpha e do FeCo. Dentre todas as amostras a austenita apesentou a maior quantidade, 87,07%, na condição 5. Não foi encontrado o FeCr Alpha na condição 2 e nem o FeCo nas condições 1 e 5.

V.II Sugestões para trabalhos futuros

- Analisar os revestimentos estudados, quanto ao desgaste abrasivo;

- Utilizar os ensaios de potencial a circuito aberto e de polarização nos mesmos revestimentos aqui estudados, porém adicionar o ensaio de impedância eletroquímica. Esta técnica tem-se mostrado, segundo a literatura, bastante adequada para a análise de processos corrosivos em revestimentos metálicos aspergidos sobre substratos de aço carbono;

- Desenvolver uma técnica confiável para medição e identificação do teor de óxidos nos revestimentos metálicos;

- Uso do software “Thermocalc” para avaliar as fases formadas no revestimento, após a corrosão;

- Utilizar outros elementos de liga, como Zn, Ti e Mg na composição do revestimento, a fim de avaliar o efeito protetor dos mesmos. Analisar revestimentos com percentuais diferentes do elemento boro (B);

- Utilizar a aplicação de selante a vácuo, possibilitando um controle maior na sua deposição, evitando assim a não uniformidade dos selantes nos revestimentos;

- Estudar corrosão seletiva, devido à maior ocorrência corrosão por névoa salina em alguns pontos específicos no revestimento;

- Estudar de forma mais detalhada a corrosão por “*pite*”;

- Pesquisar novas fichas de determinação de fases para os picos de menor intensidade observados neste trabalho;

- Utilizar outra técnica de aspersão térmica e/ou outros parâmetros de aspersão, com o objetivo de comparar com os valores encontrados neste trabalho.

Referências Bibliográficas

[1] ASM International, Materials Park, Ohio, USA, Handbook of Thermal Spray Technology, 2004.

[2] SIEGMANN, STEPHAN; ABERT, CHRISTOPH; 100 years of thermal spray: About the inventor Max Ulrich Schoop; Surface & Coatings Technology 220 (2013) 3–13.

[3] R.A. MAHESH, R. JAYAGANTHAN* AND S. PRAKASH, “Characterisation of HVOF Sprayed NiCrAlY–0,4 wt-%CeO2 Coatings on Superalloys”, Surface Engineering, 2008, VOL 24, No. 5.

[4] SÁ BRITO, V.R.S., Caracterização de revestimentos metálicos aspergidos termicamente por arco elétrico, Tese de Mestrado, CEFET/RJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2010.

[5] GENTIL, V., Corrosão, Brasil, LTC Editora, Rio de Janeiro, Brasil, 2007.

[6] DORFMAN, M.R.; “Thermal Spray”. Advanced Materials & Processes, Vol. 160, n.10, p. 66, 2002.

[7] MARQUES, P.V., Apostila de Aspersão Térmica, UFMG, Infosolda. Disponível em <http://www.infosolda.com.br/images/Downloads/Artigos/processos_solda/asperso-termica.pdf>. Acesso em: 23/04/13.

[8] DORFMAN, M.R.; “Thermal Spray - Basic”. Advanced Materials & Processes, Vol. 160, n.7, p. 47, 2002.

[9] CASTOLIN EUTECTIC, disponível em: <http://www.eutectic.com.br/catalogos/catalogo_aspersao_termica.pdf>, Aspersão Térmica Metalização, Acesso em: 25/05/13.

[10] AWS – American Welding Society, Inc: Thermal Spraying Practice, Theory and Applications.

[11] THERMAL SPRAY COATINGS, Nature of Thermal Spray Coatings, disponível em: <http://www.gordonengland.co.uk/tsc.htm>. Acesso em: 25/04/2013.

[12] MENEZES, D.D., “Avaliação da resistência à corrosão de revestimentos de alumínio aplicados pela técnica de arco elétrico e chama convencional, em meio cloreto, Tese de Doutorado, COOPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

[13] DORFMAN, M.R.; “Thermal Spray - Processes”. Advanced Materials & Processes, Vol. 160, n.8, p.47, 2002.

[14] THORPE (1993).

[15] DORFMAN, M.R.; “Thermal Spray - Materials”. Advanced Materials & Processes, Vol. 160, n.9, p. 49, 2002.

[16] DETONATION THERMAL SPRAYING PROCESS, disponível em: <http://www.gordoneng-land.co.uk/ds.htm>. Acesso em: 18/10/13.

[17] PAWLOWSKI, L., “The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings”, Wiley Publishing, Inglaterra, 1995.

[18] DETONATION THERMAL SPRAYING PROCESS, disponível em: <http://www.gordonengland.co.uk/ds.htm>. Acesso em: 29/04/13.

[19] SANTOS, E.J.F., TOLEDO, L.B., CARRILHO, M.S., Comparativo entre os Processos de Aspersão Térmica na Manutenção, Infosolda. Disponível em: <http://www.infosolda . com. br/images/Downloads/Artigos/processos_solda/asperso-termica.pdf>. Acesso em: 24/05/13.

[20] J.C TAN, L LOONEY, M.S.J HASHMI, “Component repair using HVOF thermal spraying”, “Journal of Materials Processing Technology”, Volumes 92–93, 30 August 1999, Pages 203–208, “Materials Processing Research Centre, Dublin City University, Dublin 9, Ireland.

[21] SURFACE ENGINEERING FORUM, disponível em: <http://www.gordonengland.co.uk/ds.htm>. Acesso em: 18/10/13.

[22] BERNDT, C. C., BERNECKI, T., et.al, Handbook of Thermal SprayTechnology, ASM International, 2004.

[23] ACXYS TECHNOLOGIES, disponível em: <http://www.acxys.com/what-is-plasma.html>. Acesso em: 17/05/13.

[24] AZOM.COM, disponível em: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1061>. Acesso em: 24/05/13.

[25] SURFACE ENGINEERING FORUM, disponível em: <http://www.gordonengland.co.uk/ps.htm>, Acesso em: 22/05/13.

[26] DORFMAN, M.R.; "Thermal Spray". Advanced Materials & Processes, Vol. 160, n.10, p. 66, 2002.

[27] FRANK M.J. VAN DEN BERGE, Thermal spray process: an overview, Advanced Materials & Processes. 154.6 (Dec. 1998): p.31, COPYRIGHT 1998 ASM International.

[28] COMMERSALD GROUP, disponível em: <http://www.commersald.com/en/impianti/processo_pta.html>. Acesso em: 24/05/13.

[29] FUKANUMA, H, AND N. OHNO. 2004. A study of adhesive strength of cold spray coatings Thermal Spray 2004: Advances in Technology and Applications 329-334. Materials Park, ASM International.

[30] BALIĆ, EDIN E. MOUSAB HADAD, PARTHA P. BANDYOPADHYAY, AND JOHANN MICHLER. 2009. Fundamentals of adhesion of thermal spray coatings: adhesion of single splats. Acta Materialia 57:5921–5926.

[31] NORMA PETROBRAS N-2568, Revestimentos Anticorrosivos Aplicados por Aspersão Térmica, Janeiro 2004.

[32] SURFACE ENGINEERING FORUM, disponível em: <http://www.gordonengland.co.uk/ds.htm>. Acesso em: 18/10/13.

[33] SURFACE ENGINEERING FORUM, disponível em: <http://www.infosolda.com.br/biblioteca-digital/livros-senai/ensaios-nao-destrutivos-e-mecanicos/213-ensaio-mecanico-dobramento.html> "Ensaio Mecânico: Dobramento", Acesso em: 30/05/13.

[34] YOUNG, R. A.; "Introduction to the Rietveld method"; Young, R. A., ed.; International Union of Crystallography, Oxford University Press: New York, 1995.

[35] PEDRO, SANDRA DA SILVA; Propriedades ópticas, magnéticas e estruturais de monocristais Cs2 NaAlF6 dopados com cromo trivalente; Tese de Doutorado - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Física Armando Dias Tavares – 2011.

[36] CARVAJAL J. R., Structural analysis from powder diffraction data. The Rietveld Method. Ecole Thématique: Cristallographie et Neutrons (1997). Laboratoire Léon Brillouin (CEA/Saclay 91191 Gif sur Yvette Cedex), France. 1997.

[37] ROCHA, VIVIANE SANTOS; Identificação da fase sigma TIG manual autógeno de SAF 2707HD (UNS S32707) por difração de raios-x, Dissertação de Mestrado - Universidade do Estado do Rio de Janeiro – 2013.

[38] R.A. MAHESH, R. JAYAGANTHAN* AND S. PRAKASH, Characterisation of HVOF sprayed NiCrAlY–0,4 wt-%CeO2 coatings on superalloys, Surface Engineering, 2008, VOL 24, No. 5.

[39] OLYMPUS CORPORATION, disponível em: <http://www.olympus-ims.com/pt/microscope/stream/>, Acesso em: 27/5/13.

[40] ASTM D 4541 Standard test method for pull-off strength of coatings using portable adhesion testers. 2002. Philadelphia, USA.

[41] McINTYRE, N.S., CHAN, T.C., "Uses of Auger and X-ray photoelectron spectroscopy in Corrosion Science". In: Briggs, D., Seah, M.P., A Practical Surface Analysis, 2ed., chapter 10, England, John Wiley and Sons, 1990. APUD.

[42] ŠIMUNOVIĆ, KATICA. 2010. "Thermal Spraying Welding Engineering and Technology: Thermal Spraying", pp. 1-25. London: Ed. Eolss Publishers.

[43] KNIGHT, RICHARD AND RONALD W. SMITH. 1990. Thermal spray forming of materials ASM Handbook Volume 7, Powder Metal Technologies and Applications, pp. 408-419. Materials Park: ASM International.

[44] TERRES, C.J.F., "Avaliação de revestimentos de aços inoxidáveis depositados por aspersão térmica", Dissertação de Mestrado, UFPR, Curitiba, PR, 2006.

[45] CAPRA, A.R., "Desenvolvimento de intermetálicos Fe/Al através de Aspersão Térmica e tratamento posterior", Dissertação de Mestrado, UFPR, Curitiba, PR, 2005.

[46] PADILHA, H, "Estudo sobre revestimentos depositados por AT para melhorar o desempenho de conexões elétricas", Dissertação de Mestrado, PIPE/UFPR, Curitiba, Brasil, 2005.

[47] LUO, LAIMA, LIU, SHAOGUANG, LI, JIAN, WU, YUCHENG, "Thermal shock resistance of FeMnCrAl/Cr3C2–Ni9Al coatings deposited by high velocity arc spraying", Surface & Coatings Technology 205 (2011) 3467–3471.

[48] IORDANOVA, II., SURTCHEV, M., FORCEY, K.S., "Metallographic and SEM investigation of the microstructure of thermally sprayed coatings on steel substrates", Surface and Coatings Technology 139 2001 118 – 126.

[49] GUILEMANY, J.M., ESPALLARGAS, N., SUEGAMA, P.H., BENEDETTI, A.V., "Comparative study of Cr3C2 NiCr coatings obtained by HVOF and hard chromium coatings", ScienceDirect, Corrosion Science 48 (2006) 2998–3013.

[50] PADILHA, H, "Estudo sobre revestimentos depositados por AT para melhorar o desempenho de conexões elétricas", Dissertação de Mestrado, PIPE/UFPR, Curitiba, Brasil, 2005.

[51] ESPALLARGAS, N., BERGET, J., GUILEMANY, J.M., BENEDETTI, A.V., SUEGAMA, P.H., "Cr3C2–NiCr and WC–Ni "Thermal Spray Coatings as Alternatives to Hard Chromium for Erosion–Corrosion Resistance", ScienceDirect, Surface & Coatings Technology 202 (2008) 1405–1417.

[52] COBALT DEVELOPMENT INSTITUTE, disponível em: <http://www.thecdi.com/cobaltfacts.php>, "Cobalt Development Institute**"**. Acesso em: 26/09/13.

[53] SANTOS, A. O., "Estudo da resistênc ia a corrosão em a o e revestimentos visando aplica ão em hastes de bombeio de petróleo", Disserta ão de Mestrado, UNIT, Aracaju, SE,. 2008.

[54] SCHIEFLER, M.F., 2004, Estudos Microestrutural e Eletroquímico de Revestimentos Metálicos Depositados por Aspersão Térmica, tese de D.Sc., UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.

[55] ŠIMUNOVIĆ, KATICA. 2010. "Thermal Spraying Welding Engineering and Technology: Thermal Spraying", pp. 1-25. London: Ed. Eolss Publishers.

[56] KNIGHT, RICHARD AND RONALD W. SMITH. 1990. “Thermal Spray Forming of Materials”; ASM Handbook Volume 7, Powder Metal Technologies and Applications, pp. 408-419. Materials Park: ASM International.

[58] RODRIGUEZ, R.M.H.P., SILVA, J.M., PAREDES, R.S.C., Proteção contra a corrosão marinha - comparação de Revestimentos de alumíniodepositados por aspersão Térmica comar comprimido, argônio e nitrogênio”, 2º. CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS.

[59] P.H. SUEGAMA, N. ESPALLARGAS, J.M. GUILEMANY, J. FERNÁNDEZ, A.V. BENEDETTI, “Study of Immersion Time Inxuence in the Corrosion Resistance of Thermal Spray Coatings in 3.4% NaCl solution”, in: European Corrosion, Congress—EUROCORR 2005, Lisbon, 2005, pp. 9, CDROM.

[60] YOUNG, WT, AND J REEP. 2004. “Application and Performance of Thermally Sprayed Aluminum and Zinc on Steel”. Corrosion 4719:15-22.

[61] SOBOLEV, V.V., J.M., GUILEMANY, AND J.A., CALERO. 2000. “Development of Coating Structure and Adhesion During High Velocity Oxygen-fuel Spraying of WC-Co Powder on a Copper Substrate”. Journal of Thermal Spray Technology 9(1):100–106.

[62] GENTIL, V., Corrosão, Brasil, LTC Editora, Rio de Janeiro, Brasil. 2007.

[63] SOUZA, E. A., “Avaliação de inibidores de corrosão para sistemas de resfriamento industrial operando com ciclo elevado de concentração”, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil. 2007.

[64] PAREDES, R.S.C., RODRIGUEZ, R.M.H.P., PAEZ, M.T.P., VIANNA, G., CAPRA, A., “Resistência a corrosão marinha de revestimentos de alumínio”, 2º. CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS.

[65] CASTELETTI, L.C., FERNANDES, F.A.P., TAKEYA, G.S., PICON, C.A., TREMILIOSI-FILHO, G., “Avaliação da resistência à corrosão do aço aisi 420 depositado por processos variados de aspersão térmica”, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística - SMM, 13560-250; São Carlos, SP.