CEFET/RJ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

ASPECTOS DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS DE NÍQUEL-CROMO E COBALTO-CROMO OBTIDAS PELO PROCESSO DE ASPERSÃO TÉRMICA POR ARCO ELÉTRICO

Mateus Rangel Duarte Carneiro

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.

Orientador:

Hector Reynaldo Meneses Costa

Rio de Janeiro

Outubro de 2016

ASPECTOS DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS DE NÍQUEL-CROMO E COBALTO-CROMO OBTIDAS PELO PROCESSO DE ASPERSÃO TÉRMICA POR ARCO ELÉTRICO

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.

Mateus Rangel Duarte Carneiro

Aprovada por:

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

Prof. Ricardo Alexandre Amar de Aguiar, D.Sc.

Prof. Ivan Napoleão Bastos, (UERJ), D.Sc.

Rio de Janeiro

Outubro de 2016

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central do CEFET/RJ

C289 Carneiro, Mateus Rangel Duarte
Aspectos de resistência à corrosão de ligas de níquel-cromo e cobalto-cromo obtidas pelo processo de aspersão térmica por arco elétrico / Mateus Rangel Duarte Carneiro.—2016.
xiii, 60f. : il. (algumas color.) , grafs. , tabs. ; enc.

Dissertação (Mestrado) Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca , 2016.
Bibliografia : f. 55-60
Orientador : Hector Reynaldo Meneses Costa

1. Engenharia mecânica. 2. Metais – Corrosão. 3. Aspersão térmica. 4. Revestimentos. 5. Cobalto. I. Costa, Hector Reynaldo Meneses (Orient.). II. Título.

CDD 620.11223

A Deus, que nos deu uma nova esperança através da presença de Jesus Cristo no mundo, permitindo que todos sejam iluminados diariamente através da fé.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por fornecer a confiança, saúde e energia necessárias para execução de cada etapa deste trabalho. Agradeço também a todos que direta ou indiretamente contribuíram para o andamento deste projeto, em especial:

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

Ao meu orientador Prof. Hector Reynaldo Meneses Costa pela oportunidade de desenvolver essa dissertação, sempre com muita paciência e confiança na minha capacidade como aluno, disponibilizando todo o seu conhecimento e tempo necessário para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Ivan Napoleão Bastos, e o seu aluno de Pós-Doutorado Iuri Bezerra de Barros, do Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), campus de Nova Friburgo, pelo fundamental apoio na realização de ensaios indispensáveis para a conclusão deste trabalho, assim como na interpretação dos resultados.

Ao Prof. José Brant de Campos, do Departamento de Engenharia Mecânica – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), por gentilmente possibilitar a realização de análises imprescindíveis para o sucesso desta dissertação.

Ao Prof. Ricardo Alexandre Amar de Aguiar, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais (PPEMM) do CEFET/RJ, por aceitar o convite para participar da banca desta defesa, compartilhando o seu conhecimento e contribuindo para uma melhor discussão sobre os resultados deste trabalho.

A todos os membros do Laboratório de Materiais do CEFET/RJ, assim como aos alunos Júlia Trojan, Ivan Lima, Flávia Gomes, Caroline Lucena e Fernando Matos por todo o apoio que foi crucial para a concretização das diferentes etapas deste trabalho.

Ao CNPq pelo suporte financeiro, que permitiu a realização de alguns ensaios deste trabalho.

A toda a minha família e minha namorada que sempre compreenderam a minha ausência durante a realização deste trabalho.

"A vontade de se preparar precisa ser maior que a vontade de vencer" (Bob Knight)

RESUMO

ASPECTOS DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS DE NÍQUEL-CROMO E COBALTO-CROMO OBTIDAS PELO PROCESSO DE ASPERSÃO TÉRMICA POR ARCO ELÉTRICO

Mateus Rangel Duarte Carneiro

Orientador:

Hector Reynaldo Meneses Costa

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.

Neste trabalho foram avaliados os aspectos de resistência à corrosão dos revestimentos metálicos de ligas contendo Co e Cr depositados pelo processo de aspersão térmica por arco elétrico em substratos de aço carbono. Foi avaliada também a atuação de um selante epóxi, aplicado sobre os revestimentos, como barreira adicional contra a corrosão. A técnica de Difração de Raios-X foi utilizada para identificar e quantificar as fases presentes nos revestimentos. A resistência à corrosão dos revestimentos e do selante, em meio aquoso de 3,5% NaCl, foi avaliada por métodos eletroquímicos de Potencial de Circuito Aberto, Curvas de Polarização e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. A identificação e análise dos defeitos presentes nos revestimentos foram realizadas a partir de imagens obtidas por Microscopia Ótica (MO). O percentual de defeitos presentes na superfície dos revestimentos foi calculado através do Processamento Digital de Imagens (PDI), cujas imagens foram geradas a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados obtidos por MO, MEV e PDI revelaram uma camada aspergida bastante uniforme, com um menor percentual médio defeitos para o revestimento contendo Co. A análise eletroquímica do potencial de circuito aberto (OCP) e do potencial de corrosão (E_{corr}) indicaram uma maior resistência à corrosão do revestimento contendo Co. Todos os resultados eletroquímicos indicam a atuação do selante como uma barreira efetiva contra a corrosão, sobretudo os resultados da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para baixas frequências que revelaram o aumento de uma ordem de grandeza da impedância eletroquímica das amostras com selante.

Palavras-chave:

Aspersão Térmica; Cobalto; Corrosão; Cromo; Defeitos; Impedância Eletroquímica; Microscopia; Revestimentos.

Rio de Janeiro

Outubro de 2016

ABSTRACT

ASPECTS OF CORROSION RESISTANCE OF NICKEL-CHROME ALLOYS AND COBALT-CHROME DEPOSITED BY ELECTRIC ARC SPRAYING PROCESS

Mateus Rangel Duarte Carneiro

Advisor:

Hector Reynaldo Meneses Costa

Abstract of dissertation submitted to Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais – Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca CEFET/RJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Mechanical Engineering and Materials Technology.

This study evaluated some aspects of the corrosion resistance of metal coatings of alloys containing Co and Cr deposited by electric arc spraying process on carbon steel substrates. It also evaluated the performance of an epoxy sealant, applied onto the coating as an additional barrier against corrosion. The diffraction X-ray technique was used to identify and quantify phases in the coatings. The corrosion resistance of coatings and sealant in 3.5% NaCl aqueous solutions was evaluated by electrochemical methods such as Open-Circuit Potential, Polarization curves and Electrochemical Impedance Spectroscopy. The identification and analysis of coating defects were made using Optical Microscopy (OM) images. The quantification of surface defects was realized by Digital Image Processing (DIP), whose images were obtained by Scanning Electron Microscopy (SEM). The results of OM, SEM and PDI showed a fairly uniform sprayed coating, with a lower average percentage of defects in the coating containing Co. The electrochemical analysis of the open circuit potential (OCP) and the corrosion potential (E_{corr}) showed a higher corrosion resistance of in the coating containing Co. All results indicate that the sealant provides an effective barrier against corrosion, especially the electrochemical Impedance Spectroscopy results for low frequencies which showed an increase of an order of magnitude of the electrochemical impedance of the samples with sealant.

Keywords:

Chrome; Coatings; Cobalt; Corrosion; Defects; Electrochemical impedance; Microcopy; Thermal Spraying.

Rio de Janeiro

October, 2016

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS ..... **xi**
LISTA DE TABELAS ..... **xiii**
I. Introdução **1**
I.1 Motivação 2
I.2 Objetivos 2
II. Revisão Bibliográfica **4**
II.1 O processo de aspersão térmica 4
II.2 Aspersão térmica por arco elétrico 5
II.3 Revestimentos aspergidos de Co e Cr 7
II.4 Características dos revestimentos depositados por aspersão térmica 7
II.4.1 Panquecas 8
II.4.2 Inclusões de óxidos 10
II.4.3 Porosidades 10
II.5 Selante para revestimentos depositados por aspersão térmica 12
II.6 Métodos de avaliação eletroquímica 13
II.6.1 Potencial de circuito aberto e curvas de polarização 13
II.6.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) 17
II.7 Processamento e Análise Digital de Imagens (PADI) 21
III. Metodologia Experimental **23**
III.1 Materiais 23
III.2 Métodos de Fabricação 25
III.2.1 Equipamento de aspersão térmica 25
III.2.2 Corte, embutimento, lixamento e polimento 27
III.3 Técnicas de Caracterização 28
III.3.1 Processamento e Análise Digital de Imagens (PADI) 28
III.3.2 Difração de raios-X 31
III.3.3 Microscopia Ótica 31
III.3.4 Ensaios de corrosão 31
IV. Resultados e Discussões **34**
IV.1 Microscopia Ótica 34
IV.2 Processamento e Análise Digital de Imagens (PADI) 37
IV.3 Ensaio de difração de raios-X 43
IV.4 Ensaios de corrosão 45
IV.4.1 Potencial de circuito aberto 45
IV.4.2 Curvas de polarização 47
IV.4.3 Espectroscopia de impedância Eletroquímica (EIE) 49

V. Conclusões 53
VI. Sugestões para trabalhos futuros 54
Referências Bibliográficas 55

LISTA DE FIGURAS

Figura I.1: Corrosão marinha de uma tubulação usada na produção de petróleo [3]. A seta verde destaca a região corroída da estrutura. 1
Figura II.1: Esquema da aplicação do revestimento por aspersão térmica [8]. 5
Figura II.2: Desenho esquemático do processo de aspersão térmica por arco elétrico [12]. 6
Figura II.3 – Desenho esquemático da microestrutura do revestimento por aspersão térmica [11]. 8
Figura II.4: Esquema da estrutura lamelar formada por panquecas em revestimentos por aspersão térmica [22]. 9
Figura II.5: Micrografia das partículas na forma de disco (a) e disco com salpicos (b) em revestimentos por aspersão térmica [23]. 9
Figura II.6: Desenho esquemático mostrando os tipos de porosidades presentes no revestimento aspergido termicamente [24]. 11
Figura II.7: Desenho esquemático de diferentes tipos de vedação com selante: (a) impregnação, (b) selagem, (c) primeira camada e (d) camada espessa. [25]. 13
Figura II.8: Esquema do contra-eletrodo (CE), eletrodo de referência (ER) e eletrodo de trabalho (ET) de uma célula eletroquímica com solução de 3,5% de NaCl, conectada ao potenciostato e ao computador para levantamento das curvas de polarização [30]. 14
Figura II.9: Exemplo de uma curva de Tafel experimental. Adaptado de [34]. 16
Figura II.10: Representação do diagrama de Nyquist, com destaque para os principais parâmetros: R_Ω, Rp e C_p. Adaptado de [21]. 19
Figura II.11: Representação do diagrama de Nyquist com extrapolação do semicírculo. Adaptado de [36]. 19
Figura II.12: Representação do diagrama de Bode. Adaptado de [21]. 20
Figura II.13: Esquema com as etapas do PADI [42]. 21
Figura III.1: Chapa de aço carbono após revestimento por aspersão térmica e aplicação parcial do selante. Destaque também para a resina azul nas arestas. 23
Figura III.2: Carretéis contendo os arames de deposição. 25
Figura III.3: Processo de aspersão térmica. 25
Figura III.4: Desenho esquemático da instalação do equipamento de aspersão térmica por arco elétrico [44]. 26
Figura III.5: Chapas de aço após limpeza mecânica por jateamento. 27
Figura III.6: Microscópio Eletrônico de Varredura do Laboratório de Metalografia do CEFET/RJ. 28
..... 30
Figura III.7: Seleção da região (contorno amarelo) da micrografia recortada através do software Fiji ImageJ. 30
Figura III.8: Resultados da análise PADI, com destaque para a interface do Fiji ImageJ, a imagem com os contornos dos defeitos e a área total dos defeitos encontrados (%Área). 30
Figura III.9: Célula eletroquímica, com destaque para os eletrodos de trabalho e de referência (a), assim como o contra-eletrodo (b). 32
Figura III.10: Potenciostato acoplado ao computador. 32
Figura IV.1 – Micrografias para as condições 1 (a) e 2 (b), com 100x de aumento. 34
Figura IV.2: Micrografias para as condições 1 (a) e 2 (b), com 500x de aumento. 35
(b) 36
Figura IV.3: Micrografias para as condições 1 (a) e 2 (b), com 1000x de aumento. 36
(b) 39
Figura IV.4: Imagem da micrografia 3 da condição 1 antes (a) e após a análise através da técnica de PADI (b). 39
..... 40

Figura IV.5: Imagem da micrografia 4 da condição 2 antes (imagem de MEV à esquerda) e após a análise através da técnica de PADI (à direita). 40
Figura IV.6: Imagem da micrografia 5 da condição 2 antes (imagem de MEV à esquerda) e após a análise através da técnica de PADI (à direita). 40
Figura IV.7: Imagem da micrografia 6 da condição 2 antes (imagem de MEV à esquerda) e após a análise através da técnica de PADI (à direita). 41
Figura IV.8: Difratogramas das condições 1 (a) e 2 (b). 43
Figura IV.9: Potencial de circuito aberto com o tempo para a condição 1 com e sem selante. ... 45
Figura IV.10: Potencial de circuito aberto com o tempo para a condição 2 com e sem selante. .. 46
Figura IV.11: Curva de polarização para a condição 1 com e sem selante. 47
Figura IV.12: Curva de polarização para a condição 2 com e sem selante. 47
..... 50
Figura IV.13 – Diagrama de Bode para a condição 1 com e sem selante. 50
Figura IV.14: Diagrama de Bode para a condição 2 com e sem selante. 50
Figura IV.15: Diagrama de Nyquist para a condição 1 com e sem selante. 51
Figura IV.16: Diagrama de Nyquist para a condição 2 com e sem selante. 51

LISTA DE TABELAS

Tabela III.2 – Composição química dos arames utilizados para a aplicação dos revestimentos (apenas valores maiores do que 0,01%). 24
Tabela III.3 – Denominação das ligas, combinação dos arames e camada intermediária. 24
Tabela III.4 – Valores dos parâmetros utilizados no processo de aspersão térmica. 26
Tabela IV.1 – Resultado do percentual de porosidades encontrado por PADI para as condições 1 e 2. 38
Tabela IV.2 – Comparativo entre os resultados de difração de raios-X deste trabalho com ANTUNES [49]..... 44
Tabela IV.3 – Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir da curva de polarização das condições 1 e 2. 48

Capítulo I - Introdução

Os ambientes marinhos de produção da indústria offshore de petróleo e gás apresentam condições bastante agressivas de erosão e corrosão que são responsáveis por cerca de 15% das falhas na produção [1]. Essas falhas podem aumentar o número de acidentes e comprometer a segurança das estruturas offshore, além de aumentar os custos devido a paradas na produção, manutenções e substituições de peças e componentes industriais [1].

A combinação do ataque eletroquímico com a erosão mecânica acelera a taxa de degradação e reduz consideravelmente a vida útil dos materiais expostos ao ambiente marinho severo. A utilização dos materiais em meios agressivos, durante um período de tempo, provoca o aparecimento de sinais de deterioração, sobretudo na superfície, podendo afetar a funcionalidade do componente ou do conjunto antes do previsto. Por isso, o conhecimento das condições da superfície e a natureza do substrato é de crucial importância na fabricação dos materiais utilizados nesses meios. Diante disso, a indústria do petróleo está cada vez mais preocupada em buscar materiais que combinem boa resistência à corrosão e resistência mecânica, sendo estes requisitos fundamentais [1] [2].

A intensa degradação provocada pelo ambiente marinho é particularmente preocupante para a indústria do petróleo, sobretudo devido a corrosão em tubulações usadas para a exploração, perfuração, produção e distribuição do óleo [2]. A Figura I.1 mostra um exemplo de corrosão marinha provocada na tubulação de uma plataforma de produção de petróleo [3].

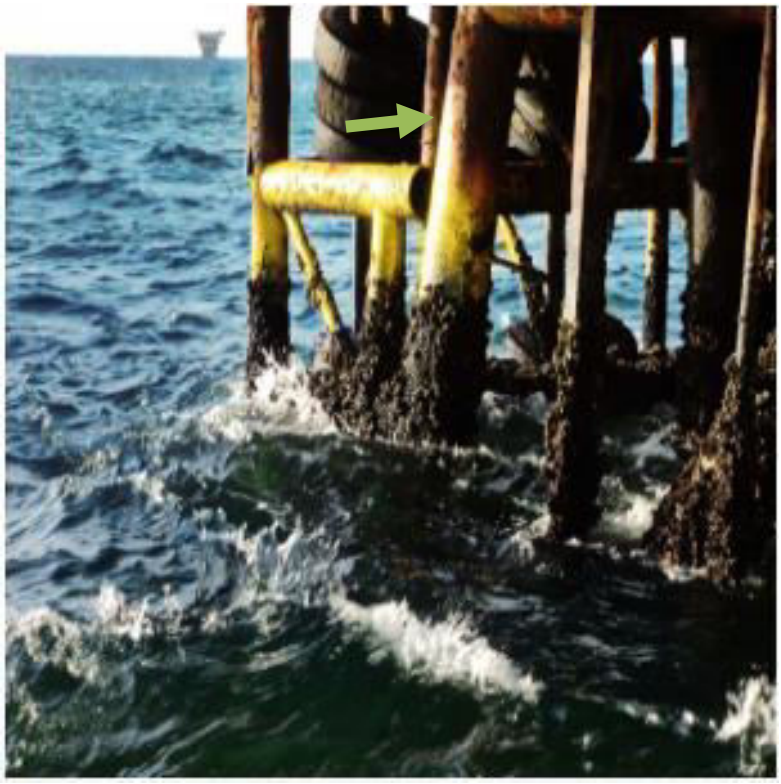


Figura I.1: Corrosão marinha de uma tubulação usada na produção de petróleo [3]. A seta verde destaca a região corroída da estrutura.

Após alguns meses de uso, é bastante comum que haja a necessidade de reparação de componentes industriais submetidos a alta pressão e temperaturas elevadas, como cabeçotes, blocos, válvulas de escape e turbinas utilizadas em ambientes marinhos [4]. Os revestimentos metálicos podem ser aplicados para reparar e proteger esses componentes que se encontram expostos ao ataque por agentes corrosivos e taxas de desgaste elevadas.

Além dos revestimentos metálicos, os revestimentos orgânicos (geralmente poliméricos) estão sendo cada vez mais usados para combater a corrosão de materiais ao agirem como uma barreira física ou através da ação eletroquímica. Dentre os temas mais estudados a respeito do revestimento orgânico, destaca-se a sua atuação como selante ao preencher poros e trincas quando depositado sobre revestimentos aspergidos que apresentam alta porosidade. Esse fechamento dos poros é de grande importância para reduzir a área exposta ao meio corrosivo e dificultar a penetração do eletrólito no substrato, aumentando a barreira do material contra a corrosão [5].

O aço carbono é o material mais largamente utilizado na indústria, representando 85% da produção mundial de aço [6], graças ao seu bom desempenho mecânico e baixo custo quando comparado às ligas metálicas. Por outro lado, o aço carbono apresenta uma baixa resistência à corrosão, o que torna imprescindível a proteção da sua superfície contra ambientes corrosivos [6].

I.1 Motivação

A principal motivação desta pesquisa se refere à busca por revestimentos metálicos que aumentem a resistência à corrosão de materiais utilizados industrialmente em ambientes marinhos. Esse aumento da resistência à corrosão pode ser alcançado, por exemplo, através da aplicação de um revestimento contendo um material mais nobre (ex.: cromo, níquel e cobalto) sobre um substrato de aço carbono (menos nobre).

Uma outra questão que motiva a realização deste estudo é a presença de óxidos e porosidades que afetam as propriedades dos revestimentos formados pelo processo de aspersão térmica. Diante disso, é de suma importância a identificação e quantificação das porosidades quando este processo é utilizado.

I.2 Objetivos

Os principais objetivos deste trabalho são:

- Depositar revestimentos de Co e Cr sobre substratos de aço carbono 1020 através do processo de aspersão térmica por arco elétrico, assim como aplicar selantes epóxi sobre as amostras revestidas.
- Caracterizar as microestruturas dos revestimentos por meio da Difração de Raios-X e Microscopia Ótica.

- Utilizar o processamento e análise digital de imagens reveladas por MEV para obter o percentual dos defeitos presentes nos revestimentos aspergidos.
- Avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos e do selante por métodos eletroquímicos de Potencial de Circuito Aberto, Curvas de Polarização e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

Capítulo II - Revisão Bibliográfica

II.1 O processo de aspersão térmica

A pesquisa e desenvolvimento de tecnologias de engenharia de superfícies estão em constante avanço, sempre buscando melhores resultados no desempenho dos revestimentos considerando e nas suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. Isso tem gerado também a evolução da técnica de revestimento por aspersão térmica, também conhecida como pulverização térmica ou metalização [2,7].

Na maioria dos processos de revestimento, o material a ser depositado se apresenta na forma de íons individuais, átomos ou moléculas. No processo de aspersão térmica, o material depositado é atomizado e projetado sobre o substrato na forma de gotas, partículas sólidas ou semifundidas [2].

A técnica de aspersão térmica pode ser utilizada para revestir diferentes materiais, como substratos metálicos e cerâmicos, a partir de diferentes revestimentos (metálicos, cerâmicos ou poliméricos). Normalmente, os principais objetivos da aplicação desse revestimento é aumentar a resistência ao desgaste superficial, à corrosão e à alta temperatura, além de aumentar a vida útil das peças. A aplicação do revestimento por aspersão térmica é bastante comum nas indústrias de petróleo e gás, petroquímica, aeroespacial, aeronáutica, automotiva, metalmecânica e têxtil [9,10].

De acordo com a literatura [7], a descoberta da aspersão térmica ocorreu quando Max Ulrich Schoop aspergiu estanho e chumbo sobre um substrato de metal a fim de aumentar a sua resistência à corrosão. A técnica utilizada por Schoop consistia em fundir o estanho e o chumbo em um cadinho, seguido da aspersão desse material na forma atomizada (utilizando gás atomizante) e solidificação sobre a superfície do substrato a ser recoberto. Schoop desenvolveu uma pistola que utilizava acetileno e oxigênio como fonte de energia para gerar calor e fundir as partículas, além de ar comprimido para projetar o material fundido sobre a superfície do substrato [7].

Por meio da aspersão térmica, partículas micrométricas são aquecidas até que se fundam e, posteriormente, impulsionadas contra a superfície da peça por meio de um gás atomizante (ex.: ar comprimido). Essas partículas, ao se chocarem contra a superfície do substrato, solidificam e formam o revestimento [10].

O processo de aspersão térmica é caracterizado por ser eficiente, versátil e econômico, proporcionando maior resistência e durabilidade às peças, usado não só para a manutenção, mas também de forma preventiva através do revestimento na fabricação dos componentes [11].

O material do revestimento a ser depositado pode estar na forma de pó, vareta ou arame. Esse material é fundido (por chama, arco elétrico ou plasma) ou parcialmente fundido e acelerado por meio de uma energia cinética sobre um substrato a partir de uma atmosfera atomizante [8,11], como mostra o esquema da Figura II.1.

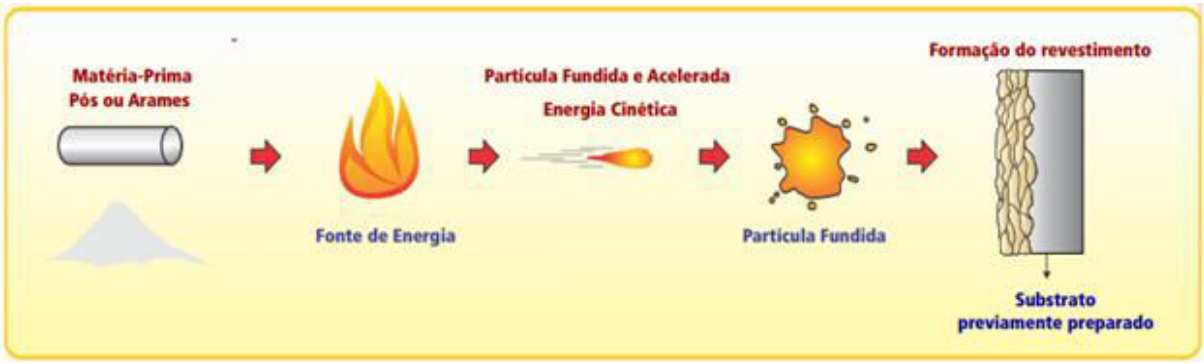


Figura II.1: Esquema da aplicação do revestimento por aspersão térmica [8].

Considerando a fonte de calor, as técnicas de aspersão térmica para revestimento metálico podem ser divididas em: chama oxigás (*Flame Spraying – FS*), arco elétrico (*Arc Spraying*), plasma (*Plasma Spraying*), detonação (*Detonation-Gun*), chama de alta velocidade usando arame (*High Velocity Combustion Wire – HVCW*), chama oxigênio-combustível de alta velocidade (*High Velocity Oxy-Fuel Flame Spraying – HVOF*) e ar combustível de alta velocidade (*High Velocity Air Fuel – HVAF*). Esses revestimentos podem ser aplicados sob condições atmosféricas normais ou em ambientes com rigoroso controle das condições ambientais. Além disso, essa técnica pode ser executada manualmente, mecanicamente ou com auxílio de um robô controlado por software de computador [12].

Se comparada às demais técnicas de revestimento, a aspersão térmica apresenta um baixo custo e um aporte de calor moderado. Como esse processo utiliza um aporte de calor moderado, a fusão do substrato não ocorre, ou acontece apenas local e superficialmente. Portanto, a aplicação desse revestimento não altera a composição química e as características microestruturais do substrato, além de minimizar a geração de distorções [13,14].

II.2 Aspersão térmica por arco elétrico

A técnica de aspersão térmica por arco elétrico (*Arc Spraying*) tem sido muito estudada nos últimos anos e se destaca, sobretudo, pela eficiência de deposição através de partículas que são projetadas com elevada velocidade sobre a superfície do substrato (alta taxa de deposição) e o uso de gases em temperatura relativamente baixa. Essas características permitem a produção de um revestimento com boa densidade e boas propriedades mecânicas [11].

O processo de aspersão térmica por arco elétrico utiliza uma fonte de calor, produzida por arco elétrico, para fundir o material de deposição na forma de arame. Conforme mostra a Figura II.2, o arco elétrico é gerado pela diferença de potencial entre dois arames eletricamente carregados que funcionam como eletrodos, sendo um anodo (positivo) e outro catodo (negativo).

Os dois arames se encontram em um ângulo de aproximadamente 20° no bico da pistola do equipamento de aspersão e são alimentados de forma contínua a partir de um sistema mecânico, ao mesmo tempo que um jato de gás atomizante (geralmente ar comprimido) é direcionado através da região do arco elétrico, projetando as partículas fundidas e atomizadas sobre o substrato [12,13].

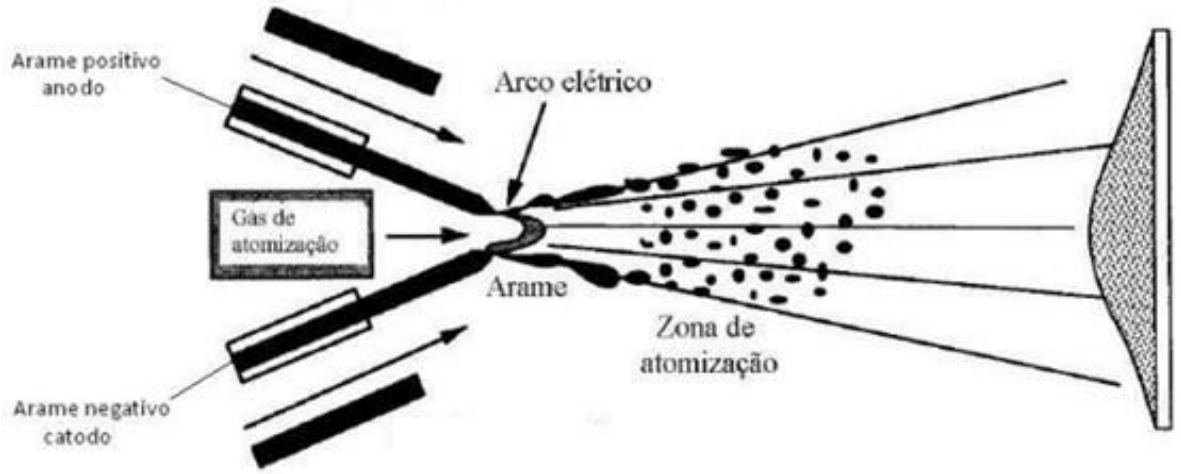


Figura II.2: Desenho esquemático do processo de aspersão térmica por arco elétrico [12].

O jato de gás atomizante evita a aglomeração das partículas do material depositado e determina a energia de impacto das partículas do revestimento com o substrato, formando camadas mais homogêneas do revestimento. Em alguns casos especiais são usados gases inertes, como o argônio e o hélio, para reduzir a oxidação do material [15].

A corrente elétrica que passa pelos arames é regulada automaticamente a partir da escolha da velocidade de alimentação do arame que entra na pistola. Desta forma, quanto maior a velocidade de alimentação maior será a corrente elétrica.

Os arames sólidos utilizados podem ser puros ou na forma de ligas metálicas, assim como arames tubulares com enchimento metálico.

Dentre os principais parâmetros utilizados no processo de aspersão térmica por arco elétrico, destacam-se: a distância de aplicação (50 a 170 mm), a velocidade de alimentação do arame (50 a 1000 g/min), diâmetro do arame (geralmente entre 1.6 e 5.0 mm), voltagem, corrente elétrica, pressão do gás atomizante, temperatura do arco (até 5800 °C) e potência elétrica (5 a 10 kW) [12].

Essa técnica apresenta algumas vantagens em relação às demais técnicas de aspersão, como excelente resistência a adesão e coesão, alta taxa de deposição, baixo custo e a temperatura do substrato não é aumentada consideravelmente já que não há uma chama em contato com o substrato. Como desvantagens, pode-se citar a formação de porosidades e óxidos formados sobretudo devido ao gás utilizado para atomização e transporte das partículas fundidas [13].

II.3 Revestimentos aspergidos de Co e Cr

Apesar da grande quantidade de estudos sobre aspersão térmica disponíveis na literatura, não há muitas pesquisas sobre o revestimento de Co e Cr por aspersão térmica a arco elétrico. No entanto, pesquisas mostram que revestimentos à base de ligas de cobalto e cromo (ex.: FeCrNi, FeCrNiC, CoCrC, NiCrMo, CoCrSiMo), depositados por aspersão por plasma, HVOF ou HVAF, promovem um significativo aumento da resistência à corrosão e ao desgaste [14].

TRISTANCHO *et al.* [16] avaliaram a corrosão em alta temperatura dos revestimentos de NiCr e NiCrBSiFe depositados por aspersão térmica sobre aços laminados a quente, observando que esses revestimentos quando em contato com o ar aquecido (até 550 °C) formam uma fina camada de oxigênio que protege o substrato contra a corrosão neste meio e, desta forma, concluíram que existe uma superioridade do revestimento de NiCrBSiFe quando comparado com o revestimento de NiCr, já que o boro e o silício atuam como inibidores da corrosão. Outros estudos mostram que a resistência à corrosão dos revestimentos contendo níquel e cromo se deve à presença simultânea de partículas Cr_2C_3 e a matriz metálica de NiCr [17,18].

De acordo com MANISH e DAVIM [19], o cromo é adicionado em uma quantidade suficiente em revestimentos a base de Fe e Co para que seja dissolvido em solução sólida de matriz austenítica (γ) e favoreça a formação de finas camadas de óxido protetoras, além de formar precipitados duros na presença de carbono, promovendo tanto uma boa resistência à corrosão como a resistência ao desgaste.

II.4 Características dos revestimentos depositados por aspersão térmica

De acordo com o material utilizado para realizar o revestimento, o processo de aspersão térmica e os parâmetros utilizados, o revestimento terá diferentes características quanto à porosidade, rugosidade, dureza, resistência ao desgaste e à corrosão [20].

Considerando um substrato metálico revestido, podemos dizer que o revestimento atua como uma barreira que protege material metálico contra o processo de corrosão em diferentes meios corrosivos como a atmosfera, ambientes marinhos e demais meios corrosivos. Esse mecanismo de barreira evidencia a capacidade do revestimento em impedir ou dificultar o fluxo de elétrons das regiões anódicas para as catódicas do circuito metálico e a passagem dos íons para o meio eletrolítico [21].

A combinação de determinadas características determina as propriedades de um revestimento, no caso da aspersão térmica podemos citar os aspectos mais importantes (Figura II.3): estrutura lamelar ou camadas de panquecas (ou *splats*), inclusões de óxidos, porosidade e partícula não fundida [11].

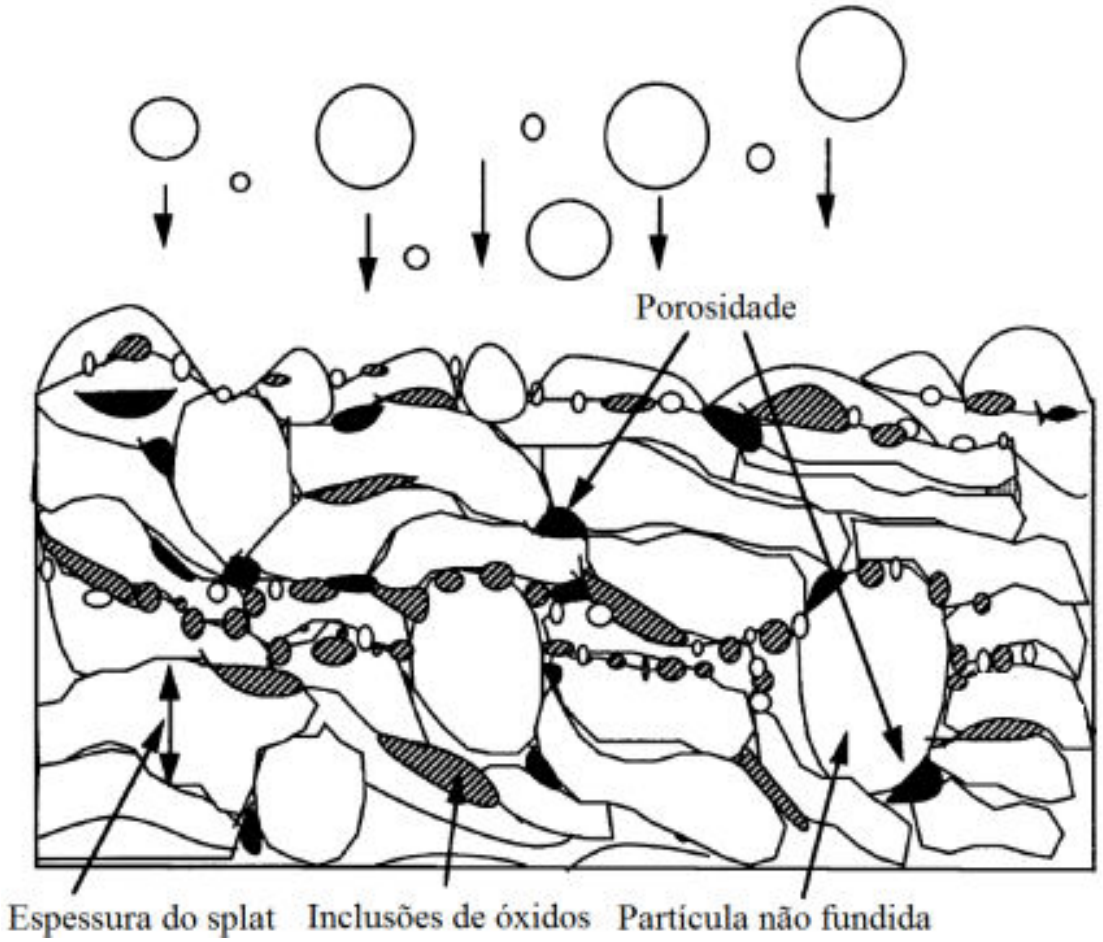


Figura II.3 – Desenho esquemático da microestrutura do revestimento por aspersão térmica [11].

II.4.1 Panquecas

As panquecas, também conhecidas como *splats* (em inglês), são as partículas parcial ou totalmente fundidas do material depositado que se deformam ao serem impactadas sobre a superfície aspergida e se superpõem formando camadas contínuas de revestimento na forma de lamelas. Por isso, as panquecas são os elementos básicos que formam as lamelas do revestimento produzido por aspersão térmica, sendo que seu formato influencia diretamente o desempenho do revestimento aspergido termicamente. As partículas aspergidas possuem um formato esférico antes do impacto, porém podem se deformar durante o impacto e assumir a forma de panquecas (partículas achatadas) ou discos [11].

As panquecas são formadas quando, após o impacto com a superfície, as partículas fundidas deformam-se e espalham de forma a preencher os interstícios produzidos pela própria rugosidade da superfície. Porém, as interfaces da estrutura lamelar formadas pelas panquecas podem gerar defeitos como trincas e poros [13]. A Figura II.4 mostra um esquema onde é possível ver a estrutura lamelar do revestimento, que é constituída de panquecas (ou *splats*) formadas após o achatamento das gotículas impactadas na superfície do substrato [22].

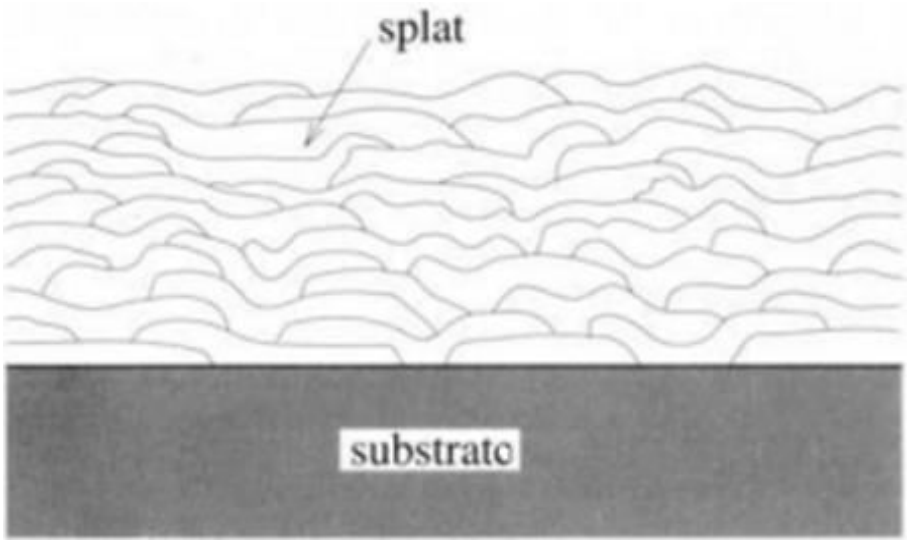
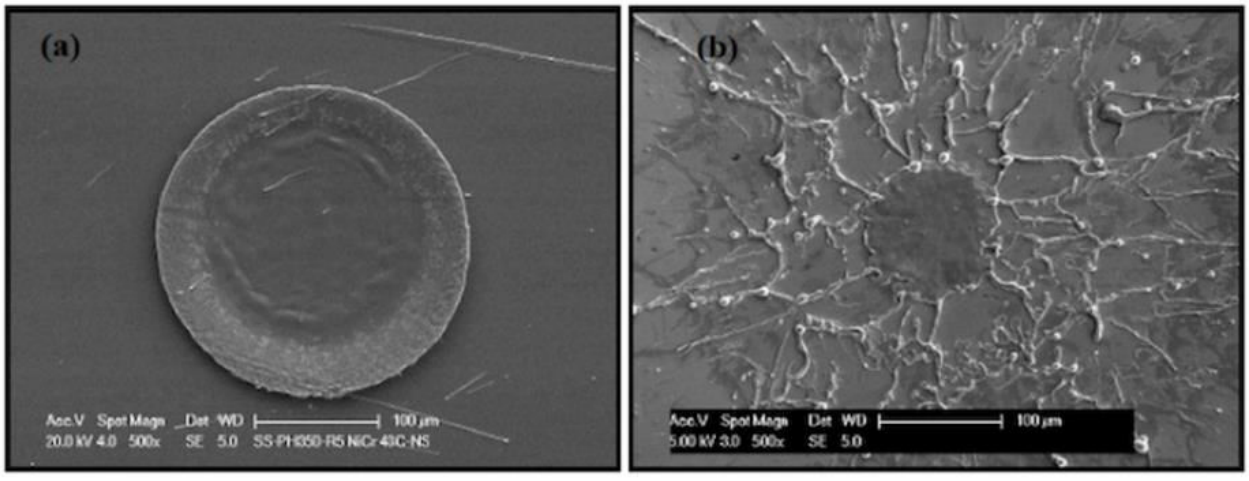


Figura II.4: Esquema da estrutura lamelar formada por panquecas em revestimentos por aspersão térmica [22].

Além do formato de panquecas, partículas que formam os revestimentos por aspersão térmica, podem aparecer também na forma de disco (Figura II.5a) ou disco com salpicos (Figura II.5b) [23].



(a) (b)

Figura II.5: Micrografia das partículas na forma de disco (a) e disco com salpicos (b) em revestimentos por aspersão térmica [23].

Pesquisas anteriores [23] mostraram que as partículas na forma de disco promovem maior adesão ao material depositado em comparação às partículas na forma de discos com salpicos. Isso ocorre, pois, as partículas na forma de disco apresentam geometria regular, aumentando a densidade do revestimento e promovendo uma maior coesão entre as lamelas que o formam.

Por isso, é importante controlar os parâmetros do processo para produzir partículas na forma de discos sem salpicos [23].

A forma dessas partículas é determinada, sobretudo, pela velocidade de projeção (energia cinética) e a temperatura (energia térmica) das partículas [20].

II.4.2 Inclusões de óxidos

A interação entre as partículas aquecidas e a atmosfera ao redor (ar atmosférico e gás atomizante) favorece a formação de películas de óxido ou nitretos na superfície as partículas. Altas concentrações de inclusões, originadas pelo aumento da espessura das películas de óxido, são favorecidas pelas altas temperaturas e maiores tempos de permanência das partículas sob ação da fonte de calor. As películas de óxido são rompidas devido ao fluxo de material sobre a superfície do substrato e acabam sendo inseridas no material depositado à medida que as gotas deste vão solidificando na forma de panquecas [13].

O teor de óxido presente nas inclusões afeta a qualidade do revestimento, podendo reduzir a coesão entre as panquecas, diminuindo a resistência a coesão do revestimento. Além disso, uma grande concentração de óxidos pode aumentar a dureza do revestimento e torná-lo frágil, já que o óxido pode fraturar com mais facilidade do que o restante do revestimento [11].

As inclusões são observadas como fases escuras e alongadas na seção transversal do revestimento e paralelas à superfície do substrato [13].

Alguns cuidados podem ser tomados a fim de reduzir a presença de óxidos nos revestimentos como o uso de uma câmara de gás inerte (removendo o ambiente reativo), redução da temperatura dos jatos de aspersão, aumento da velocidade de aspersão para reduzir a temperatura na superfície do substrato, entre outros [20].

II.4.3 Porosidades

A porosidade é considerada inerente ao processo de aspersão térmica e geralmente aparece na forma de cavidades isoladas ou interconectadas, associada a partículas ressolidificadas ou não fundidas que ficam retidas no revestimento [12].

As porosidades podem ser classificadas em dois tipos: poros grosseiros e poros finos. Os poros grosseiros geralmente são originados pelo preenchimento incompleto dos interstícios entre as partículas depositadas, sobretudo devido à falta de fusão das partículas no momento do im-

pacto com o substrato ou a baixa energia cinética decorrente de pouca deformação das panquecas. Já os poros finos presentes nos revestimentos aspergidos são decorrentes da falta de contato entre as lamelas durante a formação do revestimento [11].

Existem porosidades comumente encontradas nos revestimentos produzidos pelos processos convencionais de aspersão térmica, sendo classificadas por VREIJLING [24] em sete tipos, conforme apresentado na Figura II.6:

- Tipo 1: porosidade interlamelar, causada pelo empilhamento das lamelas formadas pelas panquecas.
- Tipo 2: porosidade devido a turbulência do fluxo de gás que gera bolsas de gás preso.
- Tipo 3: porosidade causada pela dissolução do gás no metal fundido, formando bolhas de gás.
- Tipo 4: porosidade formada devido a desintegração das partículas sólidas após o impacto com o substrato.
- Tipo 5: porosidade resultante da condensação das partículas parcialmente evaporadas, geralmente com presença de resíduos de pó.
- Tipo 6: porosidade causada pela descontinuidade na estrutura do revestimento devido a contração na solidificação.
- Tipo 7: porosidade na forma de microtrincas.

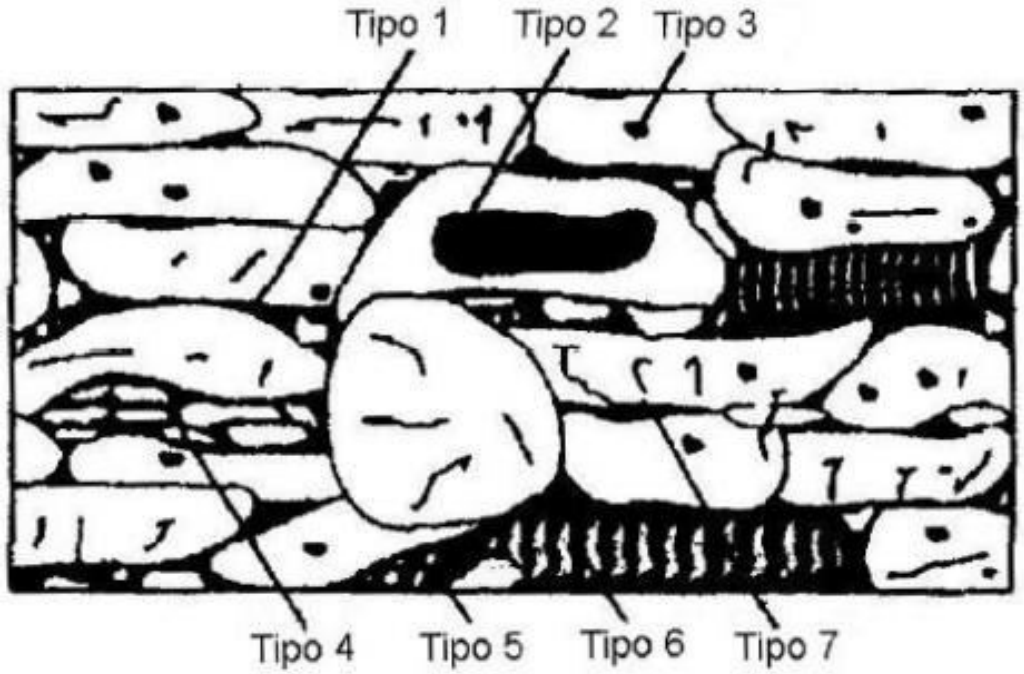


Figura II.6: Desenho esquemático mostrando os tipos de porosidades presentes no revestimento aspergido termicamente [24].

O número de poros formados nos revestimentos produzidos por aspersão térmica varia de acordo com a distância entre a pistola de aspersão e o substrato, a temperatura da fonte de calor, a velocidade das partículas projetadas e o tipo de gás atomizante. Além disso, a formação de porosidades pode ser reduzida a partir do pré-aquecimento do substrato, a preparação adequada da superfície e a escolha do material do revestimento [20].

Assim como as inclusões, a formação de poros pode ser desejável para algumas aplicações como barreiras térmicas, porém é geralmente indesejável. A porosidade afeta a condutividade térmica e elétrica do revestimento, diminui a adesão entre o revestimento e o substrato, reduz a coesão entre panquecas e facilita a penetração de elementos corrosivos até o substrato. As porosidades que expõem o substrato são responsáveis pelo aumento da sua permeabilidade, o que possibilita o contato entre o substrato e os elementos oxidantes que favorecem o processo de corrosão. Para evitar o contato entre o substrato e o meio corrosivo, normalmente são utilizadas camadas de revestimento com pelo menos 300 μm de espessura. Além disso, a porosidade dos revestimentos formados por aspersão térmica pode alcançar um teor de até 20% [11].

II.5 Selante para revestimentos depositados por aspersão térmica

A vedação com selante é um processo de proteção para fechar os poros que estão próximos da superfície externa do material. Os selantes isolam os poros e impedem que estes fiquem abertos para a superfície, reduzindo a área exposta ao meio corrosivo e, portanto, minimizando a corrosão. Os selantes podem ser compostos orgânicos formados por resinas sintéticas (ex.: epóxi e silicone) ou inorgânicos como os metais. Os selantes comerciais mais comuns são formados pelas resinas sintéticas [25].

O uso de selantes tem grande importância na proteção dos revestimentos depositados por aspersão térmica, já que a porosidade é inerente a esse processo. O selante geralmente é aplicado logo após a deposição por aspersão térmica, pois o aquecimento promovido pelo processo de aspersão favorece a penetração do selante. Porém, deve-se evitar modificações do material posteriormente à vedação, como o esmerilhamento, para que o selante não seja removido [25].

Além da proteção contra a corrosão, podemos citar outras vantagens da aplicação do selante após deposição por aspersão térmica, como: a redução do contato dos poros com sujeira e outros contaminantes do meio, a redução da rugosidade superficial do material, o efeito de alisamento da superfície que mantém o material mais limpo e a obtenção de diferentes colorações por meio de pigmentos inseridos no selante que muitas vezes dispensa pinturas adicionais [26]. A rugosidade da superfície influencia diretamente a proteção contra a corrosão, já que uma menor rugosidade provoca uma menor área exposta ao meio corrosivo, tornando o material menos suscetível à corrosão [27].

Dentre as principais propriedades necessárias para um bom desempenho do selante, podemos citar a baixa viscosidade (menor ou igual a 3 poise) para permitir uma boa penetração e a alta resistência à umidade [5,26]. A penetração do selante em revestimentos aspergidos depende principalmente da quantidade de selante absorvida pelo revestimento e da porosidade da superfície aspergida [25].

Diferentes tipos de vedação com selante estão representados esquematicamente na Figura II.7: impregnação, selagem, primeira camada e camada espessa [25].

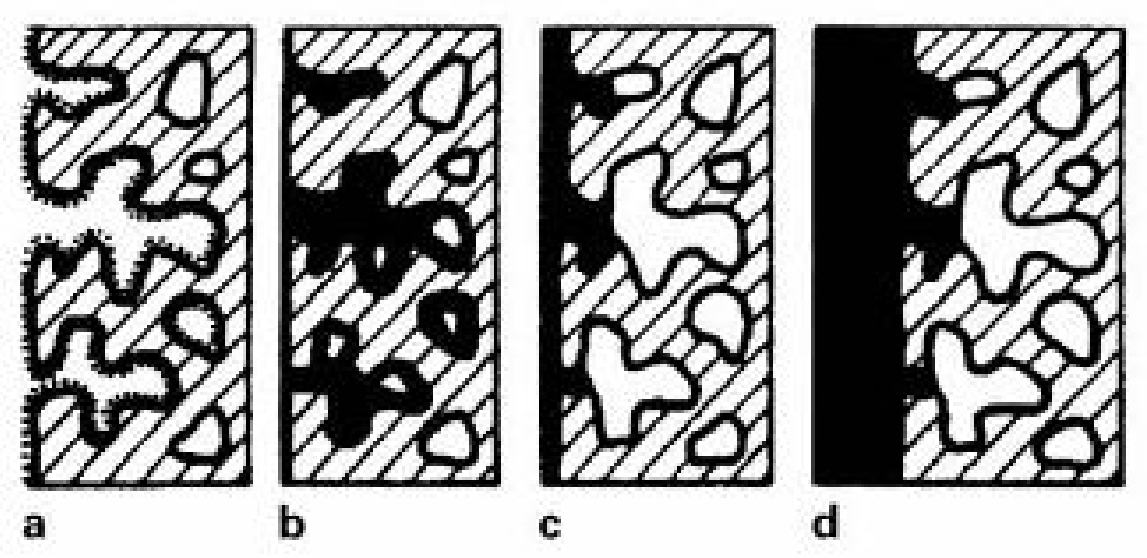


Figura II.7: Desenho esquemático de diferentes tipos de vedação com selante: (a) impregnação, (b) selagem, (c) primeira camada e (d) camada espessa. [25].

II.6 Métodos de avaliação eletroquímica

Métodos de avaliação eletroquímica são bastante utilizados em laboratórios para a caracterização de revestimentos contra corrosão, permitindo a identificação da degradação do revestimento e do substrato nas primeiras etapas do processo de corrosão, antes mesmo da degradação ser observada visualmente. Essas técnicas apresentam grande confiabilidade pois promovem uma avaliação da corrosão a partir de um fenômeno eletroquímico e não causam danos sérios à estrutura do material durante a análise [27].

Os ensaios eletroquímicos são de grande importância para a compreensão do processo de corrosão em revestimentos orgânicos, possibilitando a obtenção de informações sobre o comportamento anticorrosivo dos revestimentos a partir das propriedades do sistema eletroquímico e a comparação entre a impedância do revestimento e do substrato [28].

II.6.1 Potencial de circuito aberto e curvas de polarização

A polarização pode ser induzida por um potencial, corrente externa ou produzida espontaneamente quando a reação envolvida é termodinamicamente favorável.

A curva de polarização é obtida a partir da variação da corrente quando se aplica um potencial crescente ao eletrodo, ou ainda a variação do potencial quando se aplica uma corrente crescente ao eletrodo. Essa medição é possível através da conexão entre o material a ser ensaiado (eletrodo de trabalho) e o potenciostato [29]. A célula eletroquímica normalmente é formada por três eletrodos: eletrodo de trabalho, eletrodo de referência (geralmente platina) e contra-eletrodo (também chamado de eletrodo auxiliar), conforme a Figura II.8 abaixo. Através do potenciostato, aplica-se um determinado potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, medindo a intensidade da corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo [29].

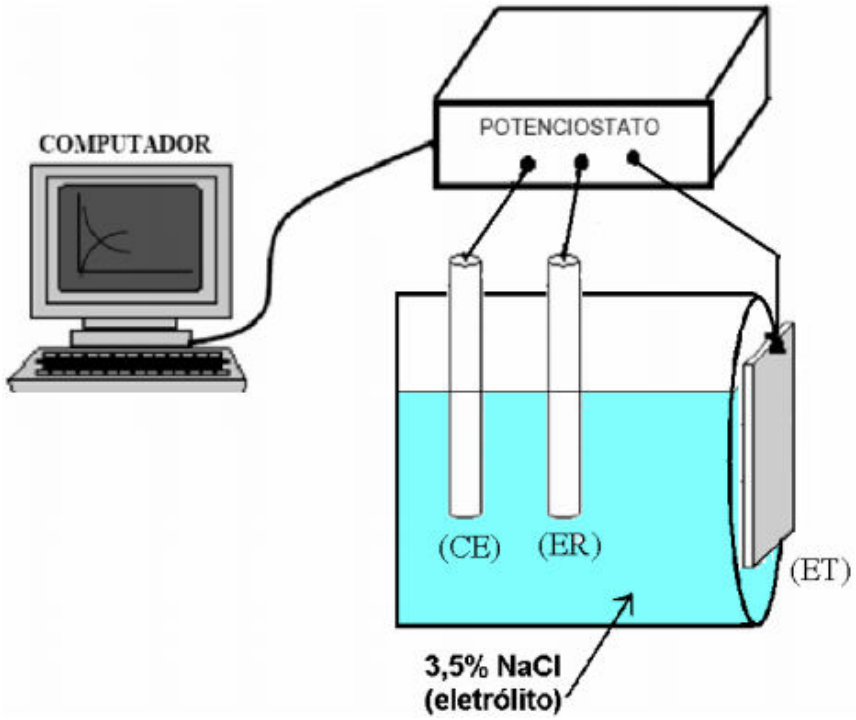


Figura II.8: Esquema do contra-eletrodo (CE), eletrodo de referência (ER) e eletrodo de trabalho (ET) de uma célula eletroquímica com solução de 3,5% de NaCl, conectada ao potenciostato e ao computador para levantamento das curvas de polarização [30].

A natureza eletroquímica dos processos de corrosão de um metal em meio aquoso permite a correlação entre o potencial, a corrente e a resistência elétrica com os processos eletroquímicos e de transporte de matéria que ocorrem durante a corrosão do metal. Neste contexto, o potencial do eletrodo está diretamente relacionado às variáveis termodinâmicas que, por sua vez, determinam o grau de espontaneidade do processo [30].

O potencial das regiões anódicas, definido pela relação metal/íon metálico, pode ser representado como:

$$M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$$

Já o potencial nas regiões catódicas é determinado pelo tipo de reação predominante no processo catódico. A reação de redução para o caso de meios neutros ou básicos aerados é dada por:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4\ OH^-$$

Considerando que um eletrodo apresenta o mesmo potencial em toda a sua superfície, todas as regiões anódicas e catódicas permanecem polarizadas até alcançar um valor único de potencial e, portanto, o metal que está sofrendo corrosão deve apresentar um único potencial, este é chamado de potencial de circuito aberto (*Open Circuit Potential – OCP*).

O potencial de circuito aberto, de acordo com a definição encontrada na norma ASTM G15, é o potencial do eletrodo de trabalho medido em relação a um eletrodo de referência quando não há passagem de corrente elétrica [31].

As curvas de polarização consistem na relação entre a intensidade de corrente que passa pelo sistema eletroquímico e um potencial crescente a que este sistema é submetido, que vai desde o potencial inferior ao de corrosão (catódico) até o potencial anódico [32]. Esse procedimento é chamado de varredura linear de potencial com registro de corrente. Essa varredura deve ser lenta o suficiente para permitir a troca de cargas na interface do material analisado, sendo geralmente utilizadas taxas de varredura de 1 mV/s ou 2 mV/s [33].

Dentre as principais definições presentes na norma ASTM G15 [32], podemos citar:

- Potencial de corrosão (E_{corr}) é o potencial de equilíbrio de um metal ou liga em relação a um eletrodo de referência, em um determinado meio eletrolítico.
- Taxa de corrosão: perda de massa que ocorre por unidade de tempo.
- Densidade de corrente de passivação (i_p): é o valor da intensidade de corrente por unidade de área que se mantém estável para um intervalo de potenciais (conhecido como zona de passivação).

Além disso, a norma ASTM G15 também define a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) como a intensidade de corrente que passa através de uma célula eletroquímica sob o potencial de corrosão, sendo uma medida direta da velocidade de corrosão. Os parâmetros E_{corr} e i_{corr} são obtidos por meio de um método de interseção, também conhecido como retas de Tafel. A taxa de corrosão é calculada a partir da i_{corr} que, por sua vez, é medida através da técnica de extrapolação da curva de Tafel.

Seguem abaixo as duas equações de Tafel (equações 1 e 2) que relacionam a densidade de corrente através do eletrodo (i, em A/m²)), o sobrepotencial (η), a densidade de corrente de troca (i_0, em A/m²)) e os parâmetros experimentais a e b:

$\eta = b \log \frac{|i|}{i_0}$ (equação de Tafel simples), ou ainda (1)

$\eta = b \log |i| - b \log i_0 = a + b \log |i|$, onde $a = -b \log i_0$ (2)

A curva de Tafel pode ser obtida por meio da polarização de uma amostra metálica, partindo do potencial de corrosão (E_{corr}) até - 300 mV (curva anódica) ou +300 mV (curva catódica). O registro da variação da corrente resultante dessa polarização permite a construção da curva de Tafel experimental, em escala logarítmica, conforme exemplo apresentado na Figura II.9.

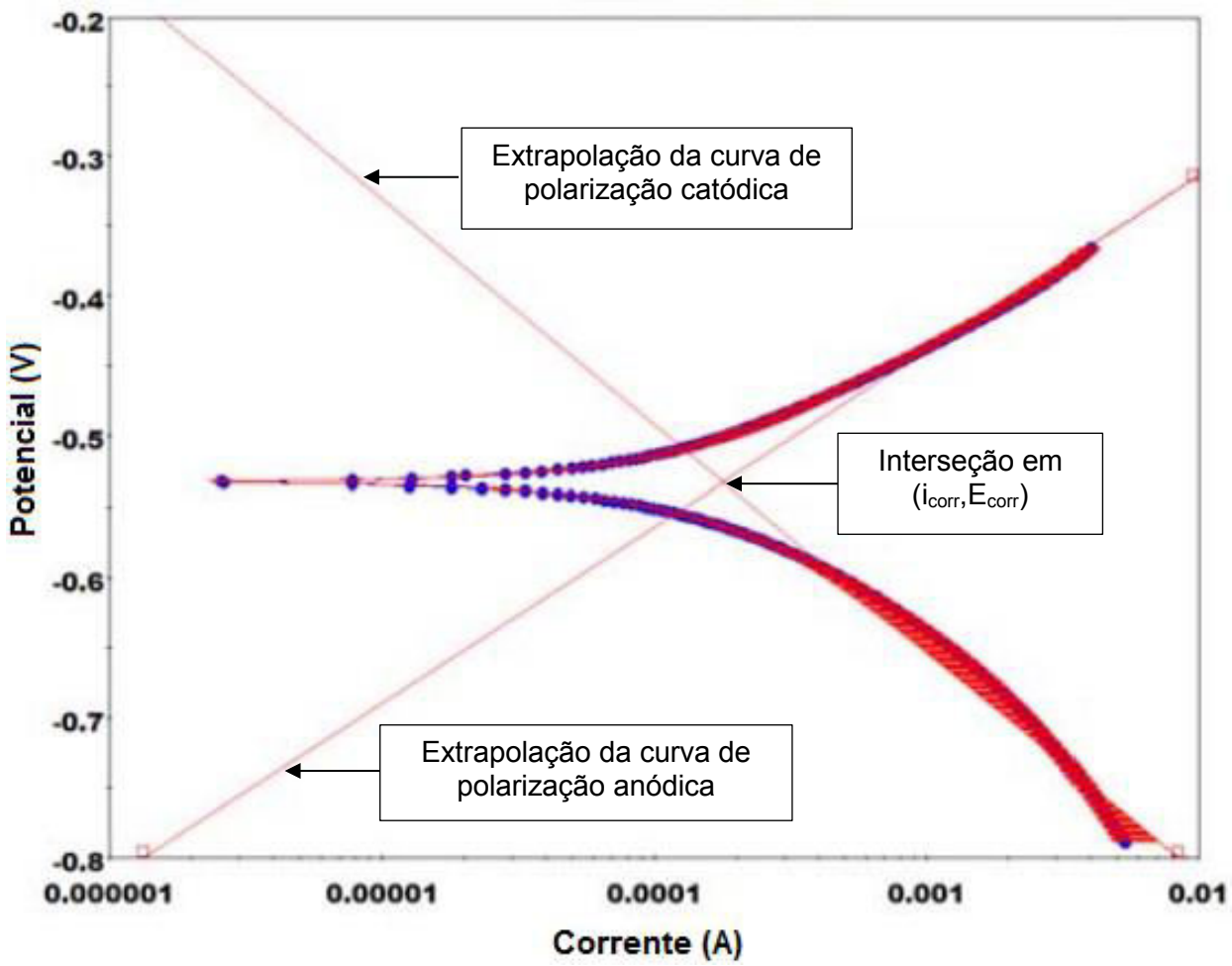


Figura II.9: Exemplo de uma curva de Tafel experimental. Adaptado de [34].

Conforme pode ser verificado na Figura II.9, a curva de Tafel experimental permite a obtenção da corrente de corrosão a partir da extrapolação da região linear da curva até a o valor do potencial de corrosão, formando as retas de Tafel. Entretanto, o controle deve ser eminentemente cinético.

II.6.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) é uma técnica de avaliação eletroquímica que começou a ser aplicada nos anos setenta. Essa técnica é executada de forma não destrutiva quando mantidas condições estacionárias do sistema eletroquímico, sendo particularmente sensível à identificação de pequenas mudanças que ocorrem no sistema, por isso é eficaz na caracterização das propriedades dos materiais [33].

A impedância é definida como o cociente entre o potencial aplicado e a resposta da corrente do sistema (ou corrente de saída). As propriedades físicas e químicas de grande parte dos materiais estão relacionadas a forma como a impedância varia com a frequência do potencial aplicado por essa técnica [34]. Esses resultados dependem, sobretudo, das reações eletroquímicas que ocorrem no sistema e da estrutura do material avaliado [35].

Nessa técnica, uma perturbação senoidal de potencial elétrico com frequência variável é aplicada ao material analisado e o registro da corrente é realizado na célula eletroquímica [29]. O potencial elétrico e a resposta de corrente registrada no sistema são dados, respectivamente, pelas equações (3) e (4):

$$\mathrm{E}\,(\mathrm{t}) = \mathrm{E}_0\ \mathrm{sen}\,\omega\mathrm{t} \tag{3}$$

$$\mathrm{I}\,(\mathrm{t}) = \mathrm{I}_0\ \mathrm{sen}(\omega\mathrm{t} + \theta) \tag{4}$$

Onde E_0 e I_0 são respectivamente a amplitude do sinal de potencial e de corrente, ω é a frequência angular, t é o tempo e θ a diferença entre os dois sinais [27].

Fazendo uma analogia com a Lei de Ohm, podemos relacionar a impedância com o potencial e a corrente do sistema através da equação 5:

$$\mathrm{Z} = \frac{\mathrm{E(t)}}{\mathrm{I(t)}} = \frac{\mathrm{E}_0}{\mathrm{I}_0}\ \frac{\mathrm{sen}\,\omega\mathrm{t}}{\mathrm{sen}(\omega\mathrm{t}+\theta)} \tag{5}$$

O potencial elétrico pode ser expresso pela equação 6:

$$\mathrm{E}\,(\mathrm{t}) = \mathrm{E}_0\ \mathrm{e}^{\mathrm{j}\omega\mathrm{t}}, \mathrm{sendo\ j}\ =\ \sqrt{-1}. \tag{6}$$

Da mesma forma, a corrente pode ser expressa pela equação 7:

$$\mathrm{I}\,(\mathrm{t}) = \mathrm{I}_0\ \mathrm{e}^{(\mathrm{j}\omega\mathrm{t}\,-\,\mathrm{j}\theta)} \tag{7}$$

Com isso, considerando as equações 6 e 7, a impedância pode ser representada também a partir de uma função complexa (8):

$$Z = \frac{E\,(t)}{I\,(t)} = \frac{E_0}{I_0} e^{(j\theta)} = \frac{E_0}{I_0}\ (\cos\theta\ + \mathrm{j}\,\mathrm{sen}\,\theta) \tag{8}$$

Na equação 8 a impedância está em função de uma parte real ($cos\ \theta$) e uma parte imaginária ($sen\ \theta$). A parte real representa a componente resistiva da impedância, já a parte imaginária pode expressar a componente capacitiva ou indutiva da impedância [28].

Os resultados de impedância são geralmente representados na forma de gráficos conhecidos como diagrama de Nyquist e o diagrama de Bode. O Diagrama de Nyquist relaciona a parte imaginária e a parte real da impedância representada pela equação 8. O Diagrama de Bode relaciona o módulo do logaritmo da impedância ($log\ |Z|$) e o ângulo de fase ($\theta_{máx}$) em função do logaritmo da frequência angular ($log\ \omega$) a partir da equação 9 [27]:

$$|Z| = \sqrt{Z_{real}^2 + Z_{imag}^2} \tag{9}$$

A Figura II.10 mostra um Diagrama de Nyquist, onde é possível perceber que o semicírculo (ou arco capacitivo) intercepta o eixo real em dois pontos. O primeiro ponto, mais próximo da interseção entre os eixos imaginário e real, na parte esquerda do diagrama, se refere ao valor da resistência da solução (R_Ω) em altas frequências [36]. O segundo ponto, na parte direita do diagrama, representa a soma dos valores da resistência da solução eletrolítica (R_Ω) e a resistência de polarização (R_p) no limite de frequência inferior. A resistência de polarização é a razão entre a tensão aplicada e a resposta da corrente resultante (equação 10), onde ΔE é a variação da tensão em torno do potencial de corrosão e Δi é a corrente de polarização resultante.

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta i}\right)_{\Delta E \to 0} \tag{10}$$

A resistência de polarização (R_p) corresponde ao diâmetro do semicírculo no diagrama de Nyquist, sendo a distância entre os dois pontos de interseção do semicírculo com o eixo real. Essa resistência de polarização é inversamente proporcional à velocidade de corrosão em processos eletroquímicos e, portanto, quanto maior o diâmetro do semicírculo menor é a taxa de corrosão [35,36]. Para situações mais simples, a resistência de polarização é igual a resistência de transferência de carga (R_{ct}), que é a resistência associada ao processo de transferência de elétrons do eletrodo para o eletrólito. A resistência de polarização dos revestimentos pode ser calculada a partir da equação de Stern–Geary [37], em função dos declives de Tafel (β_a e β_c) e a densidade de corrente de corrosão (J_{corr}), apresentada na equação 11:

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303\ J_{corr}\ (\beta_a + \beta_c)} \tag{11}$$

O diagrama de Nyquist também mostra a capacitância referente à dupla camada elétrica (C_p), que está em função da frequência $f_{bmáx}$ que se encontra no ponto do semicírculo onde a componente imaginária da impedância é máxima, sendo esta diretamente proporcional à área corroída [29,39]. A análise da resistência de polarização e da capacitância da dupla camada elétrica permite a avaliação da corrosão na interface metal/revestimento de materiais submetidos a meios corrosivos [27].

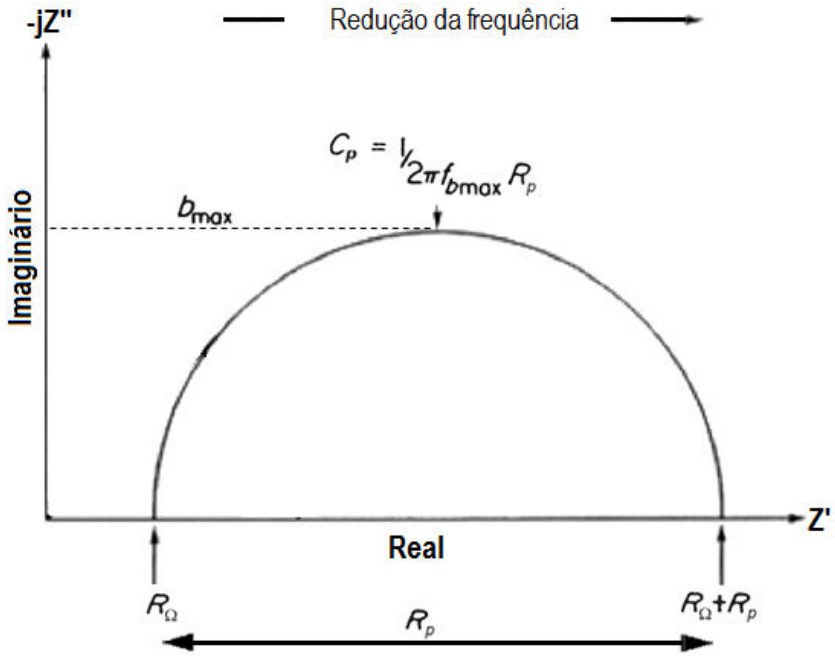


Figura II.10: Representação do diagrama de Nyquist, com destaque para os principais parâmetros: R_Ω, Rp e C_p. Adaptado de [21].

Em alguns casos, devemos extrapolar o semicírculo até que a curva encontre o eixo horizontal no diagrama de Nyquist, como mostrado na Figura II.11 abaixo.

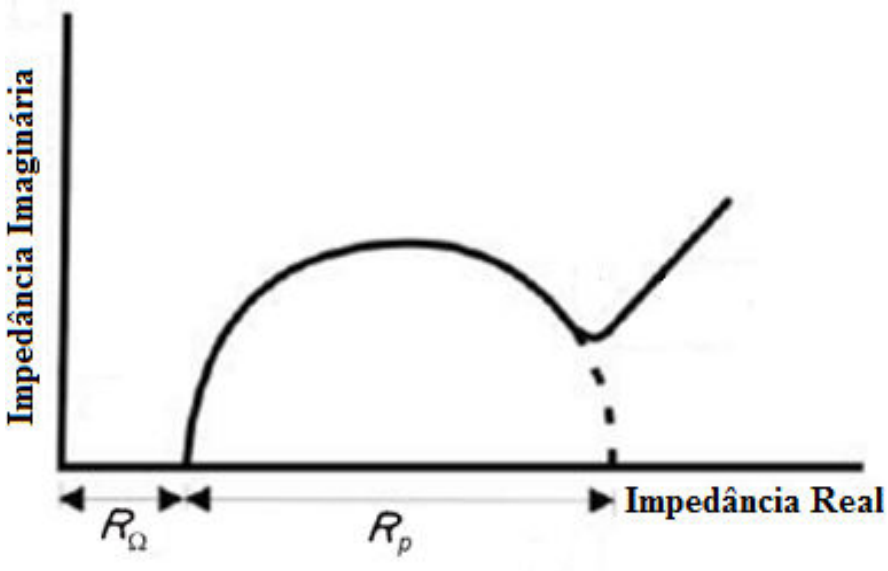


Figura II.11: Representação do diagrama de Nyquist com extrapolação do semicírculo. Adaptado de [36].

No diagrama de Bode, que está representado na Figura II.12, é possível perceber que assim como no diagrama de Nyquist, a resistência da solução (R_Ω) é predominantemente responsável pelo valor da impedância em altas frequências ($|Z| = R_\Omega$). Já a impedância para baixas frequências ($|Z| = R_\Omega + R_p$) sofre influência também da resistência de polarização.

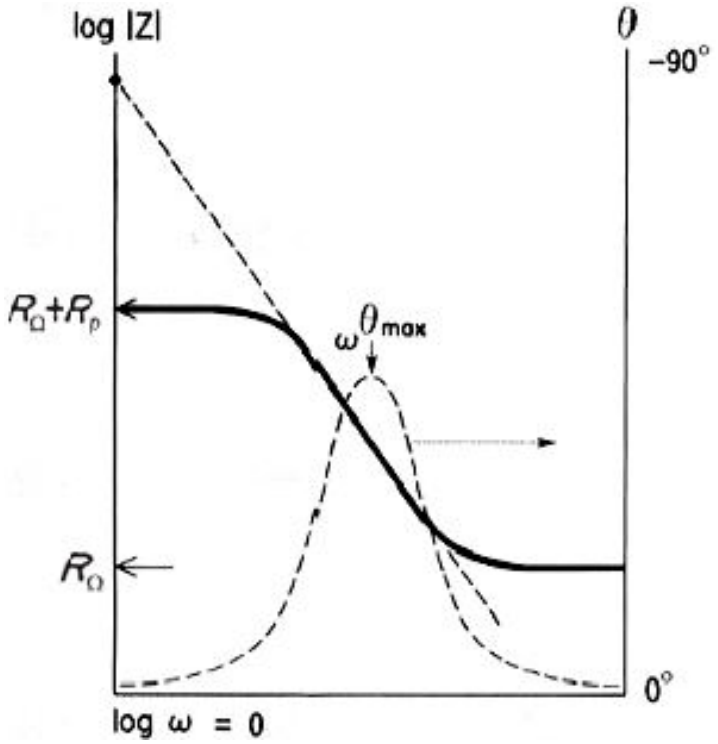


Figura II.12: Representação do diagrama de Bode. Adaptado de [21].

Em baixas frequências, o maior módulo de impedância indica que há uma maior resistência de polarização. Essa relação entre o valor da impedância e a resistência à corrosão é muito utilizada para inferir a capacidade de proteção de um revestimento contra corrosão [38, 39]. Em frequências intermediárias, o valor do ângulo de fase θ aumenta à medida que a componente imaginária da impedância também aumenta. Além disso, o ângulo de fase é aproximadamente zero nos limites de baixa e alta frequência, já que quase não há variação de impedância nessas regiões [21]. Por outro lado, é possível observar um pico na frequência ω onde o ângulo de fase é máximo ($\theta_{máx}$) no gráfico $\theta \ vs. \ log \ \omega$. De forma geral, quanto maiores os valores do módulo de impedância e ângulo de fase, melhores serão as propriedades de proteção contra corrosão dos revestimentos aplicados em substratos metálicos [40].

A passagem de corrente através do resistor em um circuito leva a uma queda do ângulo de fase, portanto o sistema com maior resistência à corrosão (menor passagem de corrente) gera uma queda menor do ângulo de fase e, consequentemente, quanto maior o ângulo de fase maior a resistência à corrosão [41].

II.7 Processamento e Análise Digital de Imagens (PADI)

O processamento digital de imagens é uma área em contínuo crescimento e geralmente é utilizada em estudos que compreendem o processamento de imagens coloridas, reconhecimento de imagens, redes neurais, etc. Essa técnica utiliza ajustes de brilho, contraste e coloração para corrigir defeitos e destacar regiões das imagens analisadas, permitindo extrair e tratar dados quantitativos a partir de um computador. Dentre os principais erros que contribuem para a variação dos resultados, podemos citar a luminosidade da tela, a interpretação e ajustes realizados pelo executor da análise e erros inerentes ao processamento digital [42,43].

O processamento de imagens pode ser dividido em duas técnicas principais: o Processamento Digital de Imagens (PDI) e a Análise Digital de Imagens (ADI). O Processamento de Imagens (PDI) é a preparação das imagens para análises posteriores através de alteração dos valores dos pixels a partir de operações matemáticas. Já a Análise Digital de Imagens (ADI) se refere à análise quantitativa da imagem processada por meio da medição das partículas e objetos identificados em diferentes regiões da imagem. Além disso, o termo PADI (Processamento e Análise Digital de Imagens) é utilizado para se referir a execução de ambas as técnicas [42].

A Figura II.13 mostra um esquema com as principais etapas dos PADI: aquisição da imagem, PDI e ADI.

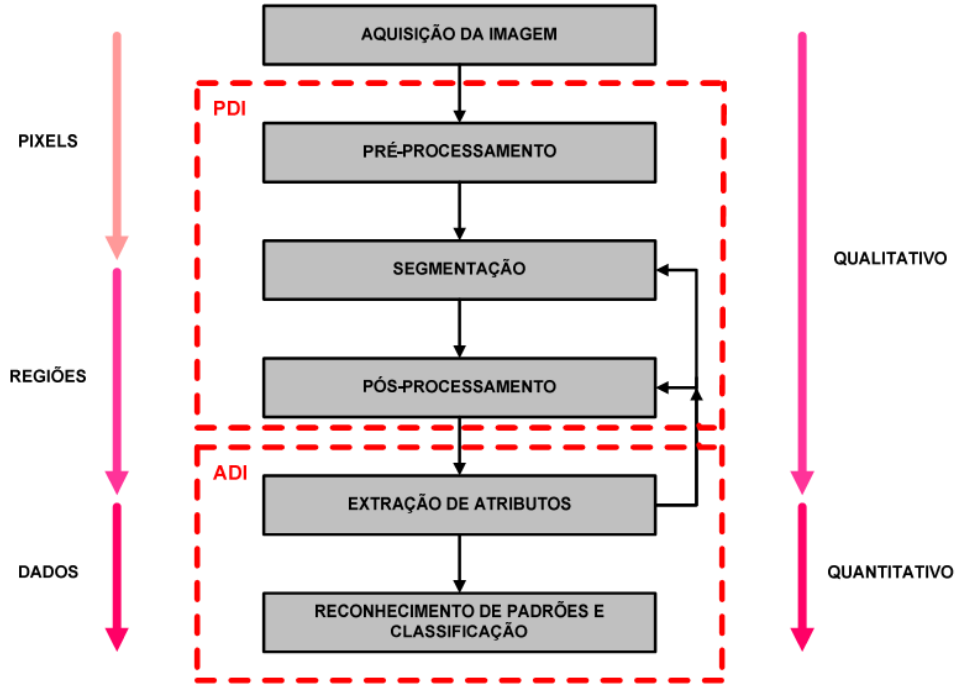


Figura II.13: Esquema com as etapas do PADI [42].

Primeiramente ocorre a digitalização da imagem que é o processo de aquisição da imagem. Depois é realizado o pré-processamento da imagem que consiste em realizar ajustes para melhorar a imagem como ajuste do brilho e contraste.

Após o pré-processamento, deve ser realizada a segmentação que é a separação da imagem em objetos ou regiões de interesse. O pós-processamento é executado para reparar eventuais incorreções causadas pela etapa anterior de segmentação.

A etapa do PDI é concluída com a execução do pós-processamento, deixando a imagem pronta para a extração de atributos onde classes de objetos são discriminadas a partir de uma análise quantitativa dos dados. Por fim, o reconhecimento de padrões e classificação finaliza o PADI pela atribuição de uma descrição a um objeto de acordo com a informação provida pelo descritor. Essa classificação permite que o conjunto de objetos que foram reconhecidos tenham um significado.

O esquema da Figura II.13 mostra também quais os tipos de operações realizadas em cada etapa: pixels (pré-processamento), regiões (segmentação e pós-processamento) e dados (extração de atributos e reconhecimento de padrões e classificação). Além disso, a análise é qualitativa desde o pré-processamento até o pós-processamento, sendo quantitativa a partir da extração de atributos [43].

Capítulo III - Metodologia Experimental

III.1 Materiais

Neste trabalho, foram utilizadas chapas de aço carbono SAE 1020 com dimensões de 100 mm x 150 mm x 4,5 mm, revestimentos com espessura de 0,5 mm contendo Co e Cr, selante epóxi e resina de coloração azul (aplicada para evitar a formação de corrosão nas bordas das amostras). Após a deposição dos revestimentos por aspersão térmica, o selante foi aplicado parcialmente nas amostras (Figura III.1), obtendo-se as variações a seguir:

- Chapa de aço com revestimento contendo Fe, Co e Cr com selante epóxi;
- Chapa de aço com revestimento contendo Fe, Co e Cr sem selante epóxi;
- Chapa de aço com revestimento contendo Fe e Cr com selante epóxi;
- Chapa de aço com revestimento contendo Fe e Cr sem selante epóxi.

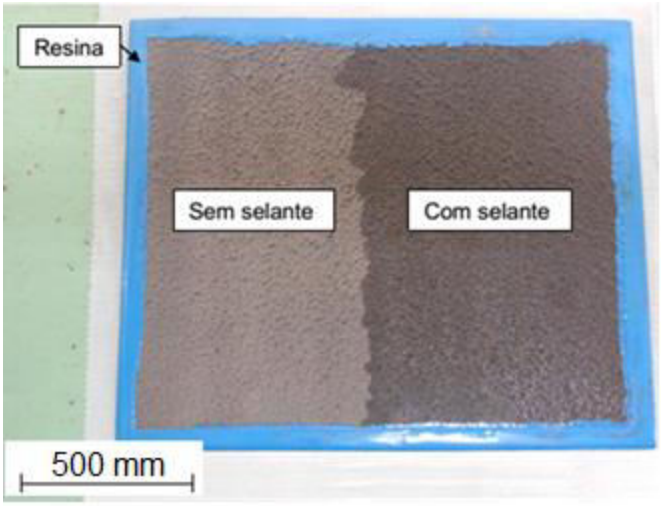


Figura III.1: Chapa de aço carbono após revestimento por aspersão térmica e aplicação parcial do selante. Destaque também para a resina azul nas arestas.

Uma camada intermediária foi depositada previamente para permitir uma melhor adesão dos revestimentos contendo Co e Cr ao substrato de aço carbono. Essa intercamada é composta de 95% de Ni e 5% de Alumínio, apresentando alta capacidade de adesão ao substrato de aço carbono e aos revestimentos.

Posteriormente à deposição da camada intermediária, o processo de aspersão por arco elétrico foi utilizado para revestir as chapas de aço com Co e Cr a partir da escolha de dois arames, dentre os três apresentados na Tabela III.2, sendo que cada arame tem 2,6 mm de diâmetro.

Tabela III.2 – Composição química dos arames utilizados para a aplicação dos revestimentos (apenas valores maiores do que 0,01%).

Arame	Fe (%)	Co (%)	Cr (%)	Ni (%)	B (%)	Mn (%)	W (%)	Mo (%)	C (%)	Si (%)
I	66,1	-	27	-	3,5	1,8	-	-	-	1,6
II	65,7	-	25,7	2,9	-	1,9	-	0,8	1,6	1,4
III	3,6	58,4	28,8	1,9	-	0,9	4,9	0,02	1,1	0,3

Conforme mostra a Tabela III.2, os arames I e II são ligas com alto percentual de ferro (à base de Fe) e o arame III uma liga com elevado percentual de cobalto (à base de Co). A combinação dos arames I e III foi utilizada com o objetivo de obter um revestimento contendo Fe, Co e Cr (condição 1), assim como os arames I e II foram combinados para produzir um revestimento contendo um percentual significativo de Fe e Cr (condição 2). No decorrer deste trabalho as condições 1 e 2 serão chamadas, respectivamente, de FeCoCr e FeCr, conforme mostra a Tabela III.3.

Tabela III.3 – Denominação das ligas, combinação dos arames e camada intermediária.

Condição	Combinação dos arames	Camada intermediária
1 (FeCoCr)	I + III	95Ni5Al
2 (FeCr)	I + II	95Ni5Al

Além disso, cada condição apresenta uma camada parcial de selante aplicado sobre o revestimento aspergido, conforme apresentado na seção III.1. Portanto, neste trabalho foram estudadas amostras do revestimento de FeCoCr com selante e sem selante (condição 1 com selante e sem selante), assim como amostras do revestimento de FeCr com selante e sem selante (condição 2 com selante e sem selante).

III.2 Métodos de Fabricação

III.2.1 Equipamento de aspersão térmica

O equipamento responsável pelo processo de aspersão térmica apresenta uma pistola que é alimentada simultaneamente por dois arames armazenados na forma de carretéis que estão acoplados ao equipamento (Figura III.2). Esses arames se fundem no bico de contato da pistola a partir do calor proveniente do arco elétrico gerado pela diferença de potencial entre estes, sendo então aspergidos na forma fundida sobre o substrato a ser revestido, o que está ilustrado na Figura III.3.



Figura III.2: Carretéis contendo os arames de deposição.

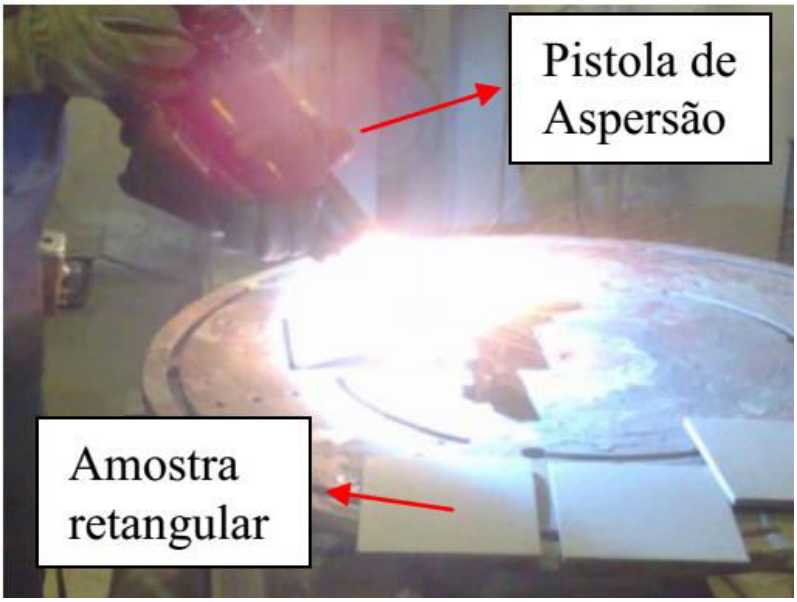


Figura III.3: Processo de aspersão térmica.

Os principais componentes de um equipamento de aspersão por arco elétrico, mostrados no desenho esquemático da Figura III.4, são:

- Unidade de controle de arame, com carretel movido a motor elétrico;
- Pistola a arco elétrico;
- Cabos e mangueiras;
- Sistema de ar comprimido com compressor, reservatório e purificador de ar;
- Unidade de força com fonte de voltagem constante, retificador de corrente (entrada CA e saída CC).

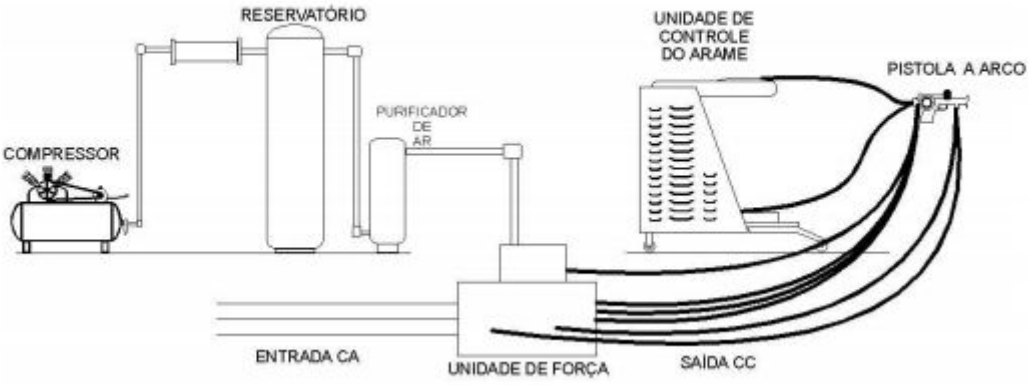


Figura III.4: Desenho esquemático da instalação do equipamento de aspersão térmica por arco elétrico [44].

Os parâmetros utilizados neste estudo para o processo de aspersão térmica por arco elétrico estão apresentados na Tabela III.4.

Tabela III.4 – Valores dos parâmetros utilizados no processo de aspersão térmica.

Parâmetro	Valor
Corrente	100 A
Tensão	40 V
Distância de projeção	100 mm
Número de passes	3 a 6
Taxa de deposição	3,24 Kg/h
Diâmetro dos arames	2,6 mm

A fim de preparar a superfície das chapas de aço para a deposição, foi realizada uma limpeza mecânica por jateamento abrasivo grau Sa 21/2 com abrasivo de óxido de alumínio G.20 (Figura III.5).

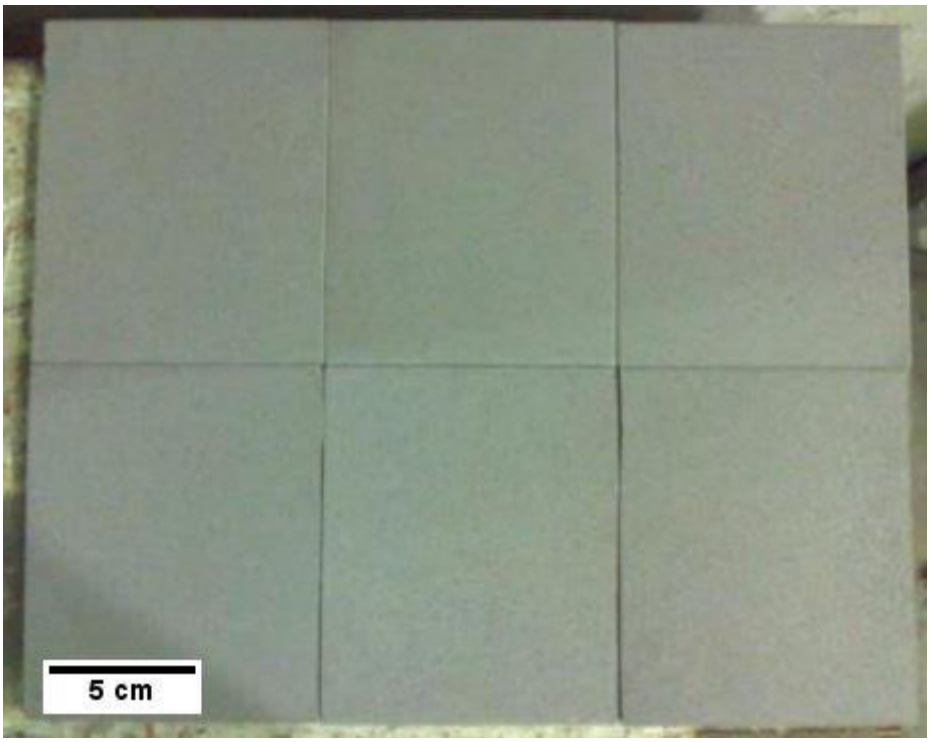


Figura III.5: Chapas de aço após limpeza mecânica por jateamento.

III.2.2 Corte, embutimento, lixamento e polimento

A fim de permitir análises posteriores, as amostras foram cortadas transversalmente através da máquina de corte do Laboratório de Metalografia do CEFET/RJ, utilizando discos com a dureza superior a 45 HRC. O corte foi realizado com o cuidado necessário para evitar o aquecimento excessivo da seção entre a amostra e o disco de corte.

Neste trabalho, uma amostra de cada um dos revestimentos (FeCoCr e FeCr) foi cortada e, posteriormente, embutida através da prensa AROTEC, modelo PRE-30, do Laboratório de Metalografia do CEFET/RJ, utilizando uma resina de baquelite. O processo de embutimento consiste em comprimir, aquecer e, finalmente, resfriar a resina de baquelite.

As amostras embutidas foram então lixadas e polidas através da Politriz Universal modelo Aropol2V, que é uma máquina com movimento giratório contendo uma lixa. O lixamento é executado à úmido, onde cada amostra é colocada em contato com as lixas, respeitando esta ordem crescente de granulometria: 100, 220, 320, 400, 500 e 600 partículas/pol².

A passagem de uma lixa de granulometria menor para a maior é realizada a partir do momento que verificamos que todos os riscos estão na mesma direção, por isso é importante manter uma posição fixa do corpo de prova enquanto estiver em uma determinada lixa, alterando a posição deste (girando aproximadamente 90°) imediatamente antes de iniciar o lixamento com a granulometria seguinte. Após finalmente passar pela lixa de 600 partículas/pol², prosseguimos para o polimento.

O polimento também promove um lixamento, porém com a utilização de abrasivos de granulometria menor. A máquina de polimento é composta por um feltro fixado a um disco giratório onde aplica-se um abrasivo que, neste caso, é a pasta de diamante de 1, 3 e 6 μm. O abrasivo deve ser utilizado na lixa que tenha o mesmo valor de granulometria correspondente, seguindo os mesmos cuidados do lixamento e submetendo o corpo de prova a uma sequência decrescente de lixas: 6, 3 e 1 partículas/pol². No caso do polimento, deve-se ter o cuidado de movimentar a amostra levemente a fim de não criar marcas com formato de cometas na superfície da amostra. Encerrado o polimento, é realizada a lavagem em água corrente e secagem final.

III.3 Técnicas de Caracterização

III.3.1 Processamento e Análise Digital de Imagens (PADI)

O Processamento e a Análise digital foram realizados em dez imagens com 300x de aumento para cada uma das duas amostras revestidas. As imagens foram obtidas usando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo 688A-1S – Cambridge 20 kV, do Laboratório de Metalografia do CEFET/RJ (Figura III.6).



Figura III.6: Microscópio Eletrônico de Varredura do Laboratório de Metalografia do CEFET/RJ.

O PADI dessas imagens foi executado através do software FIJI ImageJ, um programa de código aberto onde o Fiji é um pacote de análise digital incluído dentro do programa de processamento de imagem ImageJ.

O PADI foi realizado, para cada micrografia, seguindo as etapas de pré-processamento, segmentação, pós-processamento e extração dos atributos, seguindo o mesmo procedimento utilizado por TROJAN e BONALDO [43]:

1. Abrir a imagem usando o comando File → Open.
2. Selecionar a região a ser analisada através do cursor do mouse, recortando-a através do comando Image → Crop. A Figura III.7 mostra a tela do programa durante a seleção da região a ser recortada.
3. Depois de recortada a imagem, mudar a qualidade da cor para 8 bit por meio da função Image → Type → 8-bit.
4. Inverter as cores da imagem, selecionando Edit → Invert.
5. Ajustar o brilho e contraste da imagem através do comando Image → Adjust → Brightness/Contrast.
6. Realizar a limiarização da imagem, que é a alteração dos níveis de cinza, selecionando Image → Adjust → Threshold.
7. Preencher os espaços dos defeitos por meio da função Process → Binary → Fill holes.
8. Inverter novamente as cores da imagem através do comando Edit → Invert.
9. Remover os ruídos através da função Process → Noise → Remove Outliers.
10. Inverter novamente as cores da imagem através do comando Edit → Invert.
11. Realizar a contagem dos defeitos, selecionando Analyze → Analyze Particle.

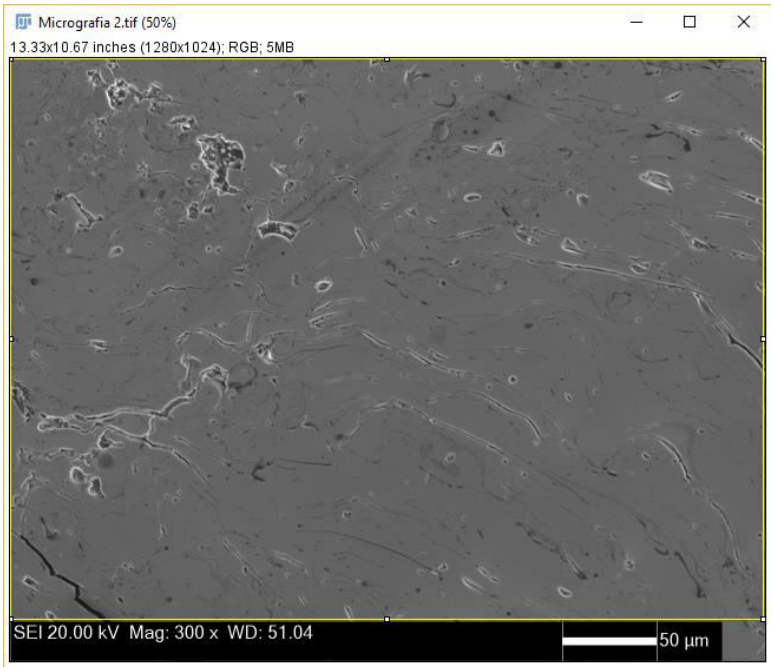


Figura III.7: Seleção da região (contorno amarelo) da micrografia recortada através do software Fiji ImageJ.

No final da análise de partículas de uma imagem, obtemos as janelas "*Summary*" e a imagem mostrando os contornos dos defeitos, conforme a Figura III.8 a seguir.

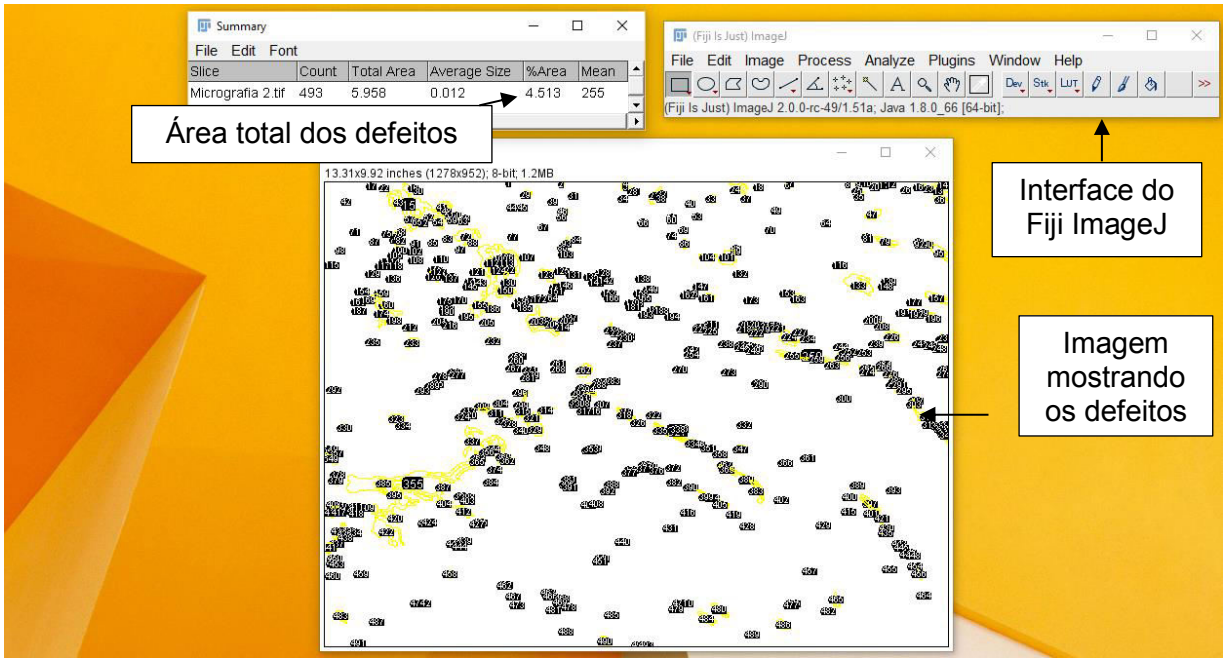


Figura III.8: Resultados da análise PADI, com destaque para a interface do Fiji ImageJ, a imagem com os contornos dos defeitos e a área total dos defeitos encontrados (%Área).

III.3.2 Difração de raios-X

A caracterização das fases foi realizada pela técnica de difração de raios-X, no Laboratório de Cristalografia e de Difração de Raios-X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), a partir do difratômetro Panalytical X'Pert Pro com os seguintes parâmetros: radiação Cu Kα (1,541 Å), passo de 0.05º, tempo de amostragem de 300 s por passo, intervalo de varredura de 10º a 110º, tensão de 40 KV e corrente de 40 mA.

Para a determinação das fases, foi realizada a análise semiquantitativa pelo método de Rietveld com o software *Topas Academic version 4.1*. Nessa análise foram ajustados o parâmetro de rede, tamanho do cristal e a escala para a determinação da fração das fases cristalinas. A fim de refinar o resultado e quantificar as fases presentes para cada amostra, foram utilizadas fichas cristalográficas do banco de dados "*Inorganic Crystal Structure Database*" do software *Topas Academic*.

III.3.3 Microscopia Ótica

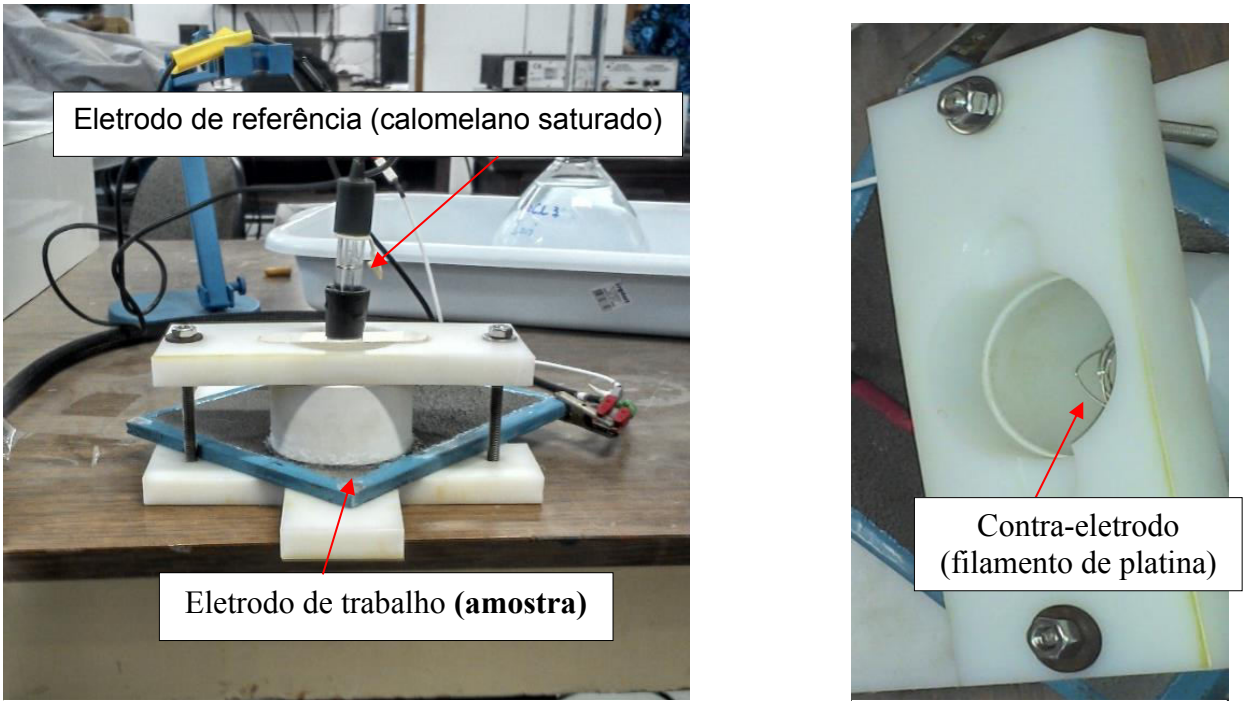
As características microestruturais dos revestimentos obtidos por aspersão térmica foram qualitativamente através do microscópio óptico OLYMPUS, modelo BX60MF (Figura III.9), do Laboratório de Metalografia do CEFET/RJ. Com isso, foi possível analisar a interface entre as regiões do substrato, revestimento, camada intermediária e o baquelite, a fim de identificar os defeitos, óxidos, porosidades e demais modificações provocadas pelo processo de aspersão térmica. Não foi utilizado ataque para revelar as microestruturas.

III.3.4 Ensaios de corrosão

A resistência à corrosão das amostras foi avaliada a partir de ensaios realizados, a temperatura ambiente, em célula eletroquímica com solução de NaCl 3,5% para simular a água do mar.

A montagem da célula eletroquímica foi realizada com 3 eletrodos, apresentados na Figura III.9, sendo eles: o eletrodo de trabalho (a amostra a ser analisada), o contra-eletrodo (um filamento de platina) e o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência.

A avaliação eletroquímica foi executada por técnicas eletroquímicas de monitoramento em circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e curvas de polarização, utilizando um potenciostato da marca Princeton Applied Research (PAR) e modelo AMETEK Versastat 3 (Figura III.10).



(a) (b)

Figura III.9: Célula eletroquímica, com destaque para os eletrodos de trabalho e de referência (a), assim como o contra-eletrodo (b).

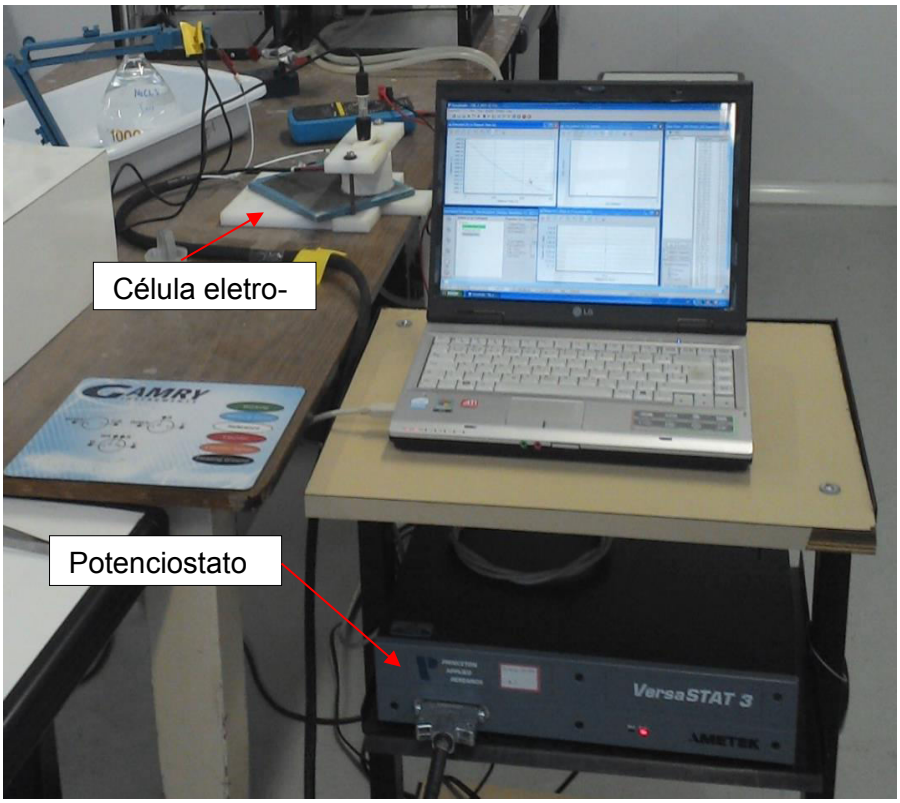


Figura III.10: Potenciostato acoplado ao computador.

Inicialmente, durante a estabilização do potencial de corrosão (sem presença de corrente elétrica), foi realizado o monitoramento do potencial de circuito aberto que teve duração de 2 horas e permitiu a construção da curva Potencial vs. Tempo.

Em seguida, foram geradas curvas de polarização a partir da varredura linear de potencial com registro de corrente, desde um potencial catódico de -100 mV vs. ECS até um potencial anódico de 1 V vs. ECS em torno do potencial de corrosão com uma taxa de varredura de 1 mV/s.

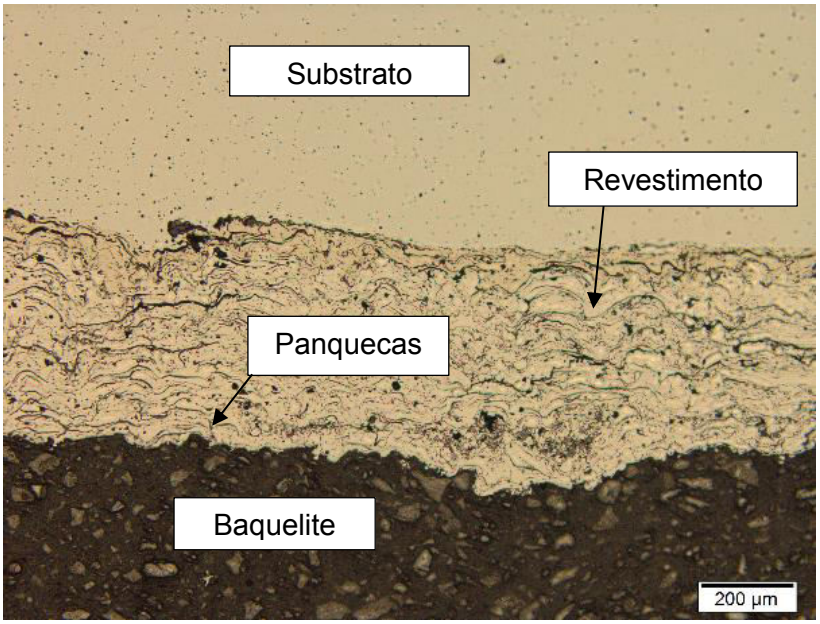
A espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada a partir do levantamento de curvas de impedância eletroquímica no potencial de corrosão, com medição de frequência desde 20 kHz a 5 mHz e amplitude do sinal de excitação de 10 mV (rms).

Capítulo IV - Resultados e Discussões

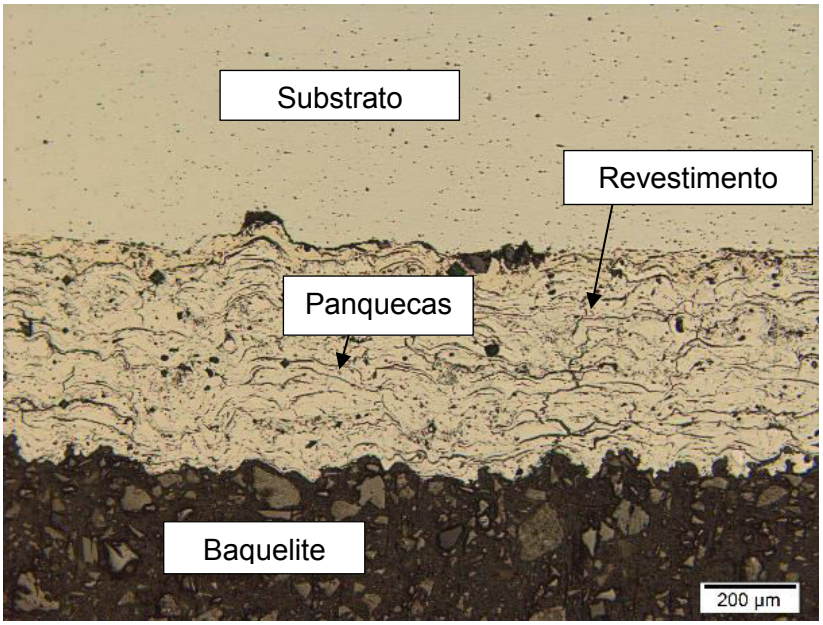
IV.1 Microscopia Ótica

As micrografias das duas condições estudadas estão apresentadas nas Figuras IV.1 a IV.3. Nas micrografias foi possível identificar vazios, inclusões de óxidos, partículas não fundidas, panquecas na estrutura lamelar, além das porosidades do tipo 1,2,3 e 4 (conforme a classificação de VREIJLING [24] descrita na seção II.4.3).

As micrografias com 100x de aumento (Figura IV.1) mostram as regiões do substrato (aço SAE 1020), revestimento e o baquelite. Destaca-se também a formação da estrutura lamelar com panquecas achatadas, característica dos revestimentos por aspersão térmica.



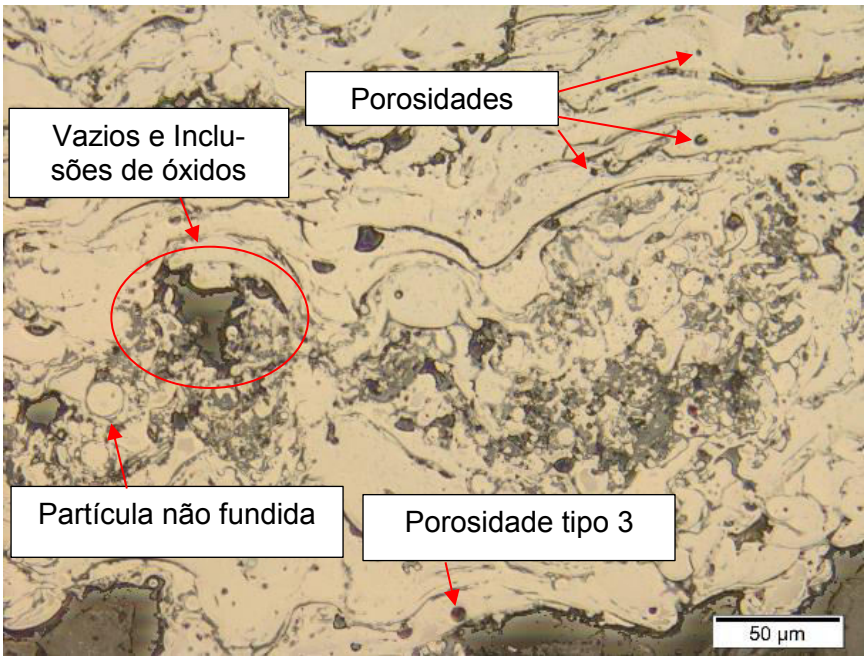
(a)



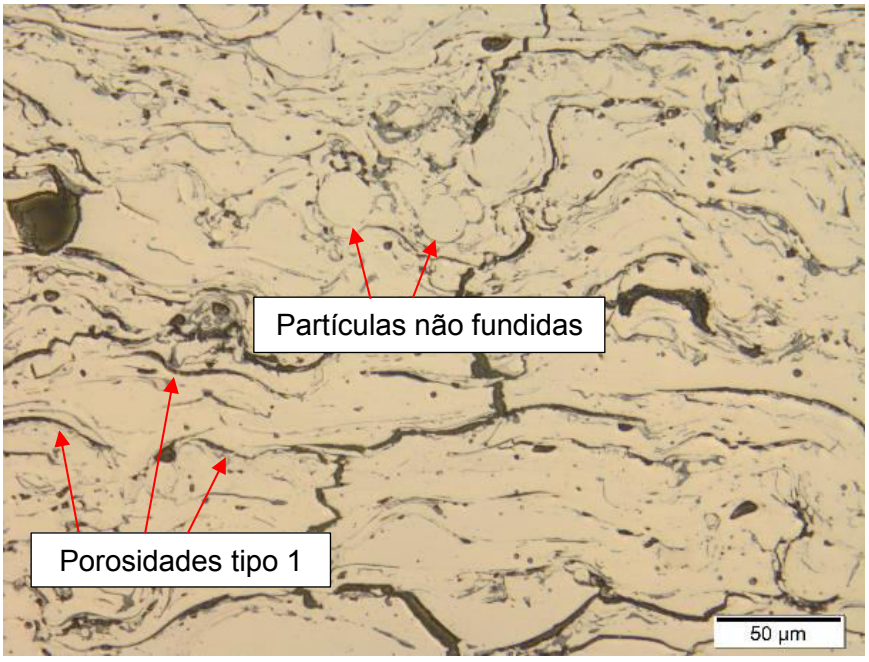
(b)

Figura IV.1 – Micrografias para as condições 1 (a) e 2 (b), com 100x de aumento.

As micrografias com 500x de aumento, apresentadas na Figura IV.2, revelam partículas não fundidas, porosidades, vazios e óxidos presentes nos revestimentos.



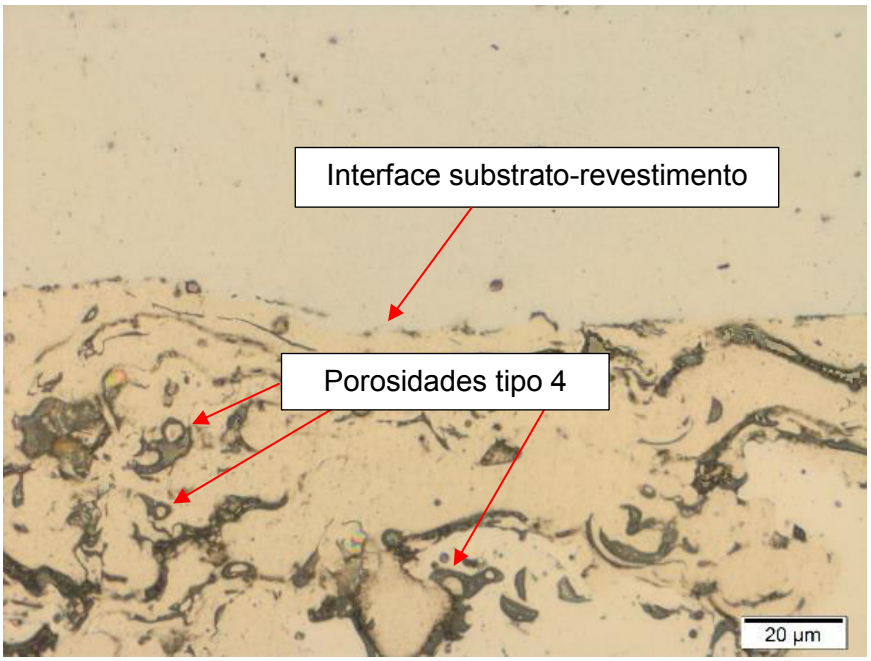
(a)



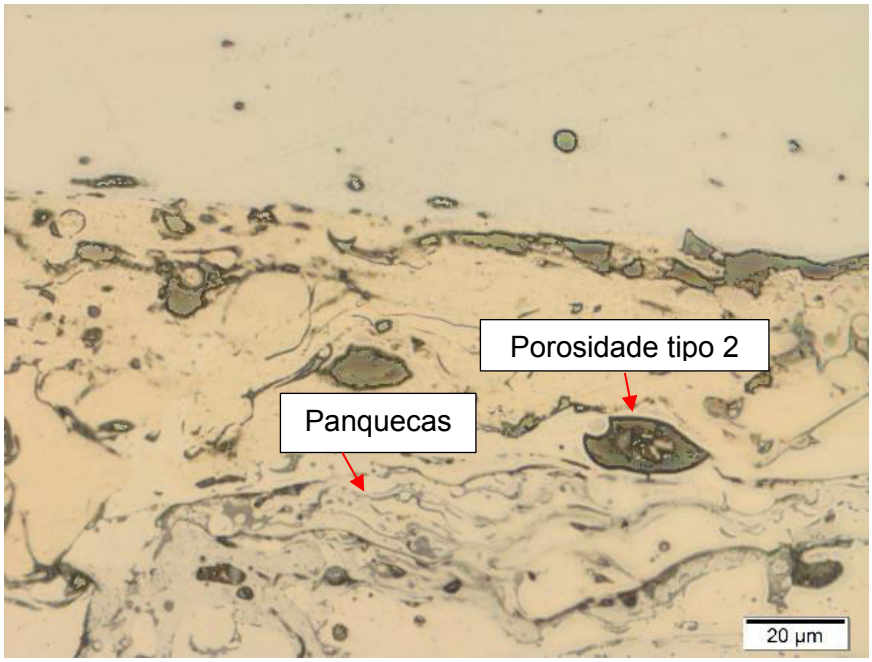
(b)

Figura IV.2: Micrografias para as condições 1 (a) e 2 (b), com 500x de aumento.

Além disso, na Figura IV.3 as micrografias com 1000x de aumento mostram com mais detalhe as panquecas, alguns tipos de porosidade e a interface substrato-revestimento.



(a)



(b)

Figura IV.3: Micrografias para as condições 1 (a) e 2 (b), com 1000x de aumento.

Os poros e vazios aparecem como regiões mais escuras nas micrografias das Figuras IV.2 e IV.3. Considerando a classificação de VREIJLING [24] para os diferentes tipos de porosidade (seção II.4.3), foi possível identificar porosidades nas duas condições de revestimento.

A porosidade do tipo 1 está destacada na Figura IV.2b, sendo aquela que é formada na região interlamelar. A porosidade do tipo 2 está presente na micrografia da Figura IV.3b, onde aparece como uma região escura que provavelmente foi formada devido a bolsas de gás preso.

A porosidade do tipo 3 está em destaque na Figura IV.2a, como uma região escura redonda, sendo provavelmente uma bolha de gás formada pela dissolução do gás do metal fundido. A porosidade do tipo 4 foi identificada na micrografia da Figura IV.3a, onde é possível ver regiões claras rodeadas por contornos escuros, sendo esta uma característica da porosidade causada pela desintegração de partículas sólidas durante o impacto com o substrato no processo de deposição.

Os óxidos aparecem como regiões acinzentadas (Figura IV.2a), formados pelo contato das partículas com o gás atomizante (ar comprimido) durante o processo de deposição.

As panquecas, que formam as lamelas características dos revestimentos aspergidos, podem ser melhor visualizadas na Figura IV.3b, onde aparecem na forma alongada, paralelas à superfície do substrato, mostrando a eficiência do processo de aspersão térmica na fusão das partículas [5,26,47,49]. Esses resultados estão de acordo com outras pesquisas realizadas, onde o revestimento depositado por aspersão térmica por arco elétrico forma lamelas espessas e com tamanhos variados. Além disso, assim como encontrado neste trabalho, revestimentos aspergidos por arco elétrico geralmente apresentam inclusões de óxidos, porosidades e partículas não fundidas [5,26,49,50].

As partículas não fundidas podem ser vistas nas micrografias da Figura IV.2, aparecendo como regiões claras em formato arredondado, distinguindo-se da forma de panqueca característica das partículas da estrutura lamelar.

Apesar das micrografias revelarem poros nos revestimentos analisados, essa porosidade aparenta não ser crítica o suficiente para comprometer a resistência à corrosão. Isso ocorre, pois, os poros não são profundos e não estão conectados, permitindo que o revestimento continue atuando como uma barreira à passagem de elementos corrosivos até o substrato [47].

IV.2 Processamento e Análise Digital de Imagens (PADI)

Na Tabela IV.1 estão apresentados os resultados da análise quantitativa obtidos através da técnica de Processamento e Análise Digital de Imagens (PADI) dos defeitos (em %) encontrados nas imagens de MEV para a seção transversal das amostras sem selante das condições 1 e 2, assim como a média e o desvio padrão total.

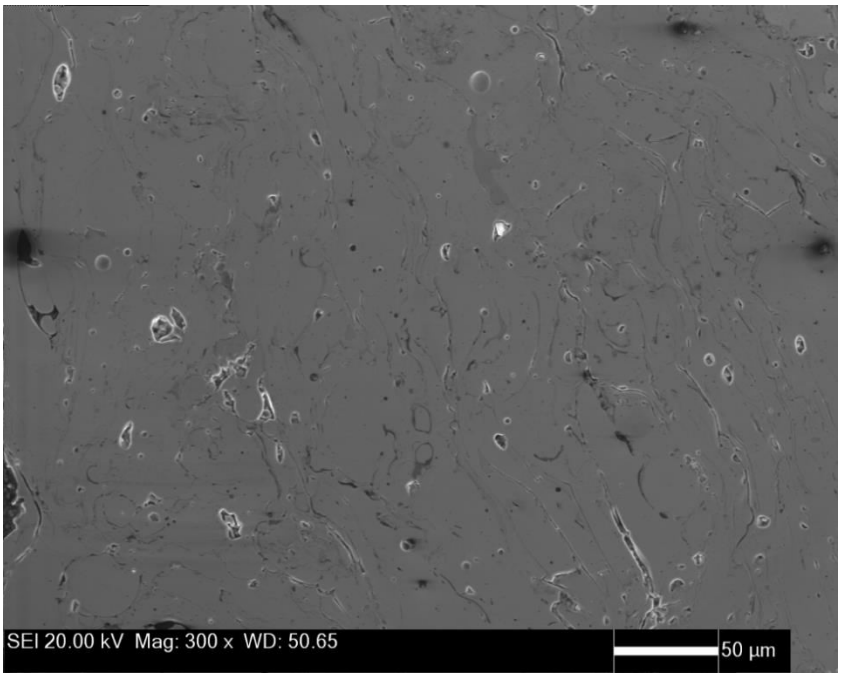
É importante destacar que um maior número de micrografias analisadas pela técnica de PADI, assim como a análise de imagens com maiores aumentos, fornece uma melhor estimativa estatística da porosidade [51].

Neste trabalho, a técnica de PADI foi aplicada para comparar os valores de porosidade relativa dos diferentes revestimentos e não os valores absolutos de porosidade, por isso o número de imagens analisadas foi limitado a 10 micrografias para cada condição. As imagens foram reveladas para diferentes regiões ao longo do revestimento, de uma extremidade a outra, a fim de obter um resultado representativo para toda a amostra.

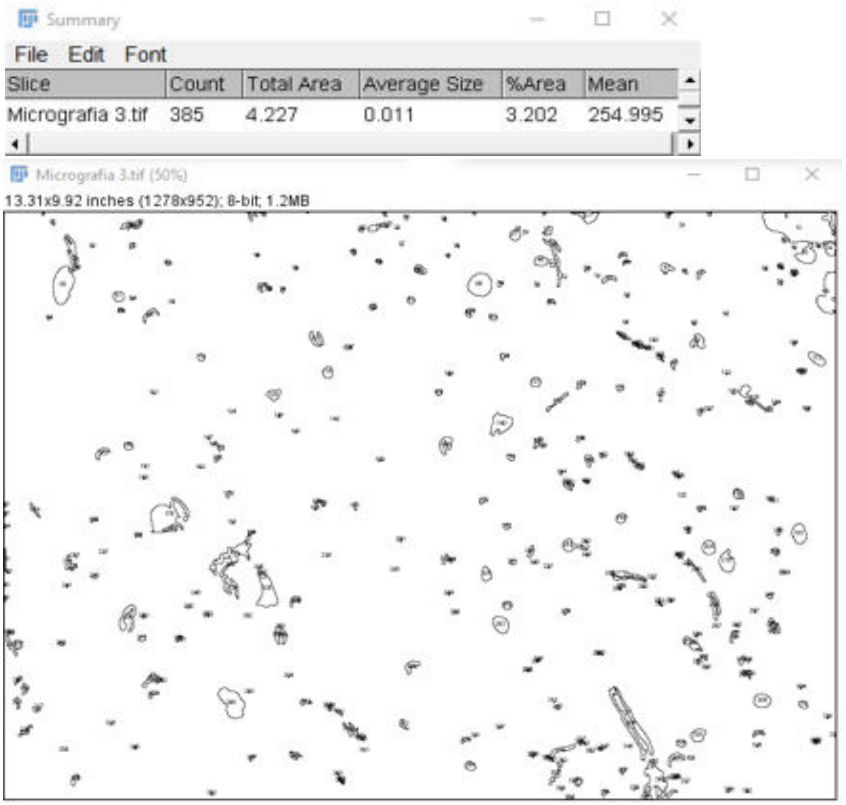
Tabela IV.1 – Resultado do percentual de porosidades encontrado por PADI para as condições 1 e 2.

Micrografia	Resultado da condição 1 (%)	Resultado da condição 2 (%)
1	3,66	3,31
2	4,51	4,34
3	3,20	2,49
4	2,97	4,06
5	3,00	3,28
6	3,55	3,84
7	4,15	3,08
8	4,18	3,36
9	4,57	2,22
10	4,88	2,85
Média ± desvio padrão	**3,87 ± 0,68**	**3,28 ± 0,67**

As Figuras abaixo mostram como esses resultados aparecem no software Fiji ImageJ, onde é possível ver, como exemplo, a micrografia 3 da condição 1 (Figura IV.4) e as micrografias 4, 5 e 6 da condição 2 (Figuras IV.5, IV.6 e IV.7) antes e após a realização da técnica de PADI.



(a)



(b)

Figura IV.4: Imagem da micrografia 3 da condição 1 antes (a) e após a análise através da técnica de PADI (b).

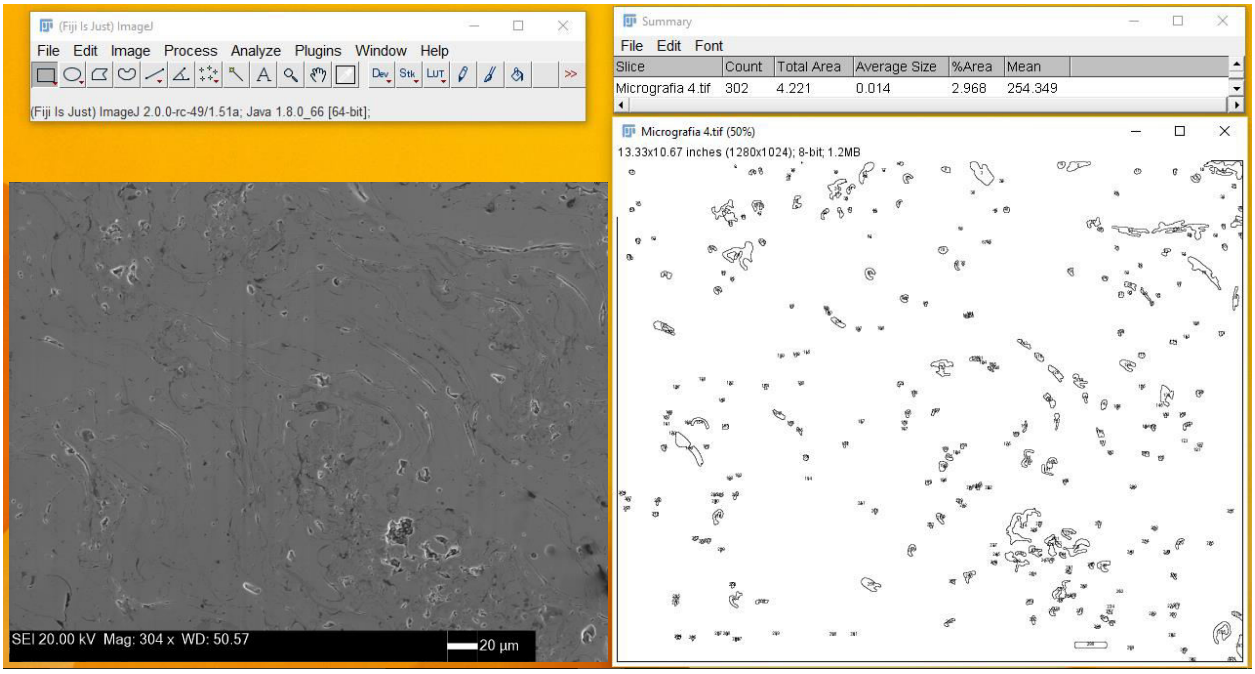


Figura IV.5: Imagem da micrografia 4 da condição 2 antes (imagem de MEV à esquerda) e após a análise através da técnica de PADI (à direita).

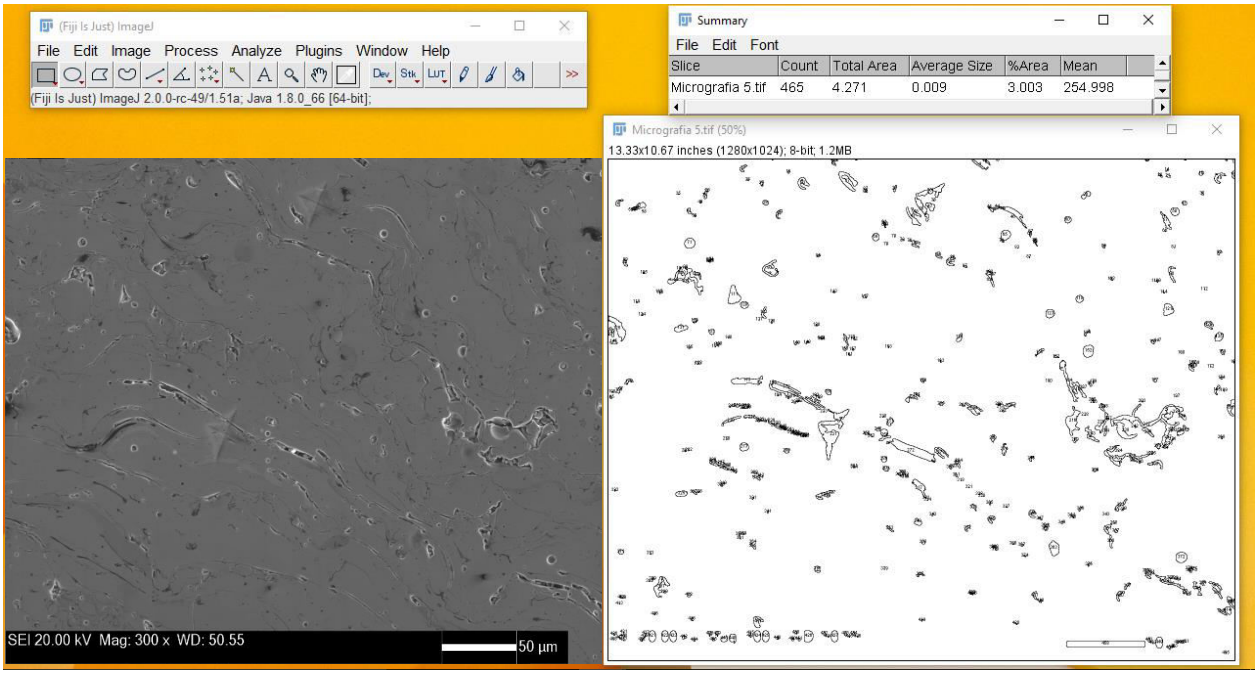


Figura IV.6: Imagem da micrografia 5 da condição 2 antes (imagem de MEV à esquerda) e após a análise através da técnica de PADI (à direita).

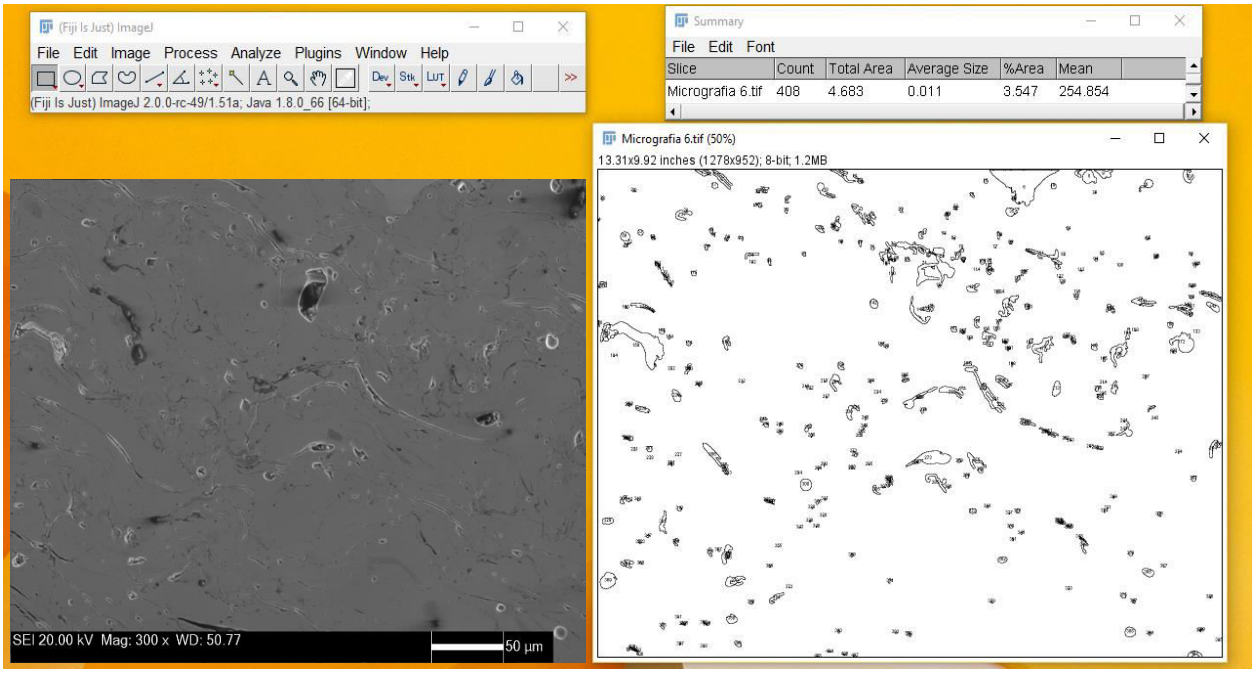


Figura IV.7: Imagem da micrografia 6 da condição 2 antes (imagem de MEV à esquerda) e após a análise através da técnica de PADI (à direita).

A condição 1 apresentou um valor médio de 3,87%, onde o menor valor encontrado foi de 2,97% e o maior alcançou 4,88%. Para a condição 2, a média foi de 3,28%, com mínimo em 2,22% e máximo de 4,34%. Apesar do valor da média obtida para a condição 1 (3,87%) ser maior do que a condição 2 (3,28%), a diferença entre os dois valores (0,59%) não é muito significativa. Além disso, a dispersão dos resultados é muito semelhante, já que o desvio padrão difere em apenas 0,01% ao compararmos as condições 1 e 2.

O percentual de defeitos encontrado neste trabalho está de acordo com os resultados medidos em outros trabalhos, que variam entre 2% e 10% de defeitos para revestimentos à base de Ni, Cr e Co depositados por arco elétrico [5, 43, 45 e 46].

KREYE *et al.* [52] mediram a porosidade em revestimentos de aço inoxidável X46Cr13, através da aplicação da técnica de PADI em micrografias obtidas por microscopia ótica, onde encontraram um menor percentual médio de porosidades para o revestimento obtido por chama de alta velocidade - HVCW (3%) em comparação com o revestimento depositado por aspersão por arco elétrico (4%). A menor porosidade gerada no revestimento depositado por HVCW se deve a maior velocidade das partículas projetadas, resultando em uma microestrutura mais refinada e favorecendo a formação de um revestimento com melhores propriedades em relação à aspersão por arco elétrico [52].

DESHPANDE *et al.* [46] utilizaram uma técnica de análise de imagens semelhante a este trabalho, onde mediu o percentual de porosidades através da conversão de micrografias em imagens binárias para quantificação das áreas escuras, encontrando um percentual total de 16,5% de porosidades e óxidos em revestimentos de níquel-alumínio aspergidos por arco elétrico. DESHPANDE *et al.* também aplicaram a técnica de Porosimetria por Injeção de Mercúrio (*Mercury Intrusion Porosimetry – MIP*), encontrando 5,7% de porosidades abertas para a superfície. A técnica que usa a injeção de mercúrio é mais rápida em comparação à técnica de PADI, além de permitir a detecção de poros manométricos e a obtenção da distribuição de tamanho dos poros. Por outro lado, a técnica de PADI detecta todos os tipos de defeitos (poros conectados e não conectados, inclusões de óxidos, trincas, etc.), em contraste com a técnica de injeção de mercúrio que mede apenas a quantidade de poros abertos para a superfície (acessíveis pelo fluido).

FREITAS [26] utilizou o método de contagem por pontos através do software Materials Extensions para análise quantitativa de defeitos presentes em revestimentos de níquel-cromo e cobalto-cromo, encontrando uma quantidade de porosidades variando entre 8,25% e 10,5%. Esse método de contagem por pontos apresenta precisão inferior à técnica de PADI utilizada neste trabalho [43], o que pode explicar os maiores percentuais encontrados por FREITAS [26].

A diferença entre os resultados encontrados na literatura e os percentuais de defeitos encontrados neste trabalho se deve, principalmente, à técnica de medição aplicada, aos parâmetros de aspersão e à composição do revestimento.

Com relação aos parâmetros de aspersão, a quantidade de óxidos e porosidades presentes nos revestimentos é influenciada pela:

- Distância de aspersão. A menor distância de aspersão provoca uma menor exposição das partículas fundidas ao oxigênio, favorecendo uma menor oxidação. Além disso, como as menores distâncias permitem que as partículas atinjam o substrato a maiores temperaturas e maior velocidade, o teor de porosidade também é menor.

- Tensão utilizada no processo. Uma maior tensão provoca a formação de maiores gotas de metal fundido, aumentando as lamelas do revestimento e, portanto, reduzindo a área suscetível à oxidação. Além disso, a formação de gotas maiores, originando maiores splats, reduz a porosidade.

- Corrente de aspersão. Uma menor corrente de aspersão reduz o calor gerado no processo, o que diminui a temperatura do substrato, contribuindo para a redução do teor de óxidos. Por outro lado, uma maior corrente ocasiona uma maior fusão do material, aumentando a temperatura, o que resulta em menor porosidade.

- Pressão do gás atomizante. Uma menor pressão gera um menor efeito de resfriamento, fazendo com que as partículas cheguem ao substrato sem se fragmentar, reduzindo a formação de salpicos e, portanto, diminuindo a porosidade. Além disso, menores pressões favorecem a diminuição da oxidação.

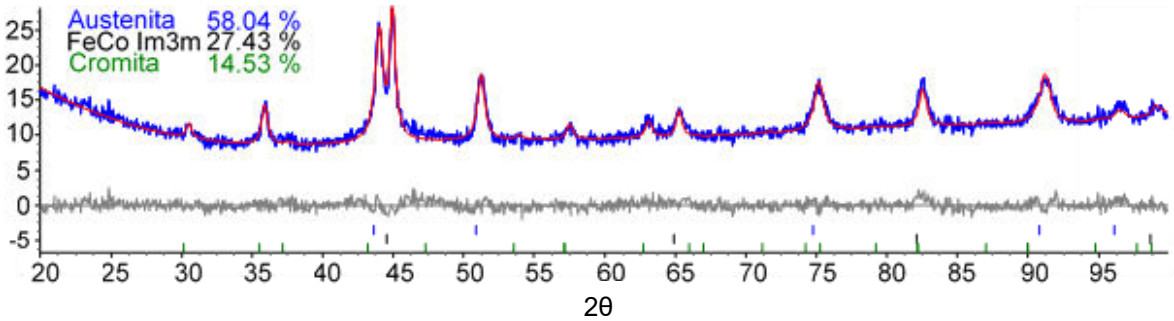
A porosidade é um parâmetro de grande importância na avaliação da resistência à corrosão de revestimentos aspergidos termicamente, já que os poros favorecem a penetração do eletrólito através do revestimento, podendo tornar o substrato susceptível ao ataque corrosivo.

IV.3 Ensaio de difração de raios-X

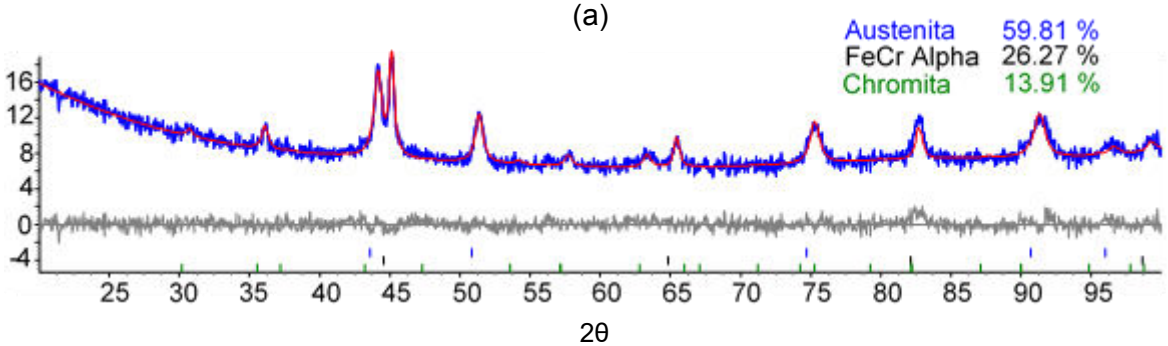
A Figura IV.8 mostra os difratogramas experimentais (curva azul) e o ajustado pelo método Rietveld (curva vermelha) para as condições 1 e 2. A linha cinza representa a diferença entre os espectros experimental e o calculado.

Para ambos os difratogramas, a linha cinza aparece aproximadamente retilínea, com poucos e pequenos picos, evidenciando a conformidade entre o resultado experimental e o calculado.

É possível perceber ainda que os difratogramas das condições 1 e 2 apresentam os picos de difração em posições 2θ muito similares, o que indica a presença de fases majoritárias semelhantes.



(a)



(b)

Figura IV.8: Difratogramas das condições 1 (a) e 2 (b).

Os difratogramas experimentais mostram picos de difração bem definidos, confirmando uma boa uniformidade dos revestimentos [48].

A partir do banco de dados da ICSD (*Inorganic Crystal Strutucture Database*) e utilizando arquivos no formato CIF (*Crystallographic Information File*), reconhecidos pelo software TOPAS, foi possível obter as fichas cristalográficas necessárias para esta análise. Com isso, foi possível utilizar as fichas ICSD para refinar os resultados e quantificar as fases das condições 1 e 2.

Para a condição 1, os elementos mais significativos para a identificação das fases foram o FeCo e a austenita que estão relacionados, respectivamente, às fichas ICSD 102381 e ICSD 44862 (Figura IV.8a). Já para a condição 2, foram utilizadas as fichas ICSD 102751 e ICSD 44862 para identificar, respectivamente, as fases FeCr e austenita (Figura IV.8b).

Com relação à condição 1, foram encontrados os seguintes percentuais para as fases: 58,04% de austenita, 27,43% de FeCo e 14,53% de cromita ($FeCr_2O_4$). Já a condição 2 apresentou os seguintes percentuais para cada fase: 59,81% de austenita, 26,27% de α-FeCr e 13,91% de cromita. Através desses resultados, é possível observar a presença das fases austenita e cromita em ambas as condições, além das fases FeCo para a condição 1 e α-FeCr para a condição 2.

Ao compararmos as condições 1 e 2, podemos perceber percentuais aproximadamente iguais de austenita, cromita e entre as fases que contém o elemento ferro (FeCo e α-FeCr). A identificação da fase FeCo para a condição 1 e α-FeCr para a condição 2 indicam, respectivamente, a presença dos revestimentos de cobalto e cromo.

Difratogramas similares foram encontrados por ANTUNES [49] para revestimentos depositados por aspersão térmica, utilizando arames com composições semelhantes a este trabalho, onde o autor encontrou: 62,18% de austenita e 37,82% de FeCo para a condição 1 deste trabalho, assim como 52,98% de austenita e 47,02% de α-FeCr para a condição 2 deste trabalho. A comparação desses resultados está presente na Tabela IV.2.

Tabela IV.2 – Comparativo entre os resultados de difração de raios-X deste trabalho com ANTUNES [49].

Fase	**Condição 1 (neste trabalho)**	**Condição 1 [49]**	**Condição 2 (neste trabalho)**	**Condição 2 [49]**
Austenita	58,04%	62,18%	59,81%	52,98%
FeCo ou FeCr	27,43% (FeCo)	37,82% (FeCo)	26,27% (FeCr)	47,02% (FeCr)
Cromita	14,53%	-	13,91%	-

A formação das fases FeCo e α-FeCr foi favorecida pelo resfriamento lento das partículas de ambos os revestimentos. SADEGHIMERESH *et al.* [50] também identificaram a presença de Cr_2O_3 (componente da cromita) e da fase austenita em revestimentos de FeCrNiC depositados por aspersão térmica HVAF sobre aço Domex 355.

IV.4 Ensaios de corrosão

IV.4.1 Potencial de circuito aberto

As curvas abaixo mostram a evolução do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão até a estabilização do potencial de corrosão (2 horas ou 7200 s) para as condições 1 (Figura IV.9) e 2 (Figura IV.10), com presença ou ausência de selante, em meio de 3,5% NaCl. Primeiramente, podemos observar que há uma queda do potencial inicial para todas as curvas. Essa queda pode ser atribuída à variação da atividade da superfície do material em decorrência da penetração do eletrólito ao longo dos revestimentos ou então à dissolução da camada de óxido formada inicialmente após a imersão do material no eletrólito. A queda do potencial nos primeiros minutos pode estar relacionada à penetração do eletrólito através de porosidades e defeitos presentes na superfície do material. Posteriormente, o potencial se mantém constante provavelmente devido ao preenchimento dos poros abertos pelos produtos de corrosão em vez da passivação do revestimento [17, 50].

A Figura IV.9 mostra os potenciais de circuito aberto para a condição 1, onde é possível perceber o maior potencial estabilizado alcançado pela condição com selante (-0,43 V/ECS) em comparação com a condição sem selante (-0,57 V/ECS).

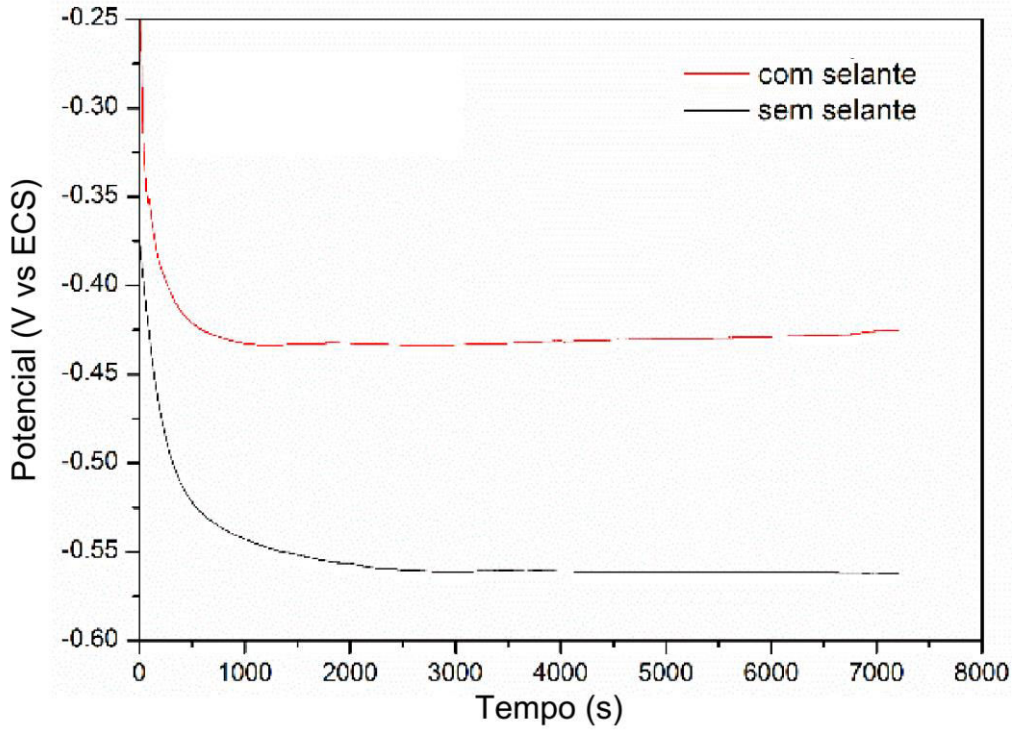


Figura IV.9: Potencial de circuito aberto com o tempo para a condição 1 com e sem selante.

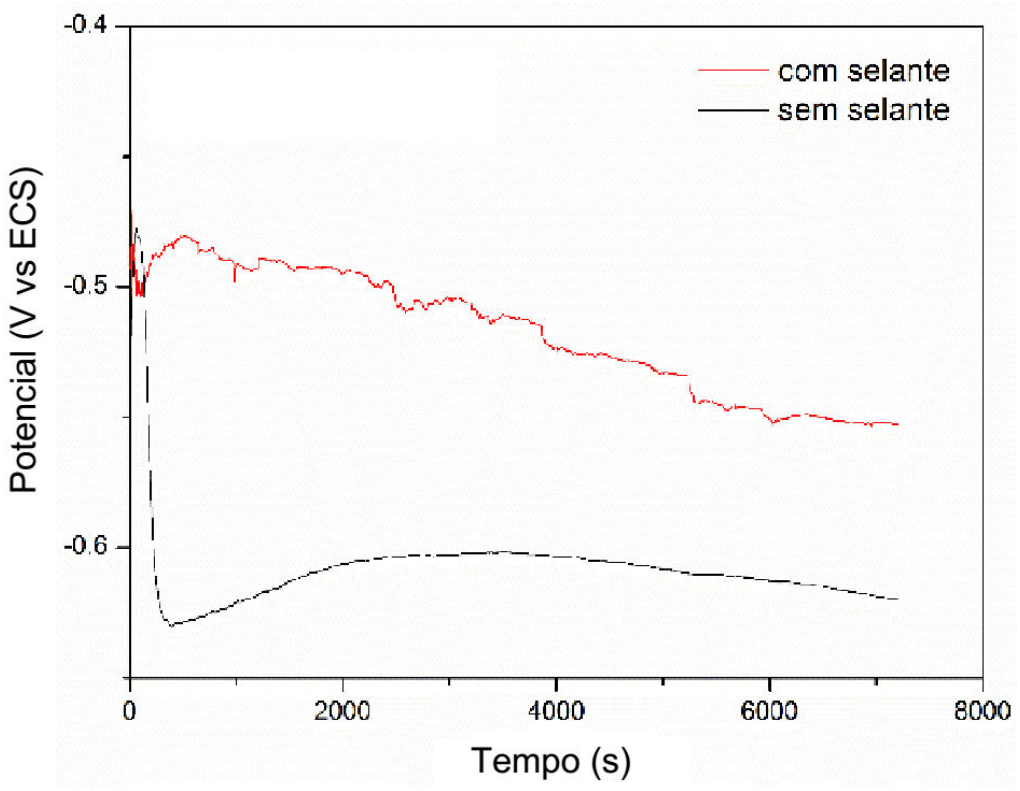


Figura IV.10: Potencial de circuito aberto com o tempo para a condição 2 com e sem selante.

Esse mesmo comportamento se repete na Figura IV.10 para a condição 2, onde o potencial de circuito aberto da amostra com selante (-0,55 V/ECS) é maior do que a amostra sem selante (-0,63 V/ECS). Esses resultados confirmam o aumento da resistência à corrosão devido ao efeito de barreira promovido pelo selante que promove uma vedação dos poros da superfície do revestimento.

Ao observarmos as curvas do potencial de circuito aberto das amostras sem selante, percebemos que a condição 1 apresentou maior potencial de corrosão (-0,56 V/ECS) em comparação com a condição 2 (-0,61 V/ECS). Além disso, a amostra com selante da condição 1 alcançou o maior potencial de circuito aberto dentre todas as amostras. Esse resultado sugere uma maior resistência à corrosão do revestimento da condição 1 em comparação com o revestimento da condição 2, quando avaliamos o potencial de circuito aberto de forma isolada.

Além disso, é possível perceber um comportamento distinto com relação à variação do potencial de circuito aberto da condição 2, onde a curva vermelha (amostra com selante) apresenta muitas oscilações no potencial.

IV.4.2 Curvas de polarização

As Figuras IV.11 e IV.12 mostram as curvas de polarização potenciodinâmica que relacionam o potencial (V vs ECS) com a densidade de corrente J (A/cm²) para as condições 1 e 2, com selante e sem selante, em meio de 3,5% NaCl.

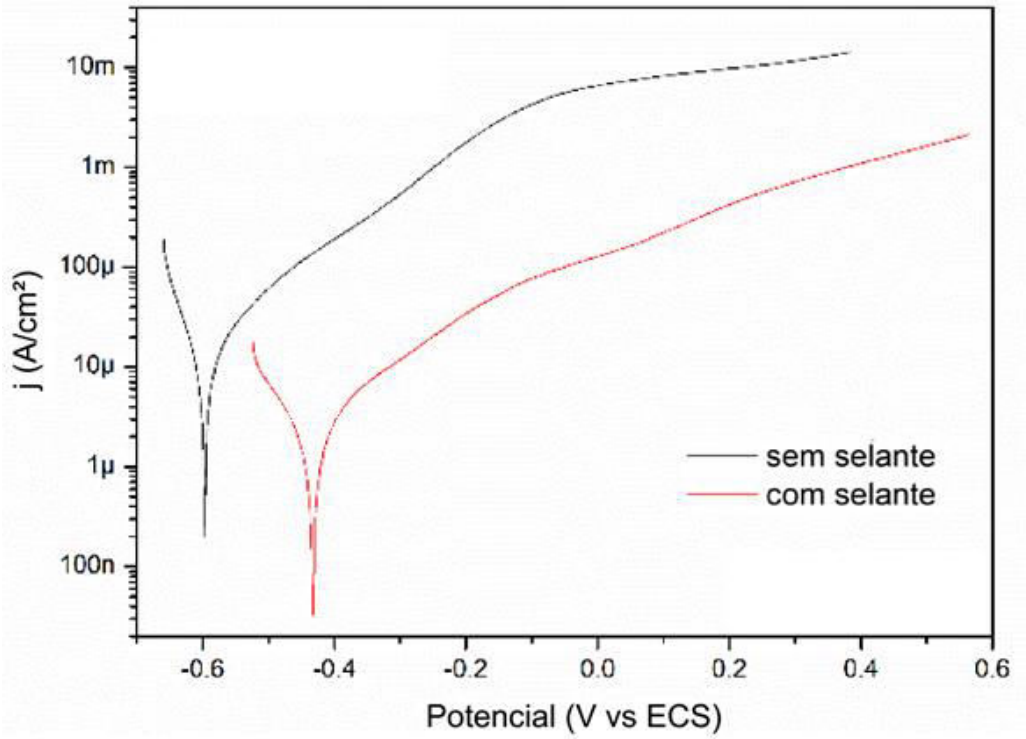


Figura IV.11: Curva de polarização para a condição 1 com e sem selante.

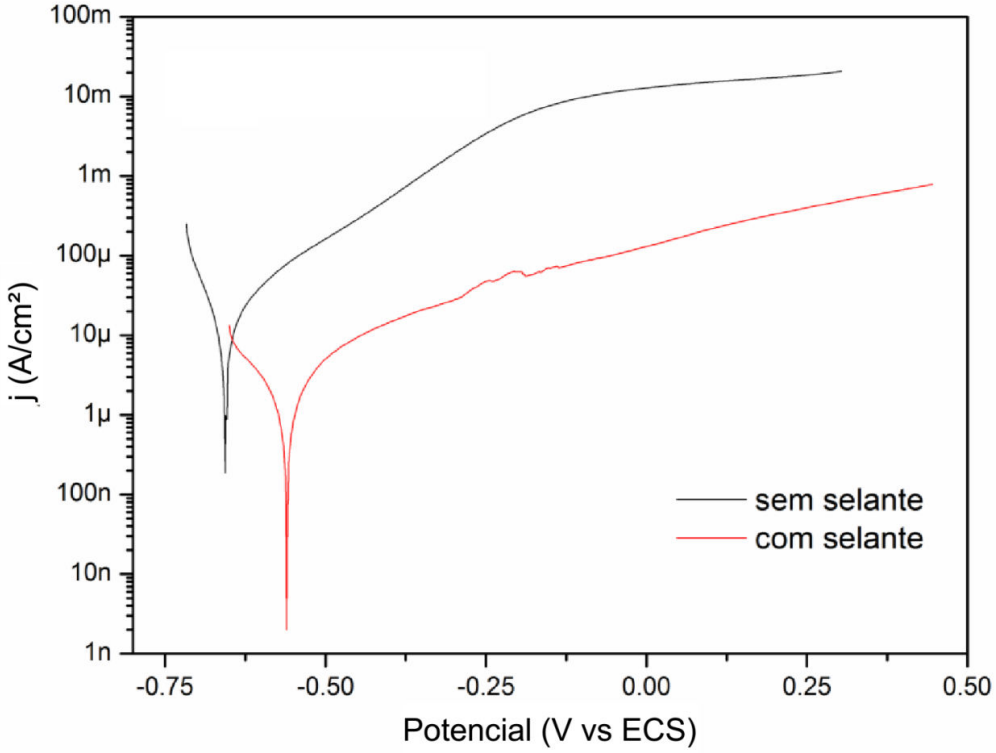


Figura IV.12: Curva de polarização para a condição 2 com e sem selante.

A Tabela IV.3 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização, respectivamente, da condição 1 e 2: o potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente de corrosão (J_{corr}), a constante anódica (β_a) e a constante catódica (β_c).

Tabela IV.3 – Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir da curva de polarização das condições 1 e 2.

Condição	Selante	E_{corr} (mV/ECS)	J_{corr} (μA/cm2)	β_c (mv/dec)	β_a (mv/dec)
1	Sem selante	-590,5 ± 8,9	14,0 ± 1,10	79,0 ± 4,6	155,8 ± 4,0
	Com selante	-444,4 ± 16,6	3,0 ± 0,2	141,1 ± 5,2	154,0 ± 26,7
2	Sem selante	-651,9 ± 6,9	13,88 ± 0,06	59.9 ± 2,8	127,4 ± 9,5
	Com selante	-560,7 ± 0,1	4,07 ± 0,45	227.5 ± 5,5	238,6 ± 17,0

Todas as curvas revelaram um comportamento puramente ativo dos materiais, onde a densidade de corrente aumenta com a elevação do potencial nos trechos anódicos, sem a presença de regiões passivas. Nas amostras com selante, não ocorre passivação devido à barreira promovida pelo selante, esse mesmo resultado foi encontrado por BRITO [5] para revestimentos de FeCr e FeCoCr depositados por aspersão térmica com adição de selante.

Observando os valores dos parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização e comparando as amostras sem selante de cada condição, é possível perceber que a condição 1 alcançou um maior valor de E_{corr} (-590,5 mV/ECS) em relação à condição 2 (-651,9 mV/ECS). O mesmo comportamento se repetiu para as amostras com selante, onde o E_{corr} encontrado para a condição 1 (-444.4 mV/ECS) foi maior do que o obtido para a condição 2 (-560.7 mV/ECS). Isso reforça os resultados encontrados para o potencial de circuito aberto (seção IV.4.1), já que o revestimento da condição 1 apresenta uma maior resistência à corrosão em comparação ao revestimento da condição 2, quando analisamos o E_{corr} isoladamente. ANTUNES *et al.* [53] também constataram um melhor desempenho médio do revestimento de FeCoCr em comparação com o revestimento FeCr após avaliarem a resistência à corrosão em ensaio de névoa salina, a adesão em substrato de aço carbono e as características microestruturais dos revestimentos. Além disso, BRITO [5] encontrou uma menor taxa de corrosão para o revestimento de FeCoCr em comparação com o revestimento de FeCr.

A densidade de corrente de corrosão (J_{corr}) é a mesma, considerando a margem de erro, ao compararmos as amostras sem selante das condições 1 e 2. Da mesma forma, os valores da densidade de corrente de corrosão (J_{corr}) das amostras com selante das condições 1 e 2 são aproximadamente iguais.

O fato dos resultados da densidade de corrente não confirmarem o melhor desempenho dos revestimentos da condição 1, em termos de resistência à corrosão, pode estar relacionado a variação dos diferentes fatores que atuam a favor ou contra a corrosão, como: presença de defeitos (como porosidades, microtrincas e óxidos), estrutura lamelar do revestimento, presença de elementos de liga (ex.: Cr, Mo ou Ni) e rugosidade da superfície.

A Tabelas IV.3 mostra maiores valores de E_{corr} e menores valores de J_{corr} das amostras com selante em comparação às amostras sem selante, confirmando a eficiência do selante como uma barreira estável e protetora contra a corrosão. A menor resistência à corrosão das amostras sem selante pode ser explicada pela maior presença de defeitos, sobretudo poros abertos para a superfície, microtrincas e inclusões de óxidos, que favorecem a corrosão do revestimento aspergido termicamente.

BRANDOLT *et al.* [54] avaliaram a resistência à corrosão dos revestimentos contendo níquel e cobalto depositados por aspersão térmica HVOF sobre o aço API 5CT P110, onde constataram a atuação desses revestimentos como barreira contra a corrosão em meio de 3,5% NaCl, sendo que o revestimento de níquel obteve um melhor desempenho em relação ao revestimento de cobalto. Além disso, ANTUNES *et al.* [53] encontraram valores de potencial de corrosão e densidade de corrosão para revestimentos de cobalto puro (E_{corr} = -404 mV e J_{corr} = 25 μA/cm²) com a mesma ordem de grandeza dos resultados obtidos para o revestimento FeCoCr (condição 1) deste trabalho (E_{corr} = -590 mV e J_{corr} = 14 μA/cm²).

IV.4.3 Espectroscopia de impedância Eletroquímica (EIE)

Antes de analisarmos os resultados da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), é importante ressaltar que a resistência à corrosão dos revestimentos está relacionada às regiões de baixa frequência que correspondem ao lado esquerdo do diagrama de Bode e ao lado direito do diagrama de Nyquist.

As Figuras IV.13 e IV.14 mostram o diagrama de Bode para as condições 1 e 2.

Ao compararmos as amostras sem selante entre ambas as condições, percebemos valores aproximadamente iguais para o módulo de impedância em baixas frequências ($|Z| \cong 1.000$ Ohm.cm²) e também para o ângulo de fase máximo em frequências intermediárias ($\theta \cong 32°$). Comparando os resultados encontrados paras amostras com selante, percebemos que esses valores também são aproximadamente iguais ($|Z| \cong 1.000$ Ohm.cm² e $\theta_{máx} \cong 45°$), porém maiores do que os valores encontrados para as amostras sem selante. Esse aumento de uma ordem de grandeza do módulo de impedância eletroquímica e o aumento do ângulo de fase máximo, após a aplicação do selante nas amostras, indicam uma maior proteção contra a corrosão devido a barreira adicional de selante. Ou seja, o selante provocou o aumento da resistência de polarização e, consequentemente, reduziu a corrosão na superfície da amostra (ver seção II.6.2), conforme também verificado nos resultados das curvas de polarização (seção IV.4.2).

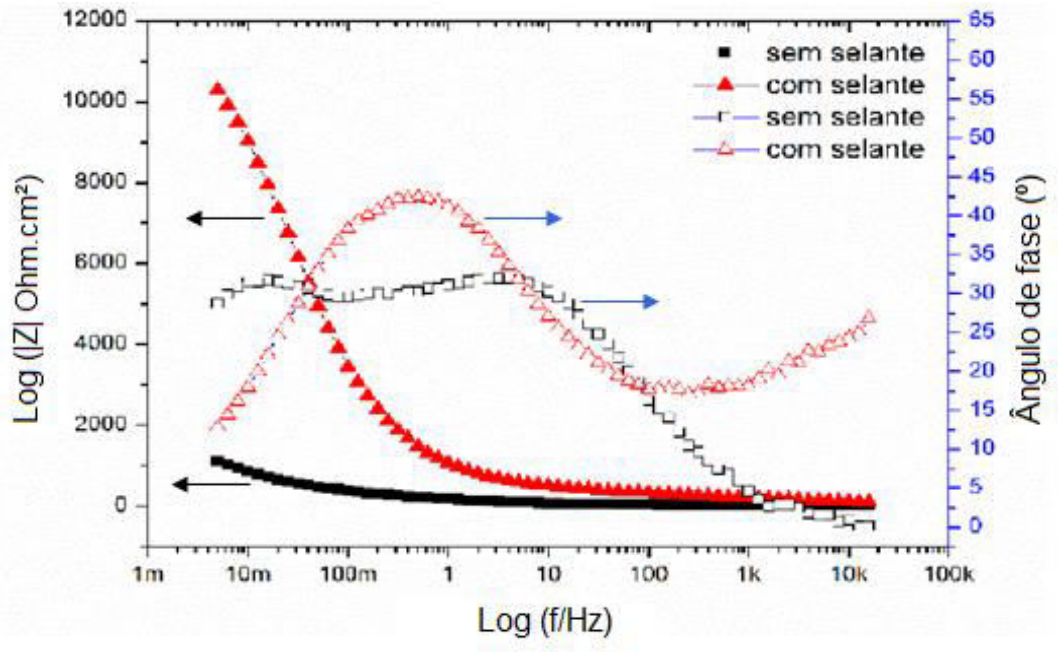


Figura IV.13 – Diagrama de Bode para a condição 1 com e sem selante.

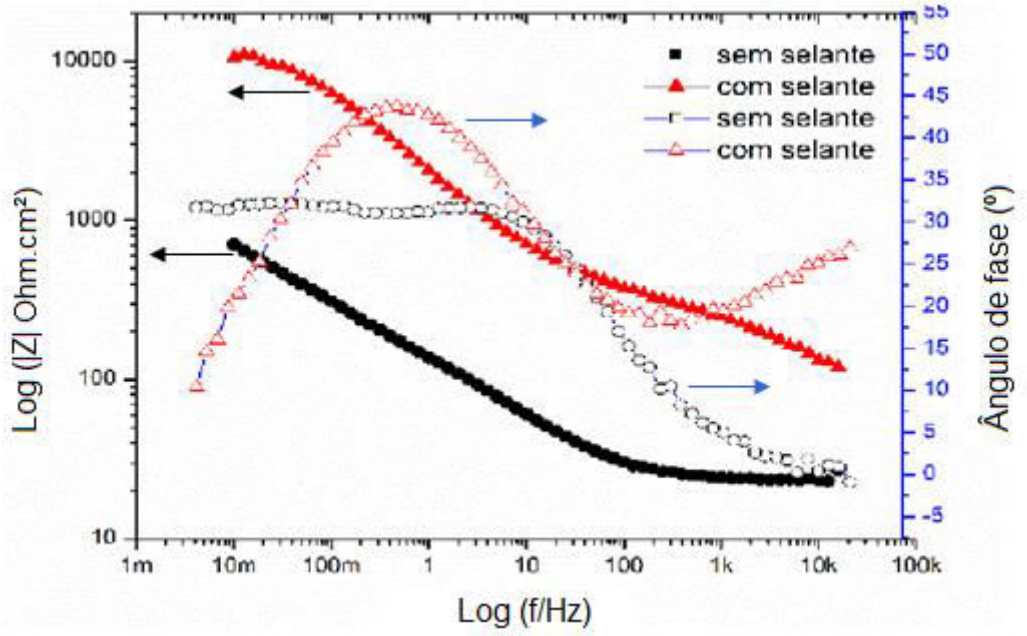


Figura IV.14: Diagrama de Bode para a condição 2 com e sem selante.

As Figuras IV.15 e IV.16 mostram os diagramas de Nyquist, respectivamente, para as condições 1 e 2. Esses diagramas mostram a formação de apenas um arco capacitivo (ou semi-círculo) para todas as condições, o que pode ter acontecido devido a um baixo tempo de exposição. A formação desse arco capacitivo pode ser atribuída à resistência oferecida pelo revestimento e pelo selante (quando aplicado) à penetração do eletrólito [50].

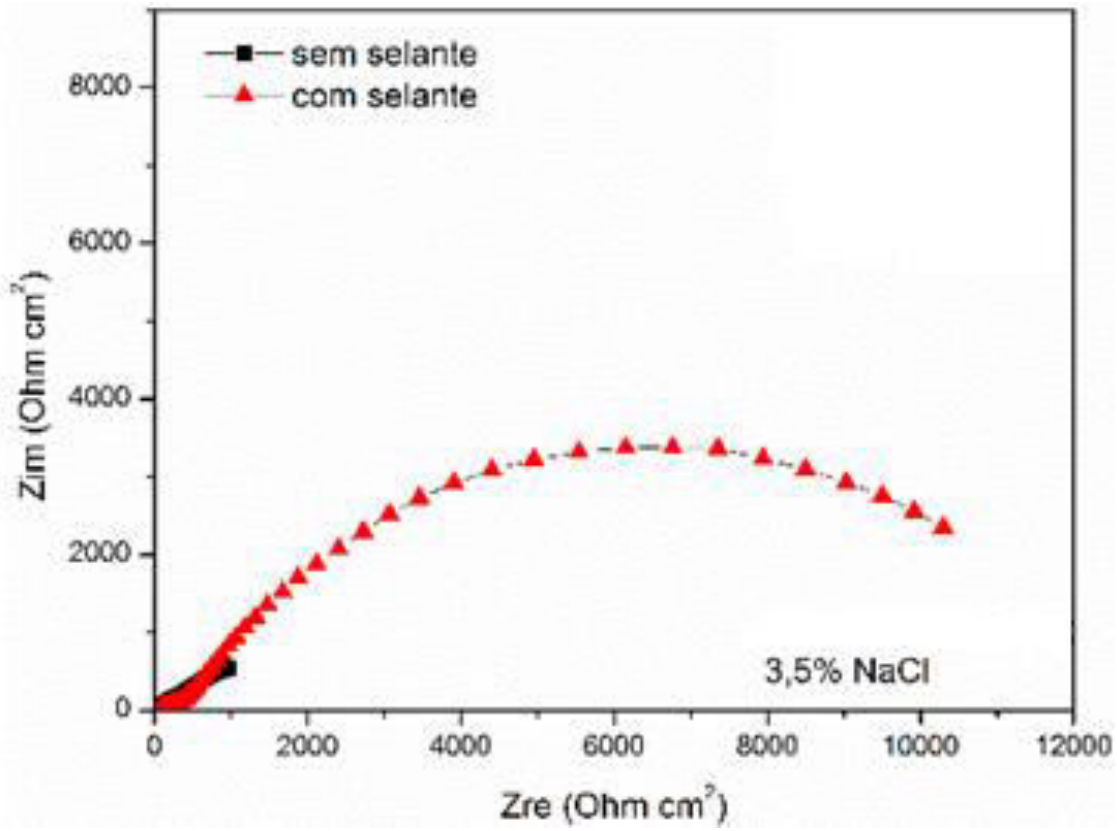


Figura IV.15: Diagrama de Nyquist para a condição 1 com e sem selante.

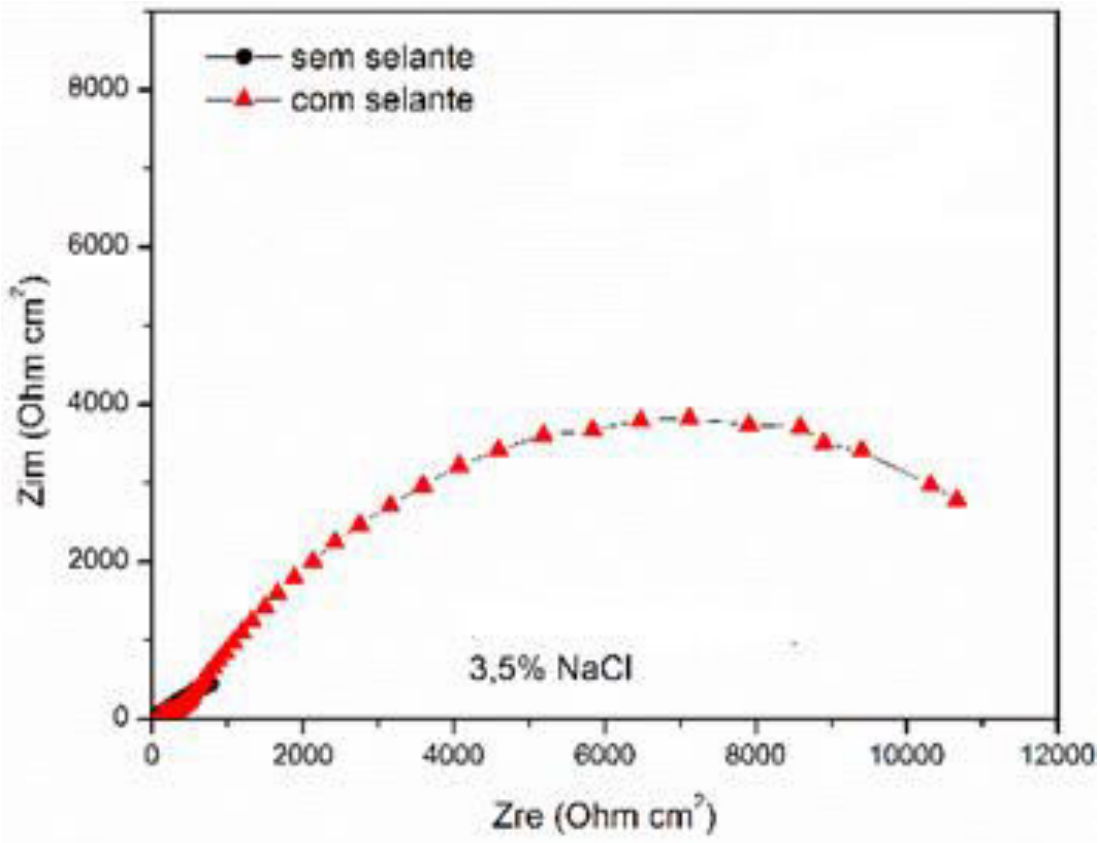


Figura IV.16: Diagrama de Nyquist para a condição 2 com e sem selante.

Analisando o diagrama de Nyquist para cada uma das condições, podemos perceber que os valores de ambas as componentes imaginária e real da impedância são maiores para a amostra com selante (curva vermelha) se comparados à amostra sem selante (curva preta). As amostras sem selante (curva preta) de ambas as condições em baixas frequências (lado direito da curva no diagrama) apresentam uma componente real da impedância (Z_{re}) de aproximadamente 1000 Ohm.cm-2, enquanto que para as amostras com selante, o valor alcançado pela componente real da impedância (Z_{re}) ultrapassa 10.000 Ohm.cm². Por isso, se desenharmos um semicírculo por extrapolação no diagrama de Nyquist teremos um maior diâmetro formado pela curva das amostras com selante. Portanto, novamente, esse resultado sugere que o selante atua como uma barreira contra a corrosão, já que um maior diâmetro do semicírculo no diagrama de Nyquist indica uma maior resistência de polarização e, consequentemente, uma maior resistência à corrosão. No caso das amostras sem selante, é possível que o eletrólito não tenha penetrado através de toda a espessura do revestimento, fazendo com que as reações de corrosão tenham ocorrido somente na superfície do revestimento.

SADEGHIMERESHT *et al.* [17] analisaram o diagrama de Nyquist para revestimentos de Ni e Cr_2C_3–NiCr depositados por aspersão térmica HVAF sobre aço estrutural de baixo carbono, onde observou dois arcos capacitivos para o revestimento de Cr_2C_3–NiCr e apenas um semicírculo para o revestimento de Ni. No caso do revestimento de Ni, foi encontrado um semicírculo com diâmetro abaixo de 2000 Ohm.cm-2, com aspecto semelhante às amostras sem selante deste trabalho. Já o revestimento de Cr_2C_3–NiCr apresentou dois semicírculos, com maiores valores de impedância em comparação com o revestimento de Ni, indicando que a presença do NiCr (e não somente Ni puro) nos revestimentos favoreceu o aumento da resistência à corrosão.

Capítulo V - Conclusões

A aspersão térmica por arco elétrico permitiu a produção de camadas de revestimento uniforme formadas por panquecas (estrutura lamelar), contendo baixo percentual de defeitos, como porosidades e inclusões de óxidos.

Os dados coletados através do Processamento Digital de Imagem (PDI) mostraram que o revestimento contendo Co apresentou um menor percentual de defeitos (3,28%).

A análise de difração de raios-x indicou a presença de austenita e cromita para ambas as condições analisadas, onde foi identificada também a presença de α-FeCr para o revestimento com percentual significativo de Fe e Cr (sem Co), assim como a fase FeCo para o revestimento contendo Co. Essa análise mostrou que a austenita é a fase predominante em todas as amostras, apresentando uma composição de 58,04% para o revestimento contendo Co e 59,81% para a revestimento contendo Fe e Cr (sem Co).

O potencial de circuito aberto e o potencial de corrosão obtidos a partir da curva de polarização indicam uma maior resistência à corrosão do revestimento contendo Co quando comparado ao revestimento contendo Fe e Cr (sem Co). Por outro lado, a avaliação dos demais parâmetros encontrados a partir das curvas de polarização (densidade de corrente e resistência de polarização), assim como a análise dos diagramas de Bode e de Nyquist, indicam um comportamento semelhante para as duas condições de revestimento estudadas em meio corrosivo de 3,5% de NaCl.

Além disso, todos os resultados eletroquímicos mostraram um significativo aumento da resistência à corrosão após a inserção da barreira de selante epóxi sobre os revestimentos. Destaca-se o resultado obtido por Espectroscopia de Impedância eletroquímica que revelou o aumento da impedância, para baixas frequências, em uma ordem de grandeza após a aplicação do selante em ambos os revestimentos.

Capítulo VI - Sugestões para trabalhos futuros

1. Analisar os espectros de impedância eletroquímica a partir da construção de circuitos equivalentes que descrevam a interface eletroquímica.
2. Realizar a deposição de uma camada de níquel antes da deposição dos revestimentos contendo Fe, Co e Cr, formando uma camada dupla de revestimento. A inserção de uma camada de níquel forneceu um aumento da resistência à corrosão de revestimentos aspergidos conforme estudos mais recentes [17].

Capítulo VII - Referências Bibliográficas

[1] ZAVAREH, M. A., SARHAN, A. A. D. M., RAZAK, B. B. A., BASIRUN J. W. “Electrochemical Corrosion Behavior of Carbon Steel Pipes Coated With a Protective Ceramic Layer Using Plasma and HVOF Thermal Spray Techniques for Oil and Gas”, *Ceramics International*, v. 42, p. 3397-3406, 2015.

[2] ZAVAREH, M. A., SARHAN, A. A. D. M., RAZAK, B. B. A., BASIRUN J. W. “Plasma thermal spray of ceramic oxide coating on carbon steel with enhanced wear and corrosion”, *Ceramics International*, v. 40, pp. 14267–14277, 2014.

[3] TOPCOR Offshore L.L.C. *Riser clad success in South America*. Disponível em: <http://www.topcoroffshore.com/blog/riserclad-success-in-south-america>. Acesso em 14 ago. 2016.

[4] OTAKAR, J., MACHEMER, L. “Steam Turbnie Corrosion and Deposits Problems and Solutions”, *Proceedings of the Thirty-Seventh Turbomachinery Symposium*, 2008. Disponível em: <http://turbolab.tamu.edu/proc/turboproc/T37/T37-TUT06.pdf>. Acesso em 11 ago. 2016.

[5] BRITO, V. R. S. S. **Caracterização de revestimentos metálicos aspergidos termicamente por arco elétrico**, Dissertação de M.Sc., PPEMM/CEFET/RJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2010.

[6] TOTAL Materia, 2001. Disponível em: <www.totalmateria.com/articles/Art60.htm>. Acesso em 09 ago. 2016.

[7] SIEGMANN, S., ABERT, C. “100 years of thermal spray: about the inventor Max Ulrich Schoop”, *Surface and Coatings Technology*, v. 220, p. 3-13, 2013.

[8] EUTECTIC Castolin. Catálogo aspersão térmica. Disponível em: <http://www.eutectic.com.br/catalogos/catalogo_aspersao_termica.pdf>. Acesso em 09 ago. 2016.

[9] THERMAL SPRAY COATINGS, *Nature of Thermal Spray Coatings*. Disponível em: <http://www.gordonengland.co.uk/tsc.htm>. Acesso em 14 jul. 2016.

[10] BERNDT, C.C., BERNECKI, T. *et al*. *Handbook of thermal spray technology*, ASM International, Metals Park, Ohio, EUA, ed. 1, vol. 6, 2004.

[11] ALBERTO, M. S. J., CARLOS, R. I. J., SUARÉZ, J. E. *Obtención y caracterización de sistemas proyección térmica níquel químico sobre aceros de bajo carbono*. Tesis, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), México, 2012.

[12] PAREDES, R. S. C. Aspersão Térmica. Curitiba: UFPR, 2012. Disponível em: http://ftp.demec.ufpr.br/disciplinas/TM314/Apostila%20Aspers%E3o%20T%E9rmica%202012.pdf. Acesso em 20 jul. 2014.

[13] SÁNCHEZ, H. V. *Recubrimientos de 560 as producidos con el sistema de proyección termica por arco*, Tesis de Magister, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, 2013.

[14] FAUCHAIS, P., VARDELLE, A. "Thermal sprayed coatings used against corrosion and corrosive wear", *Advanced Plasma Spray Applications*, p. 3-38, 2012.

[15] SAREMI, M., VALEFI Z. ''The effects of spray parameters on the microstructure and thermal stability of thermal barrier coatings formed by solution precursor flame spray (spfs)", Surface and Coatings Technology, v. 220, n. 21, p. 44-51, 2013.

[16] TRISTANCHO, J., HOLGUIN, M., RAMIREZ, L. "High temperature corrosion of coatings NiCr and NiCrBSiFe deposited by Thermal Spray", *Prospectiva*, v. 13, n. 01, p. 32-38, 2015.

[17] SADEGHIMERESHT, E., MARKOCSAN, N., NYLÉN, P., BJÖRKLUND, S. "Corrosion performance of bi-layer Ni/Cr_2C_3–NiCr HVAF thermal spray coating", *Applied Surface Science*, v. 369, p. 470-481, 2016.

[18] GUILEMANY, J.M., ESPALLARGAS, N., SUEGAMA, P.H., BENEDETTI, A.V. "Comparative study of Cr_3C_2–NiCr coatings obtained by HVOF and hard chromium coatings", *Corrosion Science*, Oxford: Pergamon-Elsevier B.V., v. 48, n. 10, p. 2998-3013, 2006.

[19] MANISH, R., DAVIM, J.P. *Thermal Sprayed Coatings and Their Tribological Performances*, IGI Global: Hershey, PA, USA, 2015.

[20] VÁZ, R. F. **Estudo de partículas metálicas aspergidas pelo processo de Aspersão térmica por arco elétrico**, Dissertação de M.Sc., PG-MEC/UFPR, Curitiba, PR, Brasil, 2013.

[21] MELO, R. S., MAIA, F. T. S. “Avaliação do Uso de Circuitos Equivalentes na Análise por Impedância Eletroquímica de Revestimentos Anticorrosivos*”, Revista de Engenharia da Faculdade Salesiana*, n. 02, p. 2-9, 2015.

[22] FUKANUMA, H. *A Porosity Formation and Flattening Model of an Impinging Molten Particle in Thermal Spray Coatings*. Disponível em: <http://www.plasma.co.jp/about/1994-1.html>. Acesso em 05 ago. 2016.

[23] TRAN, A. T. T., HYLAND, M. M., QIU, T., WITHY, B., JAMES, B. J. “Effects of Surface Chemistry on Splat Formation During Plasma Spraying”, *Journal of Thermal Spray Technology*, v. 17, n. 05, p. 2637-645, 2008.

[24] VREIJLING, M.P.W. **Electrochemical Characterization of Metallic Thermally Sprayed Coatings**, Ph.D. Thesis, TNO Institute of Industrial Technology, Delft, Países Baixos,1998.

[25] WIELAGE, B., HOFMANN, U., STEINHAUSER, S., ZIMMERMANN, G. “Improving wear and corrosion resistance of thermal sprayed coatings”, *Surface Engineering*, v. 14, n. 02, p. 136-138, 1998.

[26] FREITAS, B. C. **Estudo das propriedades microestruturais de ligas de níquel-cromo e cobalto-cromo obtidas pelo processo de metalização a Arco elétrico**. Dissertação de M.Sc., PPEMM/CEFET/RJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2015.

[27] SANTOS, M. M. C. **Uso do Método de Impedância Eletroquímica e de Ensaios de Envelhecimento Acelerado para a Avaliação do Comportamento de Revestimentos à Corrosão**. Dissertação de M.Sc., Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2009.

[28] BIERWAGEN, G., TALLMAN, D., LI, J., HE, L., JEFFCOATE, C. “EIS Studies of Coated Metal in Accelerated Exposure”, *Progress in Organic Coatings*, v. 46, p. 148-157, 2001.

[29] CAMPOS, I., PALOMAR-PARDAVÉ, M., AMADOR, A., VILLA C. V., HADAD, J., “Corrosion behavior of boride layers evaluated by the EIS technique”, *Applied Surface Science*, v. 253, n. 23, p. 9061-9066, 2007.

[30] ARINS, A. W. **Influência de filmes de INCONEL 600, depositados por triodo-magnetron-sputtering, na resistência à corrosão de substratos de latão C360**. Dissertação de M.Sc., DEM/UDESC, Joinville, SC, Brasil, 2006.

[31] GUTIÉRREZ, J. L. V. *Empleo de la técnica de Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a uma Aleación biomédica de Co-Cr-Mo*. Tesis de Magister, Universidad Politécnica de Valência, Valência, Espanha, 2007.

[32] ASTM G-15, Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing, 2004.

[33] RAMIRES, I., GUASTALDI, A. C. "Estudo do biomaterial Ti-6Al-4V empregando-se técnicas eletroquímicas e XPS", *Química Nova*, n. 1, vol. 25, 2002.

[34] Princeton Applied Research, Basics of Corrosion Measurements Application, Note CORR-1. Disponível em: <http://www.ameteksi.com/-/media/ameteksi/download_links/documentations/parstat3000/parstat3000_basics_of_corrosion_measurements.pdf>. Acesso em 18 ago. 2016.

[35] RIBEIRO, D.V., SOUZA, C. A. C., ABRANTES, J. C. C. "Uso da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para monitoramento da corrosão em concreto armado", *Revista Ibracon de Estruturas e Materiais*, n. 4, vol. 8, p. 529-546, 2015.

[36] NASCIMENTO, C. L. **Diagnóstico de corrosividade em eletrodo de aterramento elétrico cobreado**, Dissertação de Mestrado, PIPE/UFPR, Curitiba, PR, Brasil, 2013.

[37] JONES, D.A. *Principles and Prevention of Corrosion: Pearson New International Edition*, 2nd ed., Prentice Hall: Englewood Cliffs, Nova Jersey, Estados Unidos, 1995.

[38] DE BARROS, I. B., MOSCOSO, H. Z. L., CUSTODIO, D. L., VEIGA JUNIOR, V. F., BASTOS, I. N. "Casca Preciosa (Aniba canelilla) como Inibidor de Corrosão do Aço-Carbono", *Revista Virtual de Química*, n. 5, vol. 7, p. 1743-1755, 2015.

[39] ANDRZEJ, L. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer, Nova Iorque, Estados Unidos, 2014.

[40] BEER, G. F., PASSARELLI, T. S. **Proteção contra corrosão de aço carbono aplicando revestimentos híbridos**, Projeto de Graduação, USP, São Paulo, SP, Brasil, 2010.

[41] FELIPE, A. M. P. F. **Estudo da interação produto embalagem em folha-de-flandres aplicada à polpa de cupuaçu (Theobroma grandiflorum)**, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, SP, Brasil, 2008.

[42] AUGUSTO, K. S. **Identificação Automática do Grau de Maturação de Pelotas de Minério de Ferro**, Dissertação de M.Sc., DEM/PUC/RJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012.

[43] TROJAN, J. C., BONALDO, J. C. G. C. B. **Análise das características mecânicas e microestruturais de revestimentos de níquel obtidos por aspersão térmica**, Projeto de Graduação, CEFET/RJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2015.

[44] VIDAL, G. G. O. **Procedimentos envolvidos e benefícios da Aspersão térmica como processo para Revestimento de superfície**, Projeto de Graduação, UNIFACS, Salvador, BA, Brasil, 2012.

[45] TERRES, C. J. F. **Avaliação de Revestimentos de Aços Inoxidáveis Depositados por aspersão Térmica**, Dissertação de M.Sc., PG-MEC/UFPR, Curitiba, PR, Brasil, 2006.

[46] DESHPANDE, T., SAMPATH, S., ZHANG, H. “Mechanisms of oxidation and its role in microstructural evolution of metallic thermal spray coatings – Case study for Ni-Al”, *Surface and Coatings Technology*, v. 200, n. 18-19, 2006.

[47] MENEZES, D.D. **Avaliação da Resistência à Corrosão de Revestimentos de Alumínio aplicados pelas técnicas de Arco Elétrico e Chama Convencional em meio cloreto**, Tese de Doutorado, PEMM/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

[48] ANTUNES, F. J., DE SÁ BRITO, V. R. D. S., COSTA, H. R. M., BASTOS, I. N., CAMPOS, J. B., AGUIAR, R. A. A. “Correlation Between Chemical Composition and Adherence of Cr and Co Coatings Deposited by Electric Arc”, *The Journal of Adhesion*, v. 91, p. 754-767, 2014.

[49] ANTUNES, V. R. S. S. **Avaliação da adesão e da resistência à corrosão de revestimentos de Cr e Co obtidos através da técnica de aspersão térmica**, Dissertação de M.Sc., PPEMM/CEFET/RJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2013.

[50] SADEGHIMERESH, E., MARKOCSAN, N., NYLÉN, P. “A Comparative Study of Corrosion Resistance for HVAF-Sprayed Fe- and Co-Based Coatings”, *Coatings*, v. 6, n. 2, p. 754-767, 2016.

[51] GANVIR, A., CURRY, N., BJÖRKLUND, S., MARKOSAN, N., NYLÉN, P. “Characterization of Microstructure and Thermal Properties of YSZ Coatings Obtained by Axial Suspension Plasma Spraying (ASPS)”, Journal of Thermal Spray Technology, v.24, n. 7, p. 1195-1204, 2015.

[52] KREYE, H., VOYER J., KIRSTEN A., GÄRTNER F., BUSCHINELLI, A. J. A., SCHIEFLER FILHO, M. F. O. “Influência de parâmetros de processo na qualidade de Revestimentos de aço X46Cr13 aspergidos termicamente”, Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, Associação Brasileira de Engenharia e Ciências Mecânicas (ABCM), Uberlândia – MG, 2013.

[53] ANTUNES, F.J., DE SÁ BRITO, V. R. D. S., BASTOS, I.N, COSTA, H. R. M. “Characterization of FeCr and FeCoCr alloy coatings of carbon steels for marine environment applications”, *Applied Adhesion Science*, v. 1, p. 1-3, 2013.

[54] BRANDOLT, C. S., ORTEGA VEGA, M. R., MENEZES, T. L., SCHROEDER, R. M., MALFATTI, C. F. “Corrosion behavior of nickel and cobalt coatings obtained by high-velocity oxy-fuel (HVOF) thermal spraying on API 5CT P110 steel”, *Materials and Corrosion*, v. 67, n. 4, 2016.