CEFET/RJ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS DE LIGAS DE Co e Ni UTILIZADAS EM AMBIENTES CORROSIVOS

Mariana Passos Almeida

Dissertação 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

Orientador: Hector Reynaldo Meneses Costa
Coorientador(a): Ricardo Alexandre Amar de Aguiar

Rio de Janeiro
Maio de 2017

ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS DE LIGAS DE Co e Ni UTILIZADAS EM AMBIENTES CORROSIVOS

Dissertação apresentada ao Programa/Curso 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/certificado em Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais.

Mariana Passos Almeida

Banca Examinadora:

_____

Presidente, Prof. Dr. Hector Reynaldo Meneses Costa (orientador)

_____

Prof. Dr. Ricardo Alexandre Amar de Aguiar (coorientador)

_____

Prof. Dr Silvio de Barros

_____

Prof.Dr. José Brant de Campos (UERJ)

Rio de Janeiro
Maio de 2017

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central do CEFET/RJ

A447 Almeida, Mariana Passos
Estudo das características microestruturais de ligas de Co e Ni utilizadas em ambientes corrosivos / Mariana Passos Almeida.— 2017.
84f. + apêndice : il. (algumas color.) , grafs. , tabs. ; enc.

Dissertação (Mestrado) Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca , 2017.
Bibliografia : f. 80-84
Orientador : Hector Reynaldo Meneses Costa
Coorientador : Ricardo Alexandre Amar de Aguiar

1. Ligas (Metalurgia) - Corrosão. 2. Ligas de cobalto-níquel. 3. Aspersão térmica. 4. Microestrutura. 5. Engenharia mecânica - Materiais. I. Costa, Hector Reynaldo Meneses (Orient.). II. Aguiar, Ricardo Alexandre Amar de (Coorient.). III. Título.

CDD 669.95733

AGRADECIMENTOS

Ao professor Hector, além de um excelente mestre também se mostrou um grande amigo. Ao professor Ricardo pelas excelentes dicas e sugestões.

A minha filha Lorena, que estava na minha barriga quando iniciei o mestrado, acompanhou o processo todo e sobreviveu junto comigo. Ao meu pai, minha mãe e meu irmão.

As cachorrinhas Madá e Roxy por terem posado para as fotos de exemplificação de processamento de imagens sem cobrarem cachê e também pelo amor incondicional.

Ao Gustavo Goltz pelo seu lado profissional de engenheiro de computação na parte de processamento de imagens. Ele contribuiu concretamente para a condução desse trabalho.

Ao meu colega de trabalho Rafael Sonaglio, engenheiro de materiais, que contribuiu com idéias e sugestões sem as quais não seria possível eu prosseguir. Aos também colegas André, Diogo, Diana, Beatriz, Andreza e Priscila. Também agradeço o Bruno Souza, Edson Filho, Rafael Peixoto, Felippe Fontes e Felipe Lordêlo pela execução de boa parte dos ensaios.

Aos engenheiros Roberto Gravina e Jacob Lebenberg, por acreditarem em mim e terem me proporcionado a oportunidade de me aperfeiçoar. A vocês a minha admiração eterna e o meu muito obrigado pela paciência e compreensão. Sem vocês literalmente nada disso seria possível.

RESUMO

Revestimentos depositados por aspersão térmica são uma solução prática quando se deseja proteger a superfície de um substrato de uma agressão, normalmente solicitações de corrosão e desgaste. As camadas podem ser de vários materiais e geralmente são bastante utilizados materiais cerâmicos e intermetálicos. No presente trabalho são utilizadas ligas metálicas Cr-Ni e Cr-Ni-Cr para caracterização microestrutural através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a avaliação das propriedades de corrosão e desempenho mecânico foram realizados os ensaios de névoa salina e adesão em tração. Foi utilizado processamento digital de imagens para realizar a quantificação de defeitos. As imagens foram obtidas através de microscopia eletrônica de varredura e são submetidas a dois tipos de processamento. Através do software FIJI- Image J foi realizado um processamento individual, utilizando maior quantidade de operações. Foi feito um código em Matlab onde as imagens são processadas todas de uma vez só, diminuindo o número de operações e o tempo de processamento. No ensaio de névoa salina não foi constatada corrosão acentuada e a liga de Cr-Ni-Co apresentou melhor desempenho em comparação com a liga de Cr-Ni. Nas amostras onde foi introduzido selante a corrosão detectada foi substancialmente menor em relação à parte sem selante. Na adesão em tração não houve exposição do substrato e o rompimento se deu na interface entre a cola e o revestimento, o local preferencial para ruptura. Os valores encontrados de tensão de ruputura estavam entre 20 e 30 MPa, coerentes com a literatura. O processamento de imagens utilizando o software Fiji analisando as imagens uma a uma ficou com 4% de defeitos em media. Os códigos em Matlab, analisando várias imagens ao mesmo tempo, otimizaram o tempo de processamento, que foi menor que o Fiji e apresentaram também valores médios de 4 %, comprovando a eficácia do método.

Palavras-chave: Asperção térmica. Caracterização. Contagem de defeitos.

ABSTRACT

Thermal sprayed coatings are a practical solution when you want to protect the surface of a substrate from an aggression, usually corrosion and wear stress. The layers may be of various materials, usually ceramic and intermetallic materials are widely used. In the present work, Cr-Ni and Cr-Ni-Cr metal alloys are used for microstructural characterization by scanning electron microscopy (SEM). For the evaluation of the corrosion properties and mechanical performance the saline mist and adhesion tensile tests were performed. Digital image processing was used to quantify defects. The images are obtained through scanning electron microscopy and are subjected to two types of processing. The FIJI-Image J software will perform individual processing using a greater number of operations. A code is made in Matlab where the images are processed all at once, decreasing the number of operations and the processing time. No significant corrosion was observed in the salt fog test and the Cr-Ni-Co alloy presented better performance compared to the Cr-Ni alloy. In the samples where sealant was introduced the detected corrosion was substantially lower relative to the part without sealant. In the tensile adhesion there was no exposure of the substrate and the breakage occurred at the interface between the glue and the coating, the preferred site for rupture. The values found were between 20 and 30 MPa, consistent with the literature. Image processing using Fiji software analyzing the images one by one was 4% defective on average. Matlab codes, analyzing several images at the same time, optimized the processing time, which was smaller than Fiji and also presented mean values of 4%, proving the effectiveness of the method.

Keywords: Thermal spray. Characterization. Counting defects.

SUMÁRIO

Introdução		**15**
1	**Revisão Bibliográfica**	**17**
1.1	Processo de aspersão térmica	17
1.2	Porosidade	21
1.3	Oxidação	23
1.4	Teoria da adesão	24
1.4.1	Trabalho de adesão	26
1.4.2	Modificações no tratamento superficial	28
1.5	Mecanismos de corrosão	30
1.5.1	Passivação e corrosão por pite	33
1.5.2	Caracterização de corrosão por névoa salina	34
1.5.3	Aplicação de selante	36
1.6	Caracterização mecânica	38
1.6.1	Ensaio de adesão por tração	39
1.7	Processamento e análise de imagens	41
1.7.1	Aquisição de imagens	44
1.7.2	Pré-processamento	45
1.7.3	Segmentação	48
1.7.4	Operações Morfológicas	49
1.7.5	Representação e descrição	50
2	**Materiais e Métodos**	**52**
2.1	Processo de aspersão	52
2.2	Névoa salina	54
2.3	Ensaio de adesão	53

2.4 Processamento de imagens 63

2.4.1 Processamento semi-automatizado através do software Fiji-ImageJ® 60

2.4.2 Processamento automatizado através de código em Matlab® 63

3 Resultados e Discussão 65

3.1 Caracterização da Microestrutura 65

3.2 Névoa salina 66

3.3 Ensaio de adesão 69

3.4 Processamento de imagens 72

Conclusão 78

Sugestões de trabalhos futuros 79

Referências 80

Apêndice A 85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-	Esquema do revestimento depositado por aspersão térmica. Fonte: Bernt *et al* (2003).	17
Figura 2-	Esquema do Dinâmica de colisão da partícula no substrato. Adaptado de Bonaldo et al (2016).	18
Figura 3-	Exemplo de lamela formada por aspersão térmica.Adaptado de Bonaldo et al (2016).	18
Figura 4-	Ângulo ideal para aplicação de aspersão térmica.Fonte: Brito (2010).	19
Figura 5-	Classificação dos processos de aspersão térmica. Fonte: Freitas (2015).	20
Figura 6-	Aspersão térmica por arco elétrico.Fonte: Terres (2006).	20
Figura 7-	Influência da temperatura de pré aquecimento na porosidade final.Adaptado de Legoux, (2002).	22
Figura 8-	Ângulo de contato entre líquido e sólido.Fonte: Autora.	25
Figura 9-	Variação do ângulo de contato. Fonte: Silva *et al,* (2007).	26
Figura 10-	Tensões atuantes em moléculas no interior de um material e na sua superfície.Fonte: Silva et al, (2007).	26
Figura 11-	Efeito da diferença de energia superficial do sólido e do líquido (água) na molhabilidade do substrato (a) superfície de aço inox e (b) superfície de Teflon.Fonte: Autora.	27
Figura 12-	(a) Substrato liso e (b) substrato rugoso. O substrato é feito do mesmo material, silicone.Fonte: Autora	29
Figura 13-	Mecanismo de adesão por ancoragem mecânica. Adaptado de Silva *et al*, (2007).	30
Figura 14-	Curva de polarização para o sistema substrato-camada-porosidade, mostrando a influência desse último fator na corrosão do metal. Os poros diminuem o potencial e a corrente de corrosão, facilitando assim essa reação química. Fonte: Adaptado de Vreijling, (1998)	32
Figura 15-	Passivação de metal.Adaptado de Panossian (1993).	33
Figura 16-	Efeito da molhabilidade da solução salina no corpo de prova. Quanto menor a molhabilidade menor é a exposição do substrato ao meio corrosivo.Fonte: Manual ISSF, (2008).	36

Figura 17-	Tipos de poros formados durante processo de aspersão: 1) Poro inter penetrante 2) Poro aberto 3) Poro fechado 4) Poro fechado, porém atingindo o substrato.Fonte : Wielage *et al*, (1998).	37
Figura 18-	Tipos de selamento para poros : a) Impregnação b) selamento c) Camada fina 4) Camada espessa. Fonte Wielage *et al*, (1998).	37
Figura 19-	Tipos de fraturas resultante do teste de aderência: (a) Falha no Adesivo (ensaio pobre); (b) Falha no Revestimento (ensaio de força coesiva); (c) Falha na Interface (ensaio de força adesiva). Fonte: Antunes (2014).	40
Figura 20-	Representação dos eixos de coordenadas em processamento de imagens.Fonte: Autora.	43
Figura 21-	Fluxograma mostrando as fases de processamento de imagens. Fonte: Gonzalez *et* Woods (2000).	44
Figura 22-	Processamento de imagens com a imagem original em formato TIFF. Fonte Ignacio (2013).	45
Figura 23-	Replicação do mesmo processo da figura 22, porém em uma imagem publicada em artigo, provavelmente em formato com perdas como .JPEG ou .GIF, não a original. Fonte: Ignacio (2013).	45
Figura 24-	Representação da intensidade do pixel, de 0 (totalmente preto) a 255 (totalmente branco). Adaptado de Gonzalez *et* Woods (2000).	46
Figura 25-	Exemplos de formatos de histogramas para diferentes tipos de imagem. Adaptado de Gonzalez *et* Woods, (2000).	47
Figura 26-	Efeito da eliminação de ruído. Foto à esquerda com ruídos e a direita com a imagem já tratada. Fonte: Autora.	47
Figura 27-	O gráfico exemplifica o ponto de corte onde irá ocorrer a limiarização. Fonte: Autora.	48
Figura 28-	Exemplo de segmentação e binarização. Na parte superior está a imagem original. Na parte inferior, a segmentação é realizada em pixels componentes do fundo da imagem (em preto) e pixels componentes dos caracteres alfanuméricos (em branco). Adaptado de Gonzalez *et* Woods (2000).	48
Figura 29-	Exemplo de limiarição e binarização. A esquerda está a imagem original. A direita encontra-se a imagem limiarizada e binarizada. Um exemplo de extração de atributos seria a porcentagem de pelagem preta do cachorro. Fonte: Autora.	49

Figura 30-	Exemplos de operações morfológicas aplicadas em uma imagem original. Fonte: Adaptado de Manual Image J.	50
Figura 31-	Exemplo de aplicação de operações morfológicas para separar a porosidade globular de trincas. Fonte: Gan et Bernt (2003).	51
Figura 32-	Aplicação de revestimento por arco elétrico. Fonte: Freitas (2015)	53
Figura 33-	(a) Posicionamento da pistola e (b) aplicação do revestimento no corpo de prova. Fonte: Freitas, (2015).	53
Figura 34-	Amostras em chapa após o jateamento.	54
Figura 35-	Equipamento utilizado para ensaio de névoa salina.	55
Figura 36-	Amostra tubular de aço SAE 1020 após o processo de metalização e de retifica de toda sua área externa, presa em uma de suas extremidades por um tampão e um pedaço de tubo PVC ligados por uma linha de nylon.	55
Figura 37-	Corpo de prova do tipo chapa com a aplicação de resina selante na metade da sua face.	56
Figura 38-	Posicionamento das amostras em formas de chapas e de tubos nas hastes de suporte da câmara salina.	56
Figura 39-	Disposição dos carretéis.	57
Figura 40-	Equipamento utilizado no ensaio de aderência por tração.	58
Figura 41-	Microscópio Eletrônico de Varredura (M.E.V).	59
Figura 42-	Fluxograma do processamento de imagens via software Fiji.	59
Figura 43-	Ajuste de brilho e contraste utilizando o software Fiji nas imagens adquiridas por microscopia eletrônica de varredura. À esquerda se encontra o histograma com a distribuição inicial de intensidade de pixels, relativamente estreito. À direita está o histograma após as operações de ajuste de brilho e contraste, mais largo, refletindo o aumento de contraste e o realce.	60
Figura 44-	À esquerda está a imagem sem tratamento. Utilizando o software Fiji À direita, a imagem após o ajuste de brilho e contraste, com o ressaltamento dos defeitos.	61
Figura 45-	Ajuste de threshold para limiarização com o software Fiji. À esquerda foram ajustados os tons de escuro. À direita foram ajustados os tons claros, de modo que os tons se aproximassem dos limiares do histograma.	61

Figura 46-	Imagem à direita binarizada em fundo preto, após receber operação de dilatação. À esquerda, imagem original inalterada.	62
Figura 47-	Imagem à direita binarizada em fundo preto, após receber a operação de remoção de ruídos. Imagem à esquerda é a original sem alterações.	62
Figura 48-	Contagem final de defeitos realizada pelo software Fiji, com a imagem original à esquerda e a área considerada como ROI à direita.	62
Figura 49-	À direita, imagem binarizada (ROI image) obtida por código em Matlab mostrando em preto o que foi contabilizado como defeito. À esquerda, imagem original.	63
Figura 50-	Microestrutura da condição 1	66
Figura 51-	Microestrutura da condição 2	66
Figura 52-	Resultados de névoa salina para amostra do tipo tubo. Da esquerda para a direita: amostra não ensaiada a) condição 2 (cobalto) b) e condição 1 (Ni-Cr). A metade de baixo do cilindro foi onde não houve aplicação de selante.	67
Figura 53-	Resultados de névoa salina para amostras do tipo chapa. Da esquerda para a direita: amostra não ensaiada (A), condição 2 (Co) (B) e condição 1 (Ni-Cr). Em todas as amostras a região à esquerda é onde houve aplicação de selante. A outra metade à direita, não.	67
Figura 54-	Resultado qualitativo de ensaio de adesão. Na figura 54a é mostrado a condição 1 e a figura 54b é relativa à condição 2.	70
Figura 55-	Superfície de fratura resultante de ensaio de adesão vista através de MEV na condição 1.	71
Figura 56-	Superfície de fratura resultante de ensaio de adesão vista através de MEV na condição 2.	71
Figura 57-	Superfície de fratura resultante de ensaio de adesão vista através de MEV na condição 1.	71
Figura 58-	Resultados do processamento de imagens pelo código A e comparativo com os resultados obtidos com o processamento individual pelo software FIJI para a condição 1.	75
Figura 59-	Superfície de fratura resultante de ensaio de adesão vista através de MEV na condição 1.	75
Figura 60-	Resultados do processamento de imagens pelo código A e comparativo com os resultados obtidos com o processamento	76

individual pelo software FIJI para a condição 2.

Figura 61- Superfície de fratura resultante de ensaio de adesão vista Resultados do processamento de imagens pelo código B e comparativo com os resultados obtidos com o processamento individual pelo software FIJI para a condição 2. 76

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1-	Características do processo de arco elétrico. Fonte: Terres, (2006).	21
Tabela 2-	Normas para ensaios de névoa salina com um resumo de suas principais especificações. Fonte: Manual ISSF, (1993).	35
Tabela 3-	Percentual de cada elemento químico encontrado nos três arames.	52
Tabela 4-	Detalhe das condições estudadas.	52
Tabela 5-	Parâmetros de processo.	53
Tabela 6-	Resultados do Ensaio de Aderência por Tração.	69
Tabela 7-	Tipos de falha em ensaios de aderência.	69
Tabela 8-	Previsão de defeitos para processos de aspersão térmica. Fonte: Bonaldo *et al* (2016)	73
Tabela 9-	Comparativo de métodos para medição de defeitos.	74

Introdução

A causa básica da corrosão é conhecida. Os metais apresentam uma condição termodinamicamente instável e tendem a mudar para uma condição estável pela formação de óxidos, hidróxidos, sais, etc. Dessa maneira, a corrosão é um processo natural e espontâneo, porém indesejado. Para combater, ou melhor, atenuar essa ocorrência, dispõe-se de vários meios.

A maioria dos métodos de controle da corrosão consiste em intercalar uma camada protetora entre o metal e o meio corrosivo. Essas camadas protetoras são de formação natural ou artificial, e, em alguns casos, simultânea. Uma solução bastante utilizada é a deposição de camadas de um material mais nobre em um substrato menos nobre, fim de se garantir proteção contra corrosão e também contra desgaste.

Porém a introdução de defeitos é um fator intrínseco ao processo de aspersão Antunes (2013). É impossível evita-los. Mas é possível amenizar sua presença modificando parâmetros de processo. A caracterização da camada também é importante para definição de projeto e controle de qualidade.

No presente trabalho a caracterização é realizada através de ensaio de névoa salina, ensaio de adesão e contagem de defeitos em imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura.

O processo de aspersão estudado foi por arco elétrico. Foram testadas duas ligas diferentes. A primeira, denominada condição 1, é à base de Fe-Cr-Ni e a segunda, condição 2, à base de Fe-Cr-Ni-Co. Para ambas condições foi realizado um tratamento de superfície com aplicação de selante em metade das amostras estudadas.

O ensaio de névoa salina é aplicado para se estudar o comportamento da camada em corrosão acelerada com eletrólito de íons cloreto. A influência da adição de cobalto na liga e a aplicação de selante é verificada, pois a mudança de composição química e alterações superficiais são, segundo Panossian (1993), fatores que tem uma influência muito sensível na corrosão da camada.

A adesão da camada de aspersão ao substrato também é outro ponto importante pois falhas de aderência podem ocasionar em problemas de corrosão e de resistência mecânica. O ensaio de adesão por tração é utilizado para estudar a resistência da camada ao destacamento.

A presença de defeitos no revestimento como trincas, partículas não fundidas, porosidades e outros também irá influenciar o desempenho da camada no quesito corrosão, aderência e resistência mecânica (Terres,2006). Assim a quantização de defeitos é outro fator para a caracterização da camada de aspersão, bem como é uma maneira de se exercer um controle de qualidade do processo. Os defeitos são analisados através de processamento de imagens de microscopia eletrônica de varredura. Bonaldo *et al* (2016) bem como Montani (2016) apresentaram a contagem de defeitos utilizando o software FIJI®, programa freeware. Ambos autores realizaram o processamento individual de cada imagem. Os resultados ficaram muito próximos de valores expressos na literatura. Porém a análise de imagens individualmente consome um tempo relativamente dispendioso, da ordem de 2 a 3 horas, dependendo do operador.

O presente trabalho tem por finalidade avaliar ligas de Co e Ni usadas como revestimento e obtidas por Aspersão Térmica. Foi utilizada a técnica de otimizar o processamento de digitalização de imagem (PDI) para avaliação de defeitos. Comparou-se os resultados de processamento de imagens individualmente pelo Fiji com outra alternativa de processamento de várias imagens ao mesmo tempo através de códigos em Matlab®, em tentativa de tornar a análise de imagens menos dispendiosa. Foram feitas avaliações microestruturais através de microscopia eletrônica de varredura e ensaios de adesão e de névoa saliana.

1- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1– Processo de aspersão térmica

A aspersão térmica é um termo genérico para um grupo de processos no qual materiais metálicos, cerâmicos, “cermets” e alguns tipos de polímeros em forma de pó ou arame são aquecidos próximos ou acima de sua temperatura de fusão e depositados em um substrato através de uma chama ou pistola (Metals Handbook, 2006). No impacto com o substrato, as gotículas de material derretido ou fluido assumem um formato lamelar, aderindo à superfície e se sobrepondo e se interpondo à medida que se solidificam, como pode ser observado na figura 1. A espessura de camada final geralmente é obtida através de múltiplos passes do dispositivo de recobrimento. As lamelas individuais possuem entre 1 a 20 µm de espessura, e as partículas possuem alta taxa de resfriamento, resultando em grãos finos e policristalinos e depósitos uniformes de material (Bonaldo *et al*, 2016), conforme figuras 2 e 3. A maior vantagem dos processos de aspersão térmica é a extrema variedade de materiais que podem ser usados para fazer o recobrimento. Praticamente qualquer material que possa ser fundido sem sofrer decomposição pode ser usado (Metals Handbook, 2006).

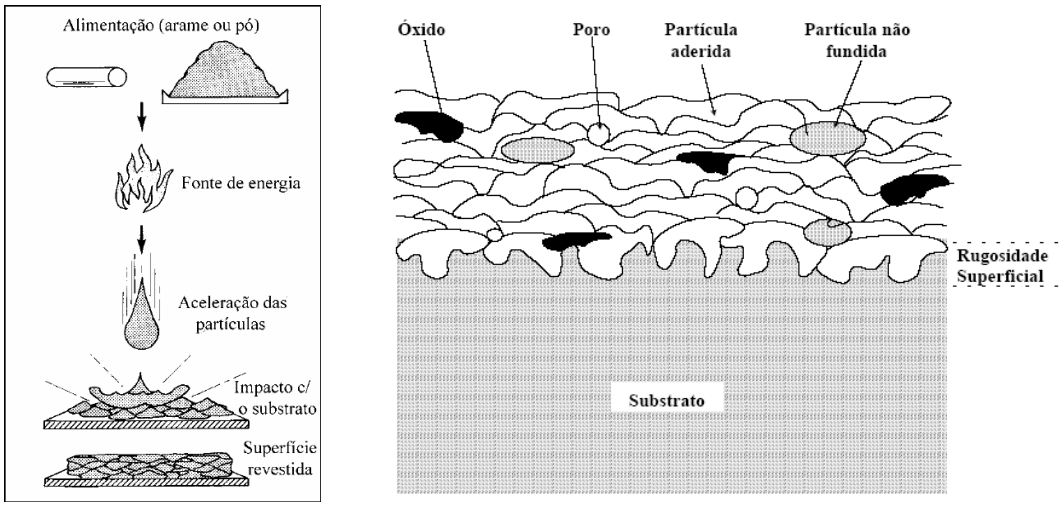


Figura 1: Esquema do revestimento depositado por aspersão térmica.
Fonte: Bernt *et al* (2003).

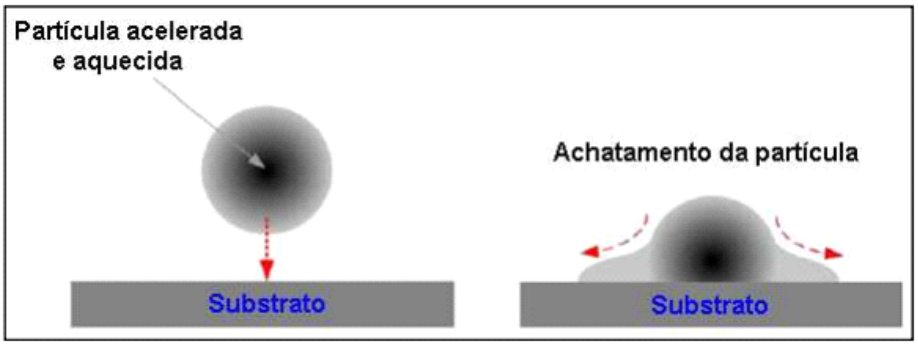


Figura 2: Dinâmica de colisão da partícula no substrato.
Adaptado de Bonaldo *et al* (2016).

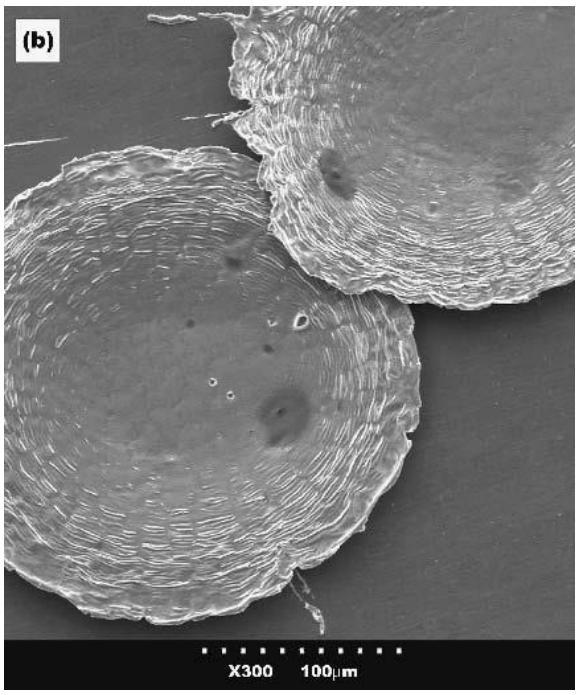


Figura 3: Exemplo de lamela formada por aspersão térmica.
Adaptado de Bonaldo *et al* (2016).

Outra vantagem é a possibilidade de se aplicar um recobrimento sem aquecer demasiadamente o substrato. Isso é bastante significativo no que tange a gerar distorções térmicas, tensões residuais e mudança de propriedades do substrato. Uma terceira vantagem é que se houver algum tipo de dano na camada, é possível realizar seu reparo sem mudar significativamente as propriedades e/ou dimensões da peça. A principal desvantagem é o alcance limitado do maquinário. Só se consegue depositar

uma camada de aspersão em locais que estejam “na linha de visada” da pistola. A distância e o ângulo de aplicação também são limitados, conforme mostra a figura 4. Há limitações de tamanho e geometria das peças a serem aplicadas (Brito, 2010). Arabgol *et al* (2017) também realiza um estudo da influência do ângulo de visada fazendo um comparativo com a resistência mecânica final do teste de aderência, chegando às mesmas conclusões que Brito (2010).

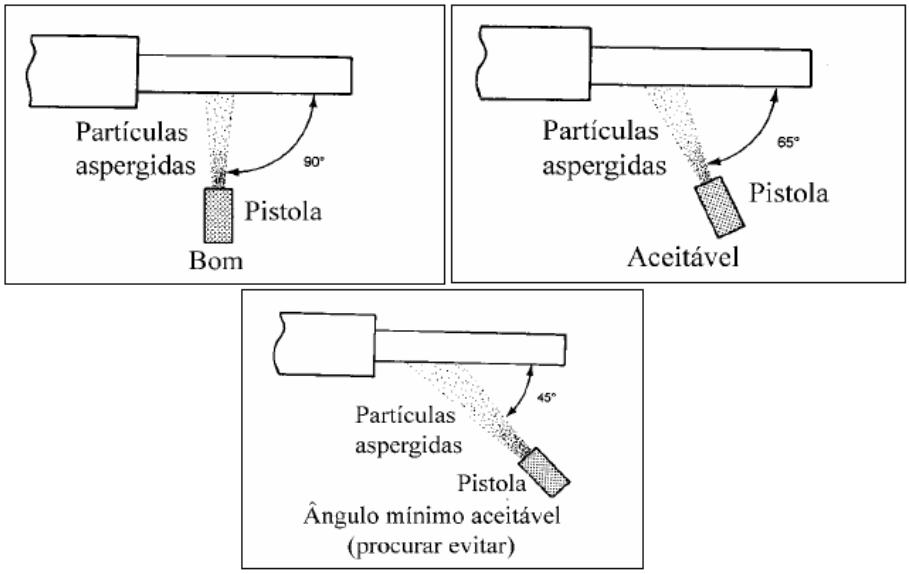


Figura 4: Ângulo ideal para aplicação de aspersão térmica.
Fonte: Brito (2010).

Outra desvantagem importante é que não é possível depositar uma camada de proteção sem a introdução de defeitos, como poros, redes de óxidos etc. Por isso é importante o controle desses defeitos, de modo a minimizar danos e maximizar o desempenho do material. A qualidade dos revestimentos depende de um grande número de variáveis, tais como: material, distribuição de tamanhos das partículas a serem aspergidas, distância pistola / substrato, velocidade de solidificação, ângulo de aspersão, velocidade de fluxo, pressão, tipo de gás e também características do substrato como material, temperatura, rugosidade e limpeza (Schieffler, 2004). Estando estas variáveis diretamente ligadas às propriedades dos revestimentos aspergidos (aderência, porosidades e teor de óxidos), uma vez alcançadas às condições ideais, o material possuirá uma elevada vida útil. Schieffler (2004) e Terres (2006) apresentam em seus trabalhos a influência que os parâmetros de processo na

microestrutura e desempenho finais, utilizando de ferramentas de DOE (design de experimentos) e análise estatística.

A Figura 5 mostra um fluxograma com a classificação dos processos de aspersão térmica. A classificação dos processos de aspersão térmica distingue-se em dois grupos: um que usa a combustão e outro que utiliza a energia elétrica como fonte de energia.

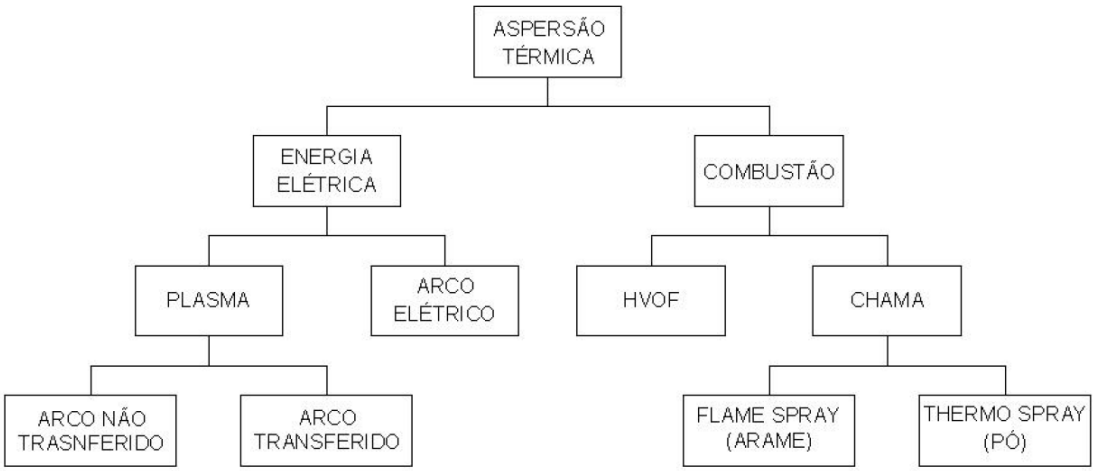


Figura 5: Classificação dos processos de aspersão térmica.
Fonte: Freitas (2015).

No presente trabalho é utilizado o processo à arco elétrico. Também conhecido por ASP (Arc Spray Process), o processo utiliza o calor gerado a partir de um arco elétrico para realizar a fusão do material a se depositar. A Figura 6 exemplifica o processo e a Tabela 1 mostra os parâmetros do processo.

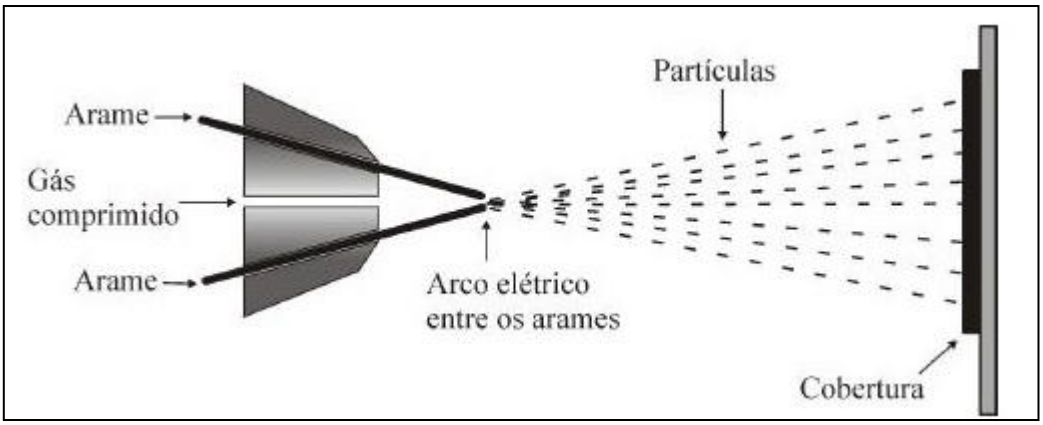


Figura 6: Aspersão térmica por arco elétrico.
Fonte: Terres (2006).

São usados dois arames como eletrodos consumíveis, e também, material de aporte, ligados a uma fonte de tensão. A diferença de potencial gerada pela fonte em cada um dos arames (um ligado ao pólo positivo e outro ao pólo negativo) induz o arco elétrico e funde o material no bocal da pistola de aspersão. Esse material é lançado, na forma de spray, por um jato de ar comprimido, de encontro ao substrato. A alimentação dos arames é feita por meio de um motor elétrico ou por uma turbina de ar comprimido, e a velocidade de avanço do mesmo é regulada em função da corrente induzida pela fonte.

Tabela 1: Características do processo de arco elétrico.

Características	Exemplos
Arames	Todos os tipos (sólidos e tubulares) que sejam condutores elétricos. Diâmetros comuns entre 1,6 e 5 mm
Potência elétrica	5-10 kW
Temperatura do arco	4000-6000°C
Velocidade da partícula	Até 250 m/s
Deposição	50-300g/min

Fonte: Terres (2006).

1.2 – Porosidade

Devido ao fato de o processo de aspersão térmica se basear em empilhamento de lamelas, o resultado do revestimento aspergido inclui porosidades. Estas porosidades podem ser cavidades isoladas ou cavidades interconectadas. Estas são capazes de permitir que líquidos ou até que gases penetrem até o substrato, constituindo um grave problema, uma vez que a penetração de líquidos pode iniciar uma corrosão e a penetração de gases pode gerar uma difusão dos mesmos para dentro da microestrutura, criando bolhas, que posteriormente irão nuclear trincas (Gentil, 1974). A porosidade irá alterar sensivelmente as propriedades físicas do revestimento, como condutividade elétrica e térmica. Os poros também atuam como concentradores de tensão, diminuindo assim a resistência mecânica. Há também a diminuição da coesão das camadas e sua aderência ao substrato. A influência da porosidade nas propriedades mecânicas é mostrada por Wang *et al,*

(2009) , onde os poros são modelados por simulação de elementos finitos. O efeito da porosidade nos mecanismos de corrosão será explicado mais adiante.

Os principais fatores que influenciam a presença e a quantidade de porosidade são o gás de arraste utilizado, a distância da tocha ao substrato, o pré-aquecimento do substrato, o material utilizado como revestimento, as condições de aspersão e a preparação da superfície. Tais parâmetros foram largamente estudados por Paredes (2001) e Terres (2006). Quanto à distância de aspersão, Terres,(2006) indica que a porosidade tende a ser menor quando são utilizadas menores distâncias. O pré-aquecimento do substrato pode fornecer melhores resultados, pois reduz o surgimento de porosidades, conforme figura 7. O pré-aquecimento reduz a taxa de resfriamento da camada de aspersão, sendo assim também a velocidade de transformação de fase das lamelas, tornando o efeito menos brusco e melhorando a adesão e o empilhamento, e também dá tempo de haver difusão de gases.

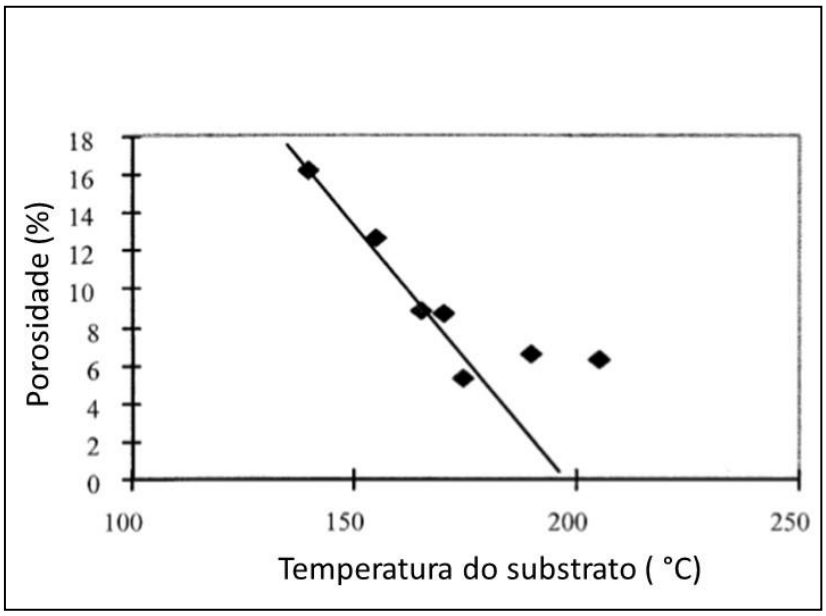


Figura 7: Influência da temperatura de pré aquecimento na porosidade final. Adaptado de Legoux, (2002).

Vreijling (1998) cita uma classificação de porosidades em sete diferentes tipos :

- Tipo 1: porosidade interlamelar. Este tipo de porosidade é causado pelo empilhamento das lamelas, podendo estar relacionado ao tamanho da partícula aspergida e à distribuição do material de alimentação.
- Tipo 2: porosidade formada por bolsas de gás preso, oriundas da turbulência do fluxo de gás durante o processo de aspersão.

- Tipo 3: porosidade em forma de bolhas de gás causada pela dissolução do gás no metal fundido, que evaporam com a solidificação do metal depositado.
- Tipo 4: porosidade causada pela desintegração de partículas sólidas após o impacto.
- Tipo 5: porosidade ocasionada pela condensação de partículas parcialmente evaporadas; neste caso, geralmente há resíduos de pó nos poros.
- Tipo 6: porosidade resultante da formação de dendritas na solidificação, o que causa uma descontinuidade na estrutura do revestimento.
- Tipo 7: porosidades em forma de microtrincas, independentemente de sua origem de formação.

Além destes 7 tipos citados, Vreijling (1998) menciona também uma outra classificação, diferenciando as porosidades em 3 tipos: abertas, semiabertas e fechadas. A primeira apresenta a pior condição para o revestimento, uma vez que pode expor o substrato ao ambiente externo. A segunda caracteriza-se por poros exposto à superfície, mas que, apesar disto, não atingem o substrato. Já as porosidades fechadas são aquelas totalmente contidas no interior do revestimento, não apresentando quaisquer exposições à superfície.

1.3 – Oxidação

A oxidação/formação de óxidos é outro fenômeno inevitável no processo de aspersão térmica, uma vez que as partículas sofrem aquecimento e contato com os gases de arraste, até mesmo o oxigênio da atmosfera. Outro fator que pode causar a formação de óxidos é o resfriamento da camada recém-aspergida; esta sofre influência da temperatura do substrato ou da camada anteriormente aspergida. Além disso, a partícula oxidada pode ser classificada como ocorrida durante o trajeto da mesma ao substrato, na superfície lamelar ou durante os passes do processo. A ocorrência destes diferentes tipos está associada não somente aos parâmetros de aspersão, como também ao material de alimentação (Bonaldo *et al*, 2016)

Os óxidos possuem propriedades químicas e mecânicas bastante diversas em relação à camada de aspersão. Isso implica em um material heterogêneo, que se traduz em uma situação prejudicial. Em relação à diferença de composição química, é gerada uma diferença de potencial entre o óxido e o resto do material, implicando assim na deterioração da resistência à corrosão. Em relação às propriedades

mecânicas e de adesão, o óxido geralmente é mais duro e mais frágil que a camada, bem como a sua adesão ao substrato também é diversa do resto do metal ao redor.

Camadas de óxidos frágeis podem reduzir potencialmente a força e ductilidade do depósito . Sendo assim, tornam a superfície revestida mais difícil de ser usinada . Entretanto, em alguns casos óxidos metálicos aprimoram certas propriedades como resistência ao desgaste ou força sob carga compressiva , além de aumentar a condutividade térmica do conjunto .

Os óxidos geralmente são caracterizados como fases escuras e alongadas, podendo ser vistos na seção transversal do revestimento .

Algumas possíveis soluções para a redução da formação de óxidos são :

- Uso de partículas em pó, preferencialmente com tamanho reduzido; quando maior o tamanho da partícula, menor a razão da área superficial pelo volume, minimizando a quantidade de óxidos;
- Pré- aquecimento do substrato, evitando assim um grande gradiente de temperatura. Diferenças bruscas de temperatura facilita a formação de trincas e outros defeitos.
- Utilização de câmaras de gases inertes, reduzindo a reação do ambiente;
- Controle da distância entre a pistola e o substrato.

Além disso, Terres (2006) cita também a utilização da mistura entre metano e ar como forma de reduzir a concentração de óxidos .

1.4– Teoria da adesão

Os conceitos de energia de superfície e molhabilidade estarão extensivamente aplicados neste trabalho. Primeiramente na limpeza e preparação do substrato, que tem grande influência na energia de superfície, como será explicado mais adiante. A preparação também influenciará na rugosidade final, que irá afetar a molhabilidade e a aderência. A molhabilidade influenciará a adesão da camada de aspersão no substrato, na penetração do selante no substrato e no desempenho à corrosão. Os ensaios de adesão tem como princípio a quantificação da energia fornecida para criar duas superfícies à partir da divisão de um corpo inteiro.

O objetivo de uma ligação, quer com adesivos, parafusos, rebites, soldagem ou no caso, revestimentos por aspersão térmica, é resistir a forças que tendem a

separa-la. Essas solicitações são suportadas por forças internas cujas características devem ser, em primeiro lugar, compreendidas (Silva *et al*, 2007). As forças fundamentais são as ligações químicas primárias, que compreendem as ligações iônicas, covalentes e metálicas, as pontes de hidrogênio e as forças secundárias (Van der Waals), que compreende os dipolos permanentes e os não permanentes.

Quando duas superfícies rugosas são postas em contato verifica-se que as forças de ligação não têm hipótese de entrar em ação a não ser nos picos de rugosidade (Silva *et al*, 2007). A única forma de um segundo material se aproximar suficientemente de uma superfície rugosa é ele poder fluir sobre ela (geralmente a aplicação é realizada na forma de um líquido), estabelecendo condições de temperatura e pressão que permitam essa fluidez. Os exemplos no presente trabalho são a aplicação da camada de revestimento, onde as lamelas atingem o substrato em estado líquido e a aplicação de selante após a aplicação do revestimento, que também envolve a resina na fase líquida. Porém a mesma propriedade de escoamento do líquido, impede a resistência a qualquer tipo de esforço. Todavia, essa aparente contradição desaparece se o adesivo aplicado no estado líquido se transformar num sólido com propriedades adequadas ao seu uso (Silva *et al*, 2007), completando assim o processo de aspersão.

A molhagem de uma superfície sólida por um líquido é crucial para uma adesão satisfatória. A molhagem é a capacidade de um líquido se espalhar em uma superfície sólida. A formação de uma gota de líquido numa superfície sólida é descrita em termos científicos pelo ângulo de contato, teta, entre a superfície sólida e a tangente à superfície do líquido no ponto de contato, como mostra a figura 8. O valor de teta pode variar de zero – molhagem completa pelo líquido- a 180º, quando o líquido de a forma de uma gota esférica e não molha o substrato, como mostra a figura 9.

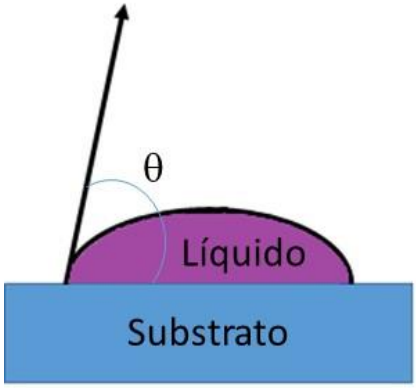


Figura 8: Ângulo de contato entre líquido e sólido
.Fonte: Adaptado de Silva et al (1997).

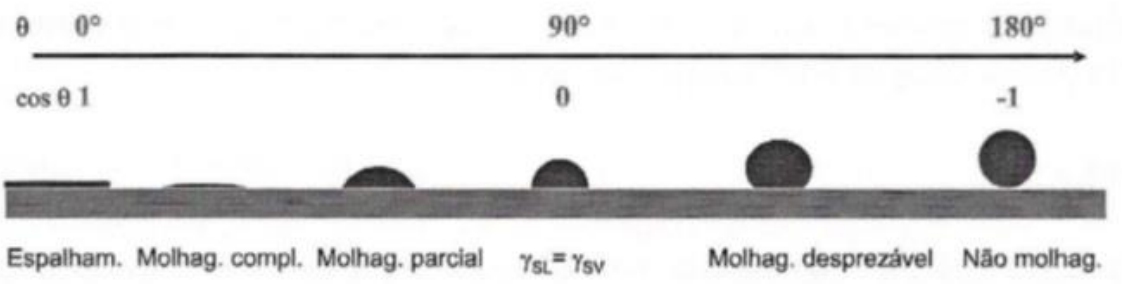


Figura 9: Variação do ângulo de contato.
Fonte: SILVA *et al,* (2007).

1.4.1 – Trabalho de adesão

No interior de um material, as forças de atração entre as moléculas/ átomos estão em equilíbrio em todas as direções. Porém na superfície isso não é verdadeiro porque não há moléculas/átomos vizinhos do lado exterior, e as moléculas da superfície estão sujeitas a uma força que as puxa para o interior, gerando assim uma área de instabilidade, conforme mostra a figura 10. Para criar uma nova superfície é necessário fornecer energia para que as moléculas que estão no interior, em uma situação estável, fiquem em um estado de maior energia livre. O desequilíbrio das forças de atração na superfície dá lugar à energia de superfície.

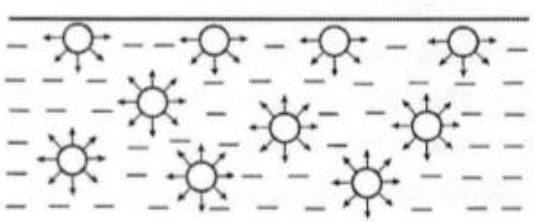


Figura 10: Tensões atuantes em moléculas no interior de um material e na sua superfície.Fonte: Silva *et al*, (2007).

A ruptura adesiva consiste na separação de duas fases diferentes que se encontram aderidas. O trabalho de adesão é a diferença da energia para criar duas novas superfícies e para destruir a interface. A equação 1, apresentada por Silva et al (1997), descreve o trabalho de adesão para a formação de duas superfícies diferentes à partir de um sólido:

$$Wa = \gamma S + \gamma L + \gamma SL \qquad \text{Equação (1)}$$

Wa= trabalho de adesão

γS = energia de superfície do sólido

γL = energia de superfície do líquido

γSL= energia de superfície da interface sólido-líquido

O trabalho de adesão e a energia de superfície, além de estarem relacionados com a caracterização mecânica do revestimento, também influenciam na molhabilidade. Para que ocorra molhagem espontânea, é necessário que a condição especificada pela Equação 2 (Silva et al, 1997) seja satisfeita:

$$\gamma S > \gamma L + \gamma SL \qquad \text{Equação (2)}$$

Um conceito bastante simples para prever se a molhabilidade de um sólido por um líquido será espontânea é que a energia superficial do sólido deve ser maior que a do líquido. Se uma superfície de alta energia (sólido) é substituída por uma de menor energia (líquido), então a energia total do sistema será reduzida, sendo assim um processo espontâneo. Esse conceito pode ser entendido em situações do cotidiano, como lavar a louça. Na figura 11 a , há gotas de água molhando uma superfície de aço inoxidável. A superfície do aço possui energia livre maior que a da água, portanto as gostas ficam mais espalhadas. Na figura 11 b as gotas estão espalhadas sob uma superfície de Teflon ®, uma superfície de baixa energia livre. As gotas ficam praticamente esféricas, havendo baixa molhabilidade.



(a) (b)

Figura 11: Efeito da diferença de energia superficial do sólido e do líquido (água) na molhabilidade do substrato (a) superfície de aço inox e (b) superfície de Teflon.
Fonte: Autora.

1.4.2- Modificações no tratamento superficial

A energia superficial é função não somente do material, mas também da preparação da superfície. Essa preparação pode se dar tanto envolvendo modificações na estrutura química (ativa) do material quanto não (passiva). Exemplos de modificações ativas são os processos de cementação, têmpera superficial e o próprio processo de aspersão térmica (Metals Handbook, 2006).

Provavelmente a maioria dos processos envolvendo alterações de superfícies se iniciam com a limpeza do substrato contra sujeiras em geral como poeira, graxa etc, no caso uma modificação passiva. Um exemplo bastante intuitivo da influência de sujeiras na molhabilidade e aderência são gotas de chuva atingindo o para brisas do carro. Se o vidro estiver limpo, as gotas irão escoar mais facilmente e a visão do motorista será mais clara. Porém se o vidro estiver sujo de barro, a água não irá molhar adequadamente o vidro, as gotas irão ficar inteiras no para brisa e a visão do motorista ficará prejudicada. Exemplos de limpeza de sujidades são: limpeza mecânica, uso de solventes e uso de vapor.

Outro exemplo de modificação passiva da superfície é a modificação de sua topografia. As operações de lixamento, aplicação de jatos com abrasivos e polimento são exemplos de modificação de topografia. A medida de rugosidade é o principal parâmetro para controle da topografia. A rugosidade de uma superfície é uma grandeza importante no estudo de camadas de aspersão térmica. Em revestimentos anticorrosivos, o aumento da rugosidade pode levar a uma maior taxa de corrosão devido ao aumento da área superficial e possíveis dissoluções locais ocasionadas pela maior facilidade de penetração e acomodação no eletrólito irregular (Novicki, 2008). Outro fator importante da rugosidade é a resistência ao desgaste, já que está intimamente relacionada à fricção. De maneira geral, preferem-se componentes que tenham o melhor acabamento superficial possível (menor valor de rugosidade), se baixa fricção e mínimo desgaste são esperados. Contudo, baixa fricção não é necessariamente benéfica em todos os casos. Um pior acabamento superficial (maior rugosidade) também pode diminuir a resistência a fadiga por facilitar a nucleação de trincas em pontos concentradores de tensões das irregularidades (Souza Júnior, 2012).

Importante salientar que não só a rugosidade média deve ser levada em conta, mas também se a superfície se apresenta mais uniforme, com os picos de rugosidade com mais ou menos o mesmo tamanho, ou se há muita dispersão no tamanho dos picos.

As figuras 12(a) e 12(b) exemplificam como a rugosidade pode afetar a aderência das gotas de água na superfície. O material do substrato das duas figuras é o mesmo, um tapete de silicone. Na figura 12(a) a superfície de silicone é lisa e as gotas pouco molham o substrato, permanecendo esféricas. Já na figura 12(b) a superfície é rugosa, assim há uma ancoragem maior da água no silicone, havendo assim maior molhabilidade.

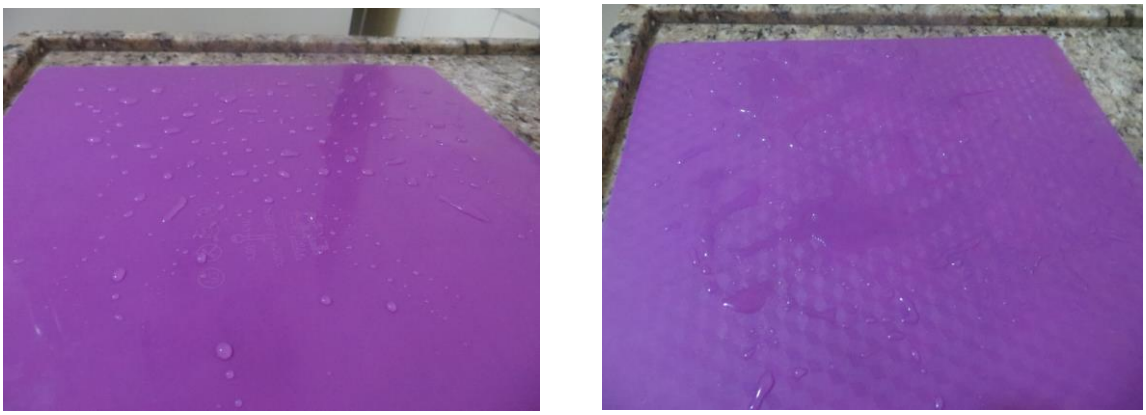


Figura 12: (a) Substrato liso e (b) substrato rugoso. O substrato é feito do mesmo material, silicone. Fonte: Autora.

Na análise da aderência do revestimento normalmente considera três mecanismos, de acordo com a natureza das forças atuantes: mecânica, difusão e adesiva (Elmoursi *et* Patel, 2004). A aderência é, portanto, uma combinação destes três mecanismos. No instante do impacto das partículas aquecidas e aceleradas contra o substrato, essas se achatam em uma forma lenticular, resfriam-se rapidamente e ancoram mecanicamente (ancoragem mecânica), por intermédio de forças mecânicas, nas irregularidades da superfície, fenômeno conhecido como ancoragem mecânica (Metals Handbook, 2006), conforme mostra a figura 13. As imperfeições da superfície do substrato irão funcionar como pontos de ancoragem da camada de aspersão, aumentando a resistência ao destaque.

A aderência ou ligação adesiva ocorre entre os átomos das lamelas e do substrato, resultando na ação das forças de Van der Waals, ocorrendo somente se o contato for bem próximo e constante. As superfícies devem se aproximar uma das

outras, atingindo níveis atômicos, na faixa de 0,5 nm. Levando em consideração que as forças de Van der Waals produzem ligações fracas, é fundamental que as superfícies estejam limpas proporcionando o melhor contato possível (Elmoursi *et* Patel, 2004).

A aderência do tipo químico-metalúrgica, ou ligação por difusão, pode ocorrer em virtude do processo de microssoldagem, ocasionado pela fusão localizada e difusão atômica com formação de soluções sólidas com, inclusive, compostos intermetálicos, caracterizando esse mecanismo de aderência. A difusão ocorre, principalmente, pela presença de lacunas em alta concentração, devido a rápida solidificação das lamelas. Como a difusão é um processo termicamente ativado, a elevada temperatura aumenta a probabilidade da ocorrência deste fenômeno (Antunes, 2013).

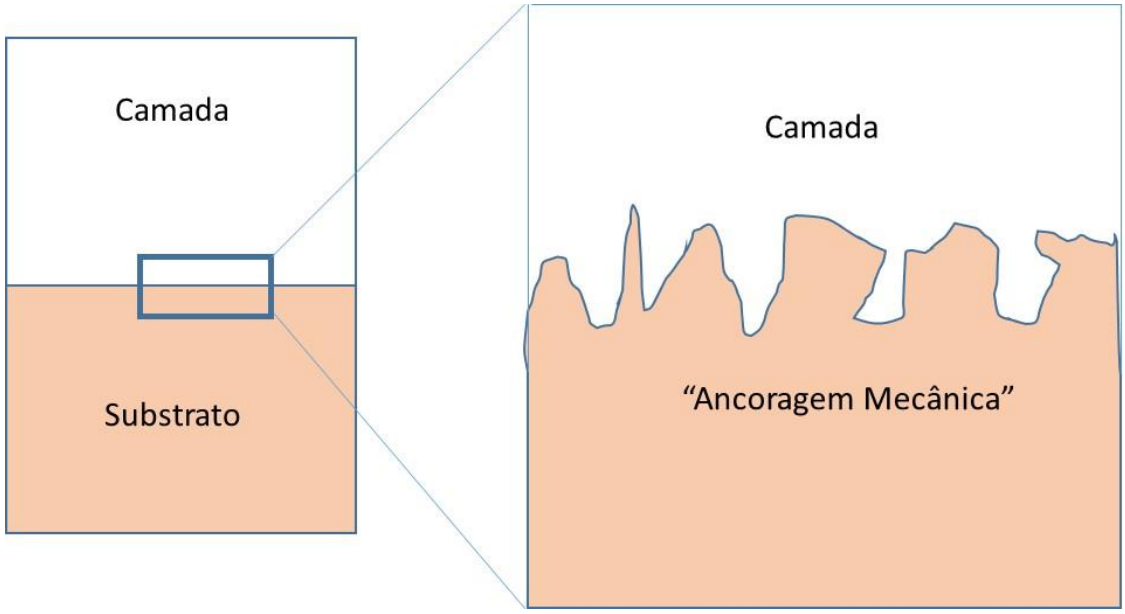


Figura 13: Mecanismo de adesão por ancoragem mecânica. Adaptado de Silva *et al*, (2007).

1.5 – Mecanismos de Corrosão

Uma reação eletroquímica é aquela onde há transferência de elétrons resultando em uma modificação de valência nos reagentes. Um exemplo importante

de reação eletroquímica é a corrosão, onde ocorre a oxidação de um metal (perda de elétrons), conforme consta na Equação 3 abaixo (Vreijling, 1998):

$$M + ne = M^{+n} + ne^{-} \qquad \text{Equação (3)}$$

A corrosão é uma reação termodinamicamente espontânea, ou seja, sua energia livre de Gibbs é negativa. Esse processo envolve um polo anódico, um catódico e um meio de condução de elétrons. O meio de condução pode ser o próprio metal ou uma solução eletrólito contendo íons do metal a ser corroído (exemplo: água do mar). O polo anódico é onde ocorre a dissociação do metal em íon metálico (oxidação). O polo catódico é onde ocorre a redução do oxigênio em óxido metálico.

Um problema de grande importância nos processos corrosivos é a determinação da velocidade com que se processa a corrosão. A diferença de potencial estabelecida entre o anodo e o catodo é a força motriz para a reação de corrosão e um dos fatores que está diretamente proporcional à velocidade dessa reação (Vreijling, 1998).. Entretanto, relativamente à velocidade de corrosão, outros fatores devem ser considerados. Assim, quando dois metais diferentes são ligados e mergulhados em um eletrólito, estabelece-se uma diferença de potencial entre os eletrodos resultantes. Estabelecida essa diferença inicial, o potencial da região anódica tende a diminuir e o da catódica aumentar, fenômeno esse conhecido como polarização. É atingido um potencial de equilíbrio, denominado potencial de corrosão. A corrente elétrica relativa a esse ponto também é chamada de corrente de corrosão. Esse ponto é referência de como se processa a corrosão e em que velocidade. Quanto maior o potencial, mais difícil e mais lenta será a reação.

Os fundamentos discutidos previamente se referem a uma corrosão do tipo uniforme. Porém tal mecanismo não representa um problema de grande magnitude em termos práticos, pois a taxa de corrosão referente a esse mecanismo é lenta (Vreijling, 1998), sendo relativamente simples adotar medidas de proteção. Os mecanismos a serem apresentados a seguir são mais representativos em termos de camada de aspersão térmica.

O mecanismo de corrosão galvânica é relevante no caso de revestimentos por aspersão térmica. Isso porque se trata de metais diferentes (camada e substrato) diretamente em contato um com o outro. A presença de poros e outros defeitos, fato inevitável por conta do próprio processo de aspersão, também

irá gerar dissimilaridades que acarretarão no mecanismo de corrosão galvânica (Vreijling, 1998).

Outro mecanismo, segundo Vreijling (1998) que pode ocorrer em revestimentos é a pilha de ação local. Um exemplo, segundo Gentil (1974), é quando se observa experimentalmente que o zinco de alta pureza resiste mais à ação de ácido sulfúrico ou clorídrico diluídos do que o zinco comercial. Aparentemente o ataque é feito uniformemente sobre toda a superfície do zinco comercial, mas ao observar no microscópio, verifica-se que o desprendimento do hidrogênio gasoso ocorre somente em determinados pontos da superfície do zinco. As impurezas normalmente presentes no zinco funcionam como microcátodos, funcionando o zinco como ânodo. Quando os anodos e os cátodos estão em contato direto, em presença de um eletrólito, forma o que os autores chamam de pilha de ação local, sendo característico desse tipo de pilha a existência de um número grande de pilhas locais. Segundo Vreijling (1998), a velocidade de corrosão de um material submetido ao mecanismo de pilha de ação local é muito maior do que se esse material estivesse submetido a uma corrosão uniforme

Os poros e outros defeitos, sendo regiões de muita energia livre, irão atuar como nucleadores, gerando o mecanismo de corrosão localizada. A figura 14 mostra a influência da porosidade nas curvas de polarização do sistema camada-substrato-poros. Nota-se nessa curva que os valores de icorrosão com poros são inferiores ao icorrosão sem poros, o que ocorre de modo análogo com os potenciais de corrosão

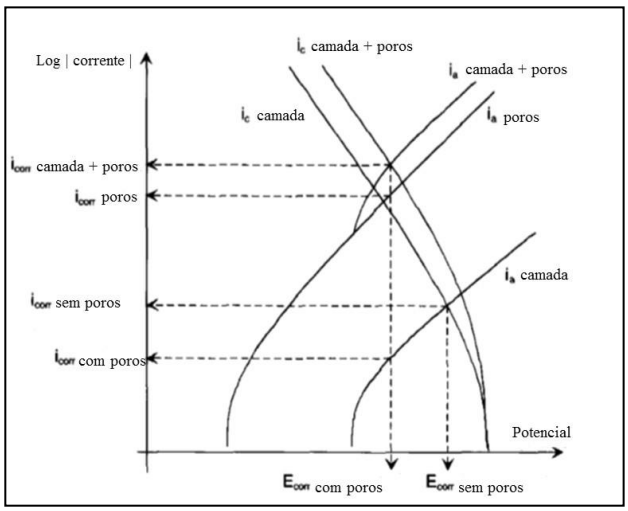


Figura 14: Curva de polarização para o sistema substrato-camada-porosidade, mostrando a influência desse último fator na corrosão do metal. Os poros diminuem o potencial e a corrente de corrosão, facilitando assim essa reação química.
Fonte:Adaptado de Vreijling, (1998)

1.5.1- Passivação e corrosão por pite

Um metal exposto à um determinado meio inicia o processo de corrosão gerando subprodutos provenientes dessa reação. Em certos casos, esses produtos, geralmente óxidos insolúveis, formam uma camada fina e aderente à superfície metálica. Essa camada transforma-se em uma barreira entre o meio e a superfície metálica, diminuindo drasticamente a velocidade de corrosão para níveis tão baixos que se tornam praticamente desprezíveis. Esse fenômeno, denominado passivação, confere resistência à corrosão do material em determinado meio. O meio mais conhecido e estudado em fenômenos de passivação é aquele contendo íons cloreto, tendo como exemplo os aços inoxidáveis e ligas de alumínio. Porém materiais que aparentemente possuem baixa resistência à corrosão em íons cloreto, como o aço carbono, podem apresentar comportamento de passivação em outros meios. O aço carbono passiva em soluções alcalinas e ácido nítrico concentrado segundo Gentil (1974). A figura 15 mostra um exemplo de curva de polarização onde ocorre o fenômeno de passivação.

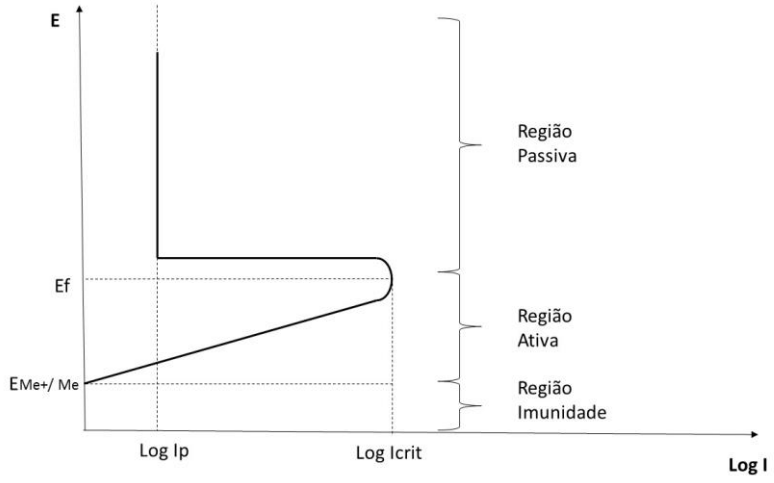


Figura 15:Passivação de metal.Adaptado de Panossian (1993).

A corrosão por pite é um tipo de corrosão localizada que se caracteriza pelo ataque de pequenas áreas de uma superfície metálica. Ocorre que em metais que se passivam e/ou mantém em sua superfície uma camada uniforme de produtos de corrosão de caráter protetor. Os mecanismos envolvidos para a ocorrência de

corrosão por pites são diversos. Segundo Panossian (1993) o mecanismo clássico, o mais intensamente estudado por parte dos pesquisadores, é aquele em que a formação de pites é causada por ânions agressivos, que são aqueles que reagem rapidamente com o substrato, de acordo com Panossian (1993) como, por exemplo, o cloreto, e acontece em metais em que há uma camada de produtos de passivação (ex: aço inoxidável). O ânion irá provocar a quebra localizada da película passiva, provocando consequentemente a formação do pite Menezes (2007). A célula de corrosão responsável por esse tipo de ataque é constituída por pequenos ânodos (áreas atacadas) e cátodo com grande área. Por essa razão as velocidades de corrosão são, via de regra, muito elevadas ocasionando a danificação dos componentes metálicos mais rapidamente, quando comparado às danificações determinadas por corrosão generalizada.

1.5.2- Caracterização de corrosão por névoa salina

A névoa salina foi um dos primeiros ensaios desenvolvidos para se caracterizar a corrosão de materiais em meio acelerado. Segundo Manual ISSF, (2008) esse ensaio foi criado no começo do século 20. Sua principal característica é criar uma condição em que a velocidade de corrosão é acelerada em relação à velocidade com que a reação ocorreria no meio ambiente normal.

Ele prevê um ambiente corrosivo controlado e vem sendo usado para se produzir informações de caráter relativo de resistência a corrosão de metais e camadas de proteção. O ensaio de névoa salina clássico ASTM B117 consiste em uma câmara climatizada a uma temperatura de 37ºC e concentração de cloreto de sódio a uma solução de 5%. A Tabela 2 apresenta outras diferentes normas para névoa salina, com um resumo de suas especificações. de modificações ativas são os processos de cementação, têmpera superficial e o próprio processo de aspersão térmica (Metals Handbook, 2006).

Por sua simplicidade e reprodutibilidade, esse ensaio é largamente utilizado no meio industrial e científico. Porém certos cuidados devem ser tomados, pois o ensaio possui algumas limitações. A mais importante delas é que nem sempre a névoa salina irá representar as condições reais de corrosão, tanto em termos de mecanismos (ex: pites, corrosão generalizada, frestas) quanto em termos de eletrólito (nem sempre o principal eletrólito será o íon cloreto). Segundo Manual ISSF (2008), enquanto que a concentração de cloreto de sódio na névoa salina é de 5%, a concentração média

desse elemento na água do mar é de 1,8% e na água doce, de 0,025%. O próprio eletrólito utilizado também pode não representar a condição real, por exemplo, pode ocorrer de um metal passivar em presença de outros elementos químicos e não passivar em solução de cloreto de sódio.

Tabela 2: Normas para ensaios de névoa salina com um resumo de suas principais especificações.

Procedimento Técnico	**Resumo**	**Impacto**
VDA- 621-415	Névoa salina, condensação de água, temperatura controlada 18ºC <T<40ºC	Umidade, corrosão
VW- P-1200	80-90% de umidade relativa, temperatura 40ºC	Umidade, condições de mudança de temperature
VW-P-1210	Névoa salina, condensação de água	Umidade, corrosão
VDA-KKT	3 semanas VDA- 621-415, névoa salina 1 semana VW- P-1200	Umidade, condições de mudança de temperatura, corrosão.
SCAB-test	60ºC- 85% de umidade relativa.	Corrosão, umidade

Fonte: Manual ISSF (2008).

Apesar das limitações, a névoa salina apresenta algumas vantagens. No presente trabalho esse ensaio é utilizado como meio de corrosão acelerada para comparar a resistência à corrosão de diferentes materiais utilizados como camada de proteção por aspersão térmica. No meio acadêmico, por se tratar de um teste largamente difundido, a névoa salina é utilizada como referência de corrosão para comparação de diferentes materiais e diferentes condições de processos. Deflorian *et al* (2000), Padilha (2005) e Natishana *et al* (2000) apresentam em seus trabalhos exemplos de aplicação de névoa salina em camadas de deposição.

Uma outra vantagem importante é que esse teste não mostra somente a resistência do material à corrosão, mas também aponta a influência da preparação da superfície nessa reação. A energia superficial irá influenciar a molhabilidade do eletrólito no substrato, afetando assim a área de contato, o que tem grande influência nos mecanismos e na velocidade de corrosão. Isso é exemplificado na figura 16. A névoa salina possui grande versatilidade de se ensaiar corpos de provas com diferentes dimensões, ou seja, há a possibilidade de se ensaiar estruturas inteiras. Isso significa que, quando bem planejado, esse ensaio possibilita identificar os pontos sensíveis à corrosão da peça (locais passíveis de nucleação de pites, por

exemplo), possibilitando assim correções no projeto. Exemplos típicos de pontos sensíveis de projeto são frestas, cordões de solda, poros, rebites, junções (principalmente juntas de metais dissimilares). Também se utiliza a névoa salina em controle de qualidade, onde são comparados parâmetros como tempo até que se inicie o processo de corrosão ou porcentagem da área corroída.

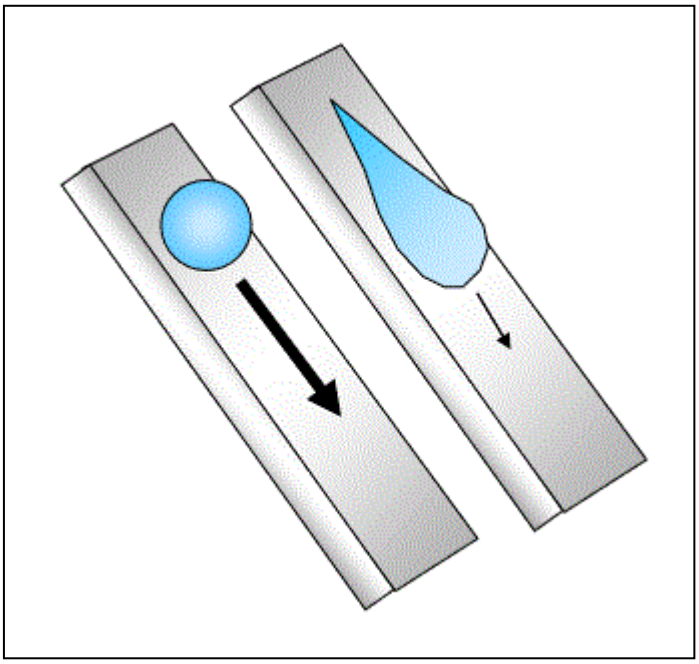


Figura 16: Efeito da molhabilidade da solução salina no corpo de prova. Quanto menor a molhabilidade menor é a exposição do substrato ao meio corrosivo.Fonte: Manual ISSF, (2008).

1.5.3- Aplicação de selante

A adesão entre o substrato e a camada de aspersão pode ser prejudicada pela presença de porosidade. É recomendado um baixo nível de porosidade para proteção contra a corrosão e o desgaste. A presença de poros na camada de aspersão também é um fenômeno que pode ser amenizado ajustando-se os parâmetros do processo (Schieffler, 2004), mas não pode ser completamente evitado. A performance da camada de aspersão térmica pode ser melhorada via diferentes tipos de pós tratamento. Existem três grupos de pós tratamento: processos térmicos (derretimento à laser, pressão isostática à quente) processos mecânicos (usinagem, lixamento, polimento) e o selamento. Processos térmicos e mecânicos são muito caros, ao passo

que o selamento é simples e de custo relativamente baixo (Wielage *et al,* 1998). O processo de selamento pode ser definido como o fechamento de poros junto à superfície (poros abertos), porém sem a formação de uma camada efetiva de proteção contra a corrosão (Wielage *et al*,1998). A Figura 17 mostra os tipos de poros e a Figura 18 mostra os tipos de selamento. O selamento irá atuar nos poros superficiais, primeiramente para evitar acúmulo de umidade, e assim evitar a nucleação de pites. Outra função do selante é modificar a energia de superfície para que o escoamento de gotas de água seja facilitado.

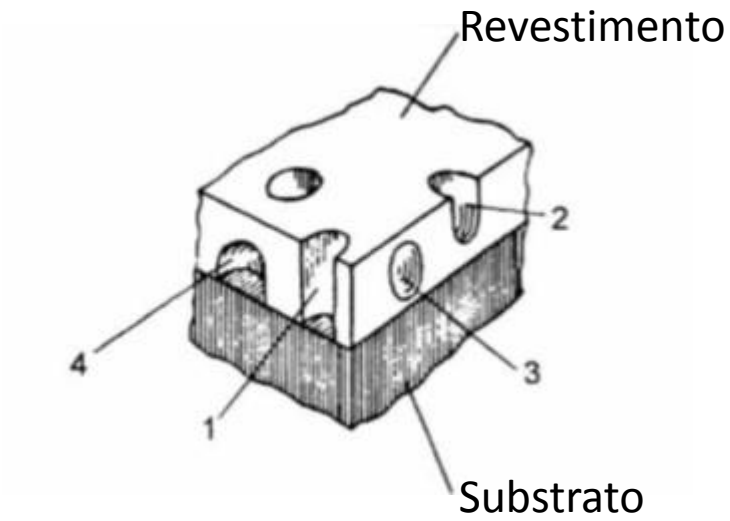


Figura 17: Tipos de poros formados durante processo de aspersão: 1) Poro inter penetrante 2) Poro aberto 3) Poro fechado 4) Poro fechado, porém atingindo o substrato.Fonte : Wielage *et al*, (1998).

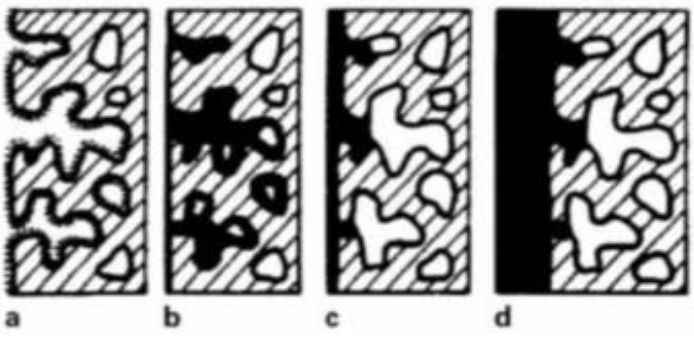


Figura 18: Tipos de selamento para poros : a) Impregnação b) selamento c) Camada fina 4) Camada espessa. Fonte Wielage *et al*, (1998).

Wielage *et al* (1998) classifica dois grupos principais de selantes: selantes orgânicos baseados em resinas, e selantes inorgânicos como metais e soluções salinas. Selantes orgânicos comerciais contém resinas sintéticas com base em silício, acrílico, resina fenólica e epóxi.

A aplicação do selante pode ser realizada logo após o processo de aspersão térmica ou na etapa seguinte, depois da aplicação de um tratamento mecânico (ex: abrasão). Quando o selante é aplicado imediatamente após a aspersão térmica, o material ainda quente facilita a penetração do selante nos poros, melhorando assim a vedação e o desempenho. Porém se deve tomar cuidado na etapa de tratamento mecânico para que a camada de selante não seja prejudicada ou mesmo que ocorra sua remoção total. Quando o selamento é feito após o tratamento mecânico, a camada de selante não é prejudicada. Assim a proteção da camada de aspersão é garantida, havendo um menor consumo de selante, pois a rugosidade do material será menor. Porém deve-se ter cuidado para que não haja corrosão nas etapas anteriores, antes da aplicação do selante.

1.6 – Caracterização Mecânica

A propriedade de um revestimento depositado por aspersão térmica depende diretamente da ligação eficaz entre as partículas aspergidas e o substrato, tal como da coesão entre as partículas depositadas. Segundo Antunes (2014), a análise de aderência do revestimento geralmente considera ser o resultado de uma combinação de três mecanismos fundamentais relacionados com a natureza das forças de ligação: mecânicas, físicas e químicas. Forças mecânicas provenientes de revestimentos em forma de cunha aderidos aos substratos e interagindo com a aspereza de superfície; forças químicas, provenientes de reações químicas entre o revestimento e o substrato; e as forças físicas referentes às interações de Van der Waals.

O comportamento previsto para o revestimento está sujeito a defeitos que possam estar presentes no mesmo. As trincas, poros, óxidos, destacamento do revestimento do substrato podem ocasionar falhas e comprometer a integridade estrutural do revestimento. Portanto, a ausência de tais defeitos é importante para garantir confiabilidade de peças revestidas.

1.6.1- Ensaio de adesão por tração

Existem vários métodos para se avaliar a adesão entre o revestimento e o substrato. O riscamento é bastante popular, em que se consiste na marcação de um padrão com corte em “X” sobre o revestimento, sobreposto por uma fita adesiva posteriormente “arrancada” com um único golpe. Dependendo da área do material de revestimento destacada pela fita, a adesão é avaliada de forma qualitativa e feita de acordo com a norma, usando um estereoscópio com aumento de 10 vezes. O método é bastante utilizado em revestimentos cerâmicos e é aplicado nos trabalhos de Pereira (2001) e Lima (2007). A desvantagem do método é que ele só pode ser aplicado em materiais com força de destaque de até 6 MPa.

Porém o método mais comum para se avaliar a aderência de um revestimento aplicado por aspersão térmica é o ensaio de adesão por tração. O método é utilizado nos trabalhos de Antunes (2014), Pereira (2001) e Lima (2007). Este método é executado prendendo-se um pino (peça de ensaio, carretel, parafuso, dolly, pull-stub) de alumínio ou aço de maneira perpendicular à superfície do revestimento com um adesivo, conforme a norma ASTM D 4541. Após a cura do adesivo, o pistão do aparelho é conectado à peça de ensaio e alinhado para aplicar uma tensão perpendicular à superfície sob o ensaio.

O ensaio é monitorado até que o pino se desprenda, ou um determinado valor seja atingido, obtendo-se na análise primária, a tensão máxima de ruptura que uma área da superfície pôde aguentar. Quando o pino é desprendido, a superfície exposta, fraturada, representa a falha onde se iniciou a ruptura ao longo do plano mais fraco dentro do sistema composto pelo pino, pistão, adesivo, sistema de revestimento e substrato, obtendo-se a análise secundária, a natureza da falha (WEG – manual de manutenção industrial).

Segundo Antunes (2013), as fraturas que ocorrem em consequência do ensaio de tração são classificadas em função do local predominante da rupture, conforme exemplificado na figura 19:

- **Adesiva:** a ruptura ocorre na interface revestimento / substrato (falha devido à perda de aderência). Tal interface é uma região de alta energia livre, podendo ter acúmulo de segregação, oxidação, camadas com diferentes microestruturas, enfim, uma região de alta heterogeneidade. Mesmo a poeira, óleo e outras sujidades

contribuem para o aumento de energia livre. O tratamento superficial pode acontecer sem envolver reações químicas ou metalúrgicas (exemplo: limpeza, jateamento ou obtendo uma modificação na composição química ou metalúrgica. O tratamento superficial antes do processo é de vital importância para diminuir a energia livre do sistema de forma a garantir uma boa aderência na interface, e como consequência uma boa resistência ao arranchamento.

- **Coesiva:** a ruptura ocorre entre as camadas do revestimento (falha devida à falta de coesão); Quando ocorre uma falha coesiva, significa que a interface revestimento/, que teoricamente é o local de muita energia livre, não é mais o elo mais frágil da ligação.
- **No adesivo**: a ruptura ocorre em qualquer posição no interior do adesivo ou nas suas interfaces. Neste caso, o teste deve ser considerado inválido, pois não se pode obter informações sobre a resistência mecânica do revestimento ou da interface revestimento/substrato. Somente se tem o valor da resistência do adesivo, o que não é o escopo do teste. O resultado deve ser descartado.

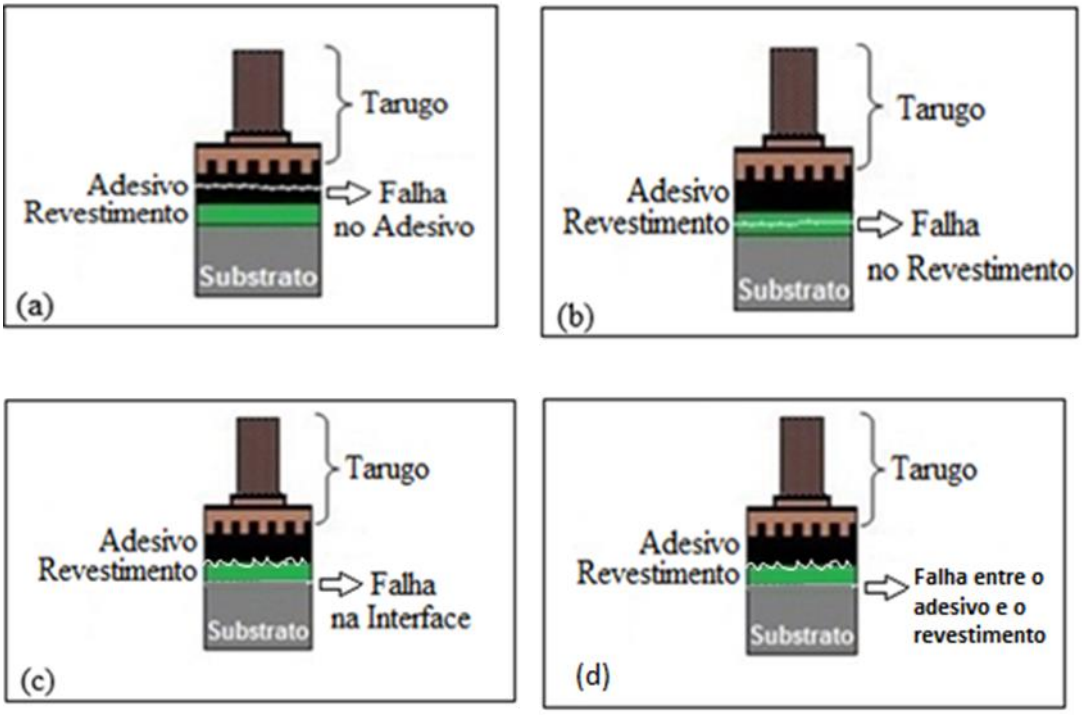


Figura 19: Tipos de fraturas resultante do teste de aderência: (a) Falha no Adesivo (ensaio pobre); (b) Falha no Revestimento (ensaio de força coesiva); (c) Falha na Interface (ensaio de força adesiva); (d) Falha entre a camada de aspersão e o adesivo (local preferencial para a falha). Fonte: Antunes (2014).

Esse ensaio é importante para verificar a interação entre as camadas constituintes do revestimento, determinando o valor da tensão de aderência máxima

que o revestimento suporta, assim como qual a interface do revestimento que apresenta menor resistência às tensões atuantes no revestimento.

Há diversos fatores que podem influenciar o desempenho do ensaio, em que não há somente a dependência da tensão de ruptura do material. Em Lima (2007) é estudada a influência do tratamento superficial do pino (dolly), do tipo de cola e do tratamento superficial do revestimento.

Além dos ensaios já mencionados,há exemplos de desenvolvimento de métodos próprios para caracterizar a adesão da camada de aspersão, sem serem especificados por uma norma, como mostra os trabalhos de Elmoursi *et* Patel (2004) . Ultimamente tem sido desenvolvido métodos se utilizando de identações com pirâmide Vickers (Haddad *et al*, 2007), onde é criada uma trinca na ponta da pirâmide. A medição do tamanho da trinca resulta no Kc do material, outro parâmetro para caracterização. Haddad *et al*, (2007) também mostra que é possível correlacionar o Kc com os resultados do ensaio de adesão por tração através de medição do tamanho da trica iniciada e propagada através de um identador Vickers, sendo o Kc diretamente proporcional à tensão de ruptura. Rabiei *et al* (1999) também realiza essa correlação, porém utiliza um identador semelhante ao utilizado em ensaios de flexão para o início e propagação da trinca. Chen *et al* (2017) consegue ir mais a fundo no estudo de adesão, não só avaliando a adesão de uma forma geral, como correlacionando o formato da lamela às propriedades mecânicas e desempenho do material. Nesse trabalho há aplicação dos conceitos de mecânica da fratura para o cálculo do destaque da lamela no substrato, conseguindo assim um estudo mais in loco da adesão da camada de aspersão.

1.7 – Processamento e análise de imagens

O processamento de imagens é utilizado em várias áreas do conhecimento, com destaque para a medicina (ex:detecção de tumores, identificação de sinapses), a geografia (ex: reconhecimento de terrenos, observação da calota polar), agricultura (ex: porcentagem de área plantada), em estudos militares (ex: reconhecimento de terreno, reconhecimento de bases inimigas) e tantas outras aplicações. A aplicação de técnicas de processamento e análise de imagens não poderia ser deixada de ser usada em microscopia de materiais. Gomes (2001), Ignácio (2013), Deshpande *et al* (2004), Gan *et* Bernt (2013), Mulero (2016), Bonaldo *et al* (2016) e Montani (2016)

entre outros, são exemplos de aplicação de processamento de imagens em microscopia eletrônica de varredura. A quantificação de defeitos presentes no revestimento por aspersão é de suma importância para se prever seu comportamento mecânico e quando submetido à corrosão, conforme já exemplificado anteriormente. Porosidade e presença de certos precipitados podem atuar como concentradores de tensão, facilitando a nucleação e a propagação de trincas, bem como a nucleação de pites e sítios de iniciação de corrosão localizada. Certas heterogeneidades podem atuar como pilhas galvânicas ou polos catódicos, também piorando o desempenho em corrosão. Segundo Gentil (1974) as impurezas funcionam como microcátodos enquanto que o resto do metal funciona como ânodo. Quando os ânodos e os cátodos estão em contato direto, em presença de um eletrólito, formam o que alguns autores chamam de pilha de ação local.

Os instrumentos formadores de imagem podem ser os mais variados. No campo da Ciência de Materiais, os mais utilizados são os microscópios ópticos e eletrônicos (microscópio eletrônico de varredura - MEV, microscópio eletrônico de transmissão - MET, etc.). Além disso, são diversos os instrumentos de captura de imagem associados a eles. Os mais comuns são câmeras fotográficas e câmeras digitais, “scanners”, que são dispositivos para digitalização de fotografia e vídeo, respectivamente. A captação de imagens pode torna-se mais complexa com a utilização de microscópio eletrônico de varredura, microscópio de transmissão, ou em exemplos como o trabalho de Deshpande *et al* (2004) utilizando microscópio de varredura de nêutrons. Para se realizar a quantificação desses defeitos são executados o processamento e a análise de imagens geradas por microscopia eletrônica de varredura. As imagens adquiridas são primeiramente tratadas, com a finalidade de se realçar o que se desejar estudar, para posteriormente realizar a contagem dos defeitos.

Segundo Gonzalez *et* Woods (2000) uma imagem (no caso monocromática) pode ser representada como uma função bidimensional de intensidade da luz $f(x,y)$, onde x e y denotam as coordenadas espaciais e o valor de $f(x,y)$ é proporcional ao brilho (níveis de cinza) da imagem naquele ponto. Uma imagem digital é ima imagem $f(x,y)$ discretizada tanto em coordenadas espaciais quanto em brilho. Uma imagem digital pode ser considerada como sendo uma matriz cujos índices de linhas e colunas identificam um ponto na imagem, e o correspondente valor do elemento da matriz identifica o nível de cinza naquele ponto. Os elementos dessa matriz digital são

chamados de *elementos de imagem*, *elementos de figura, pixels ou pels.* A figura 20 mostra as convenções de eixos para as coordenadas *f(x,y)* em análise de imagens.

A figura 21 apresenta um fluxograma contendo os passos fundamentais em processamento de imagens. O primeiro passo é a aquisição da imagem. Para isso é necessário um sensor para imageamento e a capacidade do mesmo de digitalizar o sinal produzido. O passo seguinte é a realização do pré-processamento, onde o objetivo é realçar a imagem para aumentar as chances de sucesso dos passos posteriores. Exemplos de pré-processamento são o realce de contrastes, remoção de ruídos e remoção de regiões cuja textura pode indicar a probabilidade de informação alfanumérica (exemplo: remoção da escala e do aumento do microscópio). A segmentação divide uma imagem de entrada em partes ou objetos constituintes (no caso, diferença nos tons de cinza irão indicar a presença de um defeito, um contorno de grão, um poro etc). O último estágio envolve o reconhecimento e interpretação. Reconhecimento é a atribuição de um rótulo a um objeto, baseado na informação fornecida pelo seu descritor. A interpretação envolve a atribuição de significado a um conjunto de objetos conhecidos.

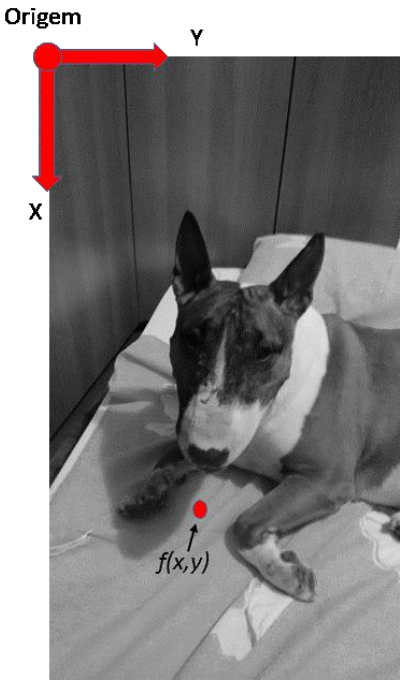


Figura 20: Representação dos eixos de coordenadas em processamento de imagens.Fonte: Autora.

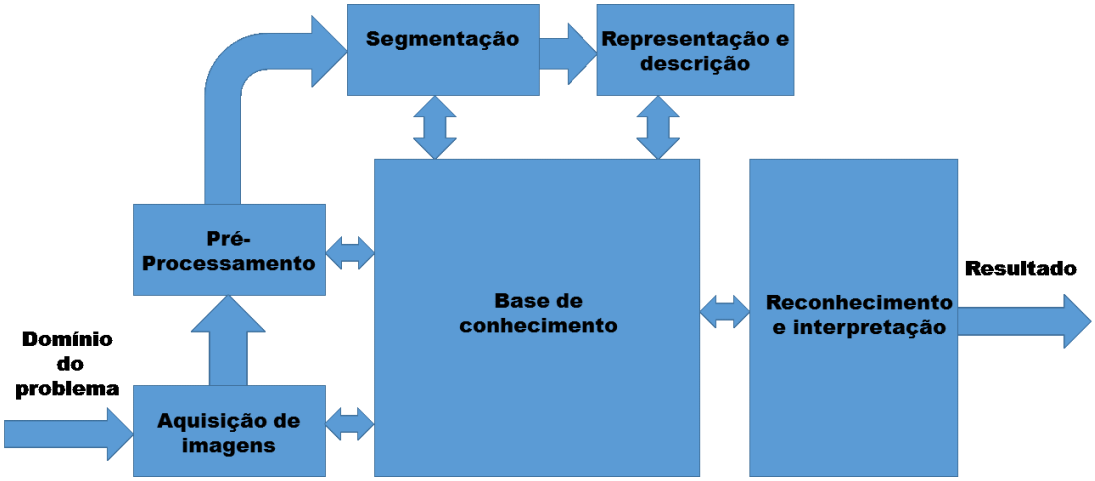


Figura 21: Fluxograma mostrando as fases de processamento de imagens. Fonte: Gonzalez *et* Woods (2000).

1.7.1- Aquisição de imagens

Muito se referência o processamento propriamente dito, porém os cuidados a serem tomados na fase de aquisição de imagens influenciam sensivelmente no resultado final e muitas vezes os mesmos não são muito observados.

Decisões como o tipo de sistema de aquisição, a resolução da imagem, o posicionamento da amostra, incidência de luz, tempo de exposição etc são importantes para o sucesso das outras etapas do processamento de imagens. A aquisição de imagem, se não for benfeita, pode esconder detalhes ou defeitos importantes a serem considerados, ou mesmo gerar resultados falsos positivos, como por exemplo gerar sombras que podem entrar para a contagem de defeitos.

Segundo Ignácio (2013) e Gonzalez *et* Woods (2000) o tipo de arquivo em que for realizado o armazenamento da imagem também irá influenciar nos resultados. Imagens em formato .TIFF são armazenadas sem perdas, enquanto que os arquivos mais comuns, do tipo .JPEG ou .GIF são armazenados com perdas de informações. Em sistemas de aquisição de imagens de microscópios, por exemplo, as informações adquidas são geralmente armazenadas em formato . TIFF, e assim tal imagem é

processada nesse formato. Porém, quando um pesquisador publica a referida imagem em um artigo, geralmente essa imagem é salva em .JPEG ou .GIF. É comum se utilizar imagens de artigo como referência e realizar seu reprocessamento. Porém, como os formatos .JPEG e .GIF envolvem perdas de informações, os resultados obtidos podem ser diferentes, conforme as figuras 22 e 23.

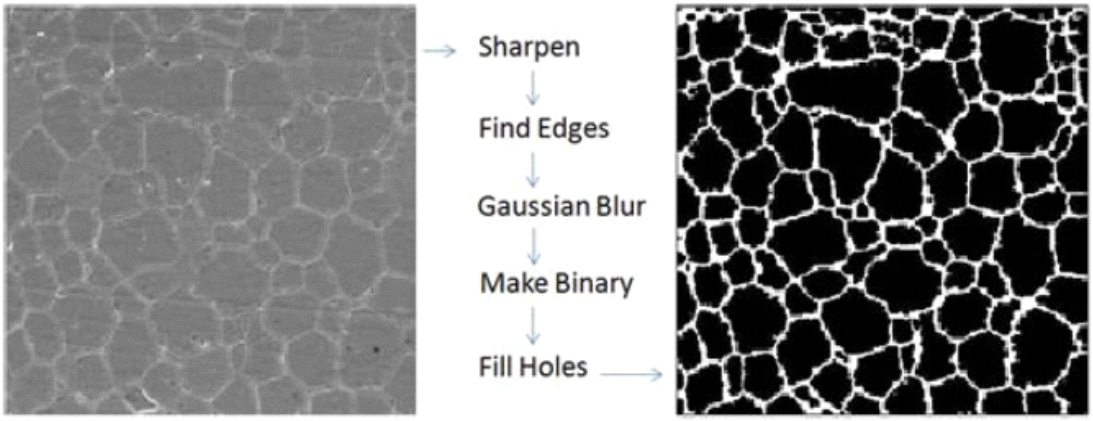


Figura 22: Processamento de imagens com a imagem original em format o TIFF. Fonte Ignacio (2013).

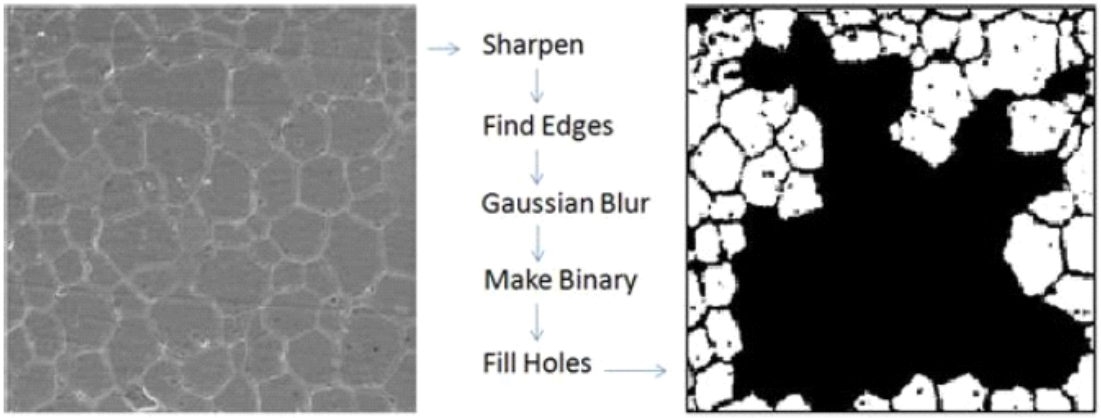


Figura 23: Replicação do mesmo processo da figura 22, porém em uma imagem publicada em artigo, provavelmente em formato com perdas como .JPEG ou .GIF, não a original. Fonte: Ignacio (2013).

1.7.2- Pré-processamento

O objetivo principal das técnicas de realce é processar uma imagem, de modo que o resultado seja mais apropriado para uma aplicação específica do que a imagem

original. O ajuste de contraste e brilho irá ressaltar os defeitos de interesse, para que uma posterior análise seja otimizada.

O histograma é uma ferramenta útil para o processamento de imagens, onde é mostrada a intensidade de cada tom de cinza presente, no caso de imagens preto e branco, que serão utilizadas neste trabalho. Para imagens discretizadas com 8 bits para representação dos pixels em tons de cinza, esses tons podem variar de 0 (totalmente preto) a 255 (totalmente branco), ou seja, 2^8 valores diferentes, conforme mostra a figura 24.

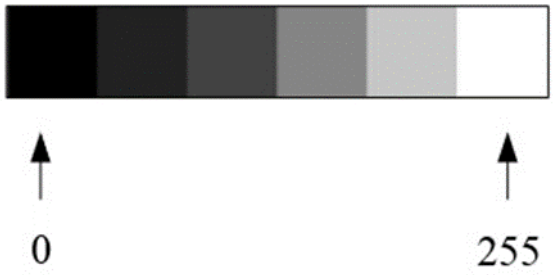


Figura 24: Representação da intensidade do pixel, de 0 (totalmente preto) a 255 (totalmente branco). Adaptado de Gonzalez *et* Woods (2000).

A forma do histograma irá fornecer informação sobre o contraste da imagem e sua possibilidade de realce, conforme figura 25. Após mudanças de realce da imagem, o histograma irá informar o impacto dessa manipulação na distribuição de tons de cinza.

Quanto maior o pico, mais intenso é o pixel. Histogramas deslocados para a direita indicam uma imagem clara, pois há maior frequência de pixels na faixa clara. Analogamente, histogramas deslocados para a esquerda denotam uma imagem escura.Histogramas estreitos denotam baixo contraste, ao passo que histogramas mais largos denotam alto contraste (Gonzalez *et* Woods, 2000).

O pré-processamento também envolve a eliminação de ruídos, melhorando assim a definição da imagem. A figura 26 mostra o efeito da remoção de ruídos.Muito se referência o processamento propriamente dito, porém os cuidados a serem tomados na fase de aquisição de imagens influenciam sensivelmente no resultado final e muitas vezes os mesmos não são muito observados.

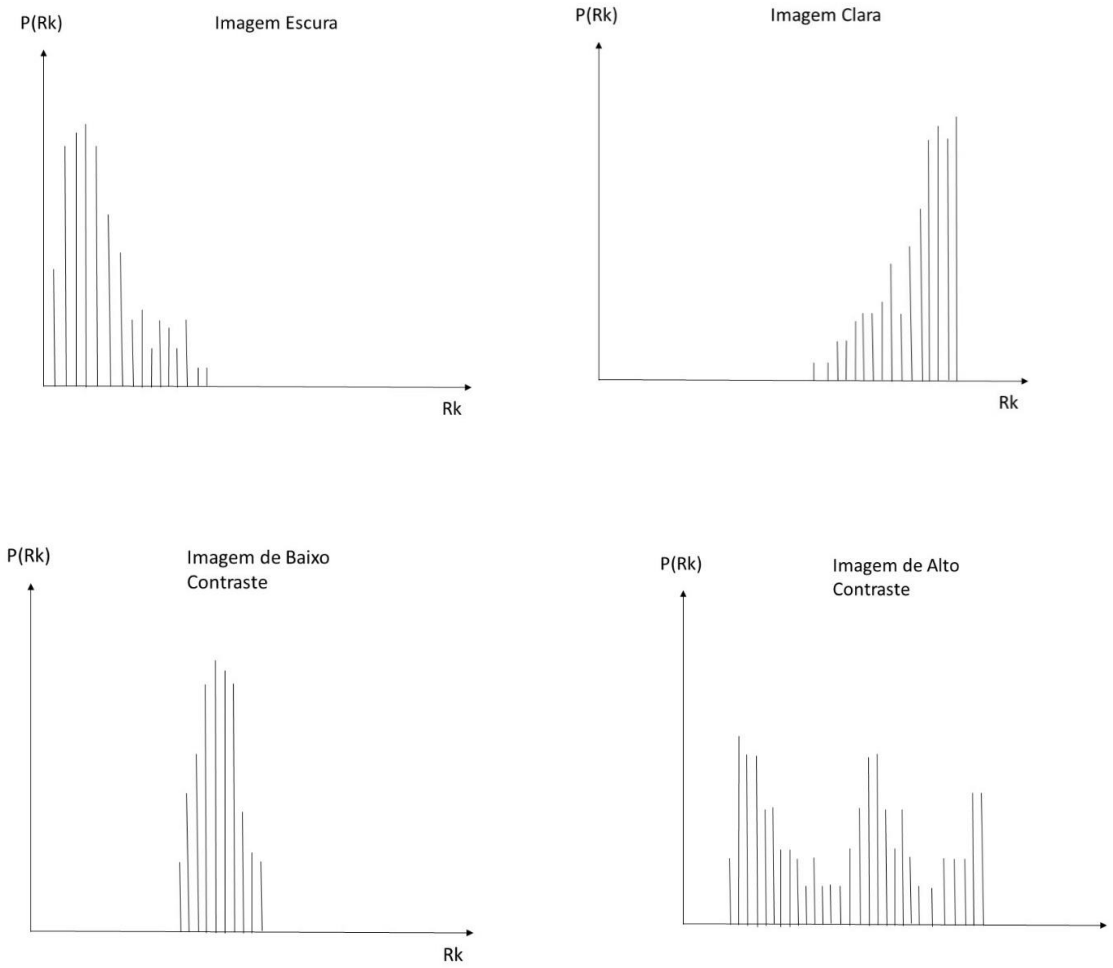


Figura 25: Exemplos de formatos de histogramas para diferentes tipos de imagem. Adaptado de Gonzalez *et* Woods, (2000).

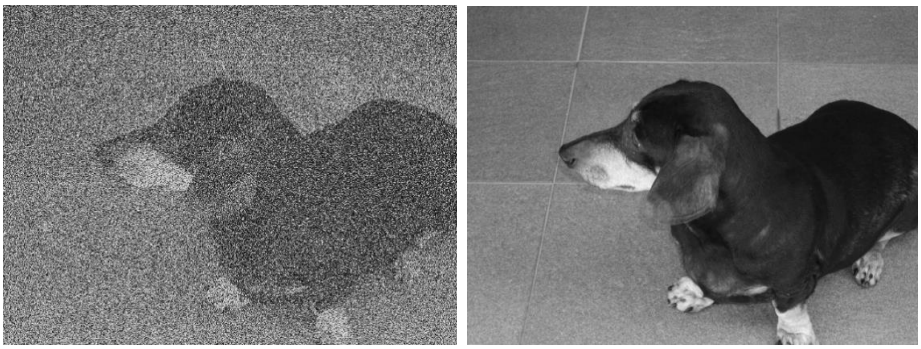


Figura 26: Efeito da eliminação de ruído. Foto à esquerda com ruídos e a direita com a imagem já tratada. Fonte: Autora.

1.7.3- Segmentação

A segmentação envolve a partição de uma imagem em partes constituintes ou objetos. Exemplos: extração de bordas e diferenciação dos pixels que pertencem ao fundo da imagem dos que constituem o objeto. No caso desse trabalho, a segmentação envolve a diferenciação de defeitos dentro do material, considerado fundo. A figura 27 exemplifica o processo de segmentação por limiarização e a figura 28 mostra um exemplo de segmentação.

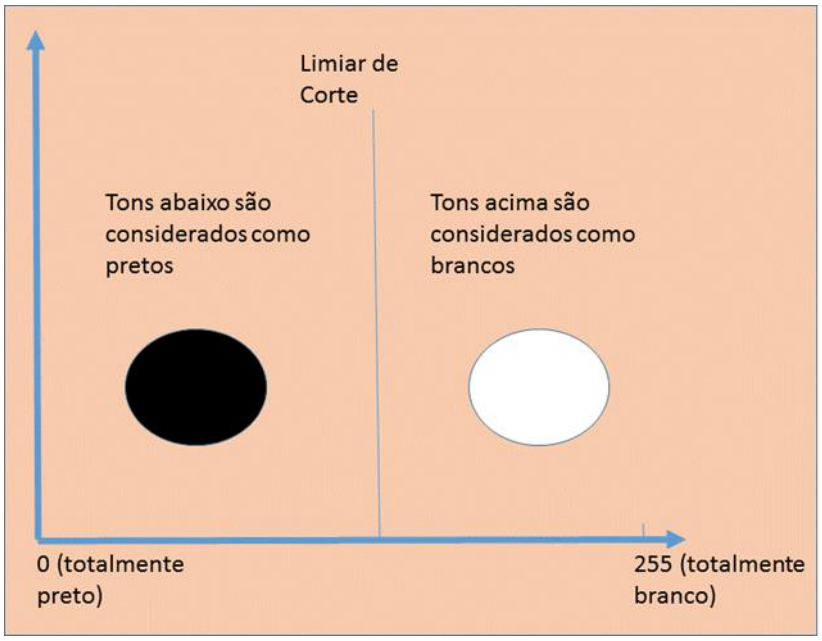


Figura 27: O gráfico exemplifica o ponto de corte onde irá ocorrer a limiarização. Fonte: Autora.



Figura 28: Exemplo de segmentação e binarização. Na parte superior está a imagem original. Na parte inferior, a segmentação é realizada em pixels componentes do fundo da imagem (em preto) e pixels componentes dos caracteres alfanuméricos (em branco). Adaptado de Gonzalez *et* Woods (2000).

A limiarização ou thresholding é uma técnica bem simples de segmentação, que é aplicada neste trabalho tanto de forma semi-automática (Fiji, onde o ajuste nessa fase é feito com a percepção do operador) como automática (código em Matlab). Segundo Gomes (2001) a limiarização usa os tons de cinza dos pixels para distingui-los, considerando como objetos as regiões de pixels contíguos dentro de uma faixa tonal a partir de um limiar ou tom de corte. Nesta técnica, a imagem é transformada em um binário (tons de branco em um fundo preto ou vice versa). Tons de cinza abaixo do limiar de corte são transformados em preto na imagem binária e acima do limiar, em branco. A figura 29 mostra um exemplo de imagem binarizada e limiarizada.

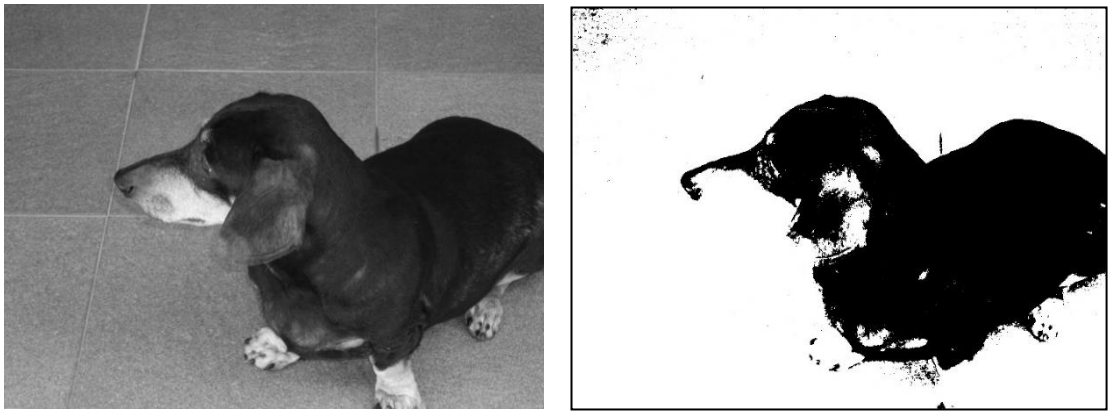


Figura 29: Exemplo de limiarição e binarização. A esquerda está a imagem original. A direita encontra-se a imagem limiarizada e binarizada. Um exemplo de extração de atributos seria a porcentagem de pelagem preta do cachorro. Fonte: Autora.

1.7.4- Operações Morfológicas

A palavra morfologia normalmente denota uma área da biologia que trata com a forma e a estrutura de animais e plantas. Usamos a mesma palavra no contexto de morfologia matemática como sendo uma ferramenta para a extração de componentes de imagens que sejam úteis na representação e descrição da forma de uma região, como fronteiras, esqueletos e o fecho convexo.

Na dilatação, a imagem é expandida. Na erosão, a imagem é reduzida. Ambas operações são utilizadas para ressaltar defeitos. As operações de abertura e fechamento são derivadas da dilatação e erosão. Na abertura há primeiro uma erosão seguida de dilatação e o fechamento ocorre de maneira contrária. Outros exemplos de operações morfológicas são a extração de bordas, onde um exemplo de aplicação

muito nítido é o reconhecimento de contornos de grãos e a esqueletização, onde um exemplo de aplicação é em reconhecimento de neurônios. Todas essas operações podem ser realizadas sucessivamente até se obter um resultado desejável, sendo bastante comuns algoritmos contendo iterações de diversas operações. A figura 30 exemplifica o efeito da aplicação de operações morfológicas em uma determinada imagem.



Imagem original ***Binarização*** ***Erosão*** ***Dilatação***



Fechamento ***Abertura*** ***Bordas*** ***Esqueleto***

Figura 30: Exemplos de operações morfológicas aplicadas em uma imagem original.
Fonte: Adaptado de Manual Image J.

Para eliminação de ruídos também são utilizadas operações morfológicas. No presente trabalho foi aplicada uma função do software Fiji ImageJ de eliminação de ruídos. Um exemplo é a abertura utilizando um elemento estruturante maior que os componentes ruidosos, onde ruídos menores que um especificado tamanho são eliminados.

Gan *et* Bernt (2013) mostra um exemplo de aplicação de operações morfológicas para segregação de defeitos, onde a porosidade, que apresenta uma geometria arredondada, de trincas, com uma geometria achatada em camadas de aspersão térmica. Com a aplicação de sucessivas operações de erosão e dilatação é possível realizar essa separação, conforme mostra a figura 31.

1.7.5- Representação e descrição

A representação geralmente está relacionada com o resultado da segmentação. Exemplos: contorno dos objetos (perímetros, quinas, contornos de grão) e região dos objetos (propriedades internas dos objetos: textura, esqueleto etc).

A descrição é a informação quantitativa de interesse. Exemplos: buracos e concavidades, distância média dos pontos da borda até o ponto do centro etc

O reconhecimento e interpretação é o processo que dá um rótulo a um objeto identificado, com base em seus descritores. Exemplos:

- Isto é a letra “A”.
- Esses caracteres compõe o nome da rua e aqueles o número da casa

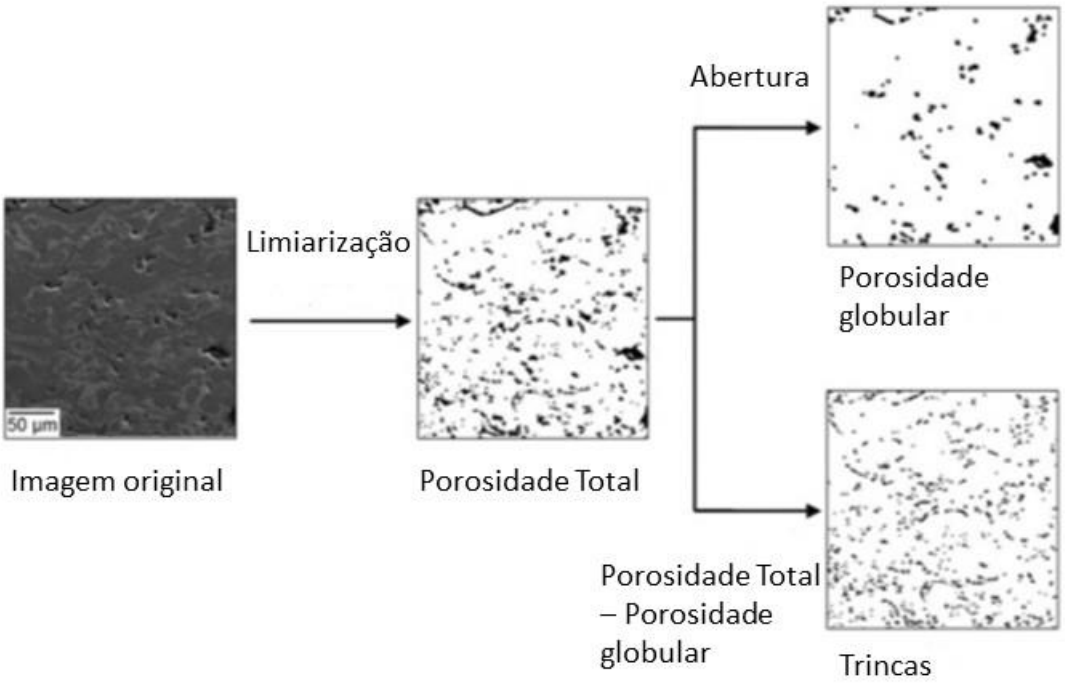


Figura 31: Exemplo de aplicação de operações morfológicas para separar a porosidade globular de tricas. Fonte: Gan *et* Bernt (2003).

2- MATERIAIS E MÉTODOS

2.1– Processo de aspersão térmica

No processo de aspersão térmica, os revestimentos são formados a partir de ligas metálicas disponíveis em arames que se fundem no bico da pistola, por diferença de potencial. Neste trabalho, foram utilizadas três dessas ligas que formam duas combinações de revestimento a serem estudados. Segue na Tabela 3 a composição química dos três arames usados para formar o revestimento:

Tabela 3: percentual de cada elemento químico encontrado nos três arames

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

Fonte: Fabricante VGK

Os revestimentos foram aplicados pelo processo de aspersão térmica a arco elétrico.Vale ressaltar que as amostras serão devidamente numeradas, sendo a Condição 1 responsável pela formação do revestimento a base de Níquel e Cromo, enquanto que a Condição 2, pela formação do revestimento a base de Cobalto, Níquel e Cromo. A tabela 4 detalha as combinações químicas do revestimento.

Tabela 4: Detalhe das condições estudadas.

Condição	**Revestimento**	**Liga Final**
1	a + b	Fe-Ni-Cr
2	a + c	Fe-Ni-Cr-Co

Fonte: Fabricante VGK

Primeiramente, as amostras passaram pelo processo de limpeza mecânica por jateamento abrasivo grau Sa utilizando abrasivo de óxido de alumínio G.20, de forma a garantir o ancoramento mecânico das partículas. Após o processo de limpeza mecânica, realizou-se a aplicação do revestimento com a espessura pré-definida de

1,9 mm. A tabela 5 mostra os parâmetros utilizados no processo. As figuras 32 e 33 exemplifica a aplicação da camada de aspersão.

Tabela 5: Parâmetros de processo

Parâmetro	Valor/ Informação
Tensão	40 V
Corrente	100 A
Distância de Projeção	Aprox. 10 mm
Número de Passes	3 a 6
Taxa de deposição	3,4 kg/h
Diâmetro do arame	2,6 mm
Gás atomizante	argônio

Fonte: Fabricante VGK



Figura 32: Aplicação de revestimento por arco elétrico. Fonte: Freitas, (2015).

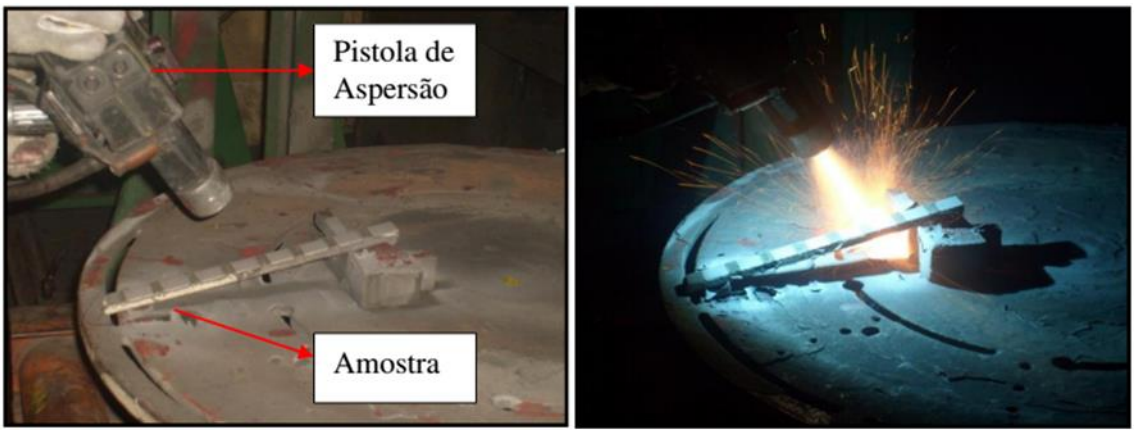


Figura 33: (a) Posicionamento da pistola e (b) aplicação do revestimento no corpo de prova. Fonte: Freitas, (2015)

A figura 34 mostra os corpos de prova utilizados, que possuem as seguintes características:

- Substrato de aço carbono SAE 1020;
- Cinco amostras para cada condição, totalizando dez amostras;
- Chapa de 100 mm x 150 mm x 4,5 mm;
- Tubo 63,5mm (2,5 in de diâmetro) x 200 mm x 5 mm
- Para todos os corpos de prova aplicou-se selante do tipo orgânico na metade da amostra;
- Aplicou-se resina nas bordas de todos os corpos de prova.



Figura 34: Amostras em chapa após o jateamento.

2.2– Névoa salina

As amostras foram ensaiadas conforme a norma ASTM B117. O equipamento utilizado foi a câmara Equilam. Os parâmetros do ensaio foram:

- Agentes corrosivos: Solução de NaCl (P.A.) a 5%;
- pH da solução a 25ºC: 6,5 a 7,5;
- Temperatura da câmara: 35ºC;
- Umidade relativa: 95 a 98%;

- Temperatura do saturador: 46 a 49ºC;
- Pressão do saturador: 0,83 a 1,24 Kgf/cm²; e
- Quantidade de névoa: 1 a 2 mL/h, média de 16 horas.



Figura 35: Equipamento utilizado para ensaio de névoa salina.

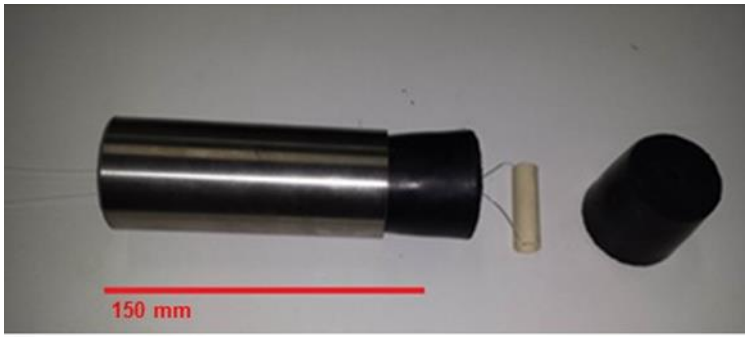


Figura 36: Amostra tubular de aço SAE 1020 após o processo de metalização e de retifica de toda sua área externa, presa em uma de suas extremidades por um tampão e um pedaço de tubo PVC ligados por uma linha de nylon.

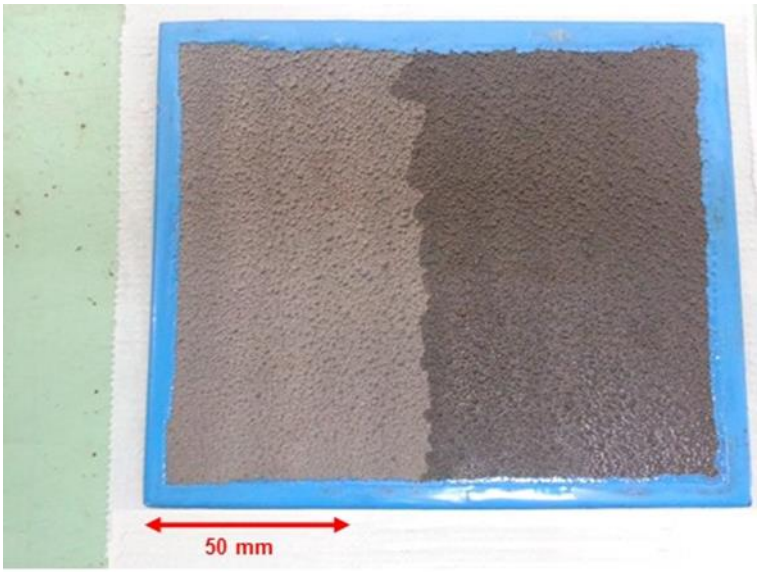


Figura 37: Corpo de prova do tipo chapa com a aplicação de resina selante na metade direita da sua face.



]

Figura 38: Posicionamento das amostras em formas de chapas e de tubos nas hastes de suporte da câmara salina.

2.3– Ensaio de adesão

O ensaio de aderência por tração foi realizado no Cenpes/Petrobras de acordo com a Norma ASTM D4541. A figura 39 mostra a disposição dos carretéis colados na placa. Para a realização do ensaio foi utilizado o Medidor de Aderência Pneumático da marca PATTI 110, fabricante SEMicro (nº de série IM1010-1), figura 40 e o pistão, que aplica uma carga de tração de até 28 MPa. O adesivo utilizado foi o adesivo epóxi, de tempo de secagem de 10 minutos, da marca Araldite, fabricante Brascola.Após o tempo de cura, é então aplicada uma força trativa a qual provoca o descolamento do pistão, aplicado nos dois carretéis de cada amostra. É através da quantificação desta força e da inspeção visual do descolamento que se caracteriza a aderência do revestimento. Este ensaio foi realizado somente em corpos-de-prova sem selante, sendo efetuada um total de 4 medições, 2 medidas para cada amostra.

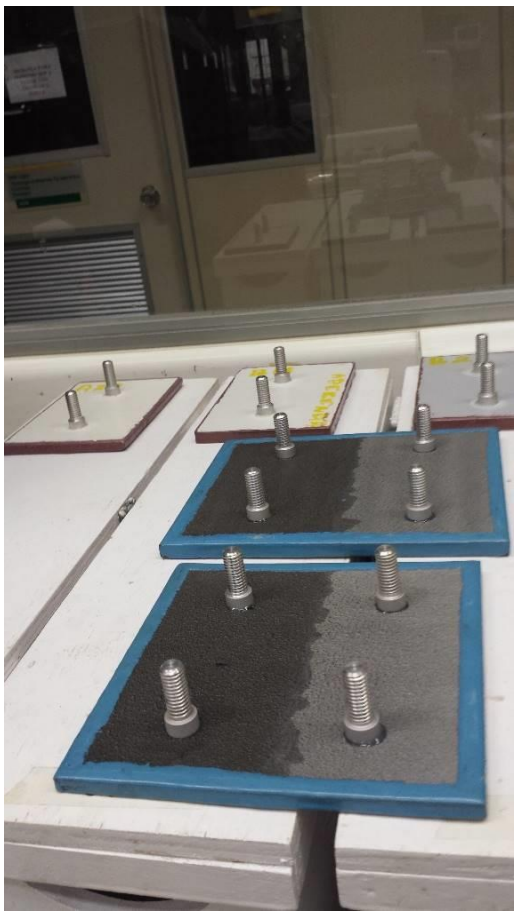


Figura 39: Disposição dos carretéis.



Figura 40: Equipamento utilizado no ensaio de aderência por tração. Fonte: Freitas (2015)

2.4– Processamento de imagens

Primeiramente, as amostras foram cortadas, no sentido transversal, na máquina de corte AROTEC modelo COR-80 do LAMAT (Laboratório de Metalografia do CEFET/RJ). Foram utilizados discos com dureza na faixa de 35 a 50 HRc, utilizando um lubrificante a fim evitar o aquecimento excessivo dos corpos de prova.

Após o corte, as amostras foram embutidas em resina baquelite, através do equipamento AROTEC modelo PRE-30, também do LAMAT. Este processo é realizado para facilitar o manuseio das amostras no seu preparo, bem como garantir que esta esteja plana e perpendicular ao feixe de elétrons do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). A máquina realiza a solidificação da resina em pó através de compressão, aquecimento e resfriamento do baquelite.

Em seguida, as amostras foram lixadas na politriz modelo Aropol2V, com a seguinte sequência granulométrica: 100, 220, 320, 400, 600. Após o lixamento, foi realizado polimento nas amostras com abrasivo de pasta de diamante de 6μm, 3μm e 1μm, também utilizando a politriz universal modelo Aropol2V.

Após preparo de todas as amostras, suas microestruturas foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (M.E.V.) CamScan 3200LS, localizado no Laboratório de Materiais (LAMAT) do CEFET/RJ, mostrado na figura 41.



Figura 41:Microscópio Eletrônico de Varredura (M.E.V). Fonte: Freitas (2015)

São obtidas através de microscopia eletrônica de varredura de materiais nas condições 1 (Cr-Ni) e 2 (Cr-Ni-Co). As imagens adquiridas foram armazenadas em formato .tiff, por compressão sem perdas. Os defeitos considerados foram do tipo porosidade, rede de óxidos e outros previstos pela literatura. Para ambos processos de tratamento de imagem, primeiramente as imagens são recortadas para eliminação de escala e outras informações alfanuméricas. Depois são transformadas para 8 bits. A figura 42 mostra o fluxograma utilizado para o processamento de imagens em uma visão global. A sigla ROI Image apresentada no fluxograma significa Region of interest- região de interesse- a na qual será computado todos os seus pixels para processamento.

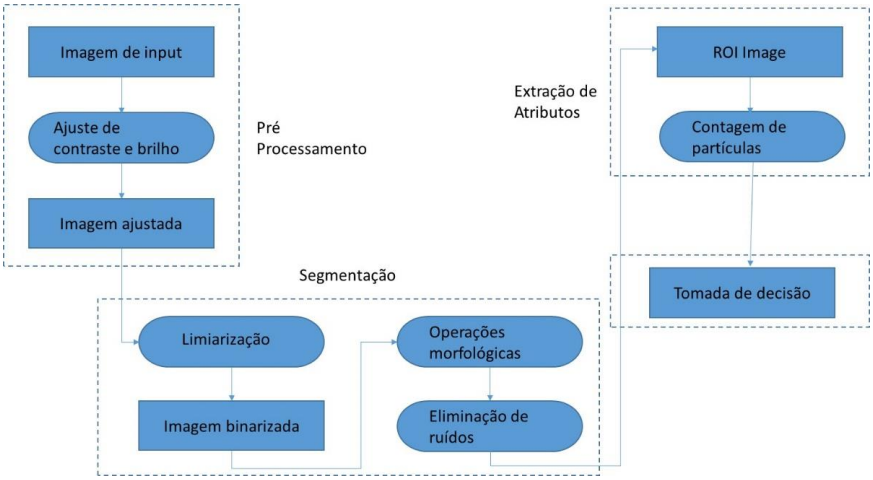


Figura 42: Fluxograma do processamento de imagens via software Fiji. Fonte: Autora

2.4.1- Tratamento semi-automatizado através do software Fiji- Image J

Após os ajustes iniciais, válidos para todos os processos de imagem, é realizado o ajuste de brilho e contraste pelo software Fiji, correspondendo à etapa de pré-processamento. O ajuste é realizado de tal maneira em que o histograma final após a manipulação apareça mais largo, aumentando o contraste, conforme mostra as figuras 43 e 44 de modo a ressaltar os defeitos.

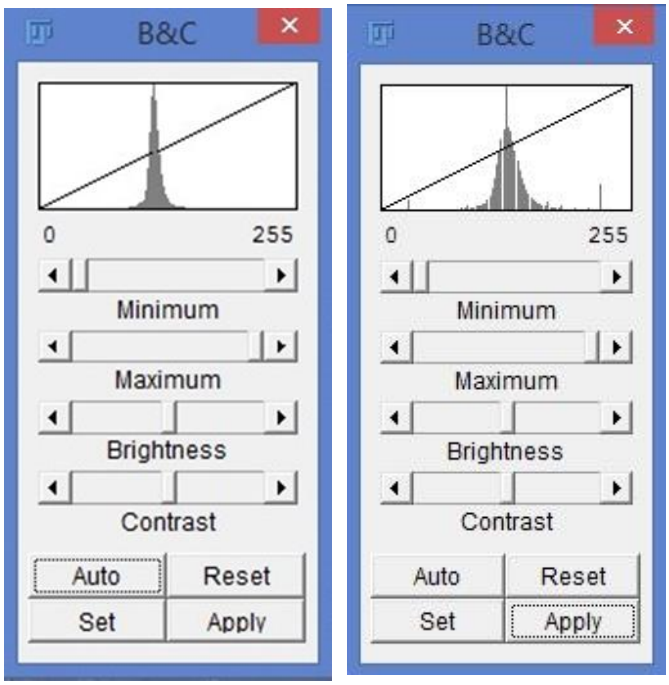


Figura 43: Ajuste de brilho e contraste utilizando o software Fiji nas imagens adquiridas por microscopia eletrônica de varredura. À esquerda se encontra o histograma com a distribuição inicial de intensidade de pixels, relativamente estreito. À direita está o histograma após as operações de ajuste de brilho e contraste, mais largo, refletindo o aumento de contraste e o realce.

Após isso, se dá o início do processo de segmentação com o ajuste do threshold. Os limiares do threshold são ajustados de modo a coincidir com os limiares do histograma da imagem, conforme figura 45. Após o ajuste, a imagem original é transformada em uma imagem binária (tons de branco em um fundo preto ou vice versa). São realizadas as operações morfológicas de dilatação e erosão respetivamente, conforme figuras 46. Após, são eliminados os ruídos, estabelecendo

um raio máximo a partir do qual partículas menores que o especificado são eliminadas da figura 47. O critério para o tamanho mínimo de ruído dependerá da imagem a ser analisada. A última etapa da segmentação é o preenchimento de buracos, mostrado na figura 48 . Após essa etapa é realizada a extração de rótulos, onde é feita a contagem da porcentagem de defeitos presentes em cada figura.

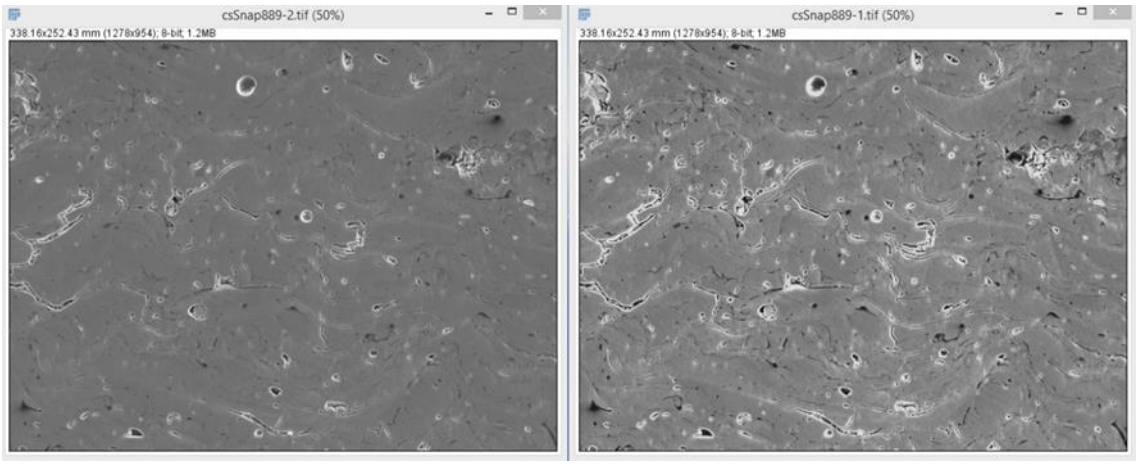


Figura 44: À esquerda está a imagem sem tratamento. Utilizando o software Fiji À direita, a imagem após o ajuste de brilho e contraste, com o ressaltamento dos defeitos.

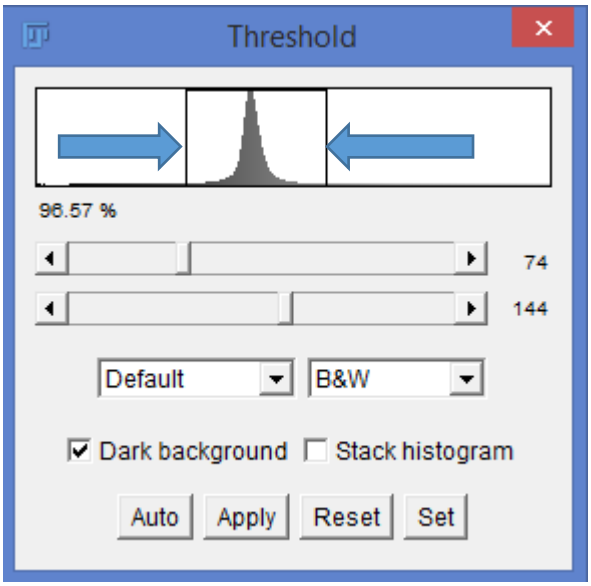


Figura 45: Ajuste de threshold para limiarização com o software Fiji. À esquerda foram ajustados os tons de escuro. À direita foram ajustados os tons claros, de modo que os tons se aproximassem dos limiares do histograma.

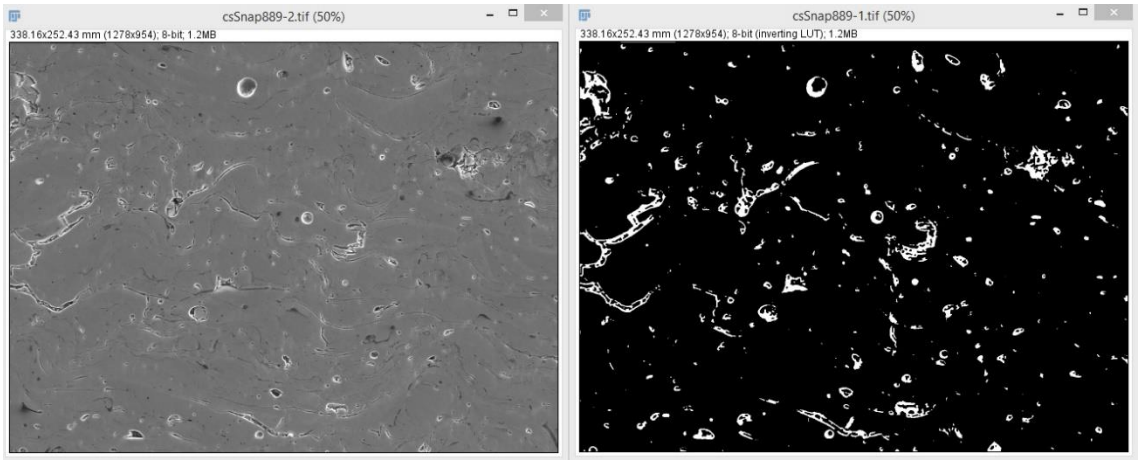


Figura 46: Imagem à direita binarizada em fundo preto, após receber operação de dilatação. À esquerda, imagem original inalterada.

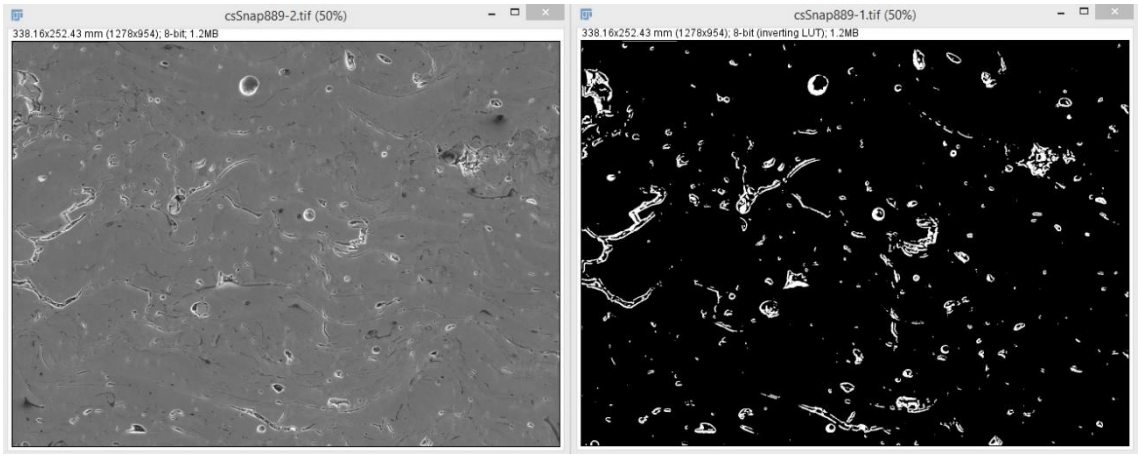


Figura 47: Imagem à direita binarizada em fundo preto, após receber a operação de remoção de ruídos. Imagem à esquerda é a original sem alterações.

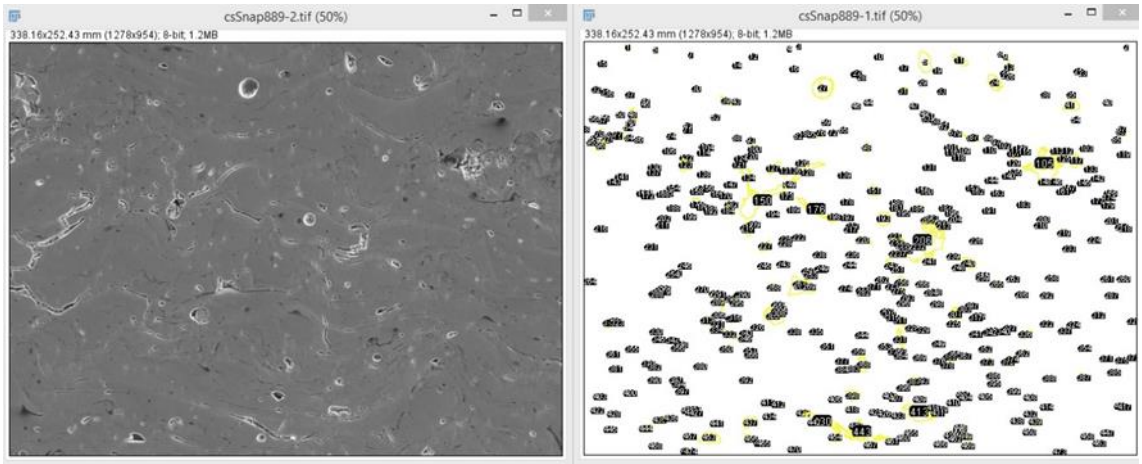


Figura 48: Contagem final de defeitos realizada pelo software Fiji, com a imagem original à esquerda e a área considerada como ROI à direita.

2.4.2- Tratamento automatizado utilizando código em Matlab

Os códigos utilizando o programa Matlab foram empregados utilizando a limiarização dos tons de cinza, de maneira análoga ao ajuste de threshold utilizando o software Fiji,e após isso é realizada a contagem de defeitos. O que diferencia o código em Matlab e a utilização do Fiji é que esse último depende da sensibilidade humana para processar a imagem, enquanto que no primeiro essa influência fica completamente eliminada.

Foram escritos dois códigos, um primeiro denominado código A que irá processar todas as imagens de microscopia selecionadas utilizando um único tom de cinza para limiarização. O outro código denominado código B irá processar uma imagem de cada vez, sendo possível o ajuste de limiares, caso o resultado do primeiro processamento não esteja bom. Ambos códigos irão retornar como output a porcentagem de defeitos em relação à área total da figura e uma imagem binarizada contendo o que foi contado como defeito (ROI image), conforme mostra figura 49.

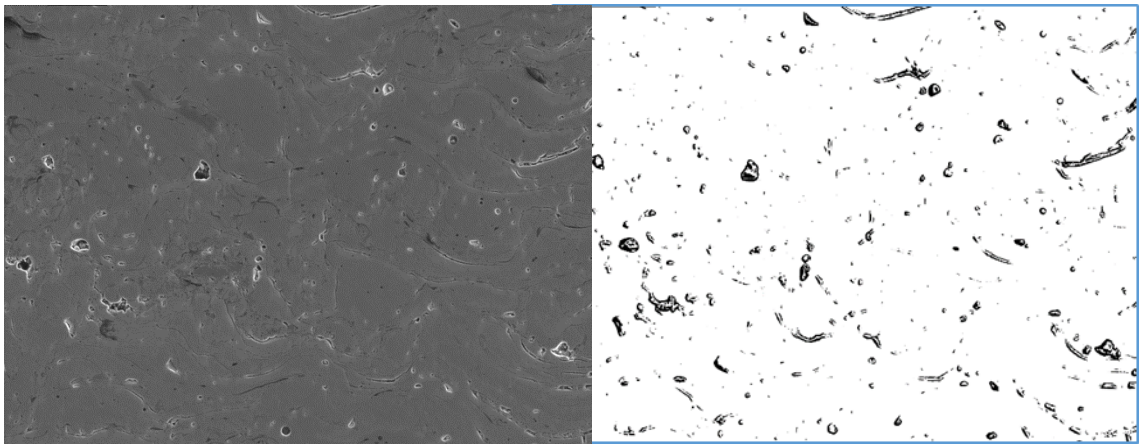


Figura 49: À direita, imagem binarizada (ROI image) obtida por código em Matlab mostrando em preto o que foi contabilizado como defeito. À esquerda, imagem original.

Os algoritmos dos códigos se resumem da seguinte forma:

- Varredura dos pixels da imagem, atribuindo um f(x,y) que corresponde à uma determinada intensidade do tom de cinza (número de 0 a 255), através de um vetor.
- Limiar = tom determinado para ser o tom de corte (número entre 0 e 255).
- Se f(x,y) < Limiar, então f(x,y) = 0 (pixel passa a ser preto)
- Senão, então f(x,y) = 255 (pixel passa a ser branco)

- % Defeitos = Contagem de pixels pretos em relação ao total de pixels.

- Resultado apresentado em forma de porcentagem.

O valor do limiar para inserção nos Códigos A e B foi retirado à partir das análises pelo software Fiji.

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1– Caracterização da microestrutura

Foram obtidas 20 imagens através de microscopia eletrônica de varredura, dez imagens para cada condição. A microestrutura se compõe de lamelas conforme previsto por Vreijling (1998).

Bernt *et al* (2003) observaram que revestimentos aspergidos pela técnica de arco elétrico possuem lamelas mais espessas e com maior quantidade de óxidos do que os revestimentos aspergidos por outros processos, apresentando também partículas ressolidificadas antes do impacto, o que está de acordo com os aspectos macrográficos e micrográficos obtidos neste trabalho. A microestrutura, isto é, a diminuição da presença de óxidos e partículas ressolidificadas antes do impacto pode ser melhorada pelo uso de menores taxas de alimentação, arames de menores diâmetros, atomização de gases inertes, redução da distância de aspersão e pela redução da voltagem do arco. Brito (2010) informa que as microestruturas encontradas em seus revestimentos foram de lamelas bem regulares, compostas de partículas que formadas de óxidos de cromo, óxidos de silício e óxidos de manganês. Brito baseou-se em avaliação feita por Terres (2006). Os aspectos dos dois revestimentos estudados encontram-se de acordo com os resultados de revestimentos obtidos por arco elétrico de outros trabalhos como Brito (2010) e Antunes (2013), onde os depósitos produzidos apresentaram estruturas lamelares espessas com inclusões de óxidos em seus contornos, além de partículas não-fundidas. De acordo com a classificação de Vreijling (1998) foram verificados defeitos dos tipos 1, 2, 3, 4 e 7, incluindo a presença de redes de óxidos, partículas não fundidas, inclusões e “queimaduras” provenientes do processo de preparação metalográfica, nos revestimentos de ambas as condições estudadas neste trabalho. Os aspectos micrográficos apresentados pelas figuras 50 e 51 exemplificam os defeitos e a sua classificação segundo Vreijling (1998), trabalho referência para a classificação de defeitos

As condições 1 e 2 apresentaram microestruturas bastante análogas quanto aos tipos de defeito presentes e à morfologia.

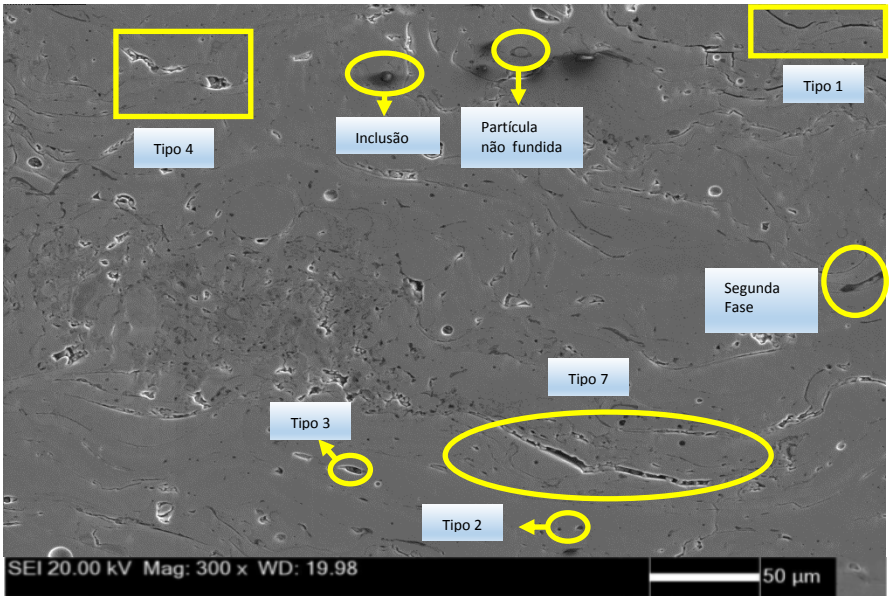


Figura 50: Microestrutura da condição 1.

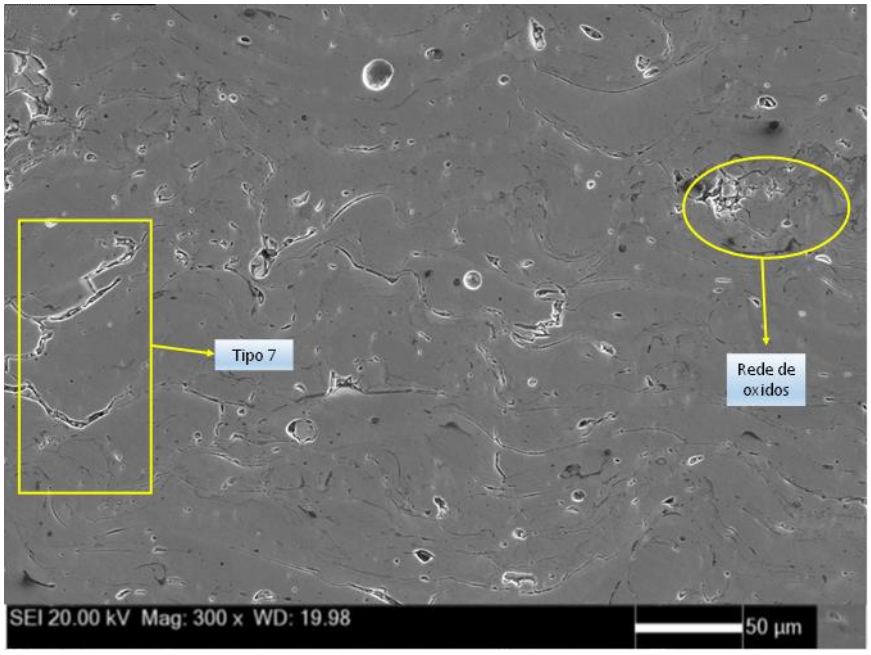


Figura 51: Microestrutura da condição 2.

3.2– Névoa Salina

As figuras 52 e 53 mostram os resultados do ensaio de névoa salina para amostras nas condições 1 e 2, nos formatos tubo e chapa, respectivamente. Os resultados de névoa salina foram analisados de maneira qualitativa. É observado que

em todas as condições ensaiadas a corrosão considerada foi a da superfície, são havendo consições de se avaliar a profundidade da corrosão.

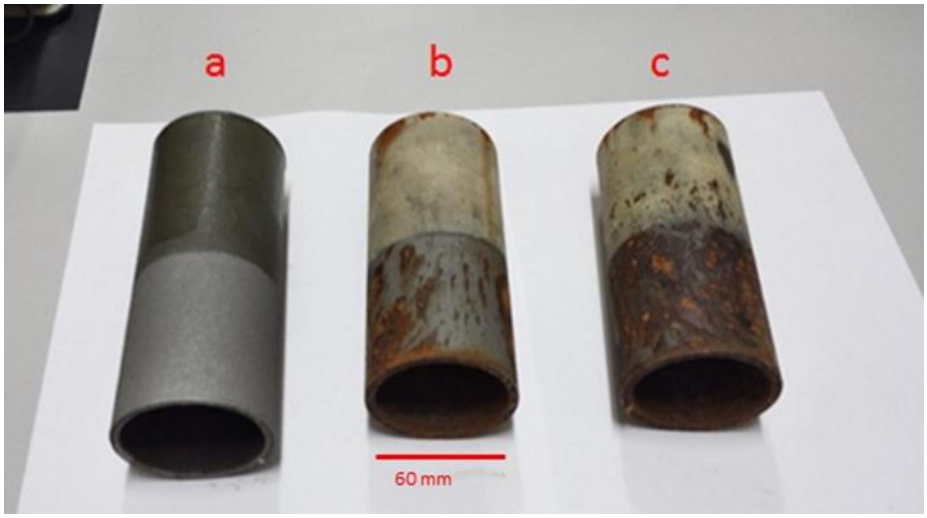


Figura 52: Resultados de névoa salina para amostra do tipo tubo. Da esquerda para a direita: amostra não ensaiada a) condição 2 (cobalto) b) e condição 1 (Ni-Cr). A metade de baixo do cilindro foi onde não houve aplicação de selante.

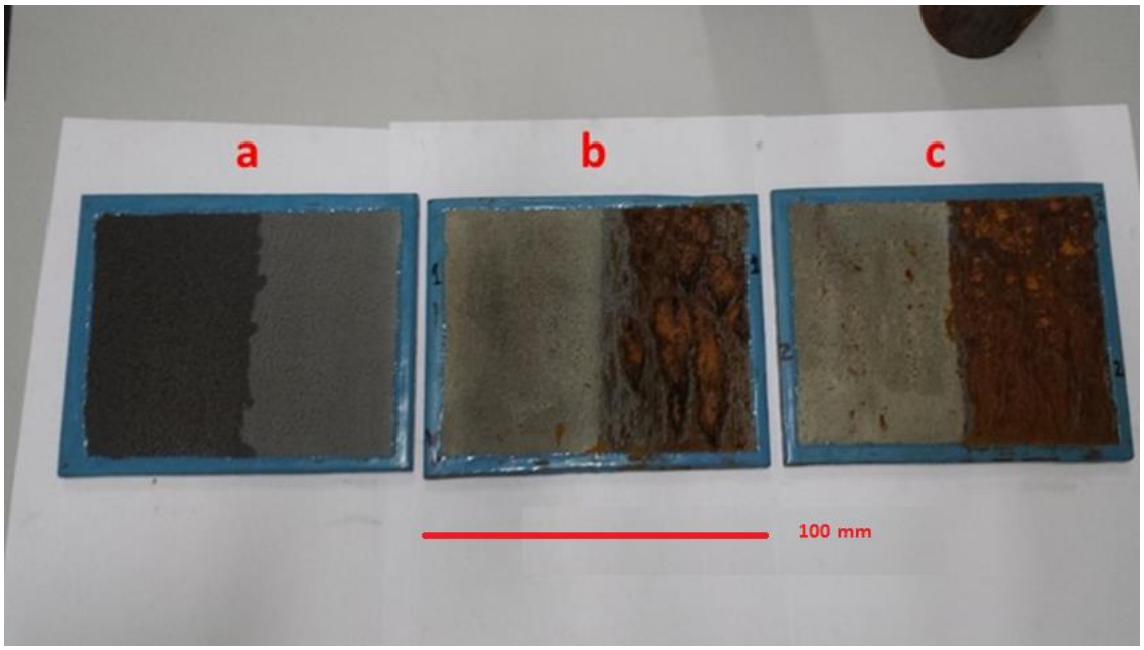


Figura 53: Resultados de névoa salina para amostras do tipo chapa. Da esquerda para a direita: amostra não ensaiada (A), condição 2 (Co) (B) e condição 1 (Ni-Cr). Em todas as amostras a região à esquerda é onde houve aplicação de selante. A outra metade à direita, não.

O principal objetivo do ensaio de névoa salina é caracterizar o material quanto à sua resistência à corrosão por pites. Enquanto para a ocorrência de várias formas de corrosão localizada- como corrosão em frestas, corrosão erosão, corrosão intergranular e alguns casos de corrosão por pites- a presença de descontinuidades na interface metal/meio é fator determinante, para a ocorrência de corrosão por pite, ora discutido, isto aparentemente não é necessário, sendo suficiente a presença no meio de alguns ânions agressivos específicos nos quais o cloreto é o mais comum (Panossian, 1993).

Segundo Manual ISSF (2008) , Vreijling (1998), Panossian (1993) e Souza (2005) materiais com adição de cromo e níquel possuem boa resistência à corrosão em presença de íons cloreto, sendo esse tipo de material representado pela condição 1. Segundo Souza (2005) e Panossian (1993) a resistência à corrosão de ligas contendo Cr e Ni, particularmente os aços inoxidáveis, é devido ao fenômeno de passivação, formando filmes onde o principal elemento passivador é o filme de Cr2O3. O fenômeno de passivação em ligas Cr-Ni é extensivamente conhecido e estudado, cujos detalhes, que são largamente dicutidos por Panossian (1993) fogem ao escopo deste trabalho.

O trabaho de Kim (2005) mostra que a adição de cobalto, representado pela condição 2, incrementa ainda mais a resistência à corrosão em íons cloreto, pois a área corroída é significantemente menor, bem como a presença de áreas de corrosão mais claras. Souza (2005) menciona que ligas contendo cobalto formam camadas de filme na superfície mais espessas durante o fenônemo de passivação. Por esse motivo, a passivação em ligas de cobalto é mais efetiva em relação à ligas contendo somente cromo e níquel. Assim se torna bastante claro a influência da composição química no desempenho contra a corrosão.

Em todas as amostras, independente de ser tubo ou chapa e condição 1 ou 2 a metade com aplicação de selante teve uma quantidade de corrosão acentuadamente menor em relação a metade sem selante. Em ambas as condições, a metade recoberta com selante permaneceu praticamente intacta em comparação com a outra metade, que apresenta corrosão acentuada. Isso vai ao encontro do que propõe Wielage *et al* (1998) e Park *et al* (2017). Park *et al* (2017) testou selantes de outros tipos de material, como microcamadas de cerâmicas, além de selamentos com poliméricos, e em tomas as amostras com aplicação de selante a área corroída foi menor. O selante é bastante inerte à reação de corrosão e degradação, daí o aumento bastante significativo de desempenho em névoa salina. Ele também evita a

penetração do eletrólito em poros do tipo aberto (Wielage,1998). Outro motivo da melhora do desempenho é que houve mudança de energia superficial evitando o espalhamento e maior molhabilidade das gotas de névoa salina,diminuindo assim o tempo e a superfície de contato das gotas estando em concordância com a teoria exposta por Silva (2007) e Manual ISSF (2008).

3.3– Adesão

Para o ensaio de adesão a descrição dos tipos de falhas está na tabela 6 e tabela 7. O local de maior fragilidade, portanto de fratura preferencial, é a interface entre o carretel e e a cola, região que era de se esperar que fosse mais frágil. As fraturas ocorridas no próprio revestimento indicam baixa resistência mecânica deste e falhas ocorridas na interface revestimento e substrato irão revelar uma baixa adesão entre os dois, principalmente porque tal falha irá acarretar em exposição do substrato.

Tabela 6: Resultados do Ensaio de Aderência por Tração.

Condição	**Carretel**	**Mpa**	**Tipo de Falha / Obs.**
1	1	27	Z
	2	29	Z
2	1	26	Z
	2	24	Z

Tabela 7: Tipos de falha em ensaios de aderência.

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

Em todas as amostras ensaiadas nas condições 1 e 2 não houve falhas do tipo A e B, ou seja, não houve exposição do substrato. Isso significa que a adesão da camada de aspersão no substrato é boa e não representa o ponto de fratura preferencial. As figuras 54a e 54b e também figura 57 mostram imagens em MEV da superfície de fratura após o ensaio de adesão da condição 1. A figura 56 mostra o resultado da condição 2.

Pode-se constatar que os resultados obtidos estão coerentes com Antunes (2013), Freitas (2015), Pereira (2001), Guilhemany (2007) e Lima (2007) não havendo aparentemente nenhuma medição que deva ser descartada (outlier). Para revestimentos similares, a literatura prevê uma faixa de tensão de ruptura entre 20 e 40 MPa. Então o risco de erros é baixo em se assumir que as medidas da tabela 6 estão corretas. O exame qualitativo da superfície de fratura por MEV e o local de ruptura, não havendo exposição do substrato, qualificam o uso dos revestimentos estudados para ambientes agressivos expostos à solicitação mecânica estudada. Não é possível diferenciar a condição 1 da condição 2 no aspecto de resistência à adesão. A probabilidade de que as condições 1 e 2 sejam diferentes com os dados obtidos é de apenas 16% realizando uma análise de variância com os dados obtidos.

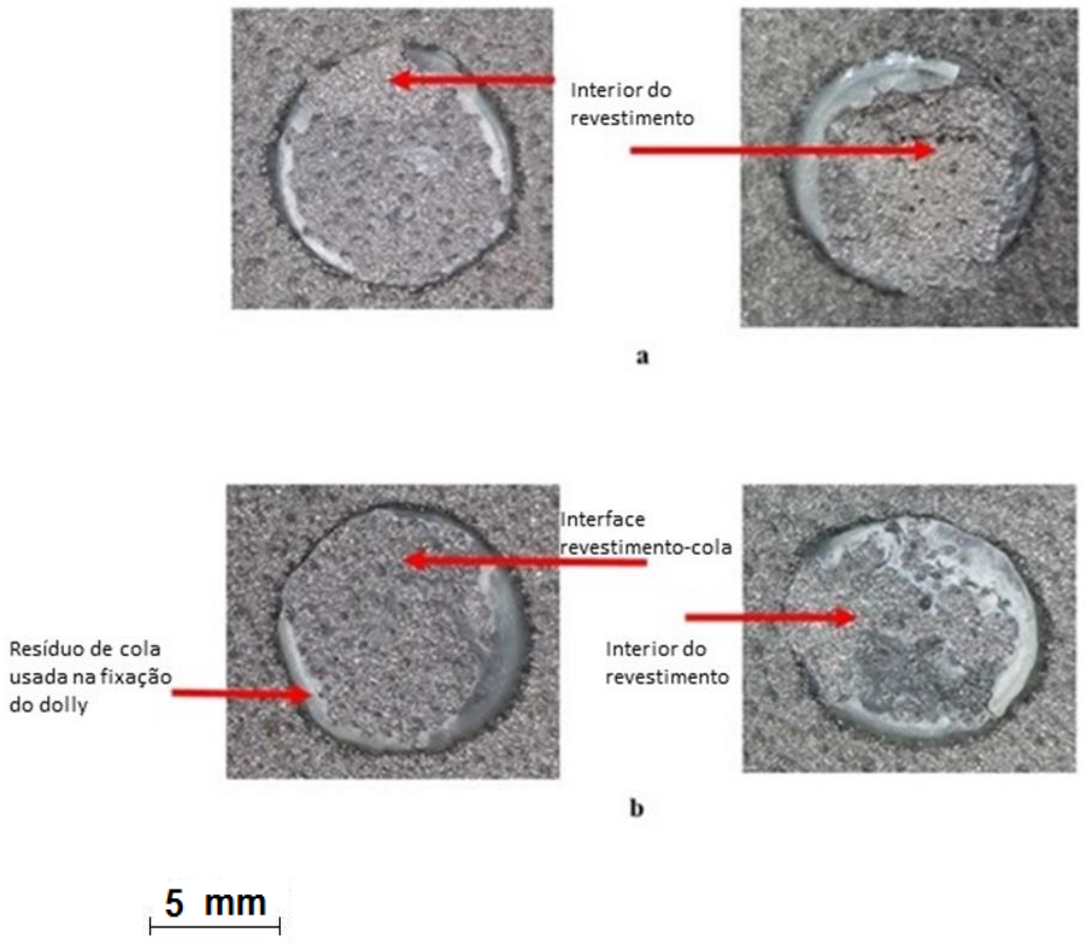


Figura 54: Resultado qualitativo de ensaio de adesão. Na figura 54a é mostrado a condição 1 e a figura 54b é relativa à condição 2.

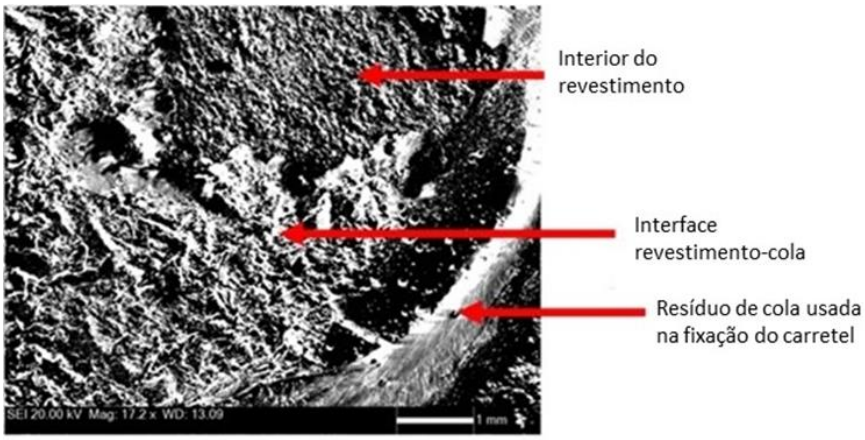


Figura 55: Superfície de fratura resultante de ensaio de adesão vista através de MEV na condição 1.

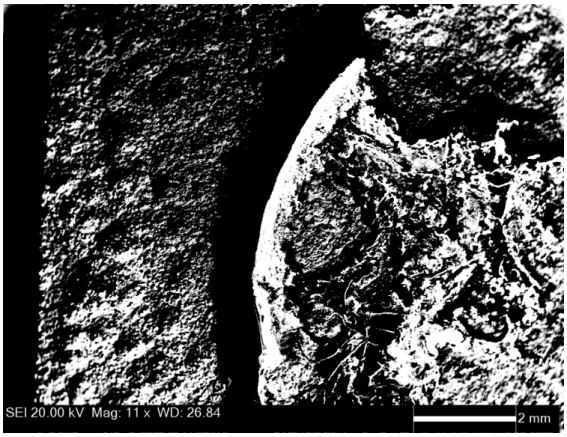


Figura 56: Superfície de fratura resultante de ensaio de adesão vista através de MEV na condição 2.

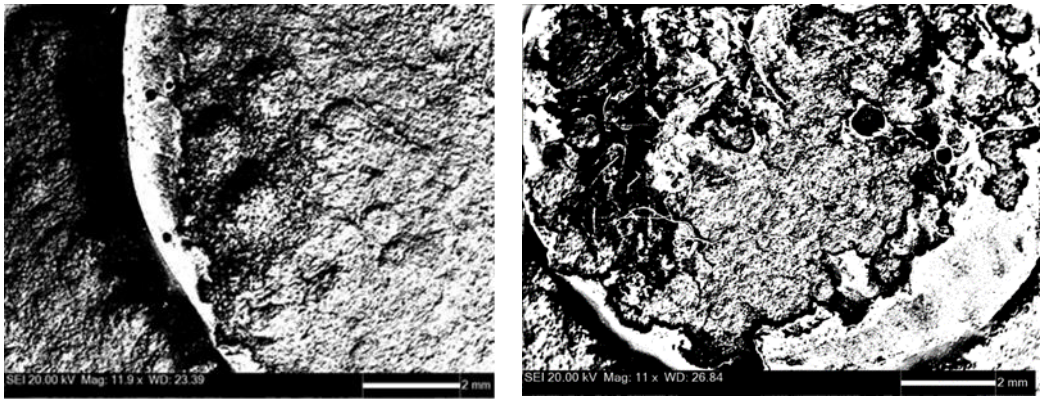


Figura 57: Superfície de fratura resultante de ensaio de adesão vista através de MEV na condição 1.

3.4– Processamento de imagens

Segundo Deshpande *et al* (2004), Andreola *et al* (2000) e DU *et al* (2005), as principais técnicas para medir porosidade são : absorção de água (WA), porosimetria por introdução de mercúrio (MIP), picnometria por hélio (HP) e a análise de imagens (IA).

a) Os métodos de WA e MIP conseguem detectar porosidade aberta, porém são ineficazes para detecção de porosidade fechada portanto não se consegue obter um panorama geral de defeitos.

b) O método HP detecta ambos os tipos de porosidade, aberto ou fechado. Porém não há como se obter informações sobre a morfologia dos defeitos, como por exemplo, se são trincas ou se são poros do tipo globular.

c) A análise de imagens provê uma boa quantificação de defeitos, bem como distribuição de tamanhos e morfologia. Porém fatores como resolução da imagem, balanço de brilho e contraste e sensibilidade do operador influenciam muito no resultado final, como mostra os trabalhos de Deshpande *et al* (2004) e Silva (2014).

O tipo de fonte da imagem também tem uma influência sensível. Comumente se utiliza a análise de imagens adquiridas por microscopia ótica, como procede Freitas (2015) e Antunes (2013). Deshpande *et al* (2004) compara os resultados de imagens obtidas através de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e varredura de nêutrons de baixo ângulo, onde o desempenho no último método mencionado é superior às imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Silva (2014) também utiliza feixes de luz síncroton para quantificar defeitos em solda molhada, uma aplicação bastante similar à utilizada em processos de aspersão térmica, também se mostrando eficaz na detecção e quantificação de poros e outros defeitos.

A porcentagem de defeitos também irá depender do processo em que se é depositada a camada. A maior porcentagem de defeitos ocorre nos processos à chama e a menor, em HVOF. Os trabalhos realizados com arco elétrico possuem uma faixa de defeitos entre 2% a 10%. A tabela 8 mostra esse comparativo. Nos trabalhos utilizando arco elétrico em condições semelhantes a que foi aplicado no presente trabalho, Freitas (2013), encontrou o valor médio de 9,53% e Bonaldo *et al* (2016), de 3,70% média essa retirada de todas as condições estudadas.

Tabela 8: Previsão de defeitos para processos de aspersão térmica.

A Chama	10% a 20%
HVOF	< 1%
Plasma (Arco Não Transferido)	1% a 7%
Arco Elétrico	2% a 10%

Fonte: Bonaldo *et al* (2016)

A tabela 9 mostra um comparativo geral de vários métodos, tanto de fontes de aquisição de imagens quanto de softwares de processamento de referências utilizadas neste trabalho. Há também exemplos de outros tipos de revestimentos encontrados na literatura, não se atendo somente à revestimentos metálicos.

A porcentagem de defeitos encontrada através do processamento individual para ambas as condições está coerente com os resultados de Bonaldo *et al* (2016) e Montani (2016), onde foram estudadas as mesmas condições deste trabalho. As leves variações encontradas entre este trabalho e os outros autores se devem ao fato de que o processamento individual pelo FIJI ser dependente da experiência e sensibilidade do operador. O tempo de processamento individual foi de aproximadamente de 3 horas, também valor encontrado por Montani (2016). Esse tempo de processamento individual pode ser diminuído conforme vai se aumentando a experiência do operador, mas a quantidade de operações a serem realizadas e complexidade do processo impedem que os resultados sejam obtidos em tempo inferior a 1 hora. Os parâmetros de limiarização obtidos através do processamento individual foram utilizados para a confecção dos códigos em Matlab. As figuras 58 e 59 apresentam os resultados obtidos através do processamento conjunto de todas as imagens através do Código A. Neste código os mesmos parâmetros de limiarização foram aplicados igualmente em todas as imagens para ambas condições. O tempo de processamento foi em torno de alguns poucos segundos.

Os resultados obtidos com o código A foram bastante condizentes com o processamento individual pelo FIJI, com exceção das imagens 7,8 e 9 da condição 1 apresentando um nítido desvio de valores encontrados de defeitos em relação à média encontrada. Igual situação ocorreu com a imagem 1 da condição 2. Isso ocorre por se

estar utilizando um mesmo parâmetro de processamento para todas as imagens. Existe, certamente, variações nas distribuições de intensidade de pixel de uma imagem para outra. Essas diferenças se devem ao próprio material e de como essas imagens foram captadas.

Tabela 9: Comparativo de métodos para medição de defeitos

Autor	Percentual de defeitos	Recurso/Software	Processo	Revestimento
Deshpande *et al.*	16,5% (porosidade: 5,7%)	MIP	HVOF	Ni-Al
Deshpande *et al*	16%	MEV/ Image J-Thresholding	HVOF	Ni-Al
Deshpande *et al*	9%	Varredura de nêutrons de baixo ângulo /Image J	HVOF	Ni-Al
Paredes	entre 10% e 20%	-	Arco elétrico	-
Freitas	9,63%	Microscopia ótica/ Material Extensions	Arco elétrico	Fe-Cr e Fe-Cr-Co
Brito	3,9% para Fe-Cr e 1,6% para Fe-Cr-Co	Microscopia ótica /Image-Pro	Arco elétrico	Fe-Cr e Fe-Cr-Co
Terres	2,01%	Microscopia ótica/ Clemex	Arco elétrico	AISI 309L T1 e AISI 410 NiMo
Bonaldo *et al*	3,70%	MEV/ Image J Processamento individual	Arco elétrico	Fe-Cr e Fe-Cr-Co
Montani	3,47% para Fe-Cr e 2,79% para Fe-Cr-Co	MEV/ Image J processamento individual	Arco elétrico	Fe-Cr e Fe-Cr-Co
Montani	4,03% para Fe-Cr e 3,37% para Fe-Cr-Co	MEV/ Image J processamento por stacks	Arco elétrico	Fe-Cr e Fe-Cr-Co
Presente Trabalho	**3,21% para Fe-Cr e 4,59% para Fe-Cr-Co**	**MEV / Image J**	**Arco elétrico**	**Fe-Cr e Fe-Cr-Co**
Presente Trabalho	**3,55% para Fe-Cr e 3,34% para Fe-Cr-Co**	**MEV / Código em Matlab**	**Arco elétrico**	**Fe-Cr e Fe-Cr-Co**

No processamento por stacks utilizado por Montani (2016) também ocorreram discrepâncias exatamente por conta de se utilizar parâmetros idênticos para imagens diferentes. Assim se faz necessário redefinir outro ponto de corte nesses resultados discrepantes para se realizar a segregação entre defeito e matriz. O código B foi programado utilizando praticamente o mesmo algoritmo do código A. Porém a diferença é que esse código irá processar uma imagem por vez com um valor de

limiarização redefinido. O código B foi utilizado apenas nas imagens discrepantes e cada imagem foi processada com um valor de limiarização diferente da outra. O tempo de processamento também foi em torno de alguns poucos segundos. As figuras 60 e 61 mostram os resultados obtidos após a aplicação do código B.

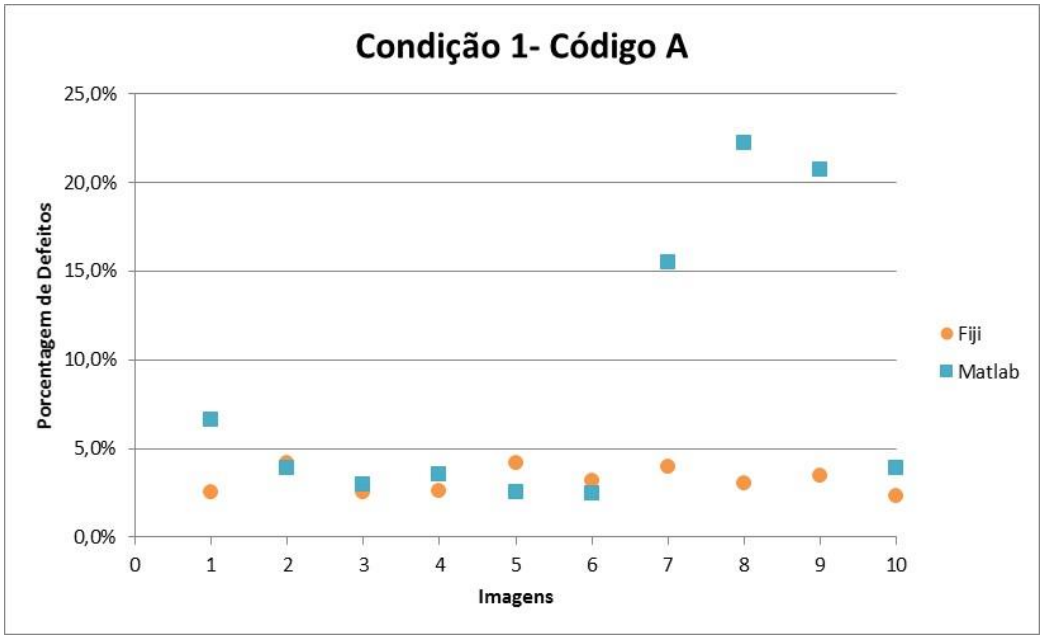


Figura 58: Resultados do processamento de imagens pelo código A e comparativo com os resultados obtidos com o processamento individual pelo software FIJI para a condição 1.

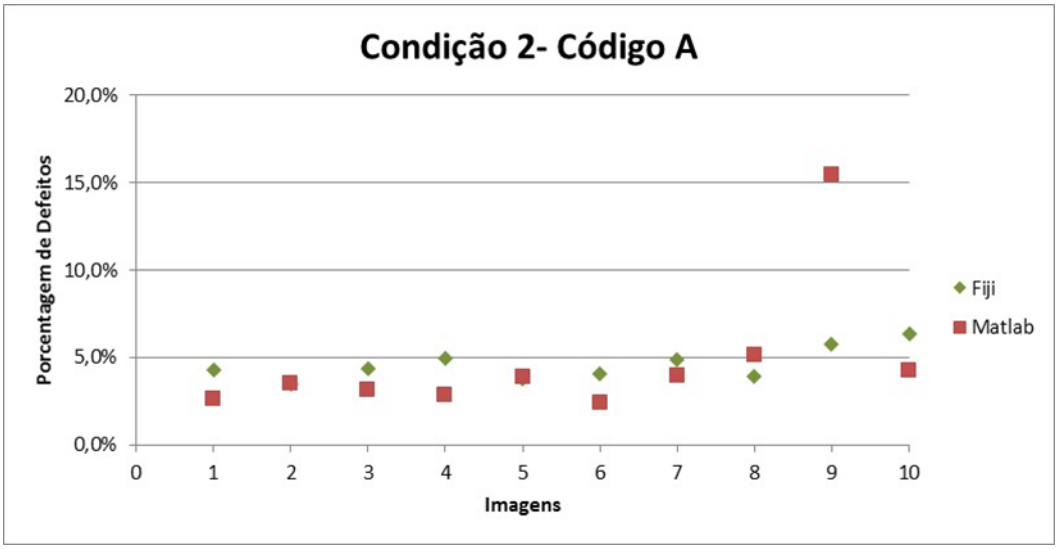


Figura 59: Resultados do processamento de imagens pelo código A e comparativo com os resultados obtidos com o processamento individual pelo software FIJI para a condição 2.

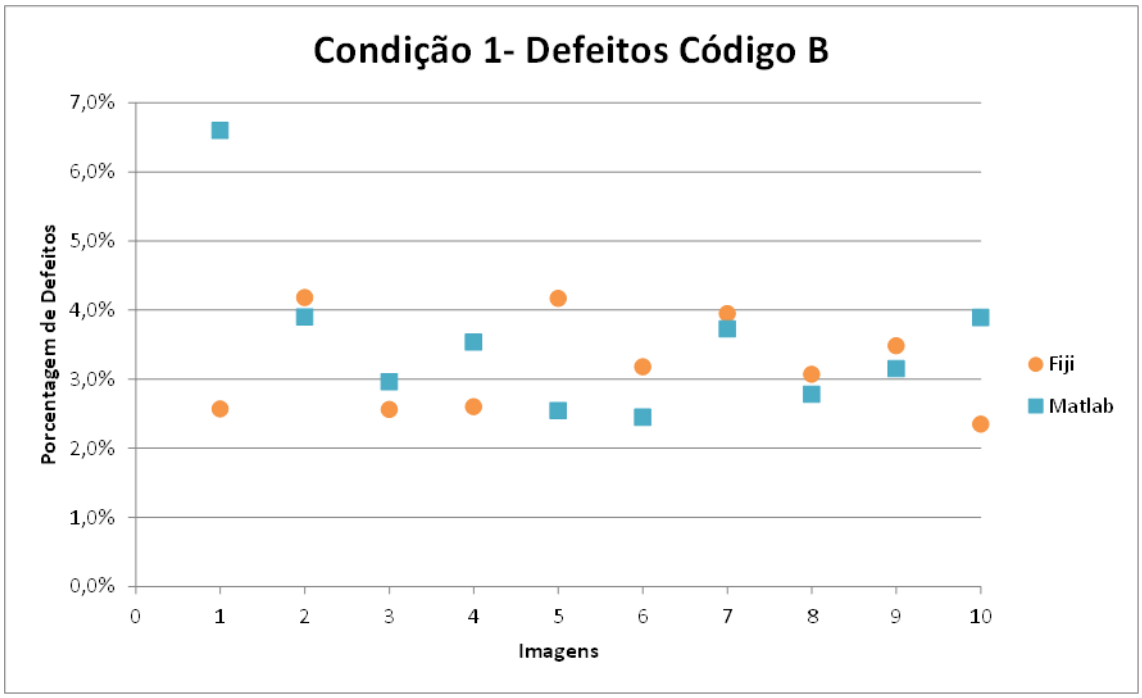


Figura 60: Resultados do processamento de imagens pelo código B e comparativo com os resultados obtidos com o processamento individual pelo software FIJI para a condição 1.

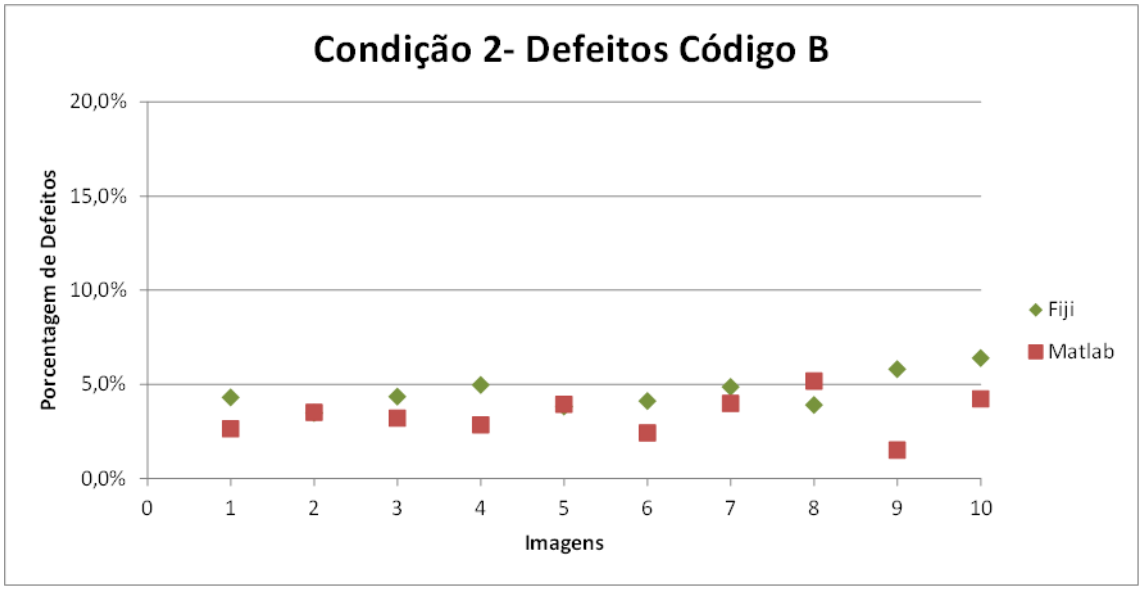


Figura 61: Resultados do processamento de imagens pelo código B e comparativo com os resultados obtidos com o processamento individual pelo software FIJI para a condição 2.

Os resultados apresentados após a aplicação do código B mostram que é possível aumentar a eficiência do processamento de imagens com a diminuição da complexidade das operações. No processamento individual pelo software FIJI é realizada uma sequência de 6 operações, o código elaborado irá simplificar somente para uma operação, a limiarização. O tempo de processamento cai de algumas horas para questão de minutos, contando o tempo necessário para que o operador realize o ajuste de limiares e correções pelo código B, já que o Matlab irá aplicar o processamento em questão de segundos. Entretanto essa otimização não seria possível sem a obtenção dos parâmetros através de análise pelo FIJI.

È notado que os valores obtidos para ambas as condições são bastante próximos não sendo possível uma diferenciação nítida entre os grupos. Tais resultados também são relatados por Montani (2016) e Bonaldo *et al* (2016). Esse fato indica que a porcentagem de defeitos recebe uma influência maior do fator processo de aspersão térmica do que do fator composição química, o que vai ao encontro do trabalho de Terres (2006), que estuda mais profundamente a influência de cada parâmetro de processo de aspersão térmica e a correlação entre a composição química é bem pequena.

5. CONCLUSÃO

- Os revestimentos com adição de cobalto aumentara a resistência a corrosao apos o ensaio de nevoa salina de corrosão com a quantidade de região corroída menor.

- Aplicação de selante aumentou o desempenho à corrosão pela modificação de superfície e vedação de eventuais heterogeneidades.

- Todos os materiais testados romperam dentro do esperado no ensaio de adesão. O rompimento se deu na interface entre a cola e o revestimento, sem haver exposição do substrato. Os valores de tensão de ruptura foram satisfatórios, entre 20 e 30 MPa.

- A aplicação de técnicas de processamento de imagens para contagem de defeito através do software Fiji é uma alternativa bastante eficaz em relação aos métodos mais tradicionais. Os resultados indicam um percentual médio de 4% para os revestimentos estudados. Estes resultados estão de acordo com a literatura.

- O processamento de imagens em micrografias de revestimentos pode ser simplificado e automatizado utilizando código em Matlab sem prejuízos significativos nos resultados de contagem de defeitos. Essa automatização também poderia otimizar o controle de qualidade do processo de aspersão térmica utilizado neste trabalho.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar outros tipos de selantes na camada de aspersão em estudo e rankear o desempenho desses selantes no ensaio de névoa salina.

- Utilização de outros dispositivos para realizar o ensaio de adesão por tração, notóriamente em máquinas universais de ensaio.

- Utilizar a técnica de microtomografia de materiais para criar modelos em 3D da camada de aspersão, possibilitando assim um estudo mais aprofundado dos defeitos. Nessa técnica, correlacionar os resultados obtidos por um microtomógrafo de raios X, comumente utilizando na área médica, com os resultados obtidos por um microtomógrafo de luz síncroton.

- Obtenção do K1C da camada de aspersão para vários tipos de materiais através de ensaio por dureza Vickers. Correlacionar o K1C de vários conjuntos substrato-camada com o desempenho no ensaio de adesão por tração.

- Utilização de ferramentas de processamento de imagens para separar os defeitos por tipo, por exemplo separar trincas de poros globulares.

7. Referências Bibliográficas

ANDREOLA, F ; LEONELI, P. ; ROMAGNOLI, M. ; MISELLI, P. Techniques used to determine porosity , Am. Ceramic Society Bull. (2000) pp-49-52.

ANTUNES, F. J. Avaliação da Adesão e da Resistência à Corrosão de Revestimentos de Cr e Co Obtidos Através da Técnica de Aspersão Térmica. 2013. 69 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e Tecnologia dos Materiais – Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca CEFET/RJ, Rio de Janeiro, RJ, 2013.

ARABGOL, Z. , VILLA-VIDALLER, M., ASSADI, H., GÄRTNER, F. , KLASSEN, T. Influence of thermal properties and temeprature of the substrate on the quality od cold sprayed deposits, Acta Materialia, número 127, pp- 281-301, 2017.

ASTM B-1117 Salt Spray Test, American Society for Testing Materials, Philadelphia, USA, 2001.

ASTM D 4541 Standard test method for pull-off strength of coatings using portable adhesion testes, American Society for Testing Materials, Philadelphia, USA, 2002.

ASTM D 3359 – Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test, Philadelphia, USA, 1994.

BERNDT M. C., BERNDT. C.C. Thermal Spray Coatings. 11 f. [S. l.]. 2003.

BRITO,V.R.S.S. Caracterização de Revestimentos Metálicos Aspergidos Termicamente por arco elétrico, Dissertação de Mestrado, Centro Federal de Educação Tecnológica Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

BONALDO, JCGC; TROJAN, JC, Análise das Características Mecânicas e Microestruturais de Revestimentos de Níquel Obtidos por Aspersão Térmica, Projeto Final de Graduação, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca – CEFET, Rio de Janeiro, 2015.

CHEN, L., YANG, G-J. , LI, C.X. Formation of Lamellar Pores for Splats via Interfacial or Sub-interfacial Delamination at Chemically Bonded Region, Journal of Thermal Spray, número 26, fevereiro de 2017 pp 315-326, 2017

DEFLORIAN, F. ; ROSSI, S. ; BONORA, P. L. Advanced testing procedures for high performance coatings, Journal of Coatings Technology, 72 no908, 2000.

DESHPANDE, S ; KULKARNI, A. ; SAMPATH, S. ; HERMAN, H Aplication of image analisys for characterization of porosity in termal spray coatings and correlation with small angle neutron scattering Surface & Coatings Technology vol 187 pp 6–16 , 2004.

DU, H., SHIN, J.H. , WOHN L. Study on Porosity of Plasma-Sprayed Coatings by Digital Image Analysis Method Journal of Thermal Spray Technology Volume 14(4) December 2005, pp 453-461, 2005.

ELMOURSI, A. A. PATEL, N. Adhesion measurement procedures for kinetic and thermal spray coatings using a stud-pull tester J. Adhesion Sci. Technol., Vol. 18, No. 5, pp. 597–606 ,2004.

FREITAS, B. C. Estudo das Propriedades Microestruturais de Ligas de níquel-cromo e cobalto-cromo obtidas pelo Processo de Metalização a Arco. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica – Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca). Rio de Janeiro, RJ. 2015.

GENTIL, V. Corrosão , 1ª edição, Editora Almeida Neves, Rio de Janeiro, 1974.

GOMES, O. F. M. Processamento e Análise de Imagens Aplicados à Caracterização Automática de Materiais. 2001. 151 f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Metalúrgica – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro). Rio de Janeiro, RJ. 2001.

GONZALEZ, R.C. ; WOODS, R.E Processamento Digital de Imagens ed Edgar Blücher, ISBN, São Paulo, 2000.

GAN, J.A ; BERNT, C.C Quantification and Taxonomy of Pores in Thermal Spray Coatings by Image Analysis and Stereology Approach Metallurgical and Materials Transactions A volume 44a pp- 4844-4858, Outubro 2013.

HADAD, M. et al Adhesion tests for thermal spray coatings: correlation of bond strength and interfacial toughness Surface Engineering 2007 VOL 23 NO 4, pp 279-283, 2007.

IGNACIO, J.S. , Processamento e análise digital de imagens em estudos da cinética de recristalização de ligas AL-Mg-X, dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2013.

IMAGEJ TUTORIAL- disponível em **http://imagej.net/docs/guide/146-29.html#toc-Subsection-29.8**, página consultada em 30/09/2016

INTERNATIONAL STAINLESS STEEL FORUM The salt spray test and its use in ranking stainless steels: The test and its limits, Manual, 2008.

KIM, H.J. , LEE, C.H., HWANG, S.Y. Superhard Nano WC-12%Co coating bu cold spray deposition Material Science and Engineering, A391, 2005, pp- 243-248.

LIMA, C.R.C. GUILEMANY, J.M. Adhesion improvements of Thermal Barrier Coatings with HVOF thermally sprayed bond coats Surface & Coatings Technology 201 (2007) 4694–4701.

LEGOUX, J.G; ARSENAULT, B.; LEBLANC, L.; BOUYER, V.; MOREAU, C.;Evaluation of Four High Velocity Thermal Spray Guns Using WC-10% Co-4% Cr Cermets Volume 11(1), março 2002 Journal of Thermal Spray Technology.

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; UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

METALS HANDBOOK **vol 7 Surface Engineer, 2006**, American Society for Materials.

MONTANI, U.R.S, Quantificação de defeitos por processamento digital de imagens em revestimentos obtidos por aspersão térmica, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

MULERO, M.A. ZAPATA, J. VILAR,R. MARTINEZ, V. GADOW, R Automated image inspection system to quantify termal spray splat morphology Surface & CoatingsTechnology vol 278 pp 1–11, 2015.

NATISHANA, P.M., LAWRENCEA, U,S.H., FOSTERB, R.L., LEWISB J., SARTWELLA, B.D. Salt fog corrosion behavior of high-velocity oxygen-fuel thermal spray coatings compared to electrodeposited hard chromium, Surface and Coatings Technology 130 (2000), pp 218-223, 2000.

NOVICKI, N., Aplicação da Aspersão Térmica na Soldagem em Operação de Tubulações com Pequena Espessura Remanescente, Dissertação de Mestrado; UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2008.

PADILHA, H., Estudo sobre revestimento depositados por aspersão térmica para melhorar o desempenho de conexões elétricas, Dissertação de Mestrado; PIPE/UFPR, Curitiba, PR, Brasil, 2005.

PAREDES, R.S.C., PIZA, M., D'OLIVEIRA, A.S.C.M., BUSCHINELLI, A.J.A., CAPRA, A. "Avaliação de Revestimentos de Alumínio Submetidos ao Ensaio Salt Spray", Curitiba, PA, Abril 2001.

PARK, I.C ; KIM, S.J. Corrosion behaviour in seawater of arc termal sprayed Inconel 625 coatings with sealing treating, Surface Coatings Technology (2017), Artigo aguardando para publicação, link **http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.03.009 .**

PANOSSIAN, Z., Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas, Vol 1, 1ª edição, São Paulo, 1993.

PEREIRA, R.C.D; OLIVEIRA, J.L; SOUZA, W.A; SILVA, B.P., MATTOS, I.C.P.M Medidas de Aderência pelo Método Pull-Off Aspectos Práticos Não Abordados em Norma Encontro e Exposição Brasileira de tratamento de superficie III INTERFINISH Latino Americano.

RABIEI, A et al Microstructure, deformation and cracking characteristics of thermal spray ferrous coatings Materials Science and Engineering vol A269 , pp 152–165, 1999.

SCHIEFFLER FILHO, M.F.O; BUSCHINELLI, A.J.A ; GÄRTNER, F Influence of Process Parameters on the Quality of Thermally Sprayed X46Cr13 Stainless Steel Coatings, Journal of ABCM, January-March 2004, Vol. XXVI, No.1, pp 98-106, 2004.

SILVA, L.F.M , MAGALHÃES, A.G , MOURA, M.F.S.F Juntas Adesivas Estruturais, 1ª edição, Publindústria, Porto, 2007.

SILVA, L.F. Aquisição, Processamento e Análise de Imagens 3D: MicroTC e FIB-SEM na Caracterização de Defeitos em Solda Molhada- Tese de doutorado, Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro, julho de 2014.

SOUZA JUNIOR, J.G. Revestimento à Base de Nióbio e Nióbio-Ferro obtido por Aspersão Térmica Hipersônica sobre o aço em Aço API 5L X70. 93p. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

SOUZA, V.A.D., NEVILLE, A. Corrosion and sinergy in a WC-Co-Cr HVOF termal spray coating- understanding their role in erosion-corrosion degradation, Wear, 259, 2005, pp- 171-180.

TERRES, C.J.F Avaliação de Revestimentos de Aços Inoxidáveis Depositados por Aspersão Térmica, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

VREIJLING, M.P.W Eletrochemical Caracterization of Metallic Thermally Spraied Coatings , Tese de Doutorado, TNO Institute of Industrial Technology, Delft, 1998

WANG,Y. ; SUN, X.G.; PAN, J.Q.; HE, Z. Y.; Influence of pores on the surface microcompression mechanical response of thermal barrier coatings fabricated by atmospheric plasma spray—Finite element simulation, Applied Surface Science, n° 257, 2005, pp- 2238-2249.

WIELAGE, B ; HOFMANN, U. ;STEINHAUSER, S.; ZIMMERMAN, G. Improving wear and corrosion resistance of thermal sprayed coatings, Surface Engineering, 14:2, 136-138, 1998.

WEG – manual de manutenção industrial. Disponível em **<http://ecatalog.weg.net/files/wegnet/WEG-manual-de-manutencao-industrial-50021433-catalogo-portugues-br.pdf>.** Acessado em: 18 set. 2015.

APÊNDICE A- Resultados de processamento de imagens

Condição 1		
Imagem	**% Fiji**	**% BONALDO et TROJAN**
1	2,570%	3,57%
2	4,180%	3,15%
3	2,560%	3,57%
4	2,600%	3,65%
5	4,170%	3,10%
6	3,180%	2,87%
7	3,950%	5,43%
8	3,070%	3,71%
9	3,484%	2,66%
10	2,350%	4,23%
Média	**3,211%**	**3,594%**
Desvio-padrão	0,703%	0,791%
Erro padrão	0,22%	0,25%

Condição 2		
Imagem	**% Fiji**	**% BONALDO et TROJAN**
1	4,300%	4,36%
2	3,480%	3,85%
3	4,340%	2,84%
4	4,970%	4,13%
5	3,810%	3,09%
6	4,110%	3,09%
7	4,859%	3,51%
8	3,910%	4,12%
9	5,800%	3,88%
10	6,400%	5,27%
Média	**4,598%**	**3,814%**
Desvio-padrão	0,921%	0,723%
Erro padrão	0,29%	0,23%

Condição 1			Condição 2		
Imagem	**Fiji**	**Código A**	**Imagem**	**Fiji**	**Código A**
1	2,570%	6,601%	1	4,300%	2,639%
2	4,180%	3,900%	2	3,480%	3,500%
3	2,560%	2,962%	3	4,340%	3,191%
4	2,600%	3,535%	4	4,970%	2,846%
5	4,170%	2,545%	5	3,810%	3,930%
6	3,180%	2,449%	6	4,110%	2,413%
7	3,950%	15,473%	7	4,859%	3,984%
8	3,070%	22,240%	8	3,910%	5,174%
9	3,484%	20,741%	9	5,800%	15,437%
10	2,350%	3,891%	10	6,400%	4,234%
Média	3,211%	8,434%	Média	4,598%	4,735%
Desvio-padrão	0,703%	7,892%	Desvio-padrão	0,921%	3,851%
Erro padrão	0,22%	2,50%	Erro padrão	0,291%	1,218%

Condição 1			Condição 2		
Imagem	**Fiji**	**Código B**	**Imagem**	**Fiji**	**Código B**
1	2,570%	6,601%	1	4,300%	2,639%
2	4,180%	3,900%	2	3,480%	3,500%
3	2,560%	2,962%	3	4,340%	3,191%
4	2,600%	3,535%	4	4,970%	2,846%
5	4,170%	2,545%	5	3,810%	3,930%
6	3,180%	2,449%	6	4,110%	2,413%
7	3,950%	3,730%	7	4,859%	3,984%
8	3,070%	2,780%	8	3,910%	5,174%
9	3,484%	3,150%	9	5,800%	1,510%
10	2,350%	3,891%	10	6,400%	4,234%
Média	3,211%	3,554%	Média	4,598%	3,342%
Desvio-padrão	0,703%	1,197%	Desvio-padrão	0,921%	1,050%
Erro padrão	0,22%	0,38%	Erro padrão	0,291%	0,332%