

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas**

**Dissertação de Mestrado**

**“Conjugados Duplex de WC-Co/NiCrAl ou NiCr,  
processados por aspersão térmica,  
para aplicações em meios corrosivos e/ou desgaste”**

**Autora: Larissa Wolochate Aracema Ladeira**

**Orientadora: Prof.<sup>a</sup> G. Cristina Durães de Godoy**

**Fevereiro/2000**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas**

**Larissa Wolochate Aracema Ladeira**

**“Conjugados Duplex de WC-Co/NiCrAl ou NiCr,  
processados por aspensão térmica,  
para aplicações em meios corrosivos e/ou desgaste”**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em  
Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

**Área de concentração: Ciência e Engenharia dos Materiais**  
**Orientadora: Profa G. Cristina Durães de Godoy**

**Belo Horizonte**  
**Escola de Engenharia da UFMG**  
**2000**

## **SUMÁRIO**

1 . INTRODUÇÃO.....	30
2 . OBJETIVO.....	34
3 . REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	35
3.1. Recobrimentos Multicamadas.....	35
3.2. Processos de aspersão térmica.....	37
3.2.1. Processo de aspersão a plasma atmosférico.....	38
3.2.1.1. Parâmetros de processo.....	42
3.2.2. Aspersão a oxi-combustível de alta velocidade (HVOF)	46
3.3. Camadas de ligação e camadas intermediárias.....	50
3.3.1. Adesão mecânica e preparação da superfície.....	52
3.4. Camadas superficiais.....	53
3.5. Recobrimentos de WC-Co e suas propriedades.....	55
3.6. Corrosão em recobrimentos.....	59
3.6.1. Oxidação.....	60
3.6.2. Degradação de recobrimentos.....	62
3.6.3. Resistência à corrosão dos materiais depositados nos conjugados.....	63
3.6.3.1. Ligas a base de níquel.....	63
3.6.3.2. Carboneto de tungstênio.....	67
3.7. Características dos materiais depositados.....	70
3.8. Revisão das técnicas utilizadas.....	72
3.8.1. Caracterização dos recobrimentos.....	72
3.8.1.1. Análise de microestrutura.....	73
3.8.1.2. Análise de fases presentes.....	73
3.8.2. Medidas de aderência para recobrimentos.....	76
3.8.3. Ensaio de Corrosão.....	79
3.8.3.1. Ensaio de avaliação de corrosão por imersão..	80

---

3.8.3.2. Ensaio potenciodinâmico para avaliação da resistência à corrosão.....	85
3.8.4. Ensaio de Cavitação.....	92
3.8.5. Erosão acompanhada de corrosão.....	95
4. METODOLOGIA.....	98
4.1. Definição dos parâmetros de recobrimento para a camada intermediária.....	98
4.1.1. Caracterização do equipamento de aspersão a plasma	98
4.1.2. Projeto de experimento para a camada intermediária de NiCr (Pó METCO 43C-NS).....	99
4.1.3. Projeto de experimento para a camada intermediária de NiCrAl (Pó 443NS).....	107
4.2. Caracterização da camada de ligação.....	109
4.2.1. Análise metalográfica.....	109
4.2.2. Análise de fases presentes.....	110
4.3. Definição dos parâmetros de recobrimento para a camada superficial.....	111
4.4. Caracterização do conjugado duplex.....	113
4.5. Avaliação da adesão para os recobrimentos.....	113
4.6. Avaliação da resistência à corrosão.....	114
4.6.1. Ensaio de imersão.....	114
4.6.2. Ensaio Potenciodinâmico.....	117
4.7. Avaliação da resistência à cavitação.....	117
5. RESULTADOS.....	119
5.1. Produção dos conjugados.....	119
5.1.1. Aspersão a plasma.....	119
5.1.1.1. Projeto de experimento para a camada de NiCr (Pó 43C-NS).....	119
5.1.1.2. Projeto de experimento para a camada de NiCr Al (Pó 443NS).....	131
5.2. Caracterização dos pós empregados nos recobrimentos.....	137

---

5.3. Caracterização dos recobrimentos.....	146
5.3.1. Recobrimento de NiCr.....	146
5.3.2. Recobrimentos de NiCrAl.....	150
5.3.3. Recobrimento de WC-Co.....	154
5.3.4. Recobrimentos duplex NiCr/WC-Co e NiCrAl/WC-Co...	156
5.4. Avaliação da aderência dos recobrimentos ao substrato.....	158
5.5. Avaliação da resistência à corrosão dos conjugados.....	166
5.5.1. Ensaio de imersão.....	166
5.5.2. Ensaio potenciodinâmico.....	185
5.5.2.1. Ensaio potenciodinâmico em meio ácido.....	185
5.5.2.2. Ensaio potenciodinâmico em meio básico....	207
5.6. Ensaio de erosão por cavitação vibratória.....	226
6. CONCLUSÕES.....	254
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	257
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	258

---

**LISTA DE FIGURAS:**

Figura 1.1. Propriedades de sistemas compósitos recobrimento-substratos, as quais, podem ser controladas para garantir um desempenho otimizado para uma dada aplicação.	31
Figura 3.1. Um esquema de um processo de aspersão a plasma.	40
Figura 3.2. Ilustração do esquema de uma tocha de HVOF	47
Figura 3.3. Esquema dos dois tipos básicos de comportamentos eletroquímicos exibidos por ligas a base de níquel.	66
Figura 3.4. Diagrama esquemático de um método direto de arrancamento.	79
Figura 3.5. Esquema de um potenciostato para medidas de polarização.	87
Figura 4.1. Desenho esquemático de um perfil.	101
Figura 4.2. Montagem do ensaio de imersão total.	115
Figura 5.1. Calibração do alimentador de pó do equipamento de plasma para o pó 43C-NS.	120
Figura 5.2. Perfil de deposição do equipamento de plasma para o recobrimento de NiCr (pó 43C-NS)	120

---

Figura 5.3. Análise estatística para o primeiro projeto de experimento para a escolha das melhores condições para a deposição do pó 43C-NS (NiCr).	124
Figura 5.4. (A) Gráfico Nscore para o segundo projeto de experimento (B) Cubo para o segundo projeto de experimento	125
Figura 5.5. (A) Gráfico Nscore para o terceiro projeto de experimento (B) Cubo para o terceiro projeto de experimento	127
Figura 5.6. (A) Gráfico Nscore para o quarto projeto de experimento (B) Cubo para o quarto projeto de experimento	129
Figura 5.7. (A) Gráfico Nscores para o projeto de experimento com o pó 443NS (B) Cubo para o projeto de experimento com o pó 443NS	133
Figura 5.8. Perfil do recobrimento produzido com o pó Diamalloy 2004.	135
Figura 5.9. Fotomicrografia do pó 43C-NS (NiCr). MEV. Imagem de elétrons retroespalhados (imagem de composição). 100 X.	137
Figura 5.10. Fotomicrografia do pó 443NS (NiCrAl). MEV. Imagem de elétrons retroespalhados (imagem de composição). 100 X.	138
Figura 5.11. Fotomicrografia do pó 443NS (NiCrAl): ampliação da figura 5.10. 350 X.	139

---

Figura 5.12. Fotomicrografia do pó Diamalloy 2004, WC-Co, utilizado na confecção das camadas superficiais. Imagem de elétrons retroespalhados (Imagem de composição). 350X.	140
Figura 5.13. Difratoograma do Pó 43C-NS (NiCr)	142
Figura 5.14. Difratoograma do Pó padrão de Ni	142
Figura 5.15. Difratoograma do Pó 443NS (NiCrAl)	143
Figura 5.16. Difratoograma de raios X para o pó Diamalloy 2004 (WC-Co).	145
Figura 5.17. Difratoograma da superfície do recobrimento de NiCr	147
Figura 5.18. Difratoograma da superfície em contato com o substrato para o recobrimento de NiCr	149
Figura 5.19. Fotomicrografia do recobrimento de NiCr. Imagem de elétrons retroespalhados (imagem de composição). 200X.	150
Figura 5.20. Difratoograma da superfície do recobrimento de NiCrAl	151
Figura 5.21. Difratoograma da superfície em contato com o substrato para o recobrimento de NiCrAl	152
Figura 5.22. Fotomicrografia do recobrimento de NiCrAl. Imagem de elétrons retroespalhados (imagem de composição). 200X.	153
Figura 5.23. Fotomicrografia do recobrimento de NiCr. Imagem de elétrons retroespalhados (imagem de composição). 1000X.	154

---



Figura 5.24: Difratoograma do revestimento de WC-Co	155
Figura 5.25: Fotomicrografia do revestimento de WC-Co. Imagem de elétrons retroespalhados (Imagem de Composição). 200X.	156
Figura 5.26. Fotomicrografia do revestimento duplex de NiCr/WC-Co. Imagem de elétrons retroespalhados (Imagem de composição). 100X.	157
Figura 5.27. Fotomicrografia do revestimento duplex de NiCrAl/WC-Co. Imagem de elétrons retroespalhados (Imagem de composição). 100X.	157
Figura 5.28. Fotomicrografia da superfície do corpo de prova de tração após o ensaio para amostra recoberta com NiCr.	164
Figura 5.29. Fotomicrografia da superfície do corpo de prova de tração após o ensaio para amostra recoberta com NiCrAl.	165
Figura 5.30. Fotomicrografia da superfície da amostra de aço 1020 após 30 dias de imersão em HCl 1N. Imagem de elétrons secundários. Aumento 75X. As áreas assinaladas apresentam corrosão pontual.	168
Figura 5.31. Fotomicrografia da superfície do conjugado recoberto com NiCr antes do período de imersão em HCl (1N). Imagem de elétrons secundários. Aumento 2000X.	169
Figura 5.32. Fotomicrografia da superfície do conjugado recoberto com NiCr após o período de imersão em HCl (1N). Imagem de elétrons secundários. Aumento 2000X.	170

---

Figura 5.33. Fotomicrografia da superfície do conjugado recoberto com NiCr após o período de imersão em NaOH (pH 10). Imagem de elétrons secundários. Aumento 2000X.	171
Figura 5.34 – Difratoograma de raios X para a superfície do conjugado de NiCr, após 30 dias de imersão em HCl (1N).	172
Figura 5.35 – Difratoograma de raios X para a superfície do conjugado de NiCr, após 30 dias de imersão em NaOH (pH 10).	173
Figura 5.36. Fotomicrografia da superfície do conjugado recoberto com NiCrAl antes do período de imersão em HCl (1N). Imagem de elétrons secundários. Aumento 2000X.	174
Figura 5.37. Fotomicrografia da superfície do conjugado recoberto com NiCrAl após o período de imersão em HCl (1N). Imagem de elétrons secundários. Aumento 1500X.	175
Figura 5.38. Difratoograma de raios X para o conjugado recoberto com a camada intermediária de NiCrAl, após 30 dias de imersão em HCl (1N).	177
Figura 5.39. Difratoograma de raios X para o conjugado recoberto com a camada intermediária de NiCrAl, após 30 dias de imersão em NaOH (pH 10).	177
Figura 5.40. Fotomicrografias superficiais dos conjugados com camada superficial de WC-Co. Imagens de elétrons secundários. Aumentos de 2000X. (A) Conjugado duplex, com camada intermediária de NiCr, antes do período de imersão. (B) Conjugado revestido com WC-Co após 30 dias de imersão em HCl (1N). (C)	179

---

Conjugado duplex, com camada intermediária de NiCr, após 30 dias de imersão em HCl (1N). (D) Conjugado duplex , com camada intermediária de NiCrAl, após 30 dias de imersão em HCl (1N).

Figura 5.41. Fotomicrografia superficial do conjugado duplex, com camada intermediária de NiCrAl, após 30 dias de imersão em HCl (1N): Ampliação da fotomicrografia 5.40(D). Imagem de elétrons secundários. Aumento 5000X. 180

Figura 5.42. Fotomicrografias superficiais dos conjugados com camada superficial de WC-Co. Imagens de elétrons secundários. Aumentos de 2000X. (A) Conjugado duplex, com camada intermediária de NiCr, antes do período de imersão. (B) Conjugado revestido com WC-Co após 30 dias de imersão em NaOH (pH 10). (C) Conjugado duplex, com camada intermediária de NiCr, após 30 dias de imersão em NaOH (pH 10). (D) Conjugado duplex, com camada intermediária de NiCrAl, após 30 dias de imersão em NaOH (pH 10). 181

Figura 5.43. Conjunto de curvas de polarização para todos os conjugados ensaiados em meio ácido. 186

Figura 5.44. Curva de polarização do aço 1020 em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1N). 187

Figura 5.45. Curva de polarização em meio ácido para os conjugados pertencentes ao segundo grupo. 189

Figura 5.46. Fotomicrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura, utilizando-se imagem de elétrons secundários e aumento de 3500X. (A) Recobrimento de WC-Co. (B) Recobrimento duplex 193

---

NiCr/WC-Co. (C) Recobrimento duplex NiCrAl/WC-Co.

Figura 5.47. Curvas de polarização para os conjugados pertencentes ao terceiro grupo, conjugados recobertos com as camadas intermediárias de NiCr ou NiCrAl. 197

Figura 5.48. Difratoograma do conjugado recoberto com NiCr após realização de ensaio potenciodinâmico em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1N). 201

Figura 5.49. Difratoograma do conjugado recoberto com NiCrAl após realização de ensaio potenciodinâmico em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1N). 202

Figura 5.50. Fotomicrografia da superfície do conjugado recoberto com a camada intermediária de NiCr, após ensaio potenciodinâmico em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Imagem de elétrons retroespalhados (composição). 100X. 203

Figura 5.51. Fotomicrografia da superfície do conjugado recoberto com a camada intermediária de NiCrAl, após ensaio potenciodinâmico em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Imagem de elétrons retroespalhados (composição). 100X. 204

Figura 5.52. Fotomicrografia da superfície do conjugado recoberto com a camada intermediária de NiCr, após ensaio potenciodinâmico em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 204

Figura 5.53. Fotomicrografia da superfície do conjugado recoberto com a camada intermediária de NiCrAl, após ensaio potenciodinâmico em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 205

Figura 5.54. Conjunto de curvas de polarização para todos os conjugados avaliados quando ensaiados em meio básico. 208

---

- Figura 5.55. Curva de polarização do aço 1020 em meio de NaOH (pH10). 209
- Figura 5.56. Curvas de polarização para o conjugado recoberto com WC-Co e com os recobrimentos duplex de NiCr/WC-Co e NiCrAl/WC-Co, em meio de NaOH (pH10). 211
- Figura 5.57. Fotomicrografia da superfície do conjugado recoberto com WC-Co após realização de ensaio potenciodinâmico em meio básico (NaOH – pH 10). Imagem de elétrons secundários. (A) 350X. (B) 3500X. 213
- Figura 5.58. Fotomicrografias da superfície do conjugado com recobrimento duplex NiCr/WC-Co após realização de ensaio potenciodinâmico em meio básico (NaOH – pH 10). Imagem de elétrons secundários. (A) 350X. (B) 3500X. 214
- Figura 5.59 Fotomicrografia da superfície do conjugado com recobrimento duplex NiCrAl/WC-Co após realização de ensaio potenciodinâmico em meio básico (NaOH – pH 10). Imagem de elétrons secundários. 3500X. 215
- Figura 5.60. Difratoograma de raios X da superfície do conjugado recoberto com WC-Co, após realização de ensaio potenciodinâmico em solução de NaOH (pH 10). 217
- Figura 5.61. Difratoograma de raios X da superfície do conjugado com recobrimento duplex NiCr/WC-Co, após realização de ensaio potenciodinâmico em solução de NaOH (pH 10). 218
-

Figura 5.62. Difratoograma de raios X da superfície do conjugado com revestimento duplex NiCrAl/WC-Co, após realização de ensaio potenciodinâmico em solução de NaOH (pH 10).	219
Figura 5.63. Curva de polarização para o conjugado recoberto com a camada intermediária de NiCr ensaiado em meio básico (NaOH – pH 10)	220
Figura 5.64. Curva de polarização para o conjugado recoberto com a camada intermediária de NiCrAl ensaiado em meio básico (NaOH –pH 10)	220
Figura 5.65. Difratoograma de raios X da superfície do conjugado com revestimento da camada intermediária de NiCrAl, após realização de ensaio potenciodinâmico em solução de NaOH (pH 10).	222
Figura 5.66. Difratoograma de raios X da superfície do conjugado com revestimento da camada intermediária de NiCr, após realização de ensaio potenciodinâmico em solução de NaOH (pH 10).	223
Figura 5.67. Fotomicrografias da superfície de um conjugado recoberto com a camada intermediária de NiCr. Imagem de elétrons secundários. 500X. (A) Antes da realização do ensaio. (B) Após a realização do ensaio potenciodinâmico em solução de NaOH (pH 10).	224
Figura 5.68. Ampliação de uma área da fotomicrografia apresentada na figura 213(B). Imagem de elétrons secundários. 2000X.	225

---

Figura 5.69. Representação gráfica da perda de massa acumulada em função do tempo de ensaio para conjugados com recobrimento de WC-Co.	230
Figura 5.70. Representação gráfica da perda de massa acumulada em função do tempo de ensaio para conjugados recobertos com aço inoxidável AISI 420.	231
Figura 5.71. Representação gráfica da perda de massa acumulada em função do tempo de ensaio para conjugados com recobrimento duplex de NiCrAl/WC-Co.	232
Figura 5.72. Representação gráfica da perda de massa acumulada em função do tempo de ensaio para conjugados recobertos com NiCrAl.	233
Figura 5.73. Representação gráfica da perda de massa acumulada em função do tempo de ensaio para conjugados recobertos com uma liga de NiCrMoAl.	234
Figura 5.74. Fotomicrografias da evolução do processo de erosão por cavitação do recobrimento de WC-Co. Tempos de ensaio de 0, 15, 30 e 45 minutos.	243
Figura 5.75. Fotomicrografias da evolução do processo de erosão por cavitação do recobrimento de WC-Co. Imagem de elétrons secundários. Aumento 75X. Tempos de ensaio de 0, 15, 30 e 45 minutos.	244

---

- Figura 5.76. Fotomicrografias da evolução do processo de erosão por cavitação do revestimento Duplex NiCrAl/WC-Co. Tempos de ensaio de 0, 15, 30 e 45 minutos. 245
- Figura 5.77. Fotomicrografias da evolução do processo de erosão por cavitação do revestimento Duplex NiCrAl/WC-Co. Imagem de elétrons secundários. Aumento 75X. Tempos de ensaio de 0, 15, 30 e 45 minutos. 246
- Figura 5.78. Fotomicrografia da superfície cavitada, com 45 minutos de ensaio, para o revestimento WC-Co. Imagem de elétrons secundários. Aumento 200X. 248
- Figura 5.79. Fotomicrografia da superfície cavitada, com 45 minutos de ensaio, para o revestimento duplex NiCrAl/WC-Co. Imagem de elétrons secundários. Aumento 200X. 248
- Figura 5.80. Fotomicrografia da superfície cavitada, com 45 minutos de ensaio, para o revestimento duplex NiCrAl/WC-Co: ampliação da cratera observada na figura 5.79. Imagem de elétrons secundários. Aumento 2000X. 249
- Figura 5.81. Fotomicrografia para os resíduos do ensaio de cavitação para o conjugado revestido com WC-Co. Imagem de elétrons secundários. 2000X. 250
- Figura 5.82. Fotomicrografia para os resíduos do ensaio de cavitação para o conjugado duplex NiCrAl/WC-Co. Imagem de elétrons secundários. 2000X. 250
-



Figura 5.83. Fotomicrografia para os resíduos do ensaio de cavitação para o conjugado recoberto com NiCrAl. Imagem de elétrons secundários. 1500X. 251

Figura 5.84. Fotomicrografia para os resíduos do ensaio de cavitação para o conjugado, desenvolvido no trabalho de Batista<sup>(50)</sup>, recoberto com uma mistura de 75% de WC-Co e 25% de uma liga a base de Ni, depositado por APS. Imagem de elétrons secundários. 500X. 253

**LISTA DE TABELAS:**

Tabela III. 1. Limites máximos aproximados de temperaturas de serviço para camadas de ligação	51
Tabela III. 2. Resistência à corrosão para WC-Co cementado, em vários meios.	69
Tabela III. 3. Tabela dos valores da constante K para a obtenção da taxa de corrosão em diversas unidades	85
Tabela IV. 1. Condições de deposição para o primeiro projeto de experimento do NiCr	102
Tabela IV. 2. Condições indicadas pela METCO para a deposição do pó 43C-NS	103
Tabela IV. 3. Condições de deposição para o segundo projeto de experimento do NiCr	104
Tabela IV. 4. Condições de deposição para o terceiro projeto de experimento do NiCr	105
Tabela IV. 5. Condições de deposição para o quarto projeto de experimento do NiCr	106
Tabela IV. 6. Condições de deposição para o projeto de experimento do NiCrAl	108

---

Tabela IV. 7. Condições indicadas pela METCO para a deposição do pó 443 NS	109
Tabela IV. 8. Condições de deposição para o pó Diamalloy 2004 WC-Co.	112
Tabela IV. 9. Pressão dos gases utilizados no HVOF	113
Tabela V. 1. Resultados de adesão por tração para o primeiro projeto de experimento para a camada intermediária de NiCr.	121
Tabela V. 2. Tabela de efeitos para o primeiro projeto de experimento para a camada intermediária de NiCr	122
Tabela V. 3. Resultados de adesão por tração para o segundo projeto de experimento para a camada intermediária de NiCr.	124
Tabela V. 4. Tabela de efeitos para o segundo projeto de experimento para a camada intermediária de NiCr.	124
Tabela V. 5. Resultados de adesão por tração para o terceiro projeto de experimento do NiCr.	126
Tabela V. 6. Tabela de efeitos para o terceiro projeto de experimento para o NiCr	128
Tabela V. 7. Resultados de adesão por tração para o quarto projeto de experimento.	128
Tabela V. 8. Tabela de efeitos para o quarto projeto de experimento	129

---

Tabela V. 9. Resultados de adesão por tração para o recobrimento de NiCr produzido segundo as condições indicadas pelo fabricante do pó (METCO).	130
Tabela V. 10. Resultados de adesão por tração para o quarto projeto de experimento.	131
Tabela V. 11. Tabela de efeitos para o quarto projeto de experimento da camada intermediária de NiCrAl	132
Tabela V. 12. Resultados de adesão por tração para o recobrimento de NiCrAl produzido conforme sugerido pelo fornecedor do pó	134
Tabela V. 13. Calibração da unidade de alimentação de pó para o pó 2004 (WC-Co), utilizando-se uma alimentação de 2,5 FRI	135
Tabela V. 14. Resultados de adesão por tração das amostras duplex, de NiCr e NiCrAl, recobertas com WC-Co.	136
Tabela V.15 – Análise de EDS do pó 43C-NS (NiCr)	138
Tabela V.16 – Análise de EDS do pó 443NS (NiCrAl)	139
Tabela V.17. Análise de composição, por microsonda, obtidas para a superfície da figura 5.11.	140
Tabela V.18. Análise de composição, por microsonda, obtidas para a superfície da figura 5.12.	141

---

Tabela V.20. Espessura das camadas depositadas. Para o revestimento duplex foram medidas as espessuras da camada intermediária e da camada superficial.	146
Tabela V.21. Análise de EDS de uma área do recobrimento de NiCr da figura 5.19.	150
Tabela V.22. Análise de EDS das áreas especificadas na figura 5.23, para o recobrimento de NiCrAl.	154
Tabela V.23. Tensão de início de ruptura para as amostras recobertas com NiCr.	159
Tabela V.24. Tensão de início de ruptura para as amostras recobertas com NiCrAl.	159
Tabela V. 25. Tensão de início de ruptura para as amostras com recobrimentos duplex de NiCr/WC-Co.	161
Tabela V. 26. Tensão de início de ruptura para as amostras com recobrimentos duplex de NiCrAl/WC-Co	161
Tabela V. 27. Tensão de início de ruptura para as amostras com recobrimentos de WC-Co.	162
Tabela V. 28. Análises de EDS para a superfície da fotomicrografia apresentada na figura 5.28.	164
Tabela V. 29. Análises de EDS para a superfície da fotomicrografia apresentada na figura 5.29.	165

---

Tabela V. 30. Perda de massa para os conjugados após um período de 30 dias de imersão em uma solução 1N de ácido clorídrico.	167
Tabela V. 31. Perda de massa para os conjugados após um período de 30 dias de imersão em uma solução de NaOH, com pH 10.	167
Tabela V.32. Análise de composição, por microsonda, obtidas para a superfície da figura 5.31.	170
Tabela V.33. Análise de composição, por microsonda, obtidas para a superfície apresentada na figura 5.32.	171
Tabela V.34. Análise de composição, por microsonda, obtidas para a superfície da figura 5.33.	172
Tabela V.35. Análise de composição, por microsonda, obtidas para a superfície da figura 5.36.	175
Tabela V.36. Análise de composição, por microsonda, obtidas para a superfície da figura 5.37.	176
Tabela V.37. Análise de composição, por microsonda, obtidas para a superfície da figura 5.41.	180
Tabela V.38. Composição química da solução ácida após o término do ensaio de imersão para cada um dos conjugados.	182
Tabela V.39. Composição química da solução ácida utilizada no ensaio potenciodinâmico do substrato, ao final do teste.	188

---

Tabela V.40: Composição química da solução ácida utilizada no ensaio potenciodinâmico do substrato, ao final do teste.	191
Tabela V.41. Análise de EDS das microregiões referentes à figura 5.46.	194
Tabela V.42. Extrapolação de Tafel para o segundo grupo em meio ácido.	195
Tabela V.43. Composição química da solução ácida utilizada no ensaio potenciodinâmico do conjugado substrato-recobrimento de NiCrAl, ao final do ensaio.	198
Tabela V.44. Composição química da solução ácida utilizada no ensaio potenciodinâmico do conjugado substrato-recobrimento de NiCr, ao final do ensaio.	199
Tabela V.45. Análises de EDS das superfícies apresentadas nas figuras 5.50, 5.51, 5.52 e 5.53.	206
Tabela V.46. Análises de composição por microsonda das áreas assinaladas na figura 5.57.	212
Tabela V.47. Análises de composição por microsonda das áreas assinaladas na figura 5.58.	212
Tabela V.48. Análises de composição por microsonda das áreas assinaladas na figura 5.59.	216
Tabela V.49. Análise de EDS correspondentes a diferentes áreas da fotomicrografia apresentada na figura 5.68.	225

---

Tabela V.50. Perda de massa em função do tempo de ensaio para os conjugados recobertos com WC-Co.	227
Tabela V.51. Perda de massa em função do tempo de ensaio para os conjugados com recobrimento duplex NiCrAl/WC-Co.	228
Tabela V.52. Perda de massa em função do tempo de ensaio para os conjugados com recobrimento de NiCrAl.	229
Tabela V.53. Taxa de perda de massa para os conjugados avaliados por cavitação.	235
Tabela V.54. Valores médios de taxa de perda de massa e volume de material perdido para os conjugados ensaiados.	237
Tabela V.55. Dados de resistência à cavitação para uma série de materiais volumétricos e recobrimentos, indicados para esta finalidade.	239

---



## **LISTA DE NOTAÇÕES:**

2 $\theta$ :	Ângulo entre o raio incidente e o raio difratado durante a difração de raios-X
A:	Área
a:	Parâmetro de rede da célula unitária no reticulado cristalino
APS:	Aspersão a plasma atmosférico
ASPS:	Aspersão a plasma blindada com argônio
$\beta$ :	Constante de Tafel
BA:	Adesão básica
$\beta_a$ :	Constante de Tafel anódica
$\beta_c$ :	Constante de Tafel catódica
CDS:	Aspersão contínua por detonação
d:	Espaçamento interplanar
D:	Densidade
Dd:	Distância entre o bocal da tocha e o substrato
DE:	Densidade volumétrica de energia
DGS:	Pistola de aspersão por detonação
$\Delta Q$ :	Quantidade de calor fornecida para a reação
EA:	Energia de Ativação
Eap:	Potencial aplicado
Ecorr:	Potencial de Corrosão
F:	Carga de ruptura no ensaio de tração
h, k e l:	Direções no reticulado cristalino
HVOF:	Aspersão a oxi-combustível de alta velocidade
Icorr:	Corrente de corrosão
Itotal:	Corrente total
Meq:	Massa equivalente, ou, equivalente grama
Rp:	Resistência a polarização
$\tau$ :	Tensão de Ruptura durante o ensaio de tração

---

TBC:	Recobrimento para barreira térmica
Tf:	Temperatura de fusão
Va:	Vazão do gás de arraste
VD:	Velocidade de deposição
Vpó:	Taxa de alimentação de pó
VPS/LPPS:	Aspersão a plasma a vácuo
W:	Perda de massa

## **RESUMO**

As principais aplicações de cermets (WC-Co) nos tempos atuais envolvem meios que são inerentemente corrosivos. Por exemplo, em ferramentas de usinagem, onde calor de alta intensidade é produzido, com ou sem uso de refrigerantes, e nos casos em que estes são utilizados, o ataque corrosivo do fluido refrigerante torna-se um fator decisivo no desempenho da ferramenta de corte. Cermets são, em geral, selecionados para uma aplicação em função da sua alta resistência ao desgaste abrasivo, o que é uma função de sua alta dureza e boa tenacidade. Mas, normalmente pouca atenção é dada aos ataques químicos que podem inclusive acelerar o processo de desgaste pelo o qual o material cermet tinha sido especificado. Recobrimentos de cermet, processados por aspersion térmica, têm sido indicados para as mesmas aplicações, onde alta resistência ao desgaste é necessária e nestes casos, condições de ataque químico se tornam ainda mais críticas, uma vez que além da corrosão localizada que o ligante, tal como o cobalto, pode sofrer, liberando partículas duras de carbonetos e acelerando o desgaste, tem-se o fato que tais recobrimentos possuem estruturas lamelares, com presença de poros interconectados, permitindo que meios corrosivos penetrem até a superfície do substrato, produzindo a degradação do mesmo.

O desenvolvimento destes recobrimentos para uso em aplicações onde se faz necessário uma resistência ao desgaste alta e ao mesmo tempo resistência à oxidação e corrosão coloca desafios e, exige soluções tecnológicas específicas. Uma aplicação atual tem sido a produção de recobrimentos para rolos de conformação, onde já se tem uma patente, com o desenvolvimento de recobrimentos por aspersion térmica a plasma de carbonetos de tungstênio incrustados numa matriz ligante de níquel. Esta solução tecnológica possui, por outro lado, a desvantagem de utilizar níquel no lugar de cobalto o que conduz a uma perda em dureza e tenacidade.

---

Este trabalho aceitou como desafio o desenvolvimento de revestimentos para a utilização na recuperação e/ou fabricação de cilindros de desempenho para unidades de lingotamento contínuo. Esta aplicação é exemplar no que diz respeito a solicitações mecânicas cíclicas em ambientes degradativos, pelo contato da superfície do rolo com água e com metais de alta temperatura produzindo vapores que podem possuir alta pressão e alta velocidade. Estas são condições com elevado potencial para o desgaste por erosão. Além disso, processos de corrosão podem ocorrer, desde que a composição da água refrigerante é específica devida a influências locais tais como a origem da água e o contato da mesma com o tarugo em alta temperatura. Desta forma, dois conjugados duplex são propostos neste trabalho tendo como horizonte de aplicação à extensão da vida útil desses rolos de desempenho e foram produzidos assim, com o objetivo de resistirem ao desgaste erosivo e abrasivo e a meios corrosivos.

Os sistemas conjugados foram produzidos através da deposição de uma camada intermediária de NiCr ou NiCrAl, depositadas por APS, seguida pela deposição de uma camada superficial de WC-Co, depositada por HVOF. A primeira camada é proposta para atuar como uma barreira para ataques químicos ao substrato, e a segunda camada tem como função aumentar a resistência ao desgaste erosivo e abrasivo. Os processos de deposição são diferentes entre si, no primeiro caso (APS) busca-se garantir altas temperaturas para reações exotérmicas de oxidação ocorrerem produzindo uma maior adesão e, para a segunda camada, a escolha do processo HVOF garante um recobrimento mais denso, com menor porosidade e maior coesão interlamelar.

As condições de deposição para estes recobrimentos foram definidas através de projetos de experimento realizados (depósitos APS) e através de parâmetros de projetos de experimentos encontrados na revisão bibliográfica (depósitos HVOF). Efetuou-se a análise de desempenho de cada um destes sistemas conjugados através da caracterização estrutural, avaliação da

---

aderência do recobrimento ao substrato, resistência à corrosão e resistência à cavitação. O conjugado duplex produzido com a camada intermediária de NiCrAl foi o que apresentou maior aderência na interface substrato/recobrimento. Índícios de reações de oxidação do alumínio confirmam esta maior aderência deste conjugado. Ensaios de imersão em meio ácido indicaram para os conjugados duplex, seja de NiCr ou NiCrAl, a menor perda de massa além de não ter se observado uma corrosão localizada presente no aço de baixo carbono, ABNT 1020. Constatou-se uma dissolução seletiva do cobalto na camada superficial de WC-Co, de modo que o meio corrosivo atingiu a camada intermediária. Nestes recobrimentos, o teor de ferro dissolvido nos ensaios de imersão foi bastante inferior aos conjugados WC-Co / aço 1020 e os conjugados NiCr/aço 1020 e NiCrAl/aço 1020. Este resultado confirma que a introdução de uma camada intermediária foi efetiva para a proteção do ataque do meio ácido. No meio básico, não ocorreu a dissolução preferencial do cobalto nos conjugados duplex e de wídia e, a concentração de todos os elementos selecionados na solução básica após os testes de imersão por 30 dias encontrava-se abaixo dos limites de detecção.

Os ensaios potenciodinâmicos selecionaram três grupos de conjugados: o primeiro deles é constituído do aço 1020, que não apresentou sinais de passivação e possui a maior taxa de corrosão; o segundo grupo é representado pelos conjugados com recobrimento de WC-Co e recobrimentos duplex, que apresentaram comportamento ativo-passivo-transpassivo, sofrendo passivação por duas vezes na faixa de potencial estudada, este grupo apresentou o menor potencial de corrosão; o terceiro grupo constitui dos conjugados com apenas as camadas intermediárias e apresentou também comportamento ativo-passivo-transpassivo, porém apresentando apenas uma única passivação na faixa estudada e, correntes de corrosão inferiores àquelas apresentadas pelo segundo grupo.

---

Quanto ao ensaio de erosão por cavitação vibratória, concluiu-se que o conjugado duplex NiCrAl/aço 1020 apresentou uma taxa de perda de massa (mg/min) e uma taxa de volume perdido ( $\text{cm}^3/\text{min}$ ) inferiores às apresentadas pelo conjugado WC-Co/aço 1020, confirmando a função da camada intermediária em melhorar a resistência ao desgaste erosivo de recobrimentos wídia em meios com solicitações mecânicas cíclicas juntamente a um meio fluído agressivo.

## **1 . INTRODUÇÃO**

Em muitas áreas da engenharia tem-se, cada vez mais, reconhecido que, com o objetivo de se obter um melhor desempenho para um componente, é usualmente necessário se aplicar um tratamento superficial ou um recobrimento e, dessa forma, a engenharia de superfície tem se tornado cada vez mais presente nestas áreas. A tecnologia de recobrimentos é aquela que mais rapidamente tem se desenvolvido no campo de materiais, pois, é claro que a seleção de um material substrato para as propriedades estruturais e a aplicação de um recobrimento ou tratamento superficial para a sua resistência a fatores ambientais é a tendência do futuro. <sup>(1)</sup> Por outro lado, a concepção do desenvolvimento de recobrimentos duplex, onde cada camada apresenta uma função distinta é um procedimento relativamente novo, e que vem aos poucos se difundindo.

Pode-se definir a engenharia de superfície como aquela responsável pelo desenvolvimento de sistemas compósitos (recobrimentos mais substrato), ou pela realização de modificações superficiais que possibilitem um desempenho superior ao componente, o qual não possa ser obtido nem com o substrato nem com o recobrimento de forma independente. A figura 1.1 ilustra algumas propriedades de um sistema compósito, as quais devem ser controladas dentro de limites específicos para garantir que os requisitos do sistema possam ser satisfeitos.

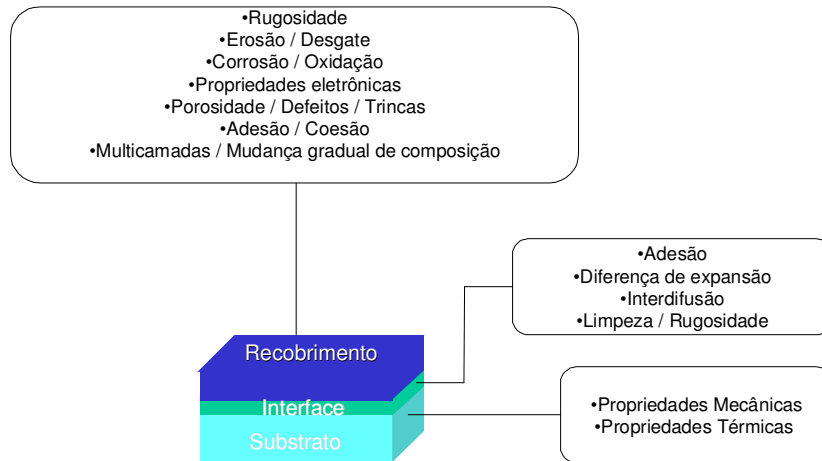


Figura 1.1. Propriedades de sistemas compostos recobrimento-substrato, as quais podem ser controladas para garantir um ótimo desempenho para uma dada aplicação. <sup>(2)</sup>

As principais solicitações as quais os componentes podem estar sujeitos, podem ser divididas em alguns poucos tipos, como:

**Desgaste:** O desgaste ocorre quando material é removido da superfície por abrasão, por exemplo, através do movimento de uma superfície sobre outra, o que, em alguns casos, pode resultar no destacamento do recobrimento, ou por erosão, isto é, a perda de material através do impacto de partículas a alta velocidade.

**Ataque químico:** Este pode ocorrer tanto em fase líquida como em fase gasosa, particularmente em altas temperaturas, e incluem ataques em ambientes oxigenados. Líquidos corrosivos incluem ácidos e bases, sais fundidos e escórias. O ataque químico também pode ser uma combinação destes meios, tal como ocorre em turbinas marinhas a gás, nas quais o ambiente é oxigenado, existem gotas de água do mar e impurezas de enxofre



que se combinam com o combustível para a formação de sulfato de sódio fundido na turbina de metal e na lâmina do recobrimento.<sup>(2)</sup>

**Alta temperatura:** Materiais estruturais podem sofrer mudanças indesejáveis quando sua temperatura é aumentada, tal como enfraquecimento mecânico ou aumento a suscetibilidade de outros tipos de ataque. Uma solução para este problema é a aplicação de recobrimentos de barreira térmica, o qual reduz a temperatura atingida pelo substrato.

Muitos materiais não podem oferecer a resistência ao desgaste, à cavitação, à oxidação e à corrosão desejada, tendo, com isso, sua vida útil reduzida nos ambientes em que são submetidos. Existem vários tratamentos de superfícies que permitem modificar as propriedades do material utilizado como substrato. Entre os processos avançados da engenharia de superfície pode ser citado o recobrimento por aspersão térmica.

A resistência à abrasão e à corrosão dos componentes pode ser amplamente aumentada através da aplicação de recobrimentos protetivos e, sendo assim, esta tem se tornado uma indústria crescente e de elevada importância econômica. Recobrimentos têm sido utilizados tanto para aplicações em meios aquosos como a elevadas temperaturas. Por exemplo, em equipamentos de geração de energia elétrica a partir de carvão e para a incineração de resíduos que envolvem severas condições de ataque, recobrimentos espessos têm-se mostrado efetivos. No caso de motores a gás e a diesel, que são sujeitos a corrosão sob elevadas temperaturas, recobrimentos foram desenvolvidos e apresentaram bons resultados, assim como, alguns sistemas nucleares de geração de energia que têm contado com a aplicação de recobrimentos.<sup>(3)</sup> Tem-se também como exemplo, o caso de modernos motores aéreos, cujas ligas foram desenvolvidas para resistirem a altas temperaturas, mas não apresentaram boa resistência à oxidação e a corrosão, principalmente por não satisfazerem o requisito de ultrapassar 20.000 horas de vida útil. Este

problema também tem sido resolvido através da aplicação de um recobrimento superficial efetivo para prevenir ou evitar a sulfuração e os problemas de oxidação.

O presente trabalho se insere neste contexto, na busca do desenvolvimento de recobrimentos com elevada resistência à erosão e ao desgaste abrasivo, associada à resistência a meios corrosivos.

## **2 . OBJETIVO**

A meta deste trabalho foi o desenvolvimento de sistemas conjugados Duplex projetados para apresentarem elevada resistência ao desgaste e a ambientes corrosivos.

O primeiro sistema conjugado estudado foi constituído com uma camada intermediária de NiCr, processada por aspersão a plasma atmosférico (APS), e uma camada superficial de WC-Co processada por aspersão de oxi-combustão de alta velocidade (HVOF). O segundo sistema conjugado estudado foi constituído com uma camada de intermediária NiCrAl, processada por aspersão a plasma atmosférico (APS), e, novamente, por uma camada superficial de WC-Co processada por aspersão de oxi-combustão de alta velocidade (HVOF). Ambos os conjugados foram confeccionados utilizando-se substratos de aço carbono 1020.

Sendo uma tendência atual a busca de materiais ou sistemas conjugados suficientemente resistentes aos diversos meios em que serão utilizados de forma a proporcionar um prolongamento da vida útil e um melhor desempenho dos componentes aos quais será aplicado, o trabalho desenvolvido está inserido neste contexto, uma vez que visou o desenvolvimento de um material conjugado visando uma elevada resistência à corrosão e ao desgaste.

## **3 . REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **3 . 1 . Recobrimentos Multicamadas**

Na tecnologia mais recente de produção de novos materiais, estão sendo utilizados recobrimentos constituídos de multicamadas tanto devido ao fato destes possibilitarem a obtenção de um material com propriedades características dos diversos recobrimentos utilizados como, principalmente, para se obter uma redução dos gradientes de composição e propriedades ao longo do material conjugado. No caso de um recobrimento duplex, tem-se ao longo do perfil do conjugado uma mudança gradativa dos coeficientes de dilatação térmica de tal forma que as tensões residuais resultantes do processo de deposição ou de ciclagem térmica são mais favoráveis em relação ao comportamento tribológico do que em conjugados processados através da deposição de uma única camada.

Multicamadas de ligas duras intercaladas com camadas de materiais dúcteis têm apresentado uma elevada resistência ao desgaste, sendo que a liga dúctil funciona como que barrando a propagação de trincas e elevando a tenacidade do recobrimento conjugado e as ligas duras atuam através da sua elevada resistência ao desgaste abrasivo. Um exemplo bastante típico da utilização de multicamadas é a fabricação de tubos utilizados em experimentos termohidráulicos, os quais são aquecidos com uma elevada corrente elétrica, fornecida por uma fonte de corrente contínua, para a simulação do funcionamento dos tubos de combustíveis nucleares. A fabricação destes tubos é realizada através da deposição de um revestimento multicamadas (camada metálica de ligação, camada de isolante cerâmico, camada de metal condutor, camada de isolante cerâmico e, por fim, camada superficial de

alumínio). A principal função desta espécie de revestimento é a apresentação de uma elevada resistência a ciclos térmicos.<sup>(4)</sup>

Uma das aplicações mais difundidas atualmente para revestimentos multicamadas se dá para a confecção de revestimentos de barreiras térmicas. Um revestimento para barreira térmica, ou TBC, é um sistema multicamadas, o qual consiste de um isolante cerâmico na camada superficial e uma camada intermetálica (camada de ligação) entre a camada cerâmica e o substrato. Este tipo de revestimento foi inicialmente desenvolvido para combustores e componentes de turbinas, e tem atualmente suas aplicações típicas em motores aéreos, incluindo componentes estáticos como câmaras de combustão, vaporizadores de combustível, palhetas de turbina e aerofólios.<sup>(5)</sup> Também são amplamente utilizados em revestimentos de motores de combustão interna.<sup>(6)</sup>

A camada metálica, denominada camada de ligação, é do tipo MCrAlY (onde M pode ser Ni e/ou Co) e proporciona a proteção contra a oxidação. Revestimentos típicos de MCrAlY contém quantidade suficiente de alumínio (10 a 13%) para proteção contra a oxidação por uma película de  $Al_2O_3$ . As proporções relativas de Ni, Co e Cr variam dependendo da aplicação e do ambiente de trabalho. Em ambientes onde é requerida proteção à oxidação este revestimento contém de 0 a 10 % de Co e de 10 a 20 % de Cr. Em ambientes onde ocorre corrosão a quente as concentrações de Co e Cr são aumentadas.<sup>(7)</sup> A camada cerâmica, em geral, consiste de  $ZrO_2$  com adição de  $Y_2O_3$  ou MgO e proporciona isolamento devido à sua baixa condutividade térmica em relação a do metal.

Segundo Ett<sup>(8)</sup>, se é necessária a proteção do substrato contra a oxidação e, dispondo-se de um material que é duro, mas é poroso, utilizam-se duas camadas sobrepostas: uma para proteger a base e outra para resistir ao desgaste. Sendo esta, normalmente, a solução mais econômica.

A associação das propriedades de resistência ao desgaste da camada de WC-Co com a elevada resistência à corrosão e a oxidação apresentada pelos recobrimentos a base de NiCr e/ou NiCrAl pode ser atingida através da utilização de um recobrimento duplex. No sistema duplex a solicitação de desgaste na superfície do componente será suportada pelo recobrimento duro de WC-Co, enquanto que, a camada intermediária, resistente à corrosão, impede que os meios corrosivos entrem em contato com a superfície do componente, prolongando a sua vida útil.

Por outro lado, a utilização de conjugados multicamadas representa um custo mais elevado sendo, desta forma, a aplicação destes recobrimentos indicada somente no emprego de meios mais agressivos e que envolvam mais de um tipo de solicitação.

### ***3 . 2 . Processos de Aspersão térmica***

Aspersão térmica é um nome genérico dado a uma família de processos de revestimento no qual o material, metálico ou cerâmico, finamente disperso é aquecido rapidamente em um meio gasoso e simultaneamente projetado, a alta velocidade na superfície do substrato previamente preparada, onde o recobrimento desejado é construído.

O princípio básico dos métodos de aspersão térmica é a fusão do material alimentado e a aceleração das partículas fundidas, as quais impactarão na superfície do substrato onde rapidamente se solidificarão e a construção da camada de recobrimento ocorrerá. Então, requer-se uma fonte de calor e um meio de aceleração para as partículas.

A alta temperatura para a fusão pode ser obtida quimicamente (através de combustão) ou eletricamente (através de um arco); estes métodos de fusão também aceleram as partículas fundidas para que estas atinjam o substrato, onde o material se solidificará, formando o depósito. O depósito é construído através do achatamento das partículas individuais ou gotas.

Os processos de aspersão térmica são bastante versáteis, pois permitem o recobrimento de peças com formas e tamanhos complexos. São também os mais bem sucedidos, dentre todas as técnicas de engenharia de superfície, pois apresentam uma ampla faixa de materiais de recobrimento e substratos que podem ser processados. A maioria dos metais, ligas, metais duros, óxidos e uma grande variedade de materiais cerâmicos podem ser depositados por estes processos. Como substratos empregam-se metais, ligas, óxidos, cerâmicos, vidro e a maioria dos plásticos e madeira. <sup>(9)</sup>

### **3 . 2 . 1 . Processo de Aspersão a Plasma Atmosférico**

A aspersão a plasma é relativamente fácil de compreender em seu conceito, mas bastante complexa no seu funcionamento. A pistola, desenhada esquematicamente na figura 3.1, opera com uma corrente contínua, que sustenta um arco elétrico não transferível estável entre um cátodo de tungstênio torinado e um anodo de cobre, em forma de anel, resfriado com água. O termo não transferível significa que o plasma é contido dentro da pistola e que o substrato não faz parte do circuito elétrico. Um gás de plasma (geralmente argônio ou outro gás inerte, complementado com uma pequena percentagem de um gás que aumente a sua entalpia, como hidrogênio ou hélio), é introduzido na região anterior da pistola, turbilhonado, formando um vortex que sai pela região frontal através do bocal-anodo. Os arcos elétricos do cátodo e do anodo completam o circuito, formando uma chama de plasma

que gira devido ao momento do vortex do gás de plasma. O argônio é preferido em relação ao nitrogênio por fornecer uma alta velocidade ao jato de plasma, e a adição de hidrogênio ou hélio é realizada para aumentar a tensão do arco e, conseqüentemente, a potência e a quantidade de calor fornecida. O hidrogênio pode ter um efeito prejudicial quando utilizados em metais que tendem a absorvê-lo.

Embora a descrição envolva a injeção em vortex (movimentos circulares) do gás de plasma, pode-se optar também pela injeção direta, sendo que ambas estão associadas a vantagens e desvantagens. O primeiro caso está normalmente associado a uma maior vida útil do bocal (anodo), pois impede que a raiz do arco permaneça fixa em um único ponto, reduzindo, desta forma, o processo erosivo anódico. Por outro lado, provoca, também, uma expulsão das partículas injetadas para fora do eixo da tocha (devido à força centrífuga), conduzindo a um aquecimento não uniforme e a uma assimetria nas propriedades do recobrimento.<sup>(10)</sup> Para sistemas que utilizam argônio e hidrogênio e uma alta vazão de gás de plasma, a injeção em vortex torna-se menos importante, uma vez que o arco formado adquire um movimento axial, o que reduz o risco de erosão no anodo.<sup>(11)</sup>

A aspersão a plasma atmosférico pode ser utilizada para fundir e depositar praticamente todos os materiais conhecidos, sendo necessário para isto, apenas, que eles não se dissociem ou decomponham ao passarem através da tocha de plasma. Um alimentador de pó transporta as partículas a serem depositadas para a tocha de plasma a uma taxa de alimentação controlada, na linha de plasma estas partículas são aquecidas, fundidas e aceleradas em direção do substrato. As partículas, então, atingem a peça de trabalho e são achatadas, resfriadas e quando ressolidificadas formam lamelas que se ajustam à forma da peça de trabalho. Mediu-se a velocidade das partículas como sendo superior a 198 m/seg<sup>(12)</sup>, para a utilização de alguns parâmetros, e



a temperatura do plasma foi medida como excedendo 11.000°C no centro da chama.

Uma pistola ideal de plasma deve ter a capacidade de criar as seguintes condições para a aspersão a plasma:

- (1) A velocidade da partícula deve ser suficiente para se conseguir um depósito altamente denso, mas sem conduzir a explosão da partícula durante o impacto;
- (2) As partículas devem apresentar velocidade uniforme no momento do impacto;
- (3) As partículas devem ser uniformemente aquecidas;
- (4) As partículas devem ser completamente fundidas ou deformadas sem uma significativa volatilização ou ocorrência de reações químicas indesejáveis.

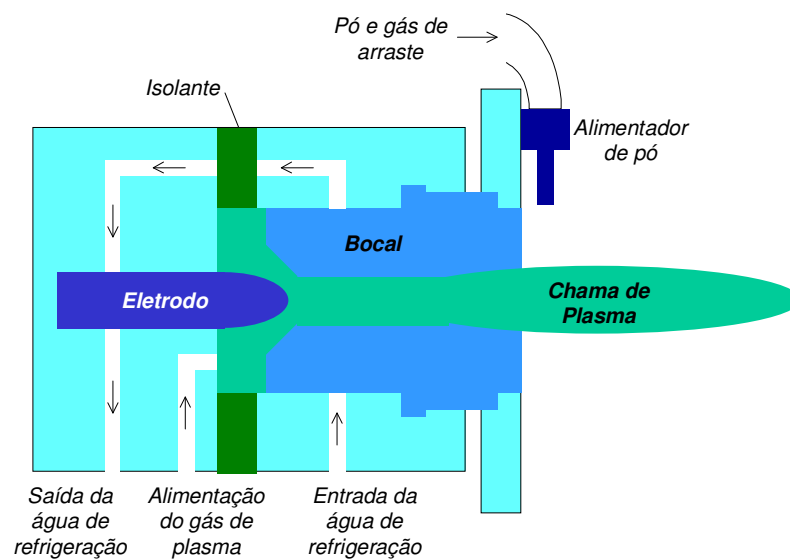


Figura 3.1 . Um esquema de um processo de aspersão a plasma. <sup>(2)</sup>

A alta temperatura e a natureza inerte do plasma, aliada ao curto tempo de

permanência do material de recobrimento no jato de plasma (cerca de 1ms), permitem que quase todos os materiais processados sofram fusão sem dissociação ou evaporação significativa. Por isso, uma ampla faixa de metais, cerâmicos e até mesmo polímero podem ser depositados, tornando a aspersão a plasma atmosférico a técnica mais versátil dentre as demais de aspersão térmica. Outra vantagem da aspersão térmica, especialmente do APS, é que há uma transferência relativamente pequena de calor para o substrato enquanto o recobrimento é depositado.

A aspersão a plasma pode ser dividida em três processos distintos, entretanto, totalmente interligados <sup>(13)</sup>. O primeiro processo é a geração do plasma, na qual a vazão e a composição do gás de plasma e os níveis de potência atingidos têm efeito nas propriedades do plasma para um dado modelo de tocha <sup>(13)</sup>. O segundo processo é a interação entre as partículas injetadas e o plasma. Nesse processo, tornam-se importantes a distribuição de tamanho e a morfologia das partículas, a velocidade de injeção das partículas, que determinará o seu tempo de residência no plasma, a configuração de injeção do pó na pistola, as propriedades do material da partícula (condutividade térmica, ponto de fusão, ponto de ebulição, etc) e as propriedades do plasma (entalpia, condutividade térmica, viscosidade, etc.). O terceiro passo constitui a formação e consolidação do recobrimento <sup>(13)</sup>. Aqui se desejam recobrimentos com densidade (porosidade) controlada, composição uniforme e representativa do material depositado e que tenham adesão, coesão e resistência mecânica suficientes para a aplicação a qual se destinam.

Existem mais do que cinquenta variáveis associadas com a deposição de recobrimentos por aspersão a plasma atmosférico <sup>(16)</sup>, no entanto, existem apenas alguns parâmetros que podem ser definidos e controlados durante a operação de deposição.

Segundo Riggs e Crawmer <sup>(14)</sup>, um recobrimento realizado em um determinado

equipamento não terá, necessariamente, as mesmas propriedades de outro revestimento feito em outro equipamento, mesmo que ambos os equipamentos tenham sido desenvolvidos pelo mesmo fabricante. Fatores tais como: comprimento dos cabos de energia, idade e modelo do equipamento e condições de manutenção, entre outros, podem alterar significativamente as propriedades do revestimento. Desta forma o controle dos parâmetros de deposição é importante, não só pela influência que exercem nas propriedades dos revestimentos como também pelo fato de haver variabilidade nestas propriedades quando se trabalha com diferentes equipamentos de aspersão a plasma.

A afirmativa acima justifica a dificuldade encontrada na utilização de parâmetros pré-determinados pelo fornecedor do pó ou do equipamento, quando se deseja obter um revestimento com determinadas propriedades. Outro problema encontrado, é que os valores fornecidos pelos fornecedores indicam faixas muito amplas para os parâmetros de revestimento, dentro das quais já se constatou que a variabilidade nas propriedades do revestimento é muito elevada.

### 3 . 2 . 1 . 1 . Parâmetros de Processo

Os parâmetros de processo considerados significativos <sup>(15)</sup> são: parâmetros de seleção de equipamentos (tipo de pistola e de bocal, tipo de injetor, etc); composição e vazão dos gases primários e secundários, corrente, tensão; controle de alimentação do pó (modo de injeção, vazão do gás de arraste, taxa de alimentação, etc); vazão da água de refrigeração; temperatura de entrada da água de refrigeração; posição e velocidade da pistola. Desta forma, existem mais de cinquenta variáveis associadas com a deposição de revestimentos por aspersão a plasma atmosférico<sup>(16)</sup>, no entanto, existem apenas alguns parâmetros que podem ser definidos e controlados durante a operação de

deposição.

A definição e o controle, quando possível, dos parâmetros são muito importantes<sup>(15)</sup>, não só pela influência que exercem sobre o recobrimento mas, também, devido a variabilidade nessas propriedades fornecida pelos diferentes equipamentos de aspersão a plasma, quando os mesmos níveis para os parâmetros são aplicados. Isto dificulta o estabelecimento e a utilização dos parâmetros recomendados pelo fabricante, o que faz inclusive que este sugira faixas de utilização ao invés de níveis exatos.

Alguns parâmetros de processo, considerados importantes, podem ser controlados durante o processo de deposição, enquanto que outros só podem ser medidos e acompanhados. Dentre os parâmetros controláveis estão: os parâmetros de seleção do equipamento, vazão e composição dos gases primários e secundários, corrente, taxa de alimentação do pó, vazão da água de refrigeração e a posição e velocidade da pistola em relação ao substrato. Parâmetros que são apenas avaliados são: tensão e perdas térmicas para o sistema de refrigeração.

### **Concentração dos gases de plasma**

A adição de gases secundários (He, H<sub>2</sub>, etc) ao argônio leva a um acentuado acréscimo da potência gerada, devido a um aumento acentuado da entalpia da chama, o que é importante, uma vez que, influencia na completa ou incompleta fusão das partículas<sup>(17)</sup>. Esta adição de gases secundários aumenta, também, a tensão do plasma<sup>(11)</sup>, entretanto, este aumento não é necessariamente observado quando a corrente é aumentada, pois um aumento da corrente tende a reduzir a tensão.

### **Distância de deposição**

Uma distância de deposição ideal é aquela que possibilita a permanência das

partículas na chama de plasma por um tempo suficiente para garantir a fusão total das partículas. Quando se trabalha com distâncias de deposição elevadas, as partículas tendem a se resfriar, ou até mesmo se solidificar, durante o trajeto, atingindo o substrato em estado sólido ou semifundido. Quando a distância de deposição é muito pequena, o tempo de residência das partículas na chama não é suficiente para a sua completa fusão, o que faz com que elas atinjam o substrato em estado semifundido.

A temperatura da chama decai rapidamente à medida que se afasta do bocal e quanto mais turbulento for o jato de plasma, maior será a sua troca de calor com o ambiente, e conseqüentemente, maior esta queda de temperatura.<sup>(17)</sup>

A velocidade do jato de plasma apresenta a mesma tendência mostrada para a temperatura, ou seja, a velocidade diminui com o aumento da distância do bocal.

### **Vazão do gás de arraste e taxa de alimentação do pó**

A vazão do gás de arraste das partículas afeta a distribuição de temperatura e de velocidade no plasma, pois tende a aumentar a turbulência e, desta forma, diminuir a temperatura da chama<sup>(18)</sup>. Este fator pode influenciar o aquecimento e a fusão das partículas. Geralmente, é vantajosa a utilização de baixas vazões de gás de arraste, entretanto, este fluxo deve ser ajustado de acordo com a massa das partículas, para assegurar que as mesmas penetrem na chama de plasma, onde é garantida a efetiva transferência de calor e de momento para as partículas<sup>(17)</sup>.

As partículas podem seguir três trajetórias, que são determinadas através da vazão de gás de arraste, da distribuição de tamanho e de forma das partículas e das propriedades da chama:

- Partículas com alta velocidade (conferida pelo gás de arraste) atravessam o jato de plasma e colidem com o substrato abaixo do eixo central da

chama;

- Partículas com baixa velocidade são defletidas pelo plasma e atingem o substrato acima do eixo central da chama;
- Partículas que são transportadas através da região central da chama, colidem com o substrato aproximadamente no centro do jato de plasma <sup>(19)</sup>.

Tanto a vazão do gás de arraste quanto a taxa de alimentação do pó afetam significativamente a eficiência de deposição, isto, porque ambos influenciam a taxa de fusão das partículas.

Elevadas taxas de alimentação do pó podem conduzir a falta de fusão das partículas, já que a energia do plasma, associada ao tempo de permanência das partículas na chama, torna-se insuficiente para a completa fusão.

Elevadas vazões de gás de arraste podem levar as partículas a seguirem uma trajetória na qual elas atravessam o jato de plasma, não permanecendo na chama o tempo suficiente para a sua completa fusão. Quando a vazão é muito baixa, as partículas não chegam a penetrar no plasma para serem fundidas.

### **Densidade Volumétrica de Energia**

A densidade volumétrica de energia é definida como a razão entre a diferença da potência fornecida para a tocha e a potência perdida para a água de refrigeração e a vazão total de gás de plasma. Este parâmetro assegura que uma chama com uma entalpia única seja produzida para uma dada condição de injeção, vazão e composição, do gás de plasma.

O calor perdido para a água de refrigeração pode ser dado por:

$$Q_{perdido} = C_p \dot{m} \Delta T$$

Onde:  $C_p$  é o calor específico da água a 25°C (0,9985 kcal/kg°C);

$\dot{m}$  é a vazão de água de refrigeração (no presente trabalho é de 24,4 l/min =  $4,07 \times 10^{-4}$  m<sup>3</sup>/s). Como a densidade da água a 25°C é 996,95kg/m<sup>3</sup>,  $m$  é 0,4054kg/m<sup>3</sup>.

$\Delta T$  é a diferença entre as temperaturas de saída e de entrada da água de refrigeração na tocha.

A potência total ( $P_{total}$ ) consumida é dada pela seguinte equação:

$$P_{total} = V_{ef} I$$

Onde:  $I$  é a corrente;

$V_{ef}$  é a tensão efetiva.

E a equação que calcula a densidade média de energia (DE) na tocha é:

$$DE = \frac{P_{total} - Q_{perdido}}{V_{gp}}$$

Onde:  $V_{gp}$  é a vazão total dos gases de plasma (argônio e hidrogênio).

É importante salientar que a densidade volumétrica de energia é um parâmetro que engloba diversos outros parâmetros, como: corrente, tensão, vazão e composição do gás de plasma, fluxo da água de refrigeração e temperaturas de entrada e de saída desta.

### 3 . 2 . 2 . Aspersão a Oxi-Combustível de Alta Velocidade (HVOF)

Como uma recente variação do método de aspersão a combustão, o HVOF

teve uma dramática influência na área de aspersão térmica. Esta técnica é baseada em um projeto especial de tocha, no qual a chama é comprimida sofrendo uma expansão livre na saída do bocal da tocha, desta forma experimentando uma acentuada aceleração do gás. Um esquema de uma tocha típica de HVOF é mostrado na figura 3.2. Através de uma apropriada injeção do pó alimentado na parte anterior da tocha e concêntrica com a chama, as partículas são aceleradas a velocidades tão altas que podem atingir valores supersônicos. Desta forma, durante o impacto no substrato, as partículas se achatam tornando-se finas e ligando-se bem tanto ao substrato quanto às partículas vizinhas, conduzindo a um recobrimento mais denso e proporcionando uma melhor adesão, quando comparado aos recobrimentos depositados por aspersão a plasma. Entretanto, a temperatura que pode ser atingida pelas partículas do pó é limitada, devido à baixa temperatura da chama de combustão, quando comparada à chama de plasma, sendo raramente possível a sua utilização para deposição de cerâmicas refratárias. De particular importância é o fato de recobrimentos duros (WC-Co, Stellite) apresentarem dureza e resistência ao desgaste superior àquelas apresentadas por estes mesmos materiais quando depositados por aspersão a plasma atmosférico. <sup>(2)</sup>

O fluxo de gás na chama pode atingir velocidades de 1.700 m/s, embora a velocidade das partículas seja inferior, de 100 - 500 m/s. A temperatura é limitada à cerca de 3.000° C, o que é bastante baixa quando comparada às temperaturas atingidas pelo plasma. <sup>(12)</sup>

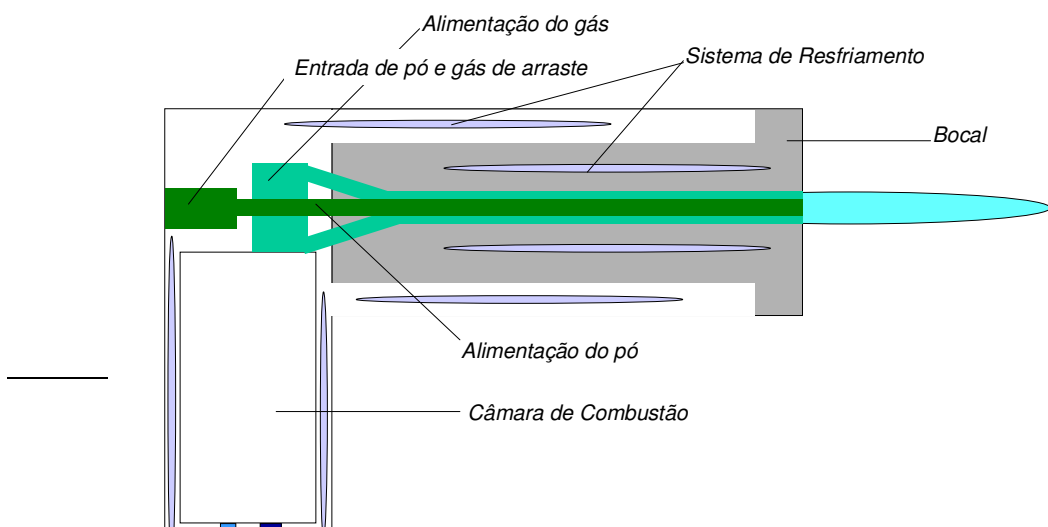




Figura 3.2 . Ilustração do esquema de uma tocha de HVOF. <sup>(2)</sup>

Para a obtenção de recobrimentos que apresentem as excelentes características previstas para os recobrimentos processados através de HVOF, torna-se necessário um investimento no desenvolvimento de parâmetros da aspersão que o capacitarão a produzir tais revestimentos. Em muitos aspectos, o processo de aspersão por HVOF é muito mais simples que o processo de aspersão a plasma, embora um número similar de variáveis de processo exista em cada um deles.<sup>(12)</sup> Como o processo de HVOF é relativamente novo, a influência das variáveis de processo, na estrutura e nas propriedades dos recobrimentos, ainda não foi totalmente investigada.

A velocidade e a temperatura das partículas durante o impacto com o substrato são os principais fatores que influenciam a formação e as propriedades dos recobrimentos produzidos por HVOF. Estes, por sua vez, são dependentes dos parâmetros de processo tais como: vazão do gás de arraste, vazão do gás combustível, vazão de oxigênio, taxa de alimentação do pó, tamanho e distribuição de tamanho das partículas do revestimento, temperatura atingida na câmara de combustão, geometria do bocal, resfriamento, distância de deposição, etc <sup>(20)</sup>.

As variáveis analisadas em um plano de experimento para o processo HVOF, apresentadas por Knight e Smith <sup>(12)</sup>, são: o tipo de gás combustível; a proporção entre o gás combustível e o oxigênio; a pressão e o fluxo total, o que determinará a temperatura; a velocidade e o potencial de oxigênio da chama; o comprimento e o diâmetro do bocal, o que determinará a velocidade e o tempo de residência da partícula na chama; e a velocidade relativa entre o bocal da tocha e o substrato. Já Edris e McCartney <sup>(21)</sup> optaram pelos seguintes parâmetros: tamanho da câmara de combustão; proporção entre o gás combustível e o oxigênio; fluxo total de gás; distância do bocal da tocha ao substrato; velocidade relativa entre o bocal da tocha e o substrato; fluxo de gás de arraste; taxa de alimentação do pó.

Das informações obtidas na literatura de projetos de experimento envolvendo processo HVOF, e a partir das conclusões obtidas nestes projetos pode-se observar que os principais parâmetros a serem avaliados são a proporção de gás combustível e gás oxidante que mantém a chama, a distância do bocal da tocha ao substrato e o tamanho da câmara de combustão. <sup>(12, 22, 21)</sup>

No trabalho de Crawmer e Kelbsbach <sup>(23)</sup>, que avaliou a condição de deposição de WC-Co por HVOF, os parâmetros selecionados para o estudo foram: fluxo do combustível, fluxo de oxigênio, fluxo do gás de arraste, tipo de bocal da tocha, distância da tocha ao substrato, taxa de alimentação do pó, velocidade de deslocamento da tocha e temperatura da água de refrigeração da tocha. As condições de proporção de gases utilizadas neste trabalho variaram desde uma condição redutora (1/3,2) até uma condição levemente oxidante (1/4,75). Através dos resultados concluiu-se que os parâmetros mais importantes são a proporção do combustível/oxigênio, a distância da tocha ao substrato e o fluxo do gás de arraste. A combinação de alto fluxo de oxigênio e baixo fluxo de combustível aumentou a resistência, entretanto, com um aumento na quantidade de óxidos produzida, através do uso de uma chama teoricamente

quente. Elevado fluxo de gás de arraste resultou em uma alta resistência e ainda baixo teor de óxido. Com uma pequena distância do spray conseguiu-se uma maior resistência ao desgaste e uma maior dureza, mas se a distância for muito pequena resultará em maiores quantidades de tensões térmicas residuais.

Normalmente, nas referências, o gás combustível utilizado é o propileno o qual possui uma razão estequiométrica de combustão com o oxigênio de 1/4,5. Esta proporção de combustão é aquela responsável pela produção de uma chama neutra. Se a proporção de combustão é reduzida, moléculas não consumidas de oxigênio estarão presentes na chama criando um ambiente oxidante. Esta condição resultará em uma excessiva oxidação das partículas de metal fundido, conduzindo a uma grande quantidade de óxidos no recobrimento. Uma mistura rica no combustível criará um ambiente redutor na chama, e baixa temperatura resultando em um aumento da quantidade de partículas não fundidas e de porosidade, mas um baixo conteúdo de óxidos <sup>(4)</sup>. A razão de oxigênio e gás combustível determina a temperatura, a velocidade e o potencial de oxigênio da chama.

Segundo Varacale <sup>(4)</sup> o principal produto de combustão é o CO, e não o CO<sub>2</sub> como suposto para combustão completa, e desta forma a razão estequiométrica passa a ser 1:3 e não 1:4,5 quando utiliza-se propileno.

### **3.3. Camadas de Ligação e Camadas Intermediárias**

A utilização de camadas de ligação pode também ser considerada como um meio de preparação de superfícies, pois existem certos materiais que aderem às superfícies limpas e lisas formando fortes ligações recobrimento-substrato, dentro de uma ampla faixa de condições. Nestes casos, uma fina camada de

um material de ligação funciona como um recobrimento intermediário de ancoramento para a aplicação subsequente das camadas de recobrimento. Camadas de ligação, com esta específica finalidade são particularmente aplicáveis para os casos de substratos que são muito finos ou muito duros para serem preparados através de jateamento ou quando a forma ou o tamanho da peça dificulta este tipo de operação.

Entretanto, frequentemente as camadas de ligação são selecionadas para fornecerem alguma espécie de proteção ao substrato, tanto quanto para fornecer uma boa adesão do recobrimento ao substrato. Desta forma, a decisão pelo uso de uma camada de ligação deve levar em consideração as condições sob as quais o recobrimento será utilizado e, principalmente, se este será exposto, ou não, a meios oxidantes ou corrosivos. Molibidênio, por exemplo, possui uma baixa resistência à corrosão e não deve ser utilizado a temperaturas superiores a 316°C<sup>(9)</sup>. Recobrimentos de Ni-Al são susceptíveis à corrosão em soluções aquosas de sais e em meios nos quais o recobrimento será exposto a soluções eletrolíticas, a camada de ligação deve ser catódica em relação ao material do substrato, aumentando assim a resistência à corrosão e a delaminação.<sup>(9)</sup>

Dentre os materiais de ligação comercialmente disponíveis, incluem-se o molibidênio, compósitos de níquel-alumínio e ligas que produzam alguma interação metalúrgica com o substrato durante o processo de aspersão. A tabela III.1 lista alguns materiais comuns utilizados como camadas de ligação e as suas temperaturas de serviço. Camadas de ligação de Ni-Al são utilizadas para muitas aplicações por causa de suas boas propriedades a altas temperaturas e da sua fácil aplicação em vários substratos. Ligas de Ni-Cr ou outras ligas metálicas com Cr-Al (MCrAlY) resistem mais ao choque térmico do que outros materiais de ligação e ainda apresentam uma resistência à corrosão mais elevada.<sup>(9)</sup>

Tabela III. 1 - Limites máximos aproximados de temperaturas de serviço para camadas de ligação

<b>Recobrimento</b>	<b>Temperatura (°F)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
Molibdênio	600	315
80 Ni - 20 Al	1150	620
95 Ni - 5 Al	1850	1010
80 Ni - 20 Cr	2300	1260
94 NiCr - 6 Al	1800	980

Camadas de ligação de níquel, cromo, aço inox ou outras ligas resistentes à corrosão, como MCrAlY, são frequentemente aplicadas. Elas fornecem recobrimentos flexíveis e aderentes para depósitos cerâmicos, pois estes recobrimentos são frequentemente sujeitos a ciclos térmicos, altas temperaturas e corrosão química. Camadas de ligação relativamente espessas promovem um aumento de vida útil sob estas condições. Ligas a base de NiCr são importantes devido a sua capacidade de resistir a ambientes corrosivos, altas temperaturas, altas tensões e a combinações destes fatores.

Os métodos tradicionais para a aplicação de camadas de ligação são aspersão a plasma ou de deposição física de vapor. A aspersão a plasma pode ser realizada através das seguintes técnicas: aspersão a plasma atmosférico (APS), aspersão a plasma blindado com argônio (ASPS) e aspersão a plasma a vácuo (VPS/LPPS).

A aspersão térmica de materiais como MCrAlY utilizando-se pistolas de plasma atmosférico resultam em uma excessiva oxidação do recobrimento. Isto resulta do fluxo altamente turbulento que é produzido a pequenas distâncias do bocal da pistola e da natureza altamente reativa de alguns dos constituintes do recobrimento. Para aplicações avançadas e sujeitas a altas temperaturas de camadas de ligação de MCrAlY utiliza-se preferencialmente sistemas de

aspersão a plasma a baixas pressões, pois este ambiente maximiza a limpeza, a adesão e a densidade do recobrimento. As principais desvantagens do uso de uma câmara LPPS são os altos custos operacionais e de manutenção.<sup>(24)</sup>

### **3 . 3 . 1 . Adesão Mecânica e preparação da superfície**

Na maioria dos processos de recobrimento a integridade do depósito depende criticamente da condição inicial da superfície do substrato, sendo assim, antes da deposição da camada de ligação uma preparação prévia da superfície é requerida. Todo substrato deve ser limpo, desengraxado e seco em uma primeira etapa da preparação superficial e, então, em uma segunda etapa devem ser produzidas rugosidades na superfície. Este tipo de rugosidade pode ser produzido através do jateamento com material abrasivo e tem a finalidade de promover o ancoramento mecânico do revestimento ao substrato, pois o grau de adesão do material depositado depende do entrelaçamento mecânico entre as partículas solidificadas e das mesmas com o substrato <sup>(25)</sup>. Normalmente utilizam-se grânulos de aço, óxido de alumínio ou carbetos de silício como material abrasivo. A experiência tem mostrado que, sem exceção, todos os recobrimentos processados por aspersão térmica possuem uma adesão bastante superior quando são depositados sobre uma superfície rugosa. De fato, uma adesão desprezível é verificada quando os depósitos são realizados sobre uma superfície espelhada.<sup>(26)</sup>

A adesão entre a camada de ligação e a camada superficial é basicamente mecânica, e a rugosidade da camada de ligação é crítica para a adesão da camada de superficial ao conjugado. Camadas de ligação com um acabamento superficial rugoso são requeridas para proporcionarem adesão mecânica para camadas superficiais depositadas por aspersão térmica.<sup>(24)</sup> Na maioria dos casos de deposições através de aspersão térmica não é necessário um novo

jateamento para a deposição da camada superficial, uma vez que a rugosidade característica de recobrimentos processados por este tipo de técnica, e fornecida pela camada de ligação depositada, é normalmente superior àquela obtida através do jateamento com alumina.

### **3 . 4. Camadas Superficiais**

Recobrimentos processados por aspersão térmica têm sido utilizados há mais de sessenta anos para proteção de materiais substratos contra desgaste adesivo, abrasivo e erosivo em uma ampla gama de ambientes. Embora a utilização destes recobrimentos apresente sucesso em muitas aplicações, a sua otimização, baseada em desempenho e custo, tem sido a maior meta de desenvolvimento atualmente.

O primeiro recobrimento aspergido termicamente para resistir ao desgaste foi um aço alto carbono com carbonetos incorporados e inclusões de óxido, como fases resistentes ao desgaste, em uma matriz martensítica. A oxidação da matriz a base de ferro foi a maior deficiência deste recobrimento, especialmente em meios corrosivos ou em ambientes a altas temperaturas. Principalmente por este motivo, os recobrimentos de aço, embora ainda usados atualmente, foram sendo substituídos por WC-Co, NiCr/Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, Stellite<sup>®</sup> (marca registrada da Deloro Stellite. Inc. , trata-se de uma liga a base de cobalto), ou Triballoy<sup>®</sup> (marca registrada da Deloro Stellite. Inc. , trata-se de uma liga a base de cobalto com presença de molibdênio, cromo e silício), todos estes, materiais que apresentam uma maior resistência ao meio corrosivo e a temperaturas elevadas na matriz, combinados com a presença de carbonetos e fases intermetálicas duras<sup>(19)</sup>.

Recobrimentos por aspersão térmica têm encontrado extensivas aplicações

para resistência ao desgaste e a corrosão para maquinarias industriais. Alguns destes materiais incluem metais, tais como ligas a base de molibdênio, bronze e aço inox; cermets, tais como WC-Co e Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr; e cerâmicas, tais como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Os recobrimentos são sujeitos a uma variedade de condições de desgaste abrasivo, adesivo e erosivo e a natureza lamelar dos depósitos resulta em um desgaste não uniforme. Desta forma, o comportamento tribológico destes recobrimentos encontra-se estreitamente relacionado a sua microestrutura. Heterogeneidades nas propriedades mecânicas, como dureza, anisotropia de tenacidade e variação no perfil da superfície, todos conduzem a grandes variações quanto ao comportamento frente ao desgaste.

Recobrimentos de WC-Co e Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr são extensivamente utilizados para proteção contra o desgaste abrasivo, “fretting” (arranhamento) e erosão, sendo aplicados a componentes de motores de aviões, desde os anos cinquenta, através de aplicação com pistola de detonação ou por processos de aspersão a plasma. Os processos de pistola de detonação produzem recobrimentos densos, duros e bem ligados, os quais aumentam a resistência ao desgaste e a vida útil do componente. Estes recobrimentos são aplicados em numerosos setores, tais como tipografia, estampagem, indústrias petroquímicas e maquinarias para construção<sup>(2)</sup>.

Carbonetos de tungstênio e de cromo são normalmente depositados através de aspersão a plasma atmosférico (APS) e atualmente, com grande sucesso, através de HVOF. O método HVOF tem tornado possível a obtenção de recobrimentos de carboneto com altíssima qualidade devido à elevada energia cinética das partículas. Recobrimentos de WC e Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> depositados através de processos de combustão de velocidade, DGS (pistola de aspersão por detonação) e CDS (aspersão contínua por detonação), resultam nos recobrimentos de maior qualidade e com melhor resistência ao desgaste



abrasivo, muito superior àqueles obtidos com deposição por aspersão a plasma atmosférico.<sup>(24)</sup>

### **3.5. Recobrimentos WC-Co e suas propriedades**

O carboneto mais frequentemente utilizado para resistir ao desgaste abrasivo é o carboneto de tungstênio, que possui dureza em torno de 1.900 a 2.100 HV, e é disperso em uma matriz tenaz de cobalto, conseguindo desta forma conciliar uma elevada dureza com uma razoável tenacidade. Recobrimentos de carboneto de tungstênio depositados por processos de alta velocidade apresentam uma elevada resistência ao desgaste por escorregamento, por martelamento, abrasão ou “fretting” (arranhamento). Desta forma estes recobrimentos têm sido amplamente utilizados em aplicações industriais que atendem da indústria aeroespacial a muitas outras indústrias.<sup>(22)</sup>

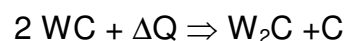
Recobrimentos de carboneto de tungstênio/cobalto são muito complexos em relação às transformações de fase, sendo que carbonetos primários, carbonetos subestequiométricos, fases eta e óxidos são conhecidos como fases presentes em recobrimento na forma como depositados. O diagrama de fases para o carboneto de tungstênio apresenta dois carbonetos, WC e W<sub>2</sub>C e as medidas de dureza são afetadas por questões de qual carboneto foi medido; recentemente os resultados indicam valores próximos a 1.500 HV para W<sub>2</sub>C e próximos de 2.000 HV para WC; o WC é estável no ar a temperaturas inferiores a 700°C<sup>(27)</sup>.

Em recobrimentos de WC-Co, o monocarboneto de tungstênio (WC) é a fase de carboneto tribologicamente mais desejável<sup>(28)</sup>. Entretanto, devido à alta temperatura do processo de aspersão a plasma, podem ocorrer reações que convertam o WC a outros carbonetos secundários, especialmente na presença

de oxigênio. A descarbonetação do WC para formar  $W_2C$ ,  $W_2(C,O)$ ,  $Co_xW_yC_z$  e outras fases complexas pode ser prejudicial na maioria das aplicações que exijam alta resistência ao desgaste. Há evidências de que alguns carbonetos secundários formados não são estáveis a temperaturas abaixo de cerca de  $1.250^\circ C$ . A solidificação rápida durante o processamento gera, então, fases amorfas e metaestáveis que podem ser frágeis. Dentre as fases geradas devido a descarbonetação do WC, a mais prejudicial é a  $W_2C$ , por ser a mais frágil. Nerz <sup>(29)</sup> mostrou em seu trabalho que o desempenho de recobrimentos de WC-Co em relação ao desgaste foi mais satisfatório com o aparecimento de fases  $Co_xW_yC_z$  e o desaparecimento de  $W_2C$ , que surgiram e desapareceram após um tratamento térmico realizado. As fases  $Co_xW_yC_z$  foram provenientes da cristalização do material amorfo que existia no recobrimento antes do tratamento térmico.

O mecanismo provável de formação para as fases eta, compostas de carbonetos complexos de tungstênio e cobalto, envolvem a redução dos carbonetos de WC para  $W_2C$  e subseqüentes transformações de fases; a fase  $W_2C$  é metaestável a altas temperaturas e será transformada em fase eta desde que um tempo suficiente e uma temperatura adequada estejam disponíveis <sup>(23)</sup>.

Enquanto aspergido termicamente, principalmente quando depositadas por APS (processo no qual a quantidade de calor fornecida ao pó é superior), as partículas de WC são descarbonetadas através da seguinte reação:



O carbono livre liberado desta reação pode ser inteiramente eliminado por oxidação. A perda de carbono e a deficiência em cobalto no recobrimento indicam que o carbono foi perdido através de uma reação progressiva de

oxidação:



O carbono livre também reage com o cobalto e rapidamente solidifica-se, resultando na presença de fases amorfas no recobrimento. Estas fases são muito duras e frágeis.

As reações mencionadas anteriormente influenciam negativamente as propriedades do recobrimento. Portanto, quando se comparam as duas principais propriedades físicas do HVOF em relação ao plasma (temperatura e velocidade), observa-se que o recobrimento WC-Co obtido por HVOF apresenta menor oxidação do recobrimento e conseqüentemente a melhores propriedades do que as observadas em revestimentos processados por plasma atmosférico <sup>(14)</sup>. Na mesma linha de raciocínio, observa-se que o processo HVOF apresenta melhores propriedades para os recobrimentos quando se utiliza propano ao invés do propileno tão amplamente utilizado <sup>(30)</sup>.

A utilização do carboneto de tungstênio de forma dispersa em uma matriz de cobalto deve-se ao objetivo de que sua alta dureza seja adequadamente combinada com um nível razoável de tenacidade para que possa ser garantida uma elevada resistência ao desgaste.

Normalmente, o carboneto de tungstênio não é selecionado como um recobrimento apropriado para a resistência à corrosão, no entanto, torna-se extremamente interessante para a utilização em meios corrosivos quando se é requerida uma alta dureza e uma elevada resistência ao desgaste e a abrasão. Considerando-se apenas a resistência à corrosão, muitos materiais cerâmicos e mesmo metais representam melhores escolhas que o WC-Co, mas quando a

resistência ao desgaste também é necessária o carboneto de tungstênio passa a ser uma ótima opção<sup>(27)</sup>.

A resistência à corrosão apresentada pelo carboneto de tungstênio é baseada em dois comportamentos muito distintos: o da matriz de cobalto, que apresenta uma baixa resistência à corrosão e a oxidação, e o do WC que apresenta uma excelente resistência à corrosão e uma boa resistência à oxidação. Matrizes alternativas, como níquel, apresentam uma melhoria na resistência à corrosão em relação ao cobalto e são também utilizadas apesar de sua menor dureza e resistência mecânica inferior. A adição de níquel à matriz, usualmente de cobalto, ou a substituição total do cobalto sempre aumentará a resistência ao desgaste corrosivo. Havendo, entretanto, um sacrifício na resistência mecânica, na dureza e na resistência ao desgaste. A adição de cromo também é utilizada para o aumento da resistência à corrosão<sup>(27)</sup>.

As principais aplicações para carbonetos, na realidade, envolvem ambientes intrinsecamente corrosivos. Por exemplo, uma das principais utilizações de WC-Co é para ferramentas e equipamentos de corte, nos quais um grande aquecimento é gerado, considerando-se ou não a utilização de refrigerantes. No caso da utilização de lubrificantes refrigerantes, o ataque corrosivo do refrigerante, também, é um fator a ser considerado no desempenho da ferramenta.

O WC-Co é razoavelmente resistente à corrosão atmosférica a temperaturas de até aproximadamente 650 a 700°C, sendo que componente que é afetado mais rapidamente é o WC, o qual oxida a WO<sub>3</sub>. Em meio oxidante, a temperatura limite é inferior e uma rápida deterioração ocorrerá a ≈ 500°C.<sup>(27)</sup>

### **3 . 6 . Corrosão em Recobrimentos**

Fontana <sup>(31)</sup> ressalta que virtualmente todas as falhas prematuras causadas por corrosão, atualmente, ocorrem por razões que são bem conhecidas, e que, portanto, elas podem ser prevenidas e evitadas.

Entretanto, com exceção feita ao caso dos metais nobres, percebe-se que o termo resistência à corrosão é muito vago, pois não existem ligas resistentes à corrosão, apenas existem ligas resistentes a certo tipo de corrosão. Na avaliação da degradação torna-se, então, necessário considerar os ambientes a serem examinados e as fontes de dados a serem utilizadas. No passado, a aplicação de recobrimentos por aspersão térmica para proteção de componentes de aço contra diversos tipos de corrosão foi muito limitada, devido a sua natureza inerentemente heterogênea. Métodos convencionais de deposição apresentavam elevada quantidade de porosidade, óxidos, partículas não fundidas e contornos interpartículas <sup>(12)</sup>. A porosidade e os contornos entre partículas permitiam a passagem do eletrólito através do recobrimento e seu acesso ao substrato. <sup>(12)</sup>

Espécies agressivas que, eventualmente, penetrem no recobrimento podem difundir rapidamente para o interior do depósito e causar danos ao substrato. A oxidação interna da camada do recobrimento e a degradação da interface, geralmente, comprometem a performance mecânica do mesmo. Subprodutos de reações interfaciais podem ser gases voláteis e se estes gases gerados internamente são incapazes de difundir para fora do recobrimento, bolhas se formarão e, dessa forma, a pressão interna no revestimento pode aumentar até o ponto no qual danos na camada poderão ocorrer. <sup>(32)</sup>

No caso da permeação do oxigênio no revestimento pode ocorrer a formação de uma película de óxido que pode ser benéfica ou prejudicial. Se a película formada for densa e compacta esta pode proporcionar proteção contra futuras penetrações do oxigênio. Entretanto a expansão volumétrica do produto da

reação pode induzir tensões que danificam o revestimento. <sup>(32)</sup>

O controle dos parâmetros do processo de deposição, bem como a otimização desses parâmetros, têm permitido a produção de revestimentos de alta qualidade para aplicação contra a corrosão e oxidação. Esse procedimento pode levar a redução da porosidade e dos níveis de óxidos presentes nos revestimentos.

Quando a porosidade do revestimento é ainda elevada, apesar da otimização dos parâmetros de deposição, torna-se importante não só a resistência à corrosão do revestimento, mas, também, a resistência à corrosão do substrato. Algumas diferentes técnicas são utilizadas para a proteção do substrato. Estas técnicas incluem a aplicação de um revestimento intermediário resistente à corrosão ou o selamento das porosidades do revestimento com um selante resistente à corrosão. <sup>(33)</sup>

Existe, disponível, uma ampla variedade de ensaios para a avaliação da degradação de revestimentos protetivos. Alguns destes ensaios tentam simular as condições de uso e outros estão mais interessados na definição das condições que provocam a degradação do material como, por exemplo, influência da temperatura e da composição do meio.

### **3 . 6 . 1 . Oxidação**

O oxigênio é um dos principais reagentes em muitos ambientes industriais e os efeitos da oxidação nos revestimentos devem ser analisados.

Os revestimentos que conferem resistência à corrosão, normalmente, o fazem através da formação de uma barreira de produto de corrosão, como  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$

ou  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , quando expostos ao ambiente oxidante, como os recobrimentos são processados nas ligas através de aluminização, siliconização ou cromagem, respectivamente, ou através da aplicação de recobrimentos como MCrAlY. A degradação destes recobrimentos ocorre, normalmente, através de trincas ou descamação da película de óxido. Os recobrimentos tornar-se-ão, conseqüentemente empobrecidos dos elementos necessários para a formação das barreiras protetivas e estas deixam de serem formadas pelo recobrimento conduzindo à falha deste.

Existem, também, numerosos outros fatores que influenciam a vida útil dos recobrimentos que se adicionam às condições de uso e aos meios de exposição. Alguns destes fatores são, por exemplo, a composição e a espessura do recobrimento, bem como as suas propriedades mecânicas. Elevadas concentrações do elemento utilizado para a formação da barreira protetiva conduzem a uma maior vida útil, mas, entretanto, um certo limite não deve ser excedido devido à falta de ductilidade ou de fusão, por exemplo, que dependem do sistema em consideração. A adição de outros elementos também pode ser importante, como por exemplo, a adição de cromo que permite um recobrimento no qual o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é mais estável mesmo com baixos teores de alumínio, e a adição de Y que aumenta a adesão da alumina, mesmo a altas temperaturas.<sup>(2)</sup>

As trincas nos recobrimentos podem ocorrer como um resultado de tensões térmicas, provenientes nas diferenças nos coeficientes de expansão térmica, ou por tensões resultantes da operação de deposição. Alguns recobrimentos de MCrAlY são susceptíveis ao trincamento através de fadiga térmica, entretanto este problema pode ser resolvido através de alterações no tipo e na composição do recobrimento.

A espessura dos recobrimentos é um aspecto fundamental, sendo que o

recobrimento atua como uma barreira de oxigênio, evitando a descarbonetação do substrato, quando aplicado em maiores espessuras.

### **3 . 6 . 2 . Degradação de Recobrimentos**

Muitos elementos metálicos têm uma afinidade muito maior por oxigênio do que por outros elementos reativos do ambiente. Recobrimentos em ambientes gasosos misturados com oxigênio degradam através da formação de óxidos, mas os outros reagentes conduzem, geralmente, a que a degradação se processe mais rapidamente. O aumento da taxa de degradação pode se dar por um grande número de motivos. O mecanismo pelo qual alguns destes reagentes secundários afetam a degradação do recobrimento, certamente, envolve a formação de produtos de corrosão através dos quais o transporte é mais rápido quando comparado aos óxidos. Mas existem outros efeitos importantes, o reagente secundário, principalmente o enxofre, deve afetar adversamente a aderência do óxido. Também, produtos de reagentes adicionais são formados no recobrimento logo abaixo do filme de óxido, e quando os óxidos descamam, a oxidação seletiva do alumínio ou do cromo é mais difícil por causa da sua presença. Um exemplo disto é o fato de uma liga Fe-15Cr oxidar muito mais rapidamente em meio rico em CO<sub>2</sub> do que em meio de oxigênio, isto por causa da formação de carbonetos <sup>(2)</sup>.

Em meios nos quais a pressão parcial de oxigênio é muito baixa ou negligenciável, a formação de óxido não é importante e outras fases, como sulfetos ou cloretos, exercem papéis dominantes no processo de degradação. Desde que o transporte, do meio corrosivo e do produto de corrosão, nestas fases é mais rápida do que nos óxidos, a degradação do recobrimento é geralmente mais rápida quando comparada à oxidação. É possível que ocorra, também, a formação de produtos voláteis, os quais resultarão em uma



degradação a taxas muito mais aceleradas.

Quando encontramos ambientes que contenham uma pequena quantidade de oxigênio, um revestimento inteiramente diferente deve ser exigido a fim de se apresentar uma boa resistência à corrosão. Por exemplo, em gases muito ricos em cloro, revestimentos com alumínio degradam extremamente rápido devido à formação de produtos de corrosão voláteis, e revestimentos que venham a formar produtos de corrosão sólidos degradarão a taxas muito lentas.

A degradação de ligas é usualmente mais severa quando depósitos fundidos se acumulam na superfície. A sequência de degradação consiste, usualmente, de um estágio inicial, durante o qual o ataque é praticamente o mesmo que para a liga na ausência do depósito, e o estágio de propagação, durante o qual o ataque aumenta substancialmente. A duração do estágio inicial e o tipo de degradação durante o estágio de propagação dependem do tipo de depósito. Uma ampla variedade de depósitos é importante para os processos industriais, dos quais alguns exemplos típicos são  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e soluções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaVO}_3$ . Os depósitos podem tornar-se ácidos ou básicos, dependendo da natureza das reações que ocorrem entre o depósito e o revestimento. Este tipo de corrosão é mais comumente encontrado em equipamentos que trabalham a altas temperaturas.<sup>(2)</sup>

### **3 . 6 . 3 . Resistência à corrosão dos materiais a serem depositados nos conjugados**

#### **3 . 6 . 3 . 1 . Ligas a base de Níquel**

O níquel e as ligas a base de níquel desempenham uma importância vital na indústria moderna, isto, devido, principalmente, a sua capacidade de resistir a uma ampla variedade de severas condições de operações. Estas ligas

apresentam boa resposta em ambientes corrosivos, altas temperaturas, elevadas solicitações mecânicas e inclusive combinações destes fatores. <sup>(34)</sup>

O níquel apresenta boa resistência à corrosão em ambiente atmosférico, em águas naturais, em ácidos não oxidantes e uma excelente resistência à corrosão em meios alcalinos, desempenhando, desta forma, um grande papel tanto como elemento de liga, em sua forma pura, quanto como base no desenvolvimento de ligas. <sup>(34)</sup>

Adições de cromo conferem um aumento na resistência a meios oxidantes, como ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e crômico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ), e são responsáveis, também, pelo acréscimo da resistência a oxidação a elevadas temperaturas e da resistência ao ataque por  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e gases sulfurosos. <sup>(34)</sup> Embora sejam produzidas ligas com até 50% de Cr, as adições mais comuns estão na faixa de 15 a 30%.

O alumínio e o titânio, frequentemente utilizados em pequenas quantidades, têm o propósito de proporcionarem desoxidação e retenção do carbono e/ou nitrogênio presentes na liga. <sup>(34)</sup> O alumínio também é utilizado devido a sua capacidade de formar filmes de alumina fortemente aderidos a altas temperaturas, o que proporciona uma elevada resistência à oxidação, carburetação e cloração. <sup>(34)</sup>

### **Comportamento das ligas de níquel em ambientes corrosivos**

O níquel e as suas ligas, assim como o aço inoxidável, oferece uma ampla resistência à corrosão. Entretanto, o níquel é capaz de acomodar maiores quantidades de elementos de liga, principalmente cromo, molibdênio e tungstênio, em solução sólida do que o ferro, tornando possível a sua utilização em ambientes mais severos do que o aço inoxidável <sup>(34)</sup>. A

resistência à corrosão dos aços inoxidáveis e das ligas a base de níquel é devida principalmente à presença de cromo. O cromo em solução sólida, em quantidades superiores a 12%, é responsável pela formação de uma película extremamente fina na superfície do metal. O óxido impermeável e insolúvel em meios corrosivos oxidantes é o principal responsável pelas características de resistência à oxidação destes aços.

Ligas a base de níquel são utilizadas para resistirem a corrosão e a altas temperaturas em variadas aplicações comerciais, que demandam resistência aos mecanismos de corrosão aquosa, como corrosão uniforme, ataque localizado, ou resistência à oxidação a temperaturas elevadas, sulfetização ou carbonetação. <sup>(34)</sup> Muitas ligas têm sido desenvolvidas para resistirem a estas e a outras formas de ataque, e frequentemente têm encontrado aplicações em áreas e processos diversos daqueles para os quais foram desenvolvidas.

### **Interação eletroquímica e corrosão**

Embora a resposta eletroquímica de um metal em um eletrólito seja um assunto vasto e complexo, muitos dos fenômenos de corrosão observados para as ligas a base de níquel, podem ser qualitativamente compreendidos em termos do diagrama mostrado na figura 3.3.

Geralmente dois tipos de comportamento são exibidos por metais em solução, e estão representados na figura 3.3.

- Tipo I, no qual a corrosão, ou a corrente anódica, aumentam com o potencial, para toda faixa de potencial percorrida.
- Tipo II, no qual a corrente anódica inicialmente aumenta com o potencial (comportamento ativo) e então decresce para um valor pequeno e constante (comportamento passivo), e finalmente torna a aumentar (comportamento transpassivo).

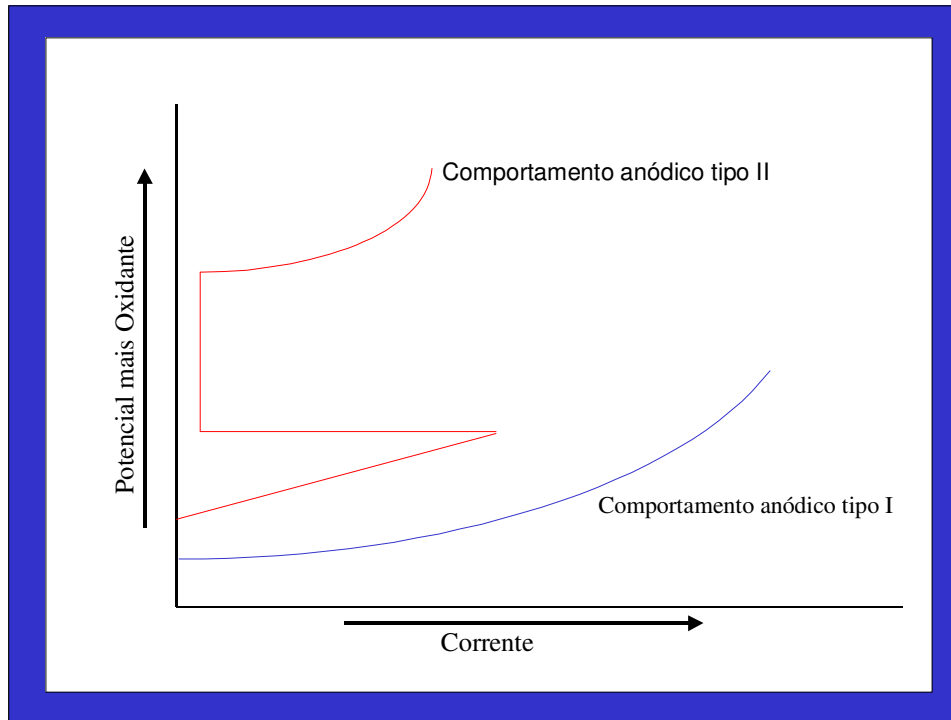


Figura 3.3: Esquema dos dois tipos básicos de comportamentos eletroquímicos exibidos por ligas a base de níquel. <sup>(34)</sup>

Esses dois tipos de comportamento não são propriedades intrínsecas de uma dada liga, tal como o módulo de elasticidade, mas é o resultado da interação da liga com um dado ambiente.

### **Resistência à Corrosão em Meio Ácido**

O ácido sulfúrico é o mais comumente utilizado na indústria química e sua natureza eletroquímica apresenta uma grande variação dependendo da concentração e do seu conteúdo de impurezas. O ácido sulfúrico puro é considerado não oxidante até uma concentração de 50 a 60%, a partir da qual passa a ser considerado oxidante <sup>(34)</sup>. As taxas de corrosão das ligas a base de níquel, em geral, aumentam com a concentração do ácido, estando esta abaixo

de 90%. O ácido sulfúrico em concentrações superiores a esta costuma ser menos corrosivo <sup>(34)</sup>.

Ligas de Níquel-cromo-molibidênio exibem uma resistência muito elevada à corrosão puntiforme (PITE) em ácido clorídrico, embora este seja o tipo de corrosão predominante em ambientes que contenham cloretos <sup>(34)</sup>.

### **Resistência a corrosão em meios alcalinos**

O níquel é extensivamente utilizado em processos que envolvem hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH), em todas as faixas de concentrações e temperaturas. E sua resistência é ainda observada, quando estes alcális estão na forma fundida. <sup>(34)</sup>

Contaminações de cloretos, cloratos e hipocloritos podem aumentar a taxa de corrosão e, embora, o níquel seja resistente à maior parte dos meios alcalinos, ele não resiste à solução de hidróxido de amônio.

### **3 . 6 . 3 . 2 . Carboneto de Tungstênio**

A resistência a corrosão de carbonetos é baseada em dois componentes muito distintos. O cobalto que possui uma fraca resistência tanto à oxidação quanto à corrosão e o carboneto de tungstênio que apresenta uma excelente resistência a corrosão e uma moderada resistência à oxidação <sup>(35)</sup>. Em aplicações para corrosão as adições de cobalto, normalmente, variam de 0 a 10%, com algumas exceções nas quais tem-se até 15% <sup>(35)</sup>.

Desta forma, a mais importante variável no comportamento à corrosão dos carbonetos é o conteúdo da matriz que eles apresentam e uma vez que o cobalto sofre uma corrosão mais acentuada que o carboneto, uma pequena

quantidade da matriz de cobalto é o mais indicado.

### **Corrosão em meio aquoso**

O carboneto de tungstênio é insolúvel na maioria dos ácidos, assim como, em soluções alcalinas e salinas. Ele é solúvel apenas em misturas de ácido nítrico com ácido clorídrico ( $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ ) e de ácido nítrico e ácido fluorídrico ( $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ ). O cobalto e o níquel mostram uma significativa solubilidade em todos os ácidos, mas, ainda assim, o níquel resiste melhor que o cobalto <sup>(35)</sup>.

A corrosão do WC-Co, desta forma, é baseada na remoção superficial do cobalto, remanescendo um esqueleto de carbonetos. Entretanto, devido ao desgaste e à abrasão este esqueleto é, também, rapidamente removido <sup>(35)</sup>. Para baixos teores de cobalto, a taxa de ataque é reduzida e para condições nas quais o meio não é tão agressivo, o cobalto torna-se benéfico. Em condições mais severas de corrosão, entretanto, o uso de cobalto torna-se proibitivo.

A tabela III.2, apresenta a resistência à corrosão do WC-Co para meios corrosivos comuns, dos quais alguns foram utilizados neste trabalho de pesquisa.

Tabela III.2 - Resistência à corrosão para WC-Co cementado em vários meios<sup>(29)</sup>

Meio Corrosivo	Concentração	Temperatura	pH	Grau de Resistência
HCl	0,5%	Ambiente	1	D
HCl	0,5%	60°C	1	D
HCl	10%	Ambiente	-----	D
HCl	37%	Ambiente	-----	D
HCl	37%	100°C	-----	D
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5%	Ambiente	1,2	C – D
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5%	60°C	1,2	D
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5%	Ambiente	-----	C
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5%	100°C	-----	D
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10%	Ambiente	0	D
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10%	60°C	0	D
NaOH	5%	Ambiente	14	A
NaOH	5%	100°C	14	B
NaOH	40%	Ambiente	16	A
NaOH	40%	60°C	16	A
Água de Caldeira	-----	66°C	-----	B
Água Destilada	-----	Ambiente	-----	A
Água de Torneira	-----	Ambiente	-----	B
Água do Mar	-----	Ambiente	-----	A

Legenda: A: Altamente resistente, ataque negligenciável;

- B: Resistente, leve ataque;
- C: Resistência fraca, ataque moderado;
- D: Não resistente, não adequado.

### **Resistência do WC-Co à Oxidação**

O WC-Co cementado é razoavelmente resistente à oxidação ao ar a temperaturas de até 650 a 700°C. O constituinte mais rapidamente afetado é o WC, o qual oxida a WO<sub>3</sub>. Em oxigênio, a temperatura limite é inferior e uma rápida deterioração irá ocorrer a aproximadamente 500°C. Mesmo em ar, na prática utiliza-se como temperatura limite 500 a 600°C.

### **3.7. Características dos materiais depositados**

#### *METCO 43C-NS - Pó composto de Níquel-Cromo* <sup>(36)</sup>

Foi desenvolvido especialmente para resistir a meios oxidantes e a gases corrosivos em temperaturas de até 980°C. Pode ser usado como camada de ligação sob revestimentos cerâmicos, sendo utilizado como barreira de oxigênio. Desenvolvido para resistir ao aquecimento e evitar a remoção de carbono de aços baixo-carbono, quando aplicado em forma de camadas mais espessas. Possui as seguintes características:

- Distribuição granulométrica: -106+45 µm (-140+325 mesh - Tyler).
- Composição Química (% em peso): Níquel: 80% Cromo: 20%
- Ponto de Fusão: 1400°C.

#### *METCO 443NS - Pó composto de Níquel- Cromo/Alumínio* <sup>(36)</sup>

O METCO 443 foi especialmente desenvolvido para produzir recobrimentos com um número de benefícios únicos. Estes recobrimentos são muito



resistentes para oxidação e efeitos de gases corrosivos a altas temperaturas. É recomendado para ser utilizado como camada de ligação sob revestimentos cerâmicos.

O pó METCO 443 proporciona uma reação exotérmica quando aspergido, que apesar de não tão intensa quanto aquela experimentada pelo recobrimento METCO 450 (Pó composto de Níquel/alumínio), é vigorosa o suficiente para proporcionar uma ligação mais consistente que a obtida com materiais que não experimentem esta reação, conduzindo a uma adesão mais elevada para este recobrimento. Isto, também, provoca uma melhor ligação interpartículas, o que resulta em uma maior integridade para o recobrimento do que aquela apresentada por materiais que não sofrem a reação.

Recobrimentos realizados com o pó METCO 443 Níquel/Cromo/Alumínio são preferíveis que aqueles com METCO 43C-NS em muitas situações, pois os recobrimentos de METCO 443 têm maior resistência à oxidação e apresentam maior rugosidade provocando uma maior adesão da camada superficial.

Possui as seguintes características:

- Distribuição granulométrica:  $-125+45 \mu\text{m}$  ( $-120+325$  mesh - Tyler).
- Composição típica (% em peso): Alumínio 6% e NiCr 80/20 94%
- Ponto de Fusão:  $660^{\circ}\text{C}$

*METCO - DIAMALLOY 2004 - Pó constituído de WC-12Co<sup>(36)</sup>*

Faixa granulométrica:  $-45+5 \mu\text{m}$  ( $-325$  mesh-Tyler  $+5 \mu\text{m}$ )

O pó para recobrimento Diamalloy 2004 exibe uma melhor resistência ao desgaste abrasivo a baixas temperaturas que qualquer outro recobrimento Diamond Jet. Estes recobrimentos são tipicamente densos, possuem ótima aderência, exibem um limite mais amplo de espessuras e apresentam maior resistência ao desgaste abrasivo que os recobrimentos padrões WC-Co.

Diamalloy 2004 é recomendado para aplicações nas quais o desgaste abrasivo é o mecanismo principal de desgaste e o sucesso deste recobrimento em aplicações abrasivas é atribuído principalmente a sua excepcional integridade. Produz um recobrimento duro e denso, fornecendo também um bom valor de aderência. É utilizado para o recobrimento de partes específicas de máquinas, casa de bombas ou outras aplicações sujeitas a ambientes agressivos, quanto ao desgaste. Entretanto não deve ser usado a temperaturas superiores a 500°C em meios corrosivos.

### **3 . 8 . Revisão das técnicas utilizadas**

#### **3 . 8 . 1 . Caracterização dos recobrimentos**

Em processos de aspersão térmica, os parâmetros de processo afetam a estrutura e o desempenho do recobrimento, resultando, em muitos casos, em uma microestrutura com muitos defeitos, incluindo porosidades e, no caso de metais depositados a plasma atmosférico, oxidação. Estas imperfeições são normalmente determinadas através de análise metalográfica. Em adição, desde que a construção do recobrimento envolve altas taxas de solidificação, tem-se, também, uma significativa quantidade de fases metaestáveis, que provavelmente serão revertidas em suas fases mais estáveis se sujeitas a altas temperaturas. Sendo assim, uma análise de fases constituintes é da maior importância e pode ser obtida através de uma análise de difração de raios-X.

As propriedades mecânicas de recobrimentos realizados por plasma são anisotrópicas devido a sua estrutura lamelar e a sua solidificação direcional e a dureza do recobrimento variará com a taxa de resfriamento se ocorrerem diferenças significativas nas várias fases que são formadas. Normalmente, o recobrimento formado contém poros e a distribuição de elementos químicos

nas lamelas não é uniforme <sup>(37)</sup>, resultando em resistências variáveis contra os efeitos de degradação pelo ambiente. Outro fator a ser observado é a reação de partículas com a vizinhança, pois um tipo de heterogeneidade de recobrimentos é a presença de óxidos, formados devido à reação de partículas aquecidas com a atmosfera vizinha antes da partícula atingir o substrato.

### 3 . 8 . 1 . 1 . Análise de Microestrutura

As propriedades físicas e o comportamento esperado para um recobrimento irão depender da força coesiva entre as lamelas, o tamanho e a morfologia dos poros, a ocorrência de trincas e defeitos e finalmente a microestrutura. E, desta forma, a análise metalográfica é a primeira ferramenta utilizada para avaliar um recobrimento produzido por aspersão térmica.

As microestruturas obtidas por aspersão térmica são baseadas na solidificação de muitas partículas individuais fundidas, isto é, uma lamela resultará quando uma partícula de material fundido atingir a superfície, achatar-se e solidificar-se. A estrutura formada pelo conjunto destas lamelas dependerá de uma variedade de fatores como: velocidade da partícula, temperatura, diâmetro das partículas e perfil superficial do substrato. O aumento da velocidade conduz a um aumento no achatamento e na dispersão da gota. As taxas de resfriamento e solidificação de depósitos por aspersão térmica são dependentes da solidificação das lamelas individuais e das condições do substrato e, como consequência destas altas taxas de resfriamento, fases amorfas e metaestáveis são comumente observadas em recobrimentos processados por plasma.

As análises metalográficas são usualmente realizadas em seções polidas com a finalidade de se avaliar as imperfeições estruturais e se obter um detalhado exame da interface substrato-recobrimento. Para este tipo de avaliação tanto a microscopia ótica quanto a microscopia eletrônica de varredura são bastante

úteis.

### 3 . 8 . 1 . 2 . Análise de fases presentes

Tal como na análise de materiais, a composição de fases de recobrimentos processados por aspersão térmica é obtida através da análise de difração de raios-X. No caso de recobrimentos por aspersão térmica, entretanto, os depósitos são sujeitos a uma rápida solidificação e muitas fases metaestáveis encontram-se presentes. Em adição, como é comumente observado no estudo de materiais rapidamente solidificados, fases amorfas também estão presentes. Ambas estas considerações adicionam dificuldades à interpretação dos difratogramas.

#### **Avaliação do Parâmetro de Rede**

Muitas aplicações de análises por difração de raios X requerem o conhecimento preciso dos parâmetros de rede do material estudado. Como uma das principais aplicações deste tipo de estudo, tem-se a análise de soluções sólidas, pois, uma vez que o parâmetro de rede de uma solução sólida varia com a concentração de soluto, a composição desta pode ser avaliada a partir do seu parâmetro de rede. Entretanto, uma vez que, uma alteração na concentração de soluto produz somente uma pequena alteração no parâmetro de rede, uma medida precisa deste parâmetro de rede deve ser realizada, para poder-se avaliar estas alterações <sup>(38)</sup>.

O processo de medida do parâmetro de rede é um processo indireto, mas, com o qual uma alta precisão é facilmente obtida. O parâmetro de rede ( $a$ ) de uma substância de estrutura cristalina cúbica é diretamente proporcional ao espaçamento interplanar observado em sua estrutura cristalina. Através da medida do ângulo  $\theta$  para os picos do difratograma, pode-se, através da lei de Bragg, determinar o valor do espaçamento interplanar ( $d$ ), e uma vez conhecido o valor de  $d$ , calcula-se o parâmetro de rede.

Para sistemas cristalinos cúbicos o parâmetro de rede é calculado da seguinte forma:

Sabe-se que os raios X somente são difratados quando as condições satisfazem a lei de Bragg:  $\text{sen } \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$ , onde o ângulo  $\theta$  é a metade do ângulo

entre o feixe difratado e a direção original do feixe,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X, e  $d_{hkl}$  é o espaçamento interplanar entre os planos que causam a interferência construtiva do feixe.

Combinando-se a equação de Bragg com a equação de espaçamento interplanar para estruturas cristalinas cúbicas,  $d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ , temos que:

$$\text{sen}^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a_0^2} (h^2 + k^2 + l^2).$$

Calcula-se então o valor de  $a_0$  utilizando-se a seguinte equação:  $a_0 = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ . (39)

Entretanto, uma vez que a equação de Bragg utiliza o  $\text{sen} \theta$  ao invés de  $\theta$  a precisão de  $d$ , e conseqüentemente de  $a$ , dependerão de  $\text{sen} \theta$  que é um valor derivado e não de  $\theta$  que é um valor medido. Isto é conveniente porque o valor de  $\text{sen} \theta$  se altera muito pouco com alteração de  $\theta$  quando este se aproxima de  $90^\circ$ , mas por outro lado a posição angular do feixe difratado é muito mais sensível a uma diferença no espaçamento interplanar a medida que  $\theta$  aumenta<sup>(38)</sup>.

Entretanto, embora o erro da medida do parâmetro de rede diminua significativamente à medida que o valor de  $2\theta$  aproxima-se de  $180^\circ$ , não é possível a observação de um feixe refletido neste ângulo. Desta forma, como os valores calculados de  $a$  para os vários picos do difratograma aproximam-se do valor real a medida que  $2\theta$  aumenta, pode-se encontrar o valor verdadeiro através da construção de um gráfico de valores medidos em função de  $2\theta$  e

extrapolá-lo para  $2\theta=180^\circ$ . Mas, infelizmente esta curva não é linear e a extrapolação de uma curva não linear é imprecisa. Utiliza-se então um gráfico dos valores calculados de  $a$  para cada pico em função de certas funções de  $\theta$ , ao invés do valor de  $\theta$  ou de  $2\theta$  diretamente, a curva resultante é então uma linha reta e pode ser extrapolada com confiança.

Em termos de precisão dos resultados obtidos, pode-se se dizer que sem a utilização da extrapolação, simplesmente utilizando-se o valor de  $a$  calculado através do pico de ângulo mais elevado do difratograma, consegue-se normalmente uma precisão de 0,01 Å. O que, uma vez que os parâmetros de rede das substâncias de interesse em metalurgia se aproximam de 3 a 4 Å, representa um erro de 0,3%. Já, com a utilização de adequadas técnicas experimentais e funções de extrapolação, esta precisão pode ser aumentada para 0,001 Å e o erro reduzido para 0,03%, sem muita dificuldade. <sup>(38)</sup>

### **3 . 8 . 2 . Medidas de aderência para recobrimentos**

O mecanismo de adesão de recobrimentos aspergidos termicamente é ainda assunto de muitas discussões e controvérsias. Por causa do rápido resfriamento, existe uma interdifusão limitada entre o material do substrato e do recobrimento e, então, a ligação é, na realidade, muito mais mecânica do que química ou metalúrgica e os valores de aderência irão depender muito do substrato e dos parâmetros de recobrimento.

Para muitas aplicações, o critério mínimo exigido para que um desempenho aceitável seja obtido é que a aderência do recobrimento no substrato seja suficiente para que o recobrimento permaneça sobre o substrato durante o período de vida útil do componente. Sendo assim, em todos os projetos um requisito básico é a medida do nível de aderência entre o substrato e o recobrimento, a fim de garantir que os propósitos do recobrimento serão

atingidos.

A definição de adesão, segundo a ASTM, é: “O estado no qual duas superfícies são mantidas juntas através de forças interfaciais as quais devem consistir de atrações por valência, forças de ligação ou através de ambas”.

Uma importante distinção deve ser feita entre adesão e aderência. A adesão designa os mecanismos de ligação entre dois corpos e a aderência é a medida de ligação mecânica entre estes dois corpos. A adesão básica (BA), é o máximo valor atingível e a aderência experimental ou prática (EA), que deve ser referida como força de ligação ou força de adesão. A relação entre EA e BA é dada por:

$$EA = BA \times f \text{ (outros fatores),}$$

Sendo  $BA \geq EA$  devido a influência de outros fatores no teste, os quais incluem tensões internas do revestimento e a técnica utilizada para a avaliação da força de ligação.

A medida experimental da aderência pode ser obtida de duas formas:

- (a) definindo-se a força de adesão como a força máxima exercida por unidade de área exercida quando dois materiais são separados, e
- (b) definindo-se o trabalho de aderência como o trabalho realizado quando um material é separado, ou destacado, do outro. Se a quebra ocorre na interface entre A e B é denominada falha de adesão; se ela ocorre dentro de A ou de B, então, é denominada falha de coesão.

Dependendo das respostas dúcteis-frágeis do sistema substrato-revestimento, um grande número de modos de falha pode ocorrer em um ensaio de adesão, e embora a falha deva começar na interface, ele pode se propagar dentro do substrato. Alternativamente, a fratura completa da

espessura pode levar a falha da interface recobrimento-substrato.

O teste ideal de aderência deve ser não destrutivo, reproduzível, quantitativo e diretamente relacionado com a confiabilidade do recobrimento em aplicações específicas. Não existe, atualmente, nenhum teste para avaliação prática de aderência que preencha todos estes requisitos e todos os testes comumente usados são por natureza destrutivos.

Os testes de aderência podem ser divididos em três categorias: métodos de nucleação, métodos mecânicos e métodos mistos. Em adição a alguns métodos mistos, os métodos mecânicos são os de maior interesse prático. Nos métodos mecânicos, a aderência é determinada através da aplicação de uma força no sistema recobrimento-substrato. A força pode ser aplicada tanto de forma normal quanto paralela à interface, bem como pode ser introduzida indiretamente por alguns estímulos como indentação ou laser.

Algumas técnicas mecânicas, conhecidas como métodos de arrancamento, são baseadas na formação de uma ligação entre o recobrimento e um tracionador normal a interface substrato-recobrimento, a fim de se determinar o valor prático da adesão, ou seja, a aderência. Provavelmente, o teste mais amplamente utilizado para quantificação da força de aderência seja aquele no qual um medidor de força é aplicado para a determinação da tensão de arrancamento. O método de arrancamento direto, representado na figura 3.4, é muito empregado, embora apresente as seguintes deficiências: (a) os testes simples de tração frequentemente envolvem uma mistura complexa de forças de trativas e de cisalhamento, dificultando a interpretação dos resultados, (b) o alinhamento deve ser perfeito para garantir um carregamento uniforme ao longo da interface, (c) tais testes são limitados pelas tensões adesivas atingidas e a máxima aderência que pode ser medida deve ser inferior a tensão de ligação do material utilizado para a fixação dos corpos de prova, o



qual está usualmente na faixa entre 6,5 e 90 MN/m<sup>2</sup> (um epoxi) (d) é possível que o adesivo ou o solvente penetrem no recobrimento afetando a interface substrato-recobrimento, afetando a interface substrato-recobrimento.

Este teste é descrito pela norma ASTM C633-79. As amostras utilizadas, neste ensaio, são cilíndricas e possuem um diâmetro de 25,4 mm e um recobrimento de espessura na faixa de 400 a 450 µm. A tensão aplicada é crescente e a velocidade constante, podendo estar na faixa de 0,78 a 1,2 mm/min.

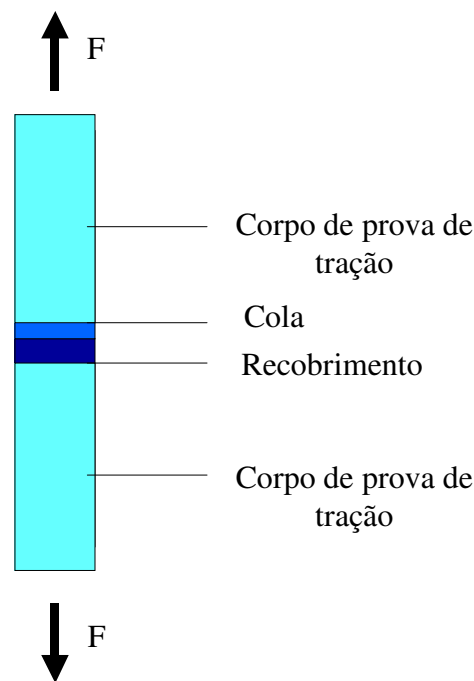


Figura 3.4 - Diagrama esquemático de um método direto de arrancamento

Uma outra forma do método de arrancamento é o de cisalhamento tangencial ou técnica de cisalhamento por sobreposição na qual a carga para destacamento é aplicada paralelamente à interface recobrimento-substrato e a tensão cisalhante medida é a força tangencial por unidade de área, requerida para quebrar a ligação entre o filme e o substrato. As vantagens que esta técnica apresenta sobre o ensaio de tração são: (a) evita a severa deformação no substrato; (b) o filme é fixado sobre uma área relativamente grande e então

a tensão é menos concentrada; (c) o valor de tensão medido aproxima-se do valor de cisalhamento puro.<sup>(2)</sup>

### **3 . 8 . 3 . Ensaios de Corrosão**

O comportamento à corrosão é resultado de uma combinação das propriedades do metal e do ambiente ao qual este está exposto <sup>(11)</sup>. Desta forma não existe nenhum ensaio de corrosão que seja universal para todos os propósitos. Os fatores associados com ambos, o metal e o ambiente devem ser considerados e controlados, quando necessário, para o estabelecimento das condições adequadas para o ensaio.

Ensaio de corrosão adequadamente conduzidos podem significar uma economia de milhões de dólares, pois representam um meio de se evitar o uso de um material sob condições inadequadas ou, então, a utilização de um material muito mais caro do que o que se faz necessário <sup>(11)</sup>. Os ensaios de corrosão também ajudam no desenvolvimento de novas ligas que sejam mais baratas, mais eficientes, mais duráveis ou ofereçam mais segurança do que as ligas normalmente utilizadas.

Os ensaios podem ser simples e oferecerem resultados em poucas horas, ou podem ser bastante complexos e requererem o trabalho combinado de pesquisadores durante anos.

#### **3 . 8 . 3 . 1 . Ensaio de Avaliação de Corrosão por Imersão**

O ensaio de imersão é um ensaio através do qual podemos avaliar a perda de massa da espécie em análise, bem como alterações microestruturais sofridas pelo corpo de prova durante o processo de corrosão. A experiência tem mostrado que nem todos os metais e ligas respondem de forma similar para os

diversos fatores que afetam a taxa de corrosão e desta forma alguns tipos de testes para avaliação acelerada da corrosão indicam resultados errôneos. No planejamento de um teste de corrosão, uma consideração muito importante deve ser dada aos fatores que podem influenciar a corrosão, pois caso contrário conclusões errôneas podem ser obtidos.

### **Equipamento**

Uma montagem versátil e conveniente deve ser utilizada, a qual consiste de um erlenmayer ou outro frasco de dimensões adequadas (usualmente de 500 a 5000ml), um condensador de refluxo com lacre atmosférico, um regulador de temperatura, um acessório de aquecimento e um suporte para a amostra. Se agitação é necessária, a montagem pode ser modificada para incluir um mecanismo de agitação, como um agitador magnético, por exemplo. É importante ressaltar que os componentes sugeridos podem ser modificados, simplificados ou sofisticados de acordo com as necessidades de uma ou outra investigação em particular.

Um frasco de reação de gargalo mais largo pode ser utilizado quando a configuração ou o tamanho do corpo de prova não permitir a sua passagem através do pescoço do erlenmayer. Para o caso de soluções que corroam o vidro, os frascos devem ser confeccionados em metais ou plásticos adequados.

Quando a temperatura não é alvo de investigação, um erlenmayer simples fechado é suficiente para a realização do ensaio, no entanto, é importante se observar que um béquer aberto não deve ser utilizado devido a um maior risco de evaporação ou de contaminação.

### **Ensaio de Imersão** <sup>(40)</sup>

Em testes de laboratório, a corrosão uniforme de réplicas, usualmente, varia em torno de 10% para as mesmas condições de ensaio. Exceções nas quais uma ampla diferença é observada, podem ocorrer em condições de vizinhança da passividade dos metais ou ligas, as quais dependam do filme de passivação para apresentarem resistência à corrosão. Desta forma pelo menos duas réplicas são necessárias para cada teste.

O tamanho e a forma dos corpos de prova variam com o propósito do teste, natureza do material e aparelhagem utilizada. Uma ampla superfície com uma menor quantidade de bordas é o mais desejado; essas razões podem ser obtidas através de amostras quadradas ou circulares com a menor espessura possível. Máscaras podem ser utilizadas quando apenas uma região do corpo de prova for de interesse na quantificação da taxa de corrosão. É importante que todos os corpos de prova sejam medidos cuidadosamente para permitir um cálculo acurado das áreas expostas em cada um.

Resultados mais uniformes são esperados quando uma remoção das camadas mais superficiais dos corpos de prova é realizada, antes de iniciarmos o teste, para que sejam eliminadas variações da superfície original. Isto pode ser obtido através de tratamento químico, remoção eletrolítica, jateamento com partículas abrasivas ou através de lixamento, tendo-se, entretanto, o cuidado de não se provocar um endurecimento da superfície. No intervalo de tempo decorrido, entre a realização da preparação e a imersão, o corpo de prova deve ser mantido no interior de um dessecador.

O corpo de prova deve ser desengraxado e limpo com água e um solvente adequado (como acetona, metanol ou uma solução 50% de metanol) e seca no ar. Limpeza em ultrassom também é sugerida. As amostras secas devem ser pesadas em uma balança analítica com uma acurância mínima de 0,1 mg.

A seleção das condições para um teste de laboratório deve ser determinada de

acordo com o propósito do teste. O volume da solução deve ser grande o suficiente para se evitar apreciáveis mudanças na corrosividade durante o ensaio. Estas alterações podem ocorrer tanto devido à exaustão dos constituintes corrosivos, quanto através da acumulação de produtos de corrosão que possam afetar processo futuro de corrosão. A margem recomendada é a de que disponhamos de 40 ml da solução corrosiva para cada cm<sup>2</sup> de superfície do corpo de prova, no mínimo.

Embora a duração de qualquer ensaio seja determinada pela natureza e pelo propósito do ensaio, muitas formas de se avaliar a duração de um ensaio de corrosão por imersão estão disponíveis na literatura e a definição desta duração irá depender do material a ser avaliado, do meio corrosivo e das informações disponíveis de ambos.

Após o ensaio de imersão ser encerrado torna-se necessário uma limpeza da superfície para que a taxa de corrosão seja avaliada, no entanto, antes dos corpos de prova serem limpos, sua aparência deve ser observada e registrada. Localização dos depósitos, variações nos tipos de depósitos, ou a variação nos produtos de corrosão são extremamente importantes na avaliação de corrosão localizada, como a ocorrência de pitting. A limpeza dos corpos de prova após a realização do ensaio é um passo vital na realização do teste e se não realizado de forma adequada pode ser responsável pelo comprometimento dos resultados. Esta limpeza deve ser responsável pela remoção dos produtos de corrosão e evitar a remoção de material não corroído. Não existem regras fixas que possam ser aplicadas, uma vez que os procedimentos irão variar, dependendo do tipo de material que está sendo limpo e da aderência dos produtos de corrosão. Os métodos de limpeza podem ser mecânicos, químicos ou eletrolíticos.

Após os corpos de prova terem sido limpos, eles devem ser repesados com a

mesma acurância da pesagem inicial. A perda de massa durante o período de teste é utilizada como a principal avaliação da corrosão. Após a repesagem dos corpos de prova deve-se examinar a presença de pits, e se esses existirem devemos quantificar a sua ocorrência e a sua profundidade, bem como observar seus tamanhos, formas e distribuição.

O cálculo da taxa de corrosão requer algumas informações e algumas suposições:

- A utilização de taxas de corrosão implica que toda a massa foi perdida devido à corrosão uniforme e não devido a corrosão localizada, como ocorrência de pitting e corrosão intergranular de áreas sensibilizadas.
- Também devemos supor que nenhuma corrosão interna como dezincificação ou corrosão intergranular ocorreram

Uma vez que assumamos que uma corrosão interna e/ou localizada não está presente, a taxa média de corrosão pode ser calculada através da seguinte equação:

$$taxa = \frac{(K \times W)}{(A \times T \times D)} \quad (40)$$

onde:

K = uma constante (ver tabela III.3);

T = tempo de exposição em horas com precisão de 0,01h;

A = área em cm<sup>2</sup> com precisão de 0,01 cm<sup>2</sup>;

W = perda de massa em g com precisão de 1 mg;

D = densidade em g/cm<sup>3</sup>.

A tabela III.3, apresenta os valores da constante k para o cálculo da taxa de corrosão em diversas unidades.

Tabela III.3 : Tabela dos valores da constante K para a obtenção da taxa de corrosão em diversas unidades <sup>(40)</sup>.

<b>Unidade desejada para a taxa de corrosão</b>	<b>Constante (k) na equação da taxa de corrosão</b>
milésimo de polegada por ano (mpy)	$3.45 \times 10^6$
polegadas por ano (ipy)	$3.45 \times 10^3$
polegadas por mês (ipm)	$2.87 \times 10^2$
milímetros por ano (mm/y)	$8.76 \times 10^4$
micrometros por ano ( $\mu\text{m}/\text{y}$ )	$8.76 \times 10^7$
picometro por segundo (pm/s)	$2.78 \times 10^6$
gramas por metro quadrado por hora ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )	$1.00 \times 10^4 \times D^*$
miligramas por decímetro quadrado por dia (mdd)	$2.40 \times 10^6 \times D^*$
microgramas por metro quadrado por	$2.78 \times 10^6 \times D^*$

segundo ( $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{s}$ )	
---------------------------------------------------	--

### 3 . 8 . 3 . 2 . Ensaio Potenciodinâmico para avaliação da resistência à corrosão

Uma vez que a corrosão é na realidade um processo que envolve reações eletroquímicas de oxidação e de redução, é sensato que métodos eletroquímicos sejam utilizados para o estudo e a avaliação de sistemas de corrosão.

Mais especificamente, quando um metal é imerso em uma solução reações eletroquímicas características ocorrem na interface metal-solução, provocando a corrosão do metal. Quando a corrosão eletroquímica ocorre, a corrente que flui entre o anodo e o catodo provoca uma mudança no potencial elétrico. Esta mudança é denominada polarização e afeta a taxa de corrosão. Por sua vez, o potencial de equilíbrio, chamado de potencial de corrosão, e sua correspondente densidade de corrente podem ser medidos e pode-se calcular a taxa de corrosão através da utilização da lei de Faraday, se a corrente de corrosão for conhecida. Medidas diretas da corrente não são usualmente obtidas, pois ela flui entre muitas pequenas regiões anódicas e catódicas na superfície do metal. Portanto, mede-se a corrente indiretamente. Isto é obtido através do acentuamento do processo anódico ou catódico em um corpo de prova, com a adição de um eletrodo inerte e de um circuito externo. Por exemplo, se nós desejamos fazer nosso corpo de prova funcionar predominantemente como anodo, nós alteramos seu potencial para fazê-lo, enquanto que o eletrodo inerte funciona como catodo. Este exemplo pode ser chamado de polarização anódica, seu oposto é a polarização catódica.

Um metal livremente corroído desenvolve um potencial com seus íons em



solução. Com um circuito externo, nós podemos mudar este potencial, o qual em retorno muda o grau de corrosão do metal. O potenciostato é um instrumento, o qual é utilizado em um circuito externo para manter o potencial desejado constante, ou para mudar o potencial na direção desejada. Um esquema de um potenciostato é mostrado na figura 3.5.

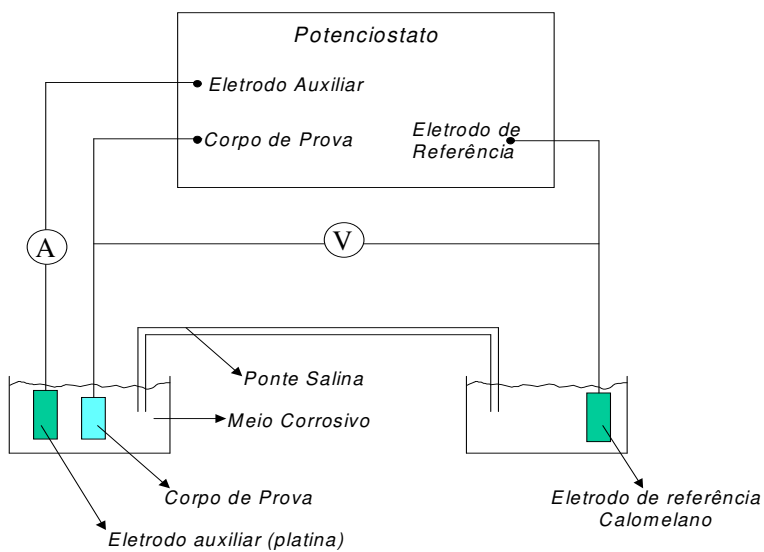


Figura 3.5 - Potenciostato para medidas de polarização <sup>(41)</sup>

Os potenciostatos podem funcionar para outros objetivos, mas são mais frequentemente utilizado para determinação de comportamentos de polarizações anódicas.

Normalmente, o potencial é mudado em direção nobre utilizando-se um circuito externo e este potencial é mantido por um tempo suficiente para que uma condição de equilíbrio seja atingida, então a corrente que flui no circuito externo é medida e este procedimento é repetido até que toda a faixa de potenciais desejados seja coberta. A técnica utilizada neste trabalho consiste na variação contínua do potencial na direção nobre, e o registro contínuo da corrente. O procedimento passo a passo é denominado técnica potenciostática, enquanto o método de variação contínua do potencial é denominado potenciodinâmico.<sup>(41)</sup>

### **Equipamento** <sup>(42,43)</sup>

A célula de teste deve ser construída para permitir que os seguintes itens sejam inseridos dentro da câmara da solução: o corpo de prova (comumente chamado de eletrodo de trabalho), um eletrodo auxiliar, o eletrodo de referência e entrada e saída para um gás inerte. A célula de teste deve ser construída de materiais que não corroam, deterioreem ou de alguma forma contaminem a solução de teste.

O sistema central é o potenciostato, que possui as seguintes funções básicas:

- (1) Controlar a diferença de potencial entre os eletrodos de referência e de trabalho, isto é, impõe o potencial aplicado  $E_{ap}$ .
- (2) Medir o fluxo de corrente entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência ( $I_{total}$ ).

O potenciostato também faz a disponibilização destes valores para um computador para futura análise.

O circuito de medida do potencial deve ter uma alta impedância, da ordem de

$10^{11}$  até  $10^{14}$   $\Omega$  para minimizar a saída de corrente do sistema durante as medidas.

## **Avaliação da Resistência à Corrosão a partir do Ensaio Potenciodinâmico** <sup>(43)</sup>

- Extrapolação de Tafel

Esta técnica é utilizada para a obtenção da corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) e a partir dela da taxa de corrosão. A partir da curva de Tafel pode-se obter o valor de  $i_{\text{corr}}$  diretamente ou, então, as constantes de Tafel ( $\beta_a$  e  $\beta_c$ ). As constantes de Tafel podem ser utilizadas com o valor de  $R_p$  (resistência de polarização) para o cálculo de  $i_{\text{corr}}$ .

Uma curva de Tafel é obtida através da varredura do intervalo de  $-250\text{mV}$  a  $250\text{mV}$  a partir do potencial de corrosão. Obtém-se a curva resultante através da representação do potencial aplicado em função do logaritmo da corrente medida.

Uma das formas de se determinar  $i_{\text{corr}}$  é através da sobreposição de uma linha reta ao longo da porção linear da curva anódica, ou catódica, e extrapolá-la até o potencial de corrosão. Sob condições ideais, a curva de Tafel será linear sobre uma faixa de potenciais. Para a curva catódica, isto ocorrerá entre  $-50\text{mV}$  e  $-250\text{mV}$  a partir do potencial de corrosão. Quando a linha de melhor ajuste é extrapolada em direção ao potencial de corrosão, o ponto de interseção informa a corrente de corrosão.

A inclinação da reta ajustada é denominada constante de Tafel ( $\beta$ ). Existe uma constante de Tafel anódica ( $\beta_a$ ), proveniente do ajuste na região linear anódica e uma constante de Tafel catódica ( $\beta_c$ ), proveniente da região linear catódica.

## **Resistência a Polarização**

A resistência à polarização é definida como sendo a resistência de um material à oxidação durante a aplicação de um potencial externo. A taxa de corrosão está diretamente relacionada à  $R_p$  e pode ser calculada a partir dela.

Em um experimento de resistência a polarização, obtém-se os dados através da varredura de uma faixa de  $\pm 20\text{mV}$  a partir do potencial de corrosão. A curva obtida mostra o potencial aplicado em função da corrente medida.

Para o cálculo da taxa de corrosão, faz-se necessária a determinação da corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ). Para a determinação da corrente de corrosão a partir do gráfico de resistência à polarização, necessita-se das constantes de Tafel ou pode-se utilizar valores conhecidos ou estimados.

A seguinte equação, mostra a relação entre o valor de  $R_p$ , as constantes de Tafel e a corrente de corrosão.

$$\Delta E/\Delta i = R_p = \beta_A \beta_C / \{2,3(i_{\text{corr}})(\beta_A + \beta_C)\}$$

Onde:

$\Delta E/\Delta i$ : é a inclinação da região linear da curva ( $R_p$ ), ( $\text{V}/\mu\text{A}$ );

$\beta_A$ : constante anódica de Tafel;

$\beta_C$ : constante catódica de Tafel;

2,3: logaritmo natural de 10;

$i_{\text{corr}}$ : corrente de corrosão ( $\mu\text{A}$ ).

A partir desta equação deriva-se a equação necessária para o cálculo da corrente de corrosão:

$$i_{\text{corr}} = (\beta_A \beta_C) / \{2,3(R_p)(\beta_A + \beta_C)\}$$

Uma vez determinada a corrente de corrosão, a taxa de corrosão pode ser calculada a partir da seguinte equação:

$$\text{Taxa de corrosão (MPY)} = \{0,13 \cdot i_{\text{corr}} \cdot (M_{\text{eq}})\} / \{A \cdot D\}$$

Onde:

$M_{\text{eq}}$ : é a massa equivalente (g/eq);

A: é a área (cm<sup>2</sup>)

D: é a densidade (g/cm<sup>3</sup>)

0,13: é um fator de conversão métrica de tempo.

Em adição as informações quantitativas, corrente e taxa de corrosão, o valor de  $R_p$  pode ajudar a avaliar a capacidade relativa de uma material de resistir à corrosão. Uma vez que a resistência à polarização é inversamente proporcional à corrente de corrosão, torna-se, este, um valor prático para a construção de um rank de resistência à corrosão de materiais. Assumindo-se que todas as amostras possuem igual área superficial, os materiais com valores mais elevados de  $R_p$  possuirão as mais elevadas resistências à corrosão.

### **Polarização potenciodinâmica**

Esta técnica é normalmente utilizada para a determinação das características ativo/passivo de um dado sistema material/solução.

A polarização potenciodinâmica utiliza uma varredura de potenciais na direção positiva, a uma taxa de 0,1 a 5mV/s, sendo os resultados mais confiáveis aqueles com varreduras mais lentas. O gráfico obtido apresenta o potencial aplicado em função do logaritmo da corrente medida.

Os ensaios potenciodinâmicos devem ser realizados em uma série de

amostras, pois diferenças relativas dos resultados fornecidos entre um ensaio e outro são frequentes e significativas. Os aspectos mais úteis de uma curva potenciodinâmica são:

- A forma geral da curva é uma indicação do comportamento à corrosão do material na solução de ensaio. É útil para a determinação da ocorrência ou não de passivação de um material em um dado meio. Permite ainda a determinação de se esta passivação é espontânea ou se necessita de polarização para que ela ocorra;
- Os valores críticos de E e de i, revelam muito sobre a tendência à passivação dos materiais;
- A corrente da região passiva e o potencial para que ocorra a transpassivação, podem fornecer informações a respeito do grau de passivação e da estabilidade do filme de passivação. Baixas correntes na região passiva indicam um alto grau de passivação, enquanto que a região de transpassivação localizada em um potencial alto, indica que o filme de passivação possui uma elevada estabilidade.

Segundo Hentorne <sup>(41)</sup>, um metal é dito passivo em um certo ambiente se ele apresenta uma taxa de corrosão muito baixa, quando a termodinâmica indica que ele corroeria rapidamente. Normalmente ele torna a corroer rapidamente com pequenas alterações nas condições do ambiente. Tanto o níquel como o cromo são metais susceptíveis a passivação.

#### **3.8.4. Ensaio de Cavitação**

A cavitação é comumente definida como o crescimento e colapso de cavidades de vapor ou bolhas devido à flutuação local da pressão em um meio líquido. Se a pressão atinge, subitamente, um valor abaixo da pressão de vapor, as tensões de tração impostas ao líquido geram cavidades no fluido. Estas cavidades ou bolhas sofrem colapsos violentos quando são submetidas a altas

pressões. Este colapso é acompanhado por um fluxo de líquido que impõe pulsos de tensão capazes de causar deformação plástica nas superfícies dos sólidos.

Na prática, todo o líquido contém impurezas gasosas, líquidas e sólidas as quais são sítios para a formação de cavidades e quando este líquido é sujeito a tensões compressivas, isto é, a elevadas pressões hidrostáticas, estas cavidades sofrem colapso e este colapso é diretamente responsável pelo processo de erosão.

A erosão é conseguida pela emissão de pulsos de tensão num sólido, devido às bolhas de cavitação, tanto pela produção de ondas de pressão como pela formação de um jato de líquido de alta velocidade. A magnitude destes pulsos de tensão, que variam de poucas centenas até 1000 MPa, é suficientemente alta para induzir deformação e posterior erosão de ligas industriais.

Esta forma de cavitação comumente ocorre em tubulações, ductos, bombas hidráulicas e válvulas. As tensões produzidas pelo colapso podem causar deformação e/ou remoção de material (erosão) da superfície de qualquer sólido que se encontre na vizinhança das cavidades.<sup>(44)</sup>

Em todas as situações práticas que envolvem cavitação, um grande número de cavidades é gerado ao mesmo tempo e constituem o que pode ser descrito como cachos de cavidades. Quando estes cachos são sujeitos a um aumento da pressão hidrostática externa, eles sofrem colapsos de uma maneira combinada, iniciando-se nas cavidades mais externas do cacho e prosseguindo em direção as cavidades centrais. Nesta sequência, muita da energia gerada pelo colapso das cavidades externas é transferida para as cavidades da parte interna do cacho através de um aumento local da pressão hidrostática em cada colapso individual. Isto resulta em um significativo

aumento na intensidade do colapso das cavidades centrais.

Devido a natureza localizada do processo de cavitação, a dissipação de energia tem um significativo aumento da temperatura associada com o colapso. Temperaturas superiores a 5000 K já foram observadas.<sup>(44)</sup>

A erosão por cavitação é uma degradação mecânica de materiais causada pela cavitação em um meio líquido. O carregamento mecânico da superfície sólida é causado pelo colapso assimétrico das cavidades na superfície ou próximo desta.

A erosão por cavitação é um fenômeno complexo e envolve a interação de parâmetros hidrodinâmicos, mecânicos, metalúrgicos e químicos. A cavitação provoca a perda progressiva da massa original da superfície sólida. O dano causado pela cavitação pode ser obtido através da contagem do número de crateras produzidas por unidade de área superficial ou por unidade de tempo, ou ainda através da variação de rugosidades na superfície. Entretanto, a prática mais comum é a avaliação da perda de massa em função do tempo de exposição à cavitação. Vários tipos de curvas já foram obtidos para a taxa de erosão em função do tempo. Tais curvas dependem, essencialmente, das propriedades do material, método de teste empregado e das condições experimentais.

Os mecanismos da erosão por cavitação não são completamente compreendidos e podem ser bastante diferentes, dependendo da natureza, escala e intensidade das interações líquido-sólido.

O teste de erosão por cavitação vibratória utiliza um transdutor ultrasônico de 20Khz e com potência de saída entre 250W e 500W. Este transdutor é ligado a um transformador de velocidade, onde a amostra é fixada. A amostra é



imersa em um recipiente com líquido de teste (geralmente água destilada). A temperatura do líquido deve ser mantida em uma temperatura específica durante o teste. Também a frequência de vibração e sua amplitude devem ser controladas e monitoradas. A amostra é pesada antes do início do teste e durante a realização do teste, em intervalos periódicos, de forma a se obter a variação de massa em função do tempo, que não é linear. A interpretação da curva massa x tempo permite a comparação de resultados entre diferentes materiais ou entre diferentes fluídos.<sup>(45)</sup>

Segundo a ASTM<sup>(45)</sup>, as condições de teste dos principais parâmetros durante o ensaio de erosão por cavitação vibratória são as seguintes:

- A frequência de oscilação da amostra deve ser de  $(20,0 \pm 0,2)$  KHz;
- O valor de pico a pico da amplitude, na água, deve ser de  $0,05\text{mm} \pm 5\%$  durante todo o teste;
- O líquido de teste deve ser água destilada ou outro reagente a base de água segundo especificação D1193;
- A capacidade do recipiente que contém o líquido de teste deve ser, no mínimo, igual a 800ml e, no máximo, igual a 1200ml;
- O volume do líquido de teste deve ser, no mínimo, igual a 600ml e, no máximo, igual a 900ml;
- A profundidade do líquido no recipiente deve ser igual a 60mm, no mínimo;
- A temperatura do líquido de teste deve ser mantida em  $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$ ;
- O gás sobre a superfície do líquido de teste deve ser ar, a uma pressão de  $(721 \pm 90)$  mmHg;
- A superfície da amostra deve ser plana e seu diâmetro deve ser igual a  $(15,88 \pm 0,05)$  mm;
- A profundidade de imersão da amostra no líquido deve estar na faixa de 3,2 a 12,7mm.

### **3 . 8 . 5 . Erosão acompanhada de corrosão**

Erosão e oxidação, ou erosão e corrosão, podem ocorrer concomitantemente em certos sistemas. Condições erosivas combinadas com condições corrosivas são especialmente indesejáveis devido ao fato do produto de corrosão, que funciona como barreira para aumentar a resistência à corrosão poder ser destruído pelo processo de erosão. No caso de recobrimentos metálicos quando o componente erosivo ou o componente corrosivo é pequeno, a degradação ocorre por erosão ou por corrosão; entretanto, quando ambas as taxas são significantes, as interações podem ser divididas em dois regimes diferentes - erosão aumenta a corrosão, e corrosão afeta a erosão.

Existem pelo menos três tipos de aumento da corrosão por erosão. O primeiro deles consiste no afinamento da película protetiva pelo processo erosivo a ponto de que uma espessura constante do filme seja atingida, representando taxas iguais para o crescimento da película e para a remoção por erosão. O segundo também envolve o afinamento dos produtos de reação, mas o processo de erosão também altera o processo de transporte na película e não só a sua espessura. O terceiro é, usualmente, observado quando o tamanho das partículas erosivas é aproximadamente igual a espessura do filme e o lascamento da película pode ocorrer.

Como a intensidade do componente erosivo torna-se maior em relação a um componente corrosivo significante, o efeito da corrosão no regime de erosão torna-se importante. Muito frequentemente, torna-se difícil se distinguir os produtos de corrosão, pois estes são rapidamente removidos pela erosão, mas o processo de erosão é afetado pelo ambiente corrosivo <sup>(2)</sup>.

A cavitação é um processo de erosão, degradação mecânica, que ocorre sob condições de corrosão eletroquímica, oxidação e dissolução de material, isto

porque a cavitação sempre ocorre em meio líquido. Sendo assim, sempre existe, para processos de cavitação, a possibilidade de uma interação entre processos mecânicos e processos eletroquímicos, a qual produz efeitos diversos e complexos nos materiais. Esta interação pode ser sinérgica e levar a uma elevação dos danos ou, alternativamente, um mecanismo pode inibir ou reduzir os efeitos do outro, levando a uma redução nos prejuízos <sup>(1)</sup>.

A cavitação pode ter efeitos variados nos processos de corrosão, incluindo:

- Remoção do filme de passivação da superfície do metal;
- Aumento das taxas de difusão dos gases reativos dissolvidos na superfície do metal;
- Aumento da taxa de remoção de produtos de reação das vizinhanças da superfície<sup>(1)</sup>.

O efeito geral da cavitação será altamente dependente do tipo de corrosão ao qual o material está sujeito, podendo muitas vezes ser benéfico para um tipo e altamente prejudicial para outro.

Uma vez que o processo de corrosão é um processo eletroquímico e envolve uma reação anódica, relacionada a uma dissolução ou oxidação do metal, e uma reação catódica, a qual normalmente envolve a evolução de hidrogênio, ele influencia potencialmente o processo de cavitação. Isto porque, gases dissolvidos podem provocar a implosão das cavidades e, desta forma, reduzir os prejuízos devido à cavitação. Também é possível que as partículas sólidas produzidas por corrosão possam atuar como nucleantes para a formação de cavidades e venham a aumentar a intensidade do desgaste por cavitação.

## **4 . METODOLOGIA**

### ***4 . 1 . Definição dos parâmetros de recobrimento para a camada intermediária***

A microestrutura e o desempenho de um recobrimento processado por aspersão a plasma atmosférico dependerá do tipo de material a ser depositado, da sua distribuição granulométrica, e também, dos parâmetros de processamento. Os principais parâmetros de processamento incluem a densidade de energia do plasma, a composição do gás de plasma, pressões e

taxas de fluxo, detalhes da injeção de pó e do gás de arraste e distância entre o substrato e a tocha <sup>(2)</sup>. Apesar destes parâmetros poderem ser algumas vezes interconectados de forma complexa conduzindo a inevitável presença de termos de interação no processo de parametrização, o que normalmente é observado na prática é que estes parâmetros são independentes; tornando a análise estatística e o controle do processo mais simples. <sup>(2)</sup> Sabe-se que é impossível controlar todos os parâmetros do processo, mas é possível se conseguir revestimentos reproduzíveis e de alta qualidade medindo e controlando alguns dos mais importantes parâmetros. Desta forma, parâmetros de processo foram definidos através da realização de projetos de experimento, que visaram maximização da adesão da camada intermediária ao substrato.

#### **4 . 1 . 1 . Caracterização do equipamento de aspersão a plasma**

O equipamento de aspersão a plasma utilizado é fabricado pela SULZER METCO e é composto das seguintes partes:

- Unidade de controle MCN;
- Pistola;
- Trocador de calor 4ME;
- Fonte de potência MRN 240;
- Alimentador de pó 4MP.

Para se obter um controle inicial do processo de revestimento por aspersão a plasma mediu-se: a temperatura de entrada e saída da água de refrigeração na tocha de plasma e a tensão média durante a operação. Os valores obtidos permitem o cálculo da eficiência energética da tocha e da densidade volumétrica de energia no plasma, que é a energia média disponível para o processo.

#### **4 . 1 . 2 . Projeto de experimento para a camada intermediária de NiCr (Pó METCO 43C-NS)**

Foram realizados quatro projetos de experimento para a camada de NiCr.

Os parâmetros avaliados no primeiro projeto de experimento foram:

- Densidade Volumétrica de Energia (DE);
- Distância entre o bocal da tocha e o substrato (Dd);
- Taxa de Alimentação (Ta);
- Vazão de gás de Arraste (Va).

Os intervalos nos quais estes parâmetros foram variados, foram determinados através da revisão bibliográfica e dos valores recomendados pelo fabricante do pó.

Para avaliar o efeito de cada um destes parâmetros sobre a propriedade do recobrimento construiu-se um projeto fatorial do tipo  $2^{4-1}_{IV}$  (8 experimentos com quatro pontos centrais; cada parâmetro foi variado em dois níveis, com pontos centrais).

A propriedade escolhida para se verificar a melhor condição de recobrimento foi a aderência avaliada através de testes de tração, pois as propriedades que estão sendo mais desejadas para a camada de ligação são elevação da adesão e resistência a corrosão e esta espécie de ensaio nos dá uma resposta rápida e eficiente para a avaliação da adesão apresentada pelo recobrimento.

Para a definição dos níveis da taxa de alimentação procedeu-se uma calibração para o alimentador de pó. Três níveis de vazão de gás de arraste foram estabelecidos através dos parâmetros definidos pela METCO. Mediu-se então a taxa de alimentação do pó (g/s) para valores de taxa de injeção nestes níveis pré-estabelecidos de vazão do gás de arraste. Estas medidas foram

realizadas com o auxílio de um cronômetro, um balão volumétrico e uma balança com precisão de 0,01g.

Também foi necessária a determinação do passo que deveria ser utilizado no torno (porta-amostra), para a obtenção de um revestimento de espessura uniforme. Para isto, procedeu-se da seguinte forma:

- Mantendo-se a tocha e a chapa (substrato) em uma posição fixa, procedeu-se a deposição por um intervalo de tempo de dois minutos;
- Após o revestimento a chapinha foi preparada metalograficamente, na face perpendicular à deposição, e seu perfil foi medido;
- Dessa forma foi possível a determinação do passo adequado, considerando-se um passo como sendo a largura do perfil no qual 90% das partículas se encontravam depositadas, como mostrado na figura 4.1.

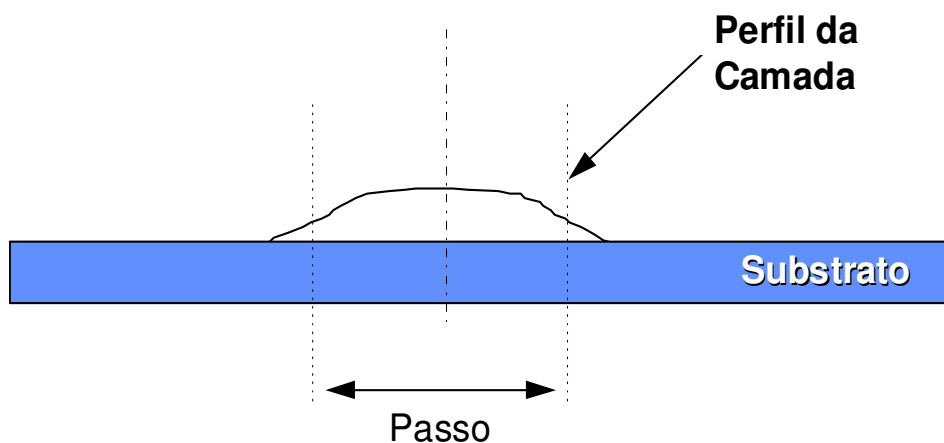


Figura 4.1. Desenho esquemático de um perfil.

Os níveis dos parâmetros que foram estudados foram definidos como os seguintes:

- ⇒ Densidade de energia: 19,4J/cm<sup>3</sup>, 17,2J/cm<sup>3</sup> e 14,8J/cm<sup>3</sup>.
- ⇒ Distância entre a pistola e o substrato: 100mm, 110mm e 120mm.
- ⇒ Taxa de alimentação do pó: 1,0g/s, 1,5g/s e 2,0g/s.
- ⇒ Vazão do gás de arraste: 3,2l/min, 4,3l/min e 5,2l/min.

A tabela IV.1, mostra as condições de deposição para este primeiro projeto de experimento.

Para todas as amostras produzidas, foram avaliadas a massa, a espessura e a rugosidade antes e após o processo de aspersão. Foram produzidas duas amostras para ensaio de tração de cada uma das condições de deposição.

Tabela IV.1 . Condições de deposição para o primeiro projeto de experimento do NiCr

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
I (A)	450	450	280	420	440	300	380	300	380	400	430	410
Ar (SLM)	28,5	28,5	28,5	28,5	28,5	28,5	28,5	28,5	28,5	28,5	28,5	28,5
H <sub>2</sub> (SLM)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5



DE (J/cm <sup>3</sup> )	20	19	15	17	17	14	17	15	18	15	20	20
	+	+	-	0	0	-	0	-	0	-	+	+
Dd (mm)	120	120	100	110	110	100	110	120	110	120	100	100
	+	+	-	0	0	-	0	+	0	+	-	-
Va (SLM)	3,2	5,2	5,2	4,3	4,3	3,2	4,3	3,2	4,3	5,2	5,2	3,2
	-	+	+	0	0	-	0	-	0	+	+	-
Vpó (g/s)	1	2	2	1,5	1,5	1	1,5	2	1,5	1	1	2
	-	+	+	0	0	-	0	+	0	-	-	+
VD (m/s)	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22
t (s)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20

I: corrente ajustada; Ar: fluxo de gás primário (Argônio); H<sub>2</sub>: fluxo de gás secundário (Hidrogênio); DE: densidade volumétrica de energia; Dd: distância do bocal da tocha ao substrato; Va: vazão do gás de arraste; Vpó: taxa de alimentação do pó; VD: velocidade de deposição; t: tempo de deposição por passo.

Os cálculos da densidade volumétrica de energia foram realizados imediatamente antes da deposição, para que, quando necessário, pudessem ser realizadas alterações na corrente utilizada, a fim de se corrigir o valor da densidade de energia. Os valores apresentados, na tabela IV.1, já são os valores corrigidos e utilizados na produção das amostras. Considerando-se a variação da densidade de energia ao longo do processo de deposição, foi estipulada uma faixa de tolerância de 5%. Sendo assim os valores de DE aceitos foram os seguintes: DE<sub>máximo</sub> de 20,4 a 18,4; DE<sub>intermediário</sub> de 18,0 a 16,3 e DE<sub>mínimo</sub> de 15,5 a 14,1.

O projeto de experimentos foi constituído de doze combinações distintas dos parâmetros de recobrimento. Uma décima terceira combinação dos parâmetros

de recobrimento também foi utilizada, que é aquela referente aqueles parâmetros sugeridos pela METCO (fornecedora do equipamento e dos pós de deposição), tabela IV.2.

Tabela IV.2 . Condições indicadas pela METCO para a deposição do pó 43C-NS

I (A)	Ar (SLM)	H <sub>2</sub> (SLM)	DE (J/cm <sup>3</sup> )	%H <sub>2</sub>	Dd (mm)	Va (SLM)	Vpó (g/s)	VD (m/s)	t (s)
500	47,2	2,4	16	5	100 a 150	4	2,5	0,84	20

I: corrente ajustada; Ar: fluxo de gás primário (Argônio); H<sub>2</sub>: fluxo de gás secundário (Hidrogênio); DE: densidade volumétrica de energia; Dd: distância do bocal da tocha ao substrato; Va: vazão do gás de arraste; Vpó: taxa de alimentação do pó; VD: velocidade de deposição; t: tempo de deposição por passo.

Depois de recobertas, as amostras foram coladas, a outro corpo de prova semelhante, utilizando-se a cola DP-460 da 3M e ensaiadas no equipamento INSTRON 4482 a uma velocidade de deslocamento da garra de 0,8 mm/min. Através deste ensaio pode-se determinar a adesão por tração dos recobrimentos produzidos.

Com os resultados obtidos no ensaio de tração, e com a utilização de um Software estatístico pode-se determinar os fatores que influenciam a adesão dos recobrimentos, e os níveis destes fatores que produzem um melhor resultado. O programa utilizado foi o MINITAB.

Realizou-se, então, um segundo projeto de experimento, no qual foram avaliados os seguintes parâmetros: vazão do gás de arraste e proporção de hidrogênio no gás de plasma. Para isto, utilizou-se um projeto de experimento 2<sup>2</sup>, com dois pontos centrais. As condições de deposição estão mostradas na tabela IV.3. A resposta foi novamente avaliada através de ensaios de adesão

por tração.

Tabela IV.3 . Condições de deposição para o segundo projeto de experimento do NiCr

	1	2	3	4	5	6
I (A)	360	420	420	360	370	450
Ar (SLM)	25,5	27	28,5	25,5	27	28,5
H <sub>2</sub> (SLM)	4,5	3	1,5	4,5	3	1,5
	+	0	-	+	0	-
DE (J/cm <sup>3</sup> )	20	20	20	20	20	20
Dd (mm)	120	120	120	120	120	120
Va (SLM)	3,2	4,3	5,2	5,2	4,3	3,2
	-	0	+	+	0	-
Vpó (g/s)	1	1	1	1	1	1
VD (m/s)	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22
t (s)	20	20	20	20	20	20

I: corrente ajustada; Ar: fluxo de gás primário (Argônio); H<sub>2</sub>: fluxo de gás secundário (Hidrogênio); DE: densidade volumétrica de energia; Dd: distância do bocal da tocha ao substrato; Va: vazão do gás de arraste; Vpó: taxa de alimentação do pó; VD: velocidade de deposição; t: tempo de deposição por passo.

No terceiro projeto de experimento, foram avaliados os seguintes parâmetros: vazão total do gás de plasma e velocidade de deposição. A finalidade deste projeto de experimento foi a cobertura das duas variáveis restantes que não haviam sido avaliadas nos demais projetos de experimento. Aqui, foi construído um projeto de experimentos do tipo 2<sup>2</sup> com um ponto central. As

condições de deposição estão apresentadas na tabela IV.4.

Tabela IV.4 . Condições de deposição para o terceiro projeto de experimento do NiCr

	1	2	3	4	5
I (A)	400	360	450	400	480
Ar (SLM)	34	25,5	42,5	25,5	42,5
H <sub>2</sub> (SLM)	6	4,5	7,5	4,5	7,5
DE (J/cm <sup>3</sup> )	18	20	21	20	20
VTG	40	30	50	30	50
	0	-	+	-	+
Dd (mm)	120	120	120	120	120
Va (SLM)	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2
Vpó (g/s)	1	1	1	1	1
VD (m/s)	0,5	0,22	0,22	0,84	0,84
	0	-	-	+	+
t (s)	20	20	20	20	20

I: corrente ajustada; Ar: fluxo de gás primário (Argônio); H<sub>2</sub>: fluxo de gás secundário (Hidrogênio); DE: densidade volumétrica de energia; VTG: vazão total de gás de plasma; Dd: distância do bocal da tocha ao substrato; Va: vazão do gás de arraste; Vpó: taxa de alimentação do pó; VD: velocidade de deposição; t: tempo de deposição por passo.

Foi realizado, ainda, um quarto projeto de experimento na tentativa de se avaliar os efeitos na adesão do recobrimento dos parâmetros: densidade de energia, proporção de hidrogênio no gás de plasma e da interação entre estes dois parâmetros. Para este projeto de experimentos não utilizou-se pontos

centrais. As condições de deposição utilizadas neste projeto de experimento estão mostradas na tabela IV.5.

Tabela IV.5 . Condições de deposição para o quarto projeto de experimento do NiCr

	1	2	3	4
I (A)	360	260	450	320
Ar (SLM)	25,5	25,5	28,5	28,5
H <sub>2</sub> (SLM)	4,5	4,5	1,5	1,5
	+	+	-	-
DE (J/cm <sup>3</sup> )	20	14	20	15
	+	-	+	-
% H <sub>2</sub>	15	15	5	5
Dd (mm)	120	120	120	120
Va (SLM)	3,2	3,2	3,2	3,2
Vpó (g/s)	1	1	1	1
VD (m/s)	0,22	0,22	0,22	0,22
t (s)	20	20	20	20

I: corrente ajustada; Ar: fluxo de gás primário (Argônio); H<sub>2</sub>: fluxo de gás secundário (Hidrogênio); DE: densidade volumétrica de energia; VTG: vazão total de gás de plasma; Dd: distância do bocal da tocha ao substrato; Va: vazão do gás de arraste; Vpó: taxa de alimentação do pó; VD: velocidade de deposição; t: tempo de deposição por passo.

### **4 . 1 . 3 . Projeto de experimento para a camada intermediária de NiCrAl (Pó METCO 443NS)**

A calibração do alimentador para o pó 443NS foi realizada em apenas dois pontos, com o objetivo de confirmar se os valores de taxa de alimentação para este pó seriam similares às aquelas encontradas para o pó de NiCr. Os pontos utilizados foram:

- Vazão do gás de arraste de 3,2 l/min e taxa de injeção do pó de 45 g/min;
- Vazão de gás de arraste de 5,2 l/min e taxa de injeção de pó de 75 g/min.

Como, agora, além dos dados obtidos na literatura e dos valores sugeridos pelo fornecedor do pó, já tinha-se uma experiência, adquirida com a etapa anterior, optou-se pela realização de um único projeto de experimentos.

Os parâmetros escolhidos foram os seguintes:

- ⇒ Vazão do gás de arraste;
- ⇒ Vazão do gás de plasma;
- ⇒ Proporção de hidrogênio no gás de plasma.

Optou-se pela realização de um projeto de experimentos fatorial completo sem pontos centrais. Para este projeto de experimentos foram requeridas oito combinações distintas dos parâmetros de recobrimento e mais uma nona condição foi utilizada, que é aquela sugerida pela METCO.

As condições de deposição definidas para a realização do projeto de experimento estão apresentadas na tabela IV.6. A tabela IV.7 apresenta as condições sugeridas pela METCO.

Tabela IV.6 . Condições de deposição para o projeto de experimento do NiCrAl

	1	2	3	4	5	6	7	8
I (A)	300	460	460	420	480	470	400	300
Ar (SLM)	25,5	42,5	42,5	28,5	47,5	47,5	28,5	25,5
H <sub>2</sub> (SLM)	4,5	7,5	7,5	1,5	2,5	2,5	1,5	4,5
	+	+	+	-	-	-	-	+
DE (J/cm <sup>3</sup> )	18	22	20	22	19	19	20	20
	-	+	+	+	-	-	+	-
% H <sub>2</sub>	15	15	15	5	5	5	5	15
Dd (mm)	120	120	120	120	120	120	120	120
Va (SLM)	3,2	3,2	5,2	3,2	5,2	3,2	5,2	5,2
	-	-	+	-	+	-	+	+
Vpó (g/s)	1	1	1	1	1	1	1	1
VD (m/s)	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84
t (s)	20	20	20	20	20	20	20	20

I: corrente ajustada; Ar: fluxo de gás primário (Argônio); H<sub>2</sub>: fluxo de gás secundário (Hidrogênio); DE: densidade volumétrica de energia; VTG: vazão total de gás de plasma; Dd: distância do bocal da tocha ao substrato; Va: vazão do gás de arraste; Vpó: taxa de alimentação do pó; VD: velocidade de deposição; t: tempo de deposição por passo.

Tabela IV.7 . Condições indicadas pela METCO para a deposição do pó 443-NS

I (A)	Ar (SLM)	H <sub>2</sub> (SLM)	DE (J/cm <sup>3</sup> )	VTG	%H <sub>2</sub>	Dd (mm)	Va (SLM)	Vpó (g/s)	VD (m/s)	t (s)
500	37,8	9,4	23	47,2	20	120	6,4	1,2	0,84	20

I: corrente ajustada; Ar: fluxo de gás primário (Argônio); H<sub>2</sub>: fluxo de gás secundário (Hidrogênio); DE: densidade volumétrica de energia; VTG: vazão total do gás de plasma; Dd: distância do bocal da tocha ao substrato; Va: vazão do gás de arraste; Vpó: taxa de alimentação do pó; VD: velocidade de deposição; t: tempo de deposição por passo.

## **4 . 2 . Caracterização da Camada de Ligação**

A caracterização das camadas de ligação foi realizada através de análise de microestrutura, na qual avaliou-se a estrutura do recobrimento, a presença de poros, óxido e de partículas semifundidas, através de microscopia eletrônica de varredura; de análises de composição via microsonda (EDS); e da determinação das fases presentes através da difratometria de raios X.

### **4 . 2 . 1. Análise Metalográfica**

A análise metalográfica é a primeira ferramenta utilizada para a avaliação de um depósito produzido por aspersão térmica, entretanto estas amostras requerem técnicas especiais de preparação metalográfica devido a sua estrutura heterogênea. Tal estrutura consiste de partículas ligadas mecânica e metalurgicamente umas as outras, óxidos, poros e fases diferentes daquelas encontradas no material fundido e trabalhado.

A porosidade pode ser definida, de forma geral, como a ausência de material



no interior do recobrimento. A sua avaliação, através de análise metalográfica, é muito dependente da condição de preparação da amostra em função de possíveis arrancamentos de partículas ocorridos nesta etapa.

Para a análise metalográfica as amostras foram preparadas segundo técnicas convencionais de preparação metalográfica, para isto, um pedaço de amostra conforme depositada, foi cortado, embutido a frio com a utilização de uma resina epóxi e preparado metalograficamente, através de lixamento em lixas de grão 240, 320, 600 e 1000, nesta sequência, e polimento com pasta de diamante, granulometrias de 9, 3 e 1  $\mu\text{m}$ , utilizando-se álcool como lubrificante. Não foi utilizado ataque químico à superfície preparada. Após a preparação a amostra foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura e análises de composição por EDS foram realizadas.

#### **4 . 2 . 2 . Análise das fases presentes**

A análise das fases presentes foi realizada através da análise de difratogramas de raios X. Estes foram obtidos através da varredura de uma faixa de ângulos de 20 a 100°, com um *step size* 0,02 e utilizando-se uma fonte de radiação de Cu -  $\alpha$ .

A análise destes difratogramas foi de particular interesse para a comparação das estruturas de fases obtidas para a camada de ligação antes e após a deposição da camada superficial, bem como para comparação com as estruturas obtidas após a realização dos ensaios de corrosão.

Para os cálculos de parâmetro de rede, utilizou-se da lei de Bragg ( $n\lambda = 2d \sin\theta$ ), e a equação de cálculo do espaçamento interplanar. E, desta forma uma vez que os valores de  $d$  encontram-se disponíveis no difratograma e

através dos ângulos de difração e da relação  $\text{sen}^2\theta = \lambda^2/4a_0^2 (h^2+k^2+l^2)$  <sup>(39)</sup>, calculou-se os índices dos planos que estão difratando, e por consequência foi possível o cálculo do valor de (a) para cada um dos picos do difratograma. Para se obter o parâmetro de rede real construiu-se uma curva dos parâmetros de rede calculados para cada pico, em função de  $\text{sen}^2\theta$  e por extrapolação o parâmetro de rede real é aquele correspondente a  $\text{sen}^2\theta=1$ .

#### **4 . 3 . Definição dos parâmetros de recobrimento para a camada superficial**

Novamente, como no caso da aspersão a plasma, os passos iniciais constituíram-se da calibração do alimentador de pó e da definição do perfil de deposição e do passo necessário para a confecção do recobrimento.

A realização da calibração do alimentador de pó foi feita com o auxílio de um cronômetro, um balão de vidro e uma balança de precisão de 0,01g. Com a definição das condições do alimentador de pó (fluxo de gás de arraste e injeção de pó) para atingir uma dada taxa de alimentação em g/s, o perfil de deposição do recobrimento foi construído.

Para o HVOF, ao invés da realização de um projeto de experimento, optou-se pela avaliação da adesão de recobrimentos produzidos em duas condições distintas. A primeira condição era aquela indicada pelo fabricante do pó 443NS, a METCO. A segunda condição de deposição foi escolhida com base nos resultados obtidos por CRAWMER et al <sup>(23)</sup>.

Segundo o projeto de experimentos realizado por CRAWMER et al <sup>(23)</sup>, as melhores condições de deposição para um pó de WC-13%Co, são:

- Maior distância de deposição;

- Vazões altas de oxigênio e gás combustível;
- Vazão alta de gás de arraste;
- Taxa de alimentação baixa.

Como Crawmer et al <sup>(23)</sup> utilizou propileno em seu trabalho e no presente trabalho, foi utilizado propano como gás combustível, uma correção foi necessária para a razão de oxigênio/combustível utilizada. A razão de oxigênio e gás combustível utilizada por Crawmer et al <sup>(23)</sup>, foi, aproximadamente, 13% abaixo da razão estequiométrica. Para o propano, isto corresponde a uma proporção de 4,3/1.

A tabela IV.8 apresenta as condições de deposição utilizadas para o pó Diamalloy 2004, WC-Co e a tabela IV.9 apresenta a pressão dos gases utilizados no processo de recobrimento.

Tabela IV.8 – Condições de deposição para o pó Diamalloy 2004 WC-Co.

	METCO	CRAWMER et ali <sup>(23)</sup>
O <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3,7	4,3
O <sub>2</sub> (l/min.)	274	318
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (l/min.)	74	74
Ar (l/min.)	324	324
Dd (mm)	180	200
Va (l/min)	41	41
Vpó (g/s)	1,46	1,46
VD (m/s)	0,84	0.84
t(s)	30	30

Np	6	6
----	---	---

O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>: razão entre oxigênio e propano; O<sub>2</sub>: vazão de oxigênio; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>: vazão de propano; Ar: vazão de ar comprimido; Dd: distância entre o bocal da tocha e o substrato; Va: vazão do gás de arraste; Vpó: taxa de alimentação do pó; VD: velocidade de deposição; t: tempo por passe; Np: número de passes.

Tabela IV.9 – Pressão dos gases utilizados no HVOF

P O <sub>2</sub>	P C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	P Ar	P N <sub>2</sub>	P V
1034	552	517	1207	138

P O<sub>2</sub>: pressão de oxigênio; P C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>: pressão de propano; P Ar: pressão do ar comprimido utilizado no resfriamento da tocha; P N<sub>2</sub>: pressão do nitrogênio utilizado como gás de arraste; P V: pressão de ar comprimido utilizado na unidade de vibração do alimentador de pó.

Os recobrimentos foram depositados sobre as camadas intermediárias produzidas com as condições selecionadas como de maior aderência, ou seja, os ensaios foram realizados em recobrimentos duplex. Após serem recobertas as amostras foram ensaiadas para determinar a adesão por tração.

#### **4.4. Caracterização do conjugado duplex**

Nesta etapa, foram utilizadas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, análise química por microsonda e de análise de raios-X.

Como o trabalho trata de um conjugado duplex, cuja camada intermediária já foi caracterizada, esta etapa de análise também foi importante para a avaliação de quais mudanças estruturais ocorreram na camada intermediária em razão da posterior deposição da camada superficial.

#### **4.5. Avaliação da adesão para os recobrimentos**

A adesão de um recobrimento processado por aspersão térmica ao substrato é uma das propriedades mais importantes a ser avaliada, uma vez que se uma adesão mínima não for obtida o desempenho do componente ficará comprometido.

A aderência dos recobrimentos, para cada um dos conjugados, foi avaliada de maneira similar a descrita na norma ASTM C633-79, "Standart Test Method for Adhesion or Cohesive Strenght of flame-sprayed Coatings". Neste teste, um corpo de prova recoberto foi unido a um corpo de prova jateado com alumina, não recoberto, utilizando-se a cola DP-460 da 3M. Este conjunto foi então submetido a um ensaio de tração no equipamento INSTRON 4482, com uma velocidade de deslocamento da garra constante de 0,8 mm/min.

O modo de falha do recobrimento foi, também, avaliado, e para isto, microscopia eletrônica de varredura foi utilizada. O modo de falha do recobrimento pode ser adesivo ou coesivo. Uma falha adesiva ocorre quando o recobrimento inteiro é arrancado do substrato. Uma fratura que ocorra inteiramente dentro do recobrimento é uma falha de origem coesiva.

A tensão de aderência foi calculada através de uma relação simples:

$$\tau = F/A,$$

onde:  $t$ : tensão coesiva ou adesiva (força por unidade de área);

$F$ : carga de ruptura (força);

$A$ : área da seção transversal do corpo de prova.

O ensaio de aderência por tração é um ensaio de fácil realização e útil no controle de qualidade dos recobrimentos, para a comparação de seus valores de aderência.

## 4.6. Avaliação da Resistência a Corrosão

### 4.6.1. Ensaio de Imersão

Os ensaios de imersão foram realizados de acordo com a norma ASTM G-31. A montagem apresentada na figura 4.2 consiste de um erlenmeyer com rolha de borracha atravessada por um tubo de vidro de 5 mm de diâmetro, de uma forma a proporcionar aeração mínima e reduzir a taxa de evaporação da solução. Como os ensaios foram realizados a temperatura ambiente e sem agitação da solução, a montagem ficou bem simplificada em relação àquela descrita na norma ASTM para ser utilizada em casos em que seja necessário o aquecimento ou a agitação do meio corrosivo.

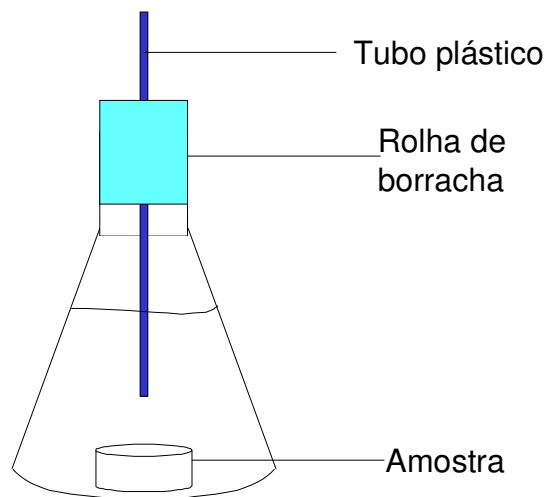


Figura 4.2 – Montagem do ensaio de imersão total.

Para este ensaio foram utilizados dois meios distintos:

- Uma solução de ácido clorídrico, 1N, o qual foi escolhido devido a sua

capacidade de indicar regiões de baixa resistência à corrosão localizada devido às heterogeneidades do revestimento <sup>(12)</sup>;

- Uma solução de NaOH, pH 10, por simular condições semelhantes a da aplicação vislumbrada para este tipo de revestimento.

Uma das possíveis aplicações para este tipo de revestimento é a recuperação de cilindros, da unidade de extração e desempenho em um processo de lingotamento contínuo. A refrigeração destes cilindros é realizada com água industrial, e uma amostra desta água, coletada na unidade de extração e desempenho da Siderúrgica Gerdau em Barão de Cocais, apresentou um valor de pH 9. Um valor de pH um pouco mais elevado foi utilizado, com o objetivo de englobar possíveis flutuações neste valor, dado que este não é um item de controle da operação.

Foram avaliados os seguintes conjugados:

- Material substrato: aço 1020
- Aço 1020 + revestimento de NiCr
- Aço 1020 + revestimento de NiCrAl
- Aço 1020 + revestimento de NiCr + revestimento de WC-Co
- Aço 1020 + revestimento de NiCr + revestimento de WC-Co
- Aço 1020 + revestimento de WC-Co

Os corpos de prova, utilizados para este ensaio, apresentaram uma superfície recoberta circular com uma polegada de diâmetro, e foram pintados com uma tinta epoxi bicomponente, resistente ao meio corrosivo, de forma que apenas a superfície recoberta do corpo de prova mantivesse contato com o meio corrosivo. O ensaio realizado foi de imersão total dispensando, desta forma, suporte para amostra, pois esta permaneceu apoiada no fundo do frasco com a superfície recoberta voltada para cima.

As avaliações que podem ser realizadas a partir deste ensaio são a taxa de corrosão, quando uma perda de massa significativa for obtida, através da pesagem da amostra antes e após o ensaio, e o tipo provável de corrosão, obtido através de análise metalográfica por microscopia eletrônica de varredura. A realização das análises metalográficas e observações das alterações de microestruturas são importantes tanto, para validar, ou não, o resultado da taxa de corrosão como para fornecer uma série de informações da forma com que a corrosão está ocorrendo e oferecer direcionamentos de qual caminho deve ser seguindo visando um aumento na resistência à corrosão para o conjugado desenvolvido.

A limpeza dos corpos de prova antes de cada pesagem foi realizada utilizando-se água e acetona. As amostras foram, então, secas com secador e pesadas.

A taxa de corrosão não foi calculada pois a maioria das amostras ou não apresentou perda de massa significativa ou, então, apresentou corrosão localizada ou preferencial.

#### **4 . 6 . 2 . Ensaio Potenciodinâmico**

Uma outra forma de avaliação da resistência à corrosão das amostras conjugadas foi o ensaio potenciodinâmico o qual foi realizado dentro da norma ASTM G-5-94 <sup>(42)</sup>.

As amostras utilizadas neste ensaio, possuem uma forma circular com 14 mm de diâmetro e uma espessura da ordem de 4 a 5 mm. Este corpo de prova possui as dimensões específicas para seu encaixe no eletrodo de ensaio da célula de análise do potenciômetro.

Novamente, os ensaios foram realizados em dois meios distintos:



- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, como sugerido na norma da ASTM, com o objetivo de se realizar um ensaio padronizado e serem disponíveis na literatura resultados para diversos materiais.
- NaOH, pH 10, em função de representar as características do meio para o qual se vislumbra a aplicação para estes recobrimentos duplex.

#### **4.7. Avaliação da Resistência a Cavitação**

Para a avaliação da resistência a cavitação dos conjugados realizou-se o ensaio segundo as condições sugeridas pela norma ASTM G-32.

Para a realização deste ensaio, dois meios distintos foram utilizados, sendo que parte dos corpos de prova foram submetidos a ensaios de cavitação vibratória em água destilada e o restante foi submetido a este ensaio em um meio de NaOH (pH10).

A cada intervalo de 5 minutos, o ensaio de cavitação era interrompido, a amostra era lavada, secada com secador e a perda de massa avaliada. Curvas de perda de massa acumulada em função do tempo de ensaio foram construídas e a partir destas curvas a taxa de perda de massa foi calculada. A taxa de perda de volume, também, foi calculada, pois uma vez que o trabalho envolveu materiais de diferentes densidades e este valor era mais representativo do que a taxa de perda de massa.

Através da análise metalográfica da superfície cavitada e dos resíduos de cavitação com microscopia eletrônica de varredura, os dados foram interpretados de forma a se avaliar se a perda de massa ocorreu devido à cavitação ou devido a outros fatores como falta de coesão ou falta de adesão tanto quanto para uma melhor compreensão do mecanismo de falha envolvido na cavitação.

O objetivo inicial era que apenas os conjugados com camada superficial de WC-Co fossem avaliados uma vez que eram estes que visavam a resistência ao desgaste. No entanto, como o conjugado duplex com camada intermediária de NiCr não permitiu a sua avaliação através desta técnica, devido a falta de adesão, conjugados recobertos apenas com as camadas intermediárias foram, também, ensaiados. Isto foi feito com a finalidade de se constatar se o problema de adesão ocorria após a deposição da camada superficial ou se era um problema inerente da camada de NiCr.

## **5 . RESULTADOS**

### ***5 . 1 . Produção dos Conjugados***

#### **5 . 1 . 1 . Aspersão a plasma**

Como já visto anteriormente, a microestrutura e o desempenho de um revestimento processado a plasma depende do tipo de material a ser depositado, da sua distribuição granulométrica, bem como dos parâmetros de processamento. Com a finalidade de se compreender a influência de variáveis chaves do processo, tem-se utilizado, com sucesso, diferentes métodos estatísticos para melhor quantificar o efeito destas variáveis com a realização da menor quantidade de experimentos, neste trabalho optou-se pela utilização de um projeto de experimentos a partir do qual, o conjunto de parâmetros que fornecia a melhor resposta para o revestimento foi determinado.

### 5.1.1.1. Projeto de experimento para a camada intermediária de NiCr (Pó METCO 43C-NS)

A calibração realizada para o alimentador de pó com o pó 43C-NS (NiCr) está representada na figura 5.1. As combinações de vazão de gás de arraste com taxa de injeção de pó, indicadas na figura, fornecem as taxas de alimentação de pó (g/s) utilizadas no projeto de experimento. O perfil da camada de NiCr pode ser visto na figura 5.2. Nesta figura também está indicado o centro da tocha. Esta figura indica que o passo adequado para o processo de revestimento é de 10 mm.

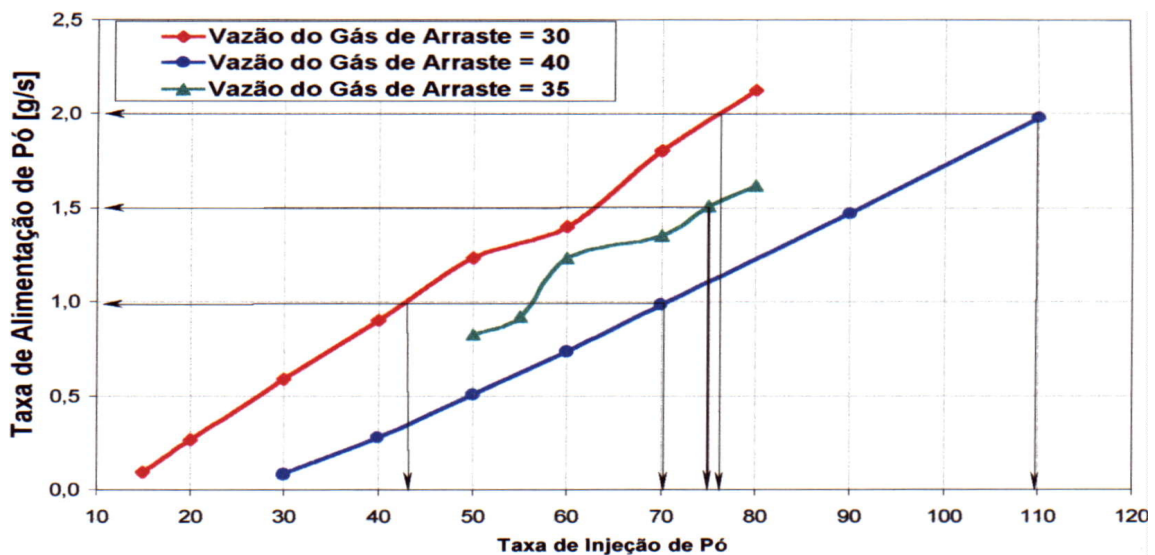


Figura 5.1 – Calibração do alimentador de pó do equipamento de plasma para o pó 43C-NS.

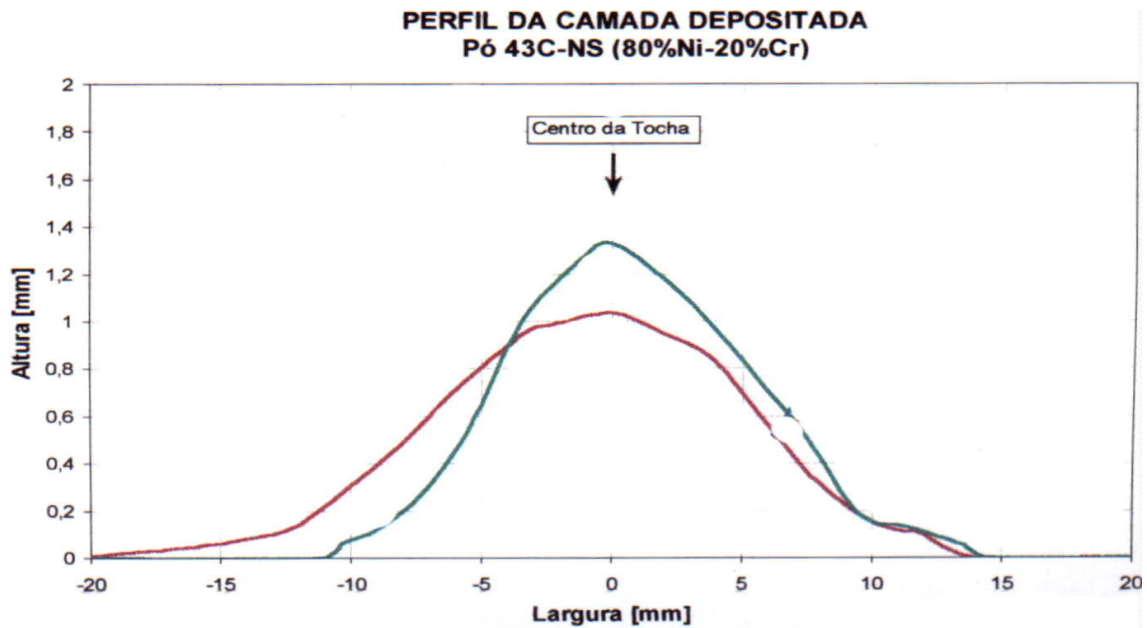


Figura 5.2 – Perfil de deposição do equipamento de plasma para o recobrimento de NiCr (pó 43C-NS)

Os resultados de adesão por tração para o primeiro projeto de experimento estão mostrados na tabela V.1. A análise estatística destes resultados pode ser vista na tabela V.2 e na figura 5.3.

Tabela V.1 – Resultados de adesão por tração para o primeiro projeto de experimento para a camada intermediária de NiCr.

	$F_A$ (kN)	$F_B$ (kN)	$F_M$ (kN)	$\Delta F_M$ (kN)	$T_R$ (MPa)	$\Delta T_R$ (MPa)
1	10,40	7,05	9	2	17	5
2	7,06	7,89	7	1	15	1
3	6,35	6,31	6,33	0,03	12,5	0,1
4	11,01	5,90	8	4	17	7
5	6,13	7,76	7	1	14	2

6	7,33	6,89	7,1	0,3	14	1
7	9,72	8,23	9	1	18	2
8	7,47	5,59	7	1	13	3
9	7,49	8,16	7,8	0,5	15	1
10	12,53	10,52	12	1	23	3
11	10,80	10,87	10,84	0,05	21,4	0,1
12	1,10	-----	1	-----	2	-----

$F_A$ : carga de ruptura da amostra A;  $F_B$ : carga de ruptura da amostra B;  $F_M$ : carga de ruptura média;  $\Delta F_M$ : desvio padrão da carga de ruptura;  $T_R$ : tensão de ruptura;  $\Delta T_R$ : desvio padrão da tensão de ruptura.

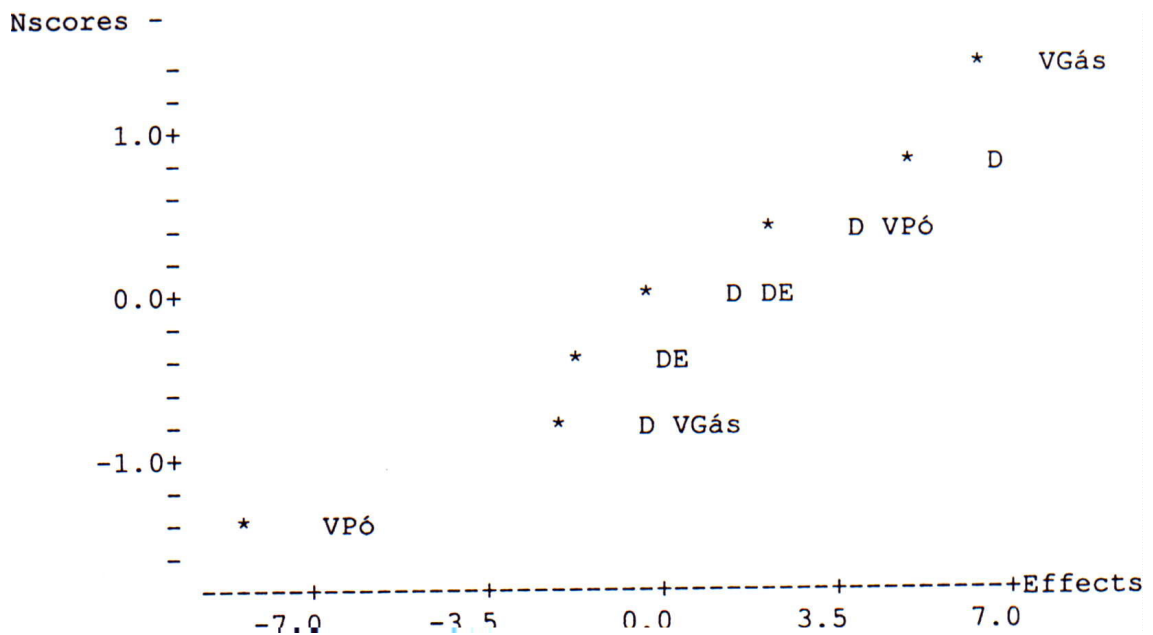


Figura 5.3 – Análise estatística para o primeiro projeto de experimento para a escolha das melhores condições para a deposição do pó 43C-NS (NiCr).

Tabela V.2 – Tabela de efeitos para o primeiro projeto de experimento para a camada intermediária de NiCr

Parâmetros	Efeito
D + Va Vpó DE	4,750
Va + D Vpó DE	6,250
Vpó + D DE Va	-8,250
DE + Va Vpó D	-1,750
D Va + Vpó DE	-2,250
D Vpó + Va DE	2,250
D DE + Va Vpó	-0,250

D: distância de deposição; Va: vazão do gás de arraste; Vpó: taxa de alimentação do pó; DE: densidade volumétrica de energia do plasma.

A tabela V.2 mostra que os efeitos principais estão confundidos com a interação de três fatores e as interações de dois fatores estão confundidas entre si. Desconsiderando-se as interações entre três fatores pode-se dizer que os parâmetros distância de deposição, vazão do gás de arraste e taxa de alimentação do pó são aqueles que apresentam efeitos mais significativos. Os resultados encontrados indicam que distâncias de deposição maiores são melhores no que diz respeito à adesão dos recobrimentos, maiores vazões de gás de plasma e menores taxas de alimentação também são desejadas. O efeito da densidade de energia não se apresentou significativo.

Os efeitos das interações de dois fatores podem ser consideradas insignificantes e o gráfico Nscore confirma os resultados mostrados na tabela V.2, que indicava que os efeitos mais significativos foram: vazão do gás de arraste, taxa de alimentação do pó e distância de deposição.

A necessidade de maiores distâncias de deposição pode ser justificada pelo maior tempo de residência das partículas no plasma. A menor taxa de

alimentação do pó pode ser justificada devido a menor quantidade de energia disponível por partícula, quando se trabalha com uma elevada taxa de alimentação para o pó. Para o pó 43C-NS um nível mais elevado de vazão de gás de arraste permite que as partículas penetrem até o centro do plasma, zona quente, e permaneçam mais tempo nesta região.

Apesar de ter-se encontrado, através deste projeto de experimento que a densidade de energia não é significativa na adesão do recobrimento, acredita-se que maiores valores de densidade de energia para a chama do plasma, e conseqüentemente, maior energia disponível para o processo de fusão das partículas, levem a obtenção de recobrimentos com maior adesão, já que as partículas têm mais calor disponível para a sua completa fusão. Acredita-se que ao longo do processo de deposição, houve superposição dos níveis de densidade de energia, conduzindo a não distinção destes níveis nos resultados de adesão e, dessa forma, na análise estatística desses resultados. Os resultados obtidos para o segundo projeto de experimento para a camada intermediária de NiCr, estão listados na tabela V.3. As análises estatísticas podem ser vistas na tabela V.4 e figuras 5.4.

Tabela V.3 – Resultados de adesão por tração para o segundo projeto de experimento para a camada intermediária de NiCr.

	F <sub>A</sub> (kN)	F <sub>B</sub> (kN)	F <sub>M</sub> (kN)	ΔF <sub>M</sub> (kN)	T <sub>R</sub> (MPa)	ΔT <sub>R</sub> (MPa)
1	11,49	11,62	11,6	0,1	22,9	0,2
2	12,60	11,88	13	1	25	1
3	8,73	11,48	10	2	20	4
4	10,76	13,20	11	2	21	3
5	8,57	5,37	7	2	14	4

6	10,40	7,05	9	2	17	5
---	-------	------	---	---	----	---

$F_A$ : carga de ruptura da amostra A;  $F_B$ : carga de ruptura da amostra B;  $F_M$ : carga de ruptura média;  $\Delta F_M$ : desvio padrão da carga de ruptura;  $T_R$ : tensão de ruptura;  $\Delta T_R$ : desvio padrão da tensão de ruptura.

Tabela V.4 – Tabela de efeitos para o segundo projeto de experimento para a camada intermediária de NiCr.

Parâmetros	Efeito
Va	0,5
%H <sub>2</sub>	3,5
Va %H <sub>2</sub>	-2,5

Va: vazão do gás de arraste; %H<sub>2</sub>: porcentagem de hidrogênio no gás de plasma.



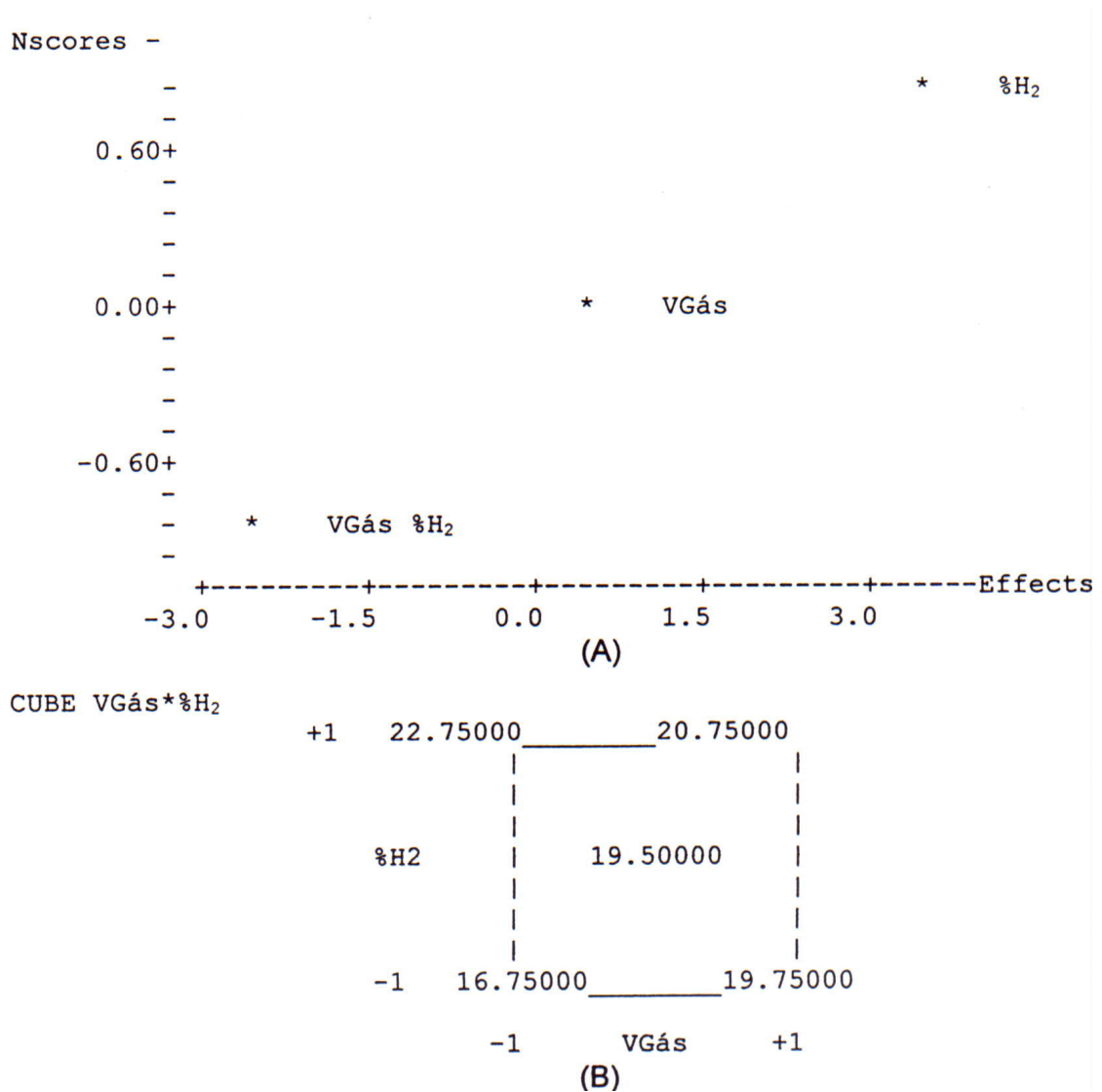


Figura 5.4 - (A) Gráfico Nscore para o segundo projeto de experimento  
(B) Cubo para o segundo projeto de experimento

A análise estatística dos resultados apresentados pelo segundo projeto de experimentos indica a existência de interação entre os dois fatores. A partir da figura 5.4 (B) observa-se que os maiores valores de adesão são obtidos quando se trabalhou com a máxima proporção de hidrogênio e a mínima vazão de gás de arraste.

O aumento na proporção de hidrogênio no gás de plasma provoca grandes

alterações em suas propriedades, tais como: entalpia, condutividade térmica, condutividade elétrica, calor específico, viscosidade e densidade. Quando se trabalha com proporção elevada de hidrogênio, parece haver maior facilidade na penetração da partícula no plasma, provavelmente, devido à redução da densidade do plasma.

A tabela V.5 apresenta os resultados de adesão por tração para o terceiro projeto de experimento. Na tabela V.6 e figuras 5.5, podem ser vistos os resultados para a análise estatística dos dados do terceiro projeto de experimento para o recobrimento de NiCr.

Tabela V.5 – Resultados de adesão por tração para o terceiro projeto de experimento do NiCr.

	$F_A$ (kN)	$F_B$ (kN)	$F_M$ (kN)	$\Delta F_M$ (kN)	$T_R$ (MPa)	$\Delta T_R$ (MPa)
1	10,98	11,03	11,03	0,04	21,8	0,1
2	10,76	-----	11	-----	21	-----
3	13,85	12,59	13,2	0,9	26	2
4	9,73	13,23	10	2	23	5
5	11,90	12,11	13	1	25	2

$F_A$ : carga de ruptura da amostra A;  $F_B$ : carga de ruptura da amostra B;  $F_M$ : carga de ruptura média;  $\Delta F_M$ : desvio padrão da carga de ruptura;  $T_R$ : tensão de ruptura;  $\Delta T_R$ : desvio padrão da tensão de ruptura.

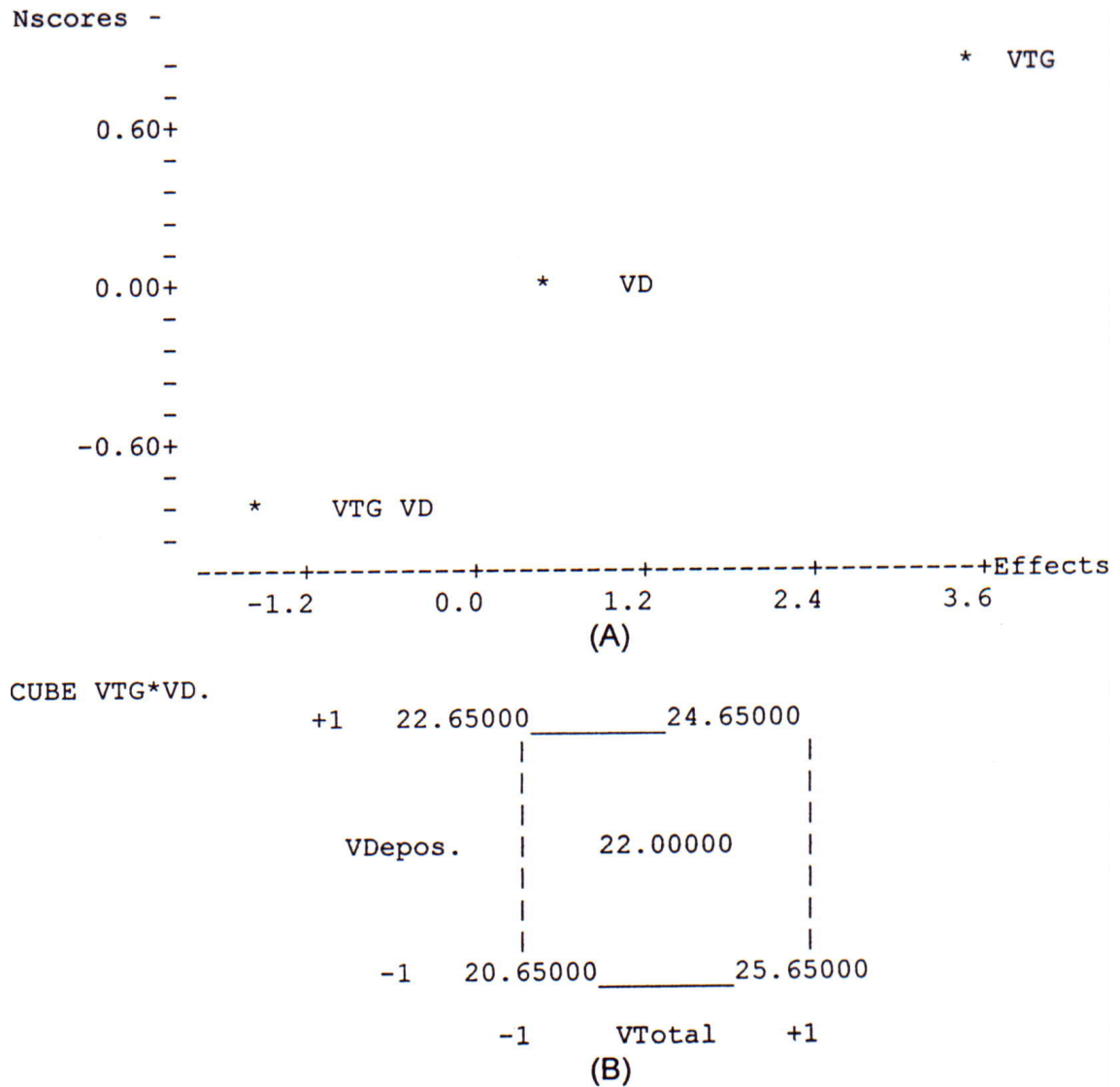


Figura 5.5 - (A) Gráfico Nscore para o terceiro projeto de experimento  
(B) Cubo para o terceiro projeto de experimento

Tabela V.6 – Tabela de efeitos para o terceiro projeto de experimento para o NiCr

Parâmetros	Efeito
VTG	3,5
VD	0,5
VTG VD	-1,5

VTG: vazão total do gás de plasma; VD: velocidade de deposição.

Na tabela V.6, verifica-se que o efeito da vazão total de gás de plasma é significativa devendo a adesão aumentar quando se trabalha com vazões maiores. Já o efeito da velocidade de deposição mostrou-se insignificante no que diz respeito à adesão do recobrimento.

Na tabela V.7, encontram-se resultados de adesão para as amostras produzidas no quarto projeto de experimento. A tabela V.8 e as figuras 5.6 mostram os resultados da análise estatística para este projeto de experimento.

Tabela V.7 – Resultados de adesão por tração para o quarto projeto de experimento.

	F <sub>A</sub> (kN)	F <sub>B</sub> (kN)	F <sub>M</sub> (kN)	ΔF <sub>M</sub> (kN)	T <sub>R</sub> (MPa)	ΔT <sub>R</sub> (MPa)
1	13,2	14,05	13,8	0,9	27	1
2	8,12	8,87	8,5	0,5	17	1
3	12,06	12,32	12,2	0,2	24,1	0,4
4	7,56	7,98	7,8	0,3	15,3	0,6

F<sub>A</sub>: carga de ruptura da amostra A; F<sub>B</sub>: carga de ruptura da amostra B; F<sub>M</sub>: carga de ruptura média; ΔF<sub>M</sub>: desvio padrão da carga de ruptura; T<sub>R</sub>: tensão de

ruptura;  $\Delta T_R$ : desvio padrão da tensão de ruptura.

Tabela V.8 – Tabela de efeitos para o quarto projeto de experimento

Parâmetros	Efeito
% H2	3,0
DE	10,0
% H2 DE	-1,0

% H2: proporção de hidrogênio no gás de plasma; DE: densidade volumétrica de energia.

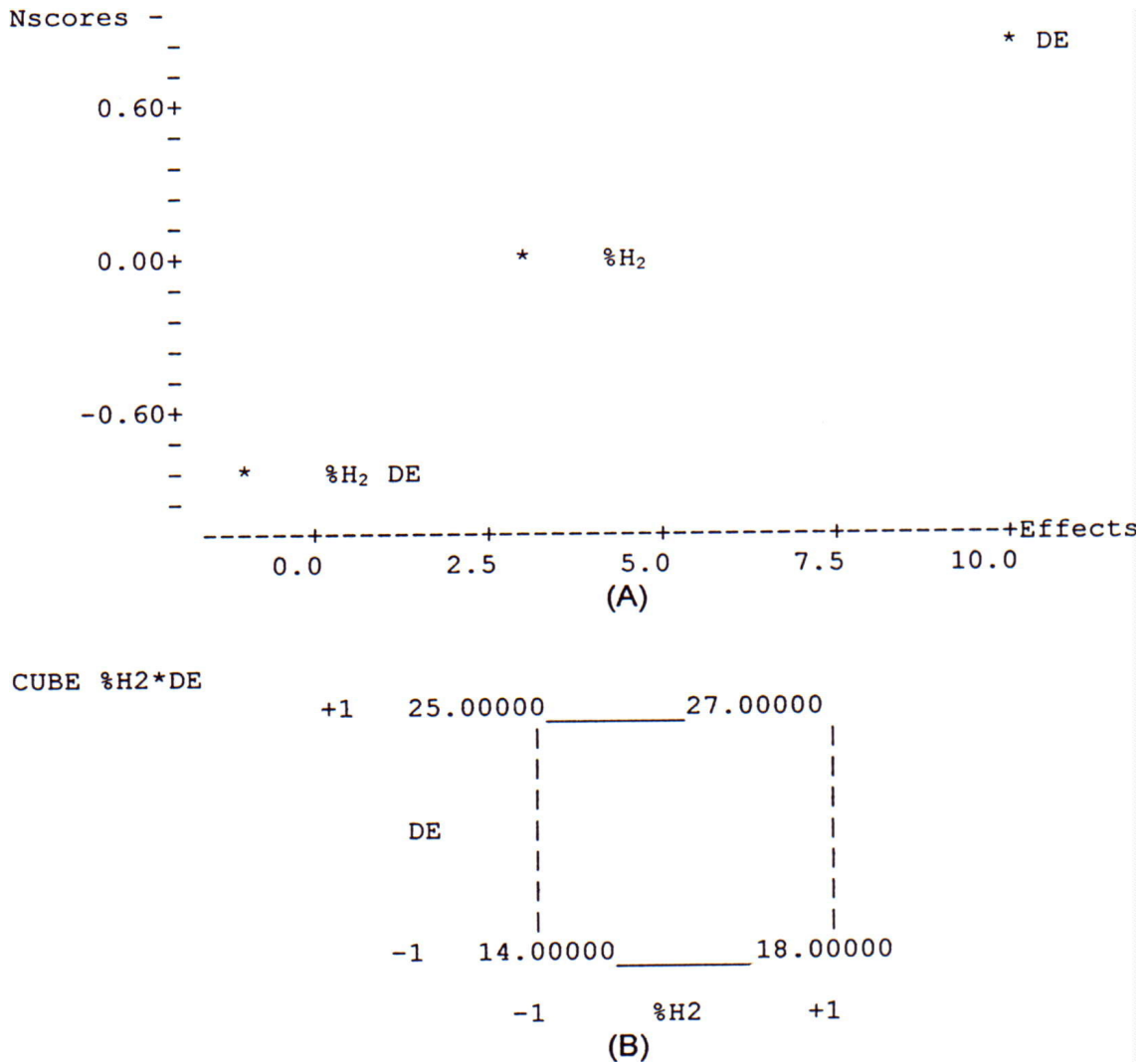


Figura 5.6– (A) Gráfico Nscore para o quarto projeto de experimento

(B) Cubo para o quarto projeto de experimento

Os resultados da análise estatística para o quarto projeto de experimento indicam que tanto a densidade de energia quanto a proporção de hidrogênio no gás de plasma apresentam efeitos significativos. Ambos os fatores causaram uma maior adesão quando se encontravam em seus níveis mais elevados. A interação entre a densidade de energia e a proporção de hidrogênio no gás de plasma não se mostrou significativa nesta análise estatística.

Dos quatro projetos de experimento realizados para a camada de NiCr, podemos concluir que as melhores condições de deposição, para o equipamento utilizado, são:

- Máxima densidade de energia, em torno de 20 J/cm<sup>3</sup>;
- Máxima distância de deposição, 120 mm;
- Máxima proporção de hidrogênio no gás de plasma, 15%;
- Maior vazão do gás de plasma, 50 l/min;
- Menor vazão do gás de arraste, 5,2 l/min;
- Menor taxa de alimentação do pó, 1g/s;
- A velocidade de deposição não influenciou significativamente os resultados de adesão.

Os resultados de adesão obtidos para as amostras recobertas de acordo com as condições indicadas pelo produtor do pó estão indicados na tabela V.9.

Tabela V.9 – Resultados de adesão por tração para o recobrimento de NiCr produzido segundo as condições indicadas pelo fabricante do pó (METCO).

F <sub>A</sub> (kN)	F <sub>B</sub> (kN)	F <sub>M</sub> (kN)	ΔF <sub>M</sub> (kN)	T <sub>R</sub> (MPa)	ΔT <sub>R</sub> (MPa)
6,13	6,89	7	1	13	1

F<sub>A</sub>: carga de ruptura da amostra A; F<sub>B</sub>: carga de ruptura da amostra B; F<sub>M</sub>:

carga de ruptura média;  $\Delta F_M$ : desvio padrão da carga de ruptura;  $T_R$ : tensão de ruptura;  $\Delta T_R$ : desvio padrão da tensão de ruptura.

### 5 . 1 . 1 . 2 . Projeto de experimento para a camada intermediária de NiCrAl (Pó METCO 443NS)

O passo de recobrimento encontrado para o pó de NiCrAl foi o mesmo encontrado para o pó de NiCr.

Na tabela V.10, encontram-se os resultados de adesão por tração para as condições de deposição do projeto de experimento para o recobrimento de NiCrAl. A tabela V.11 e a figura 5.7 mostram os resultados da análise estatística do projeto de experimento.

Tabela V.10 – Resultados de adesão por tração para o quarto projeto de experimento.

	$F_A$ (kN)	$F_B$ (kN)	$F_M$ (kN)	$\Delta F_M$ (kN)	$T_R$ (MPa)	$\Delta T_R$ (MPa)
1	13,08	14,47	14	1	27	2
2	16,01	16,90	17	1	32	1
3	18,40	18,71	18,6	0,2	36,6	0,5
4	17,19	16,91	17,1	0,2	33,6	0,4
5	14,14	16,27	15	2	30	3
6	14,93	16,79	16	1	31	3
7	11,94	13,59	13	1	25	2
8	-----	13,72	14	-----	27	-----

$F_A$ : carga de ruptura da amostra A;  $F_B$ : carga de ruptura da amostra B;  $F_M$ :

carga de ruptura média;  $\Delta F_M$ : desvio padrão da carga de ruptura;  $T_R$ : tensão de ruptura;  $\Delta T_R$ : desvio padrão da tensão de ruptura.

Tabela V.11 – Tabela de efeitos para o quarto projeto de experimento da camada intermediária de NiCrAl

Parâmetros	Efeito
Va	-1,25
VTG	4,25
% H <sub>2</sub>	0,75
Va VTG	3,25
Va %H <sub>2</sub>	3,75
VTG %H <sub>2</sub>	3,25
Va VTG %H <sub>2</sub>	-0,75

Va: vazão do gás de arraste; VTG: vazão total do gás de plasma; %H<sub>2</sub>: proporção de hidrogênio no gás de plasma.



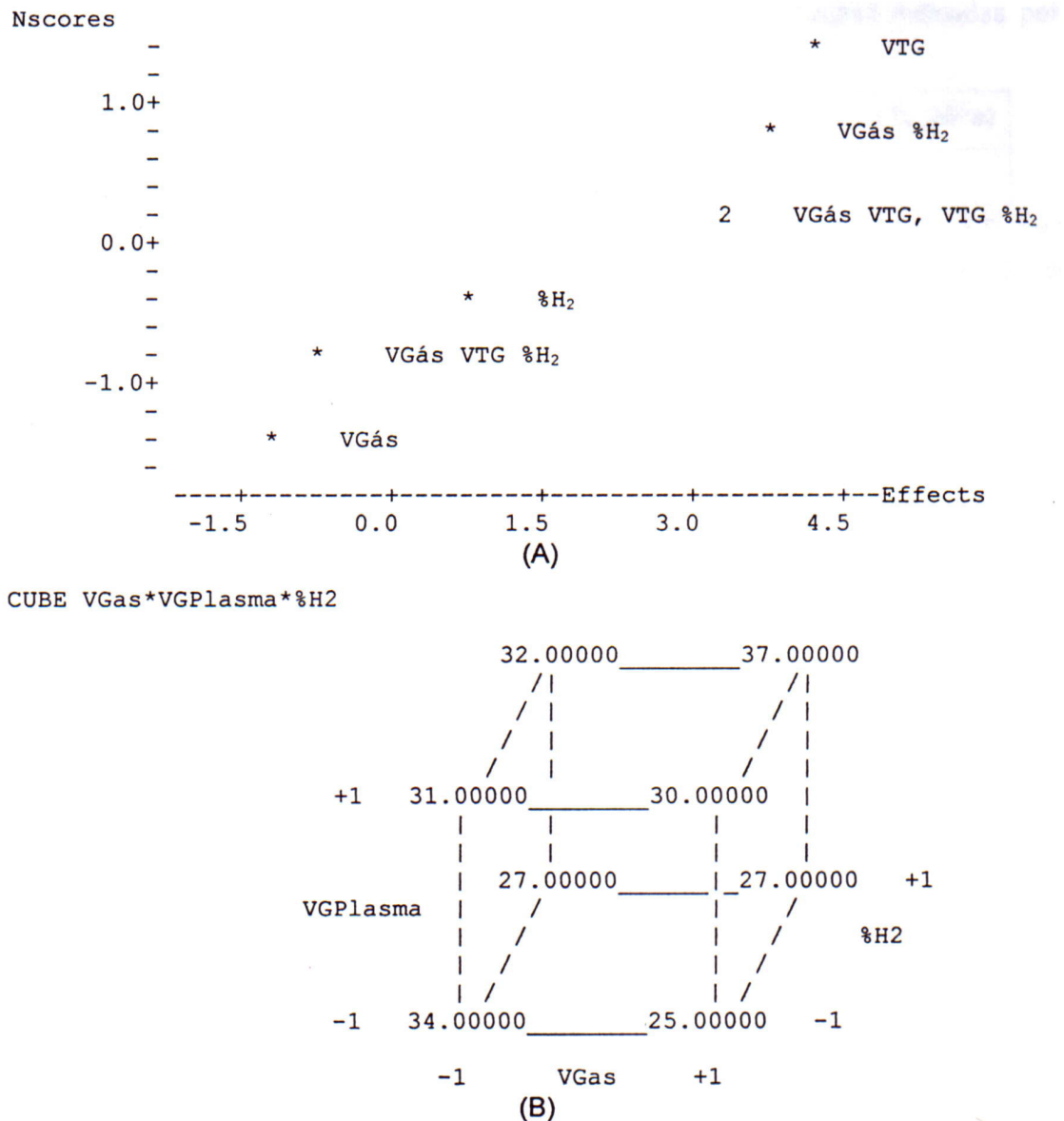


Figura 5.7 – (A) Gráfico Nscores para o projeto de experimento com o pó 443NS  
(B) Cubo para o projeto de experimento com o pó 443NS

A tabela V.11 indica que, para o pó 443NS, as interações entre dois fatores e os efeitos principais dos parâmetros vazão do gás de arraste e vazão total do gás de plasma apresentaram-se significativas, isto é apresentaram valores absolutos mais elevados dentre os valores apresentados pelos efeitos. Quando a análise estatística de um projeto de experimento indica forte

interação entre os parâmetros, a avaliação não é realizada estudando-se cada um dos efeitos principais. Considerando-se as interações, a melhor combinação de parâmetros de deposição foi obtida com o auxílio do cubo, apresentado na figura 5.7 (B).

Através do cubo apresentado na figura 5.7 (B), conclui-se que as melhores condições de deposição para o pó 443NS são:

- Máxima vazão do gás de arraste, 5,2 l/min.
- Máxima vazão total de gás de plasma, 50 l/min
- Máxima proporção de hidrogênio no gás de plasma, 15%.

A tabela V.12 apresenta o resultado de adesão por tração das amostras recobertas com os níveis de parâmetros indicados pelo fabricante do pó.

Tabela V.12 – Resultados de adesão por tração para o recobrimento de NiCrAl produzido conforme sugerido pelo fornecedor do pó

	$F_A$ (kN)	$F_B$ (kN)	$F_M$ (kN)	$\Delta F_M$ (kN)	$T_R$ (MPa)	$\Delta T_R$ (MPa)
1	15,14	14,71	14,9	0,3	29	1

$F_A$ : carga de ruptura da amostra A;  $F_B$ : carga de ruptura da amostra B;  $F_M$ : carga de ruptura média;  $\Delta F_M$ : desvio padrão da carga de ruptura;  $T_R$ : tensão de ruptura;  $\Delta T_R$ : desvio padrão da tensão de ruptura.

### 5 . 1 . 2 . Aspersão à oxi-combustão de alta velocidade – HVOF

A tabela V.13 apresenta os valores obtidos na calibração do pó 2004, e a figura 5.8 apresenta o perfil de deposição para este pó.

Tabela V.13 – Calibração da unidade de alimentação de pó para o pó 2004 (WC-Co), utilizando-se uma alimentação de 2,5 FRI

M <sub>1</sub> (g/min)	M <sub>2</sub> (g/min)	M <sub>3</sub> (g/min)	M <sub>média</sub> (g/min)	Desvio Padrão
87,98	87,20	86,90	87,4	0,6

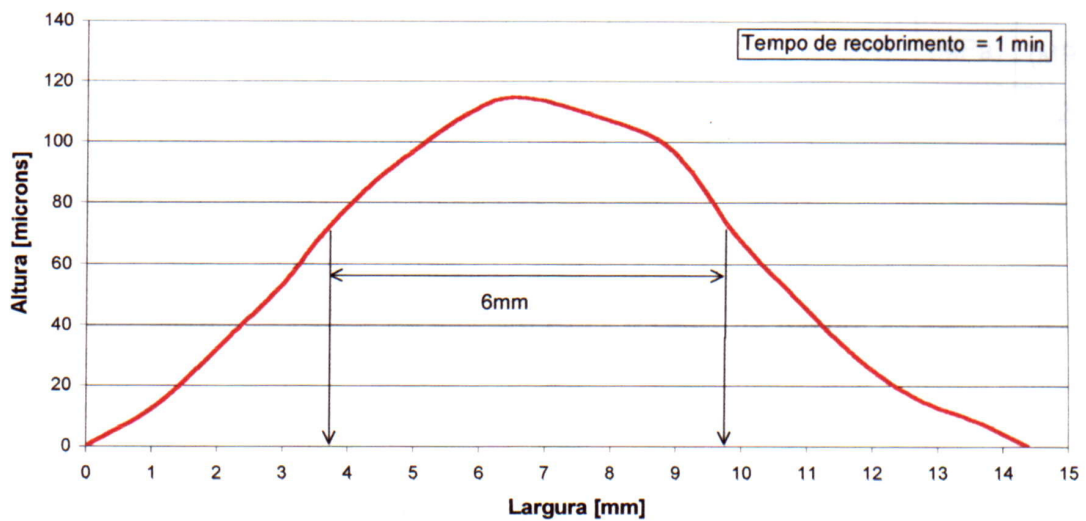


Figura 5.8 – perfil do recobrimento produzido com o pó Diamalloy 2004.

Os valores de aderência encontrados através de ensaios de tração estão apresentados na tabela V.14.

Tabela V.14 – Resultados de adesão por tração das amostras duplex, de NiCr e NiCrAl, recobertas com WC-Co.

	NiCr / WC-Co		NiCrAl / WC-Co	
	METCO	Crawmer et al <sup>(13)</sup>	METCO	Crawmer et al <sup>(13)</sup>
F <sub>A</sub> (kN)	7,50	8,58	12,61	15,67
F <sub>B</sub> (kN)	8,40	6,21	13,31	14,43
F <sub>C</sub> (kN)	8,90	8,13	16,32	16,73
F <sub>M</sub> (kN)	8,3	8	14	16
ΔF <sub>M</sub> (kN)	0,7	1	2	2
T <sub>R</sub> (MPa)	15	16	31	28
ΔT <sub>R</sub> (MPa)	2	1	3	4

F<sub>A</sub>: carga de ruptura da amostra A; F<sub>B</sub>: carga de ruptura da amostra B; F<sub>C</sub>: carga de ruptura da amostra C; F<sub>M</sub>: carga de ruptura média; ΔF<sub>M</sub>: desvio padrão da carga de ruptura; T<sub>R</sub>: tensão de ruptura; ΔT<sub>R</sub>: desvio padrão da tensão de ruptura.

Comparando-se as médias da tensão de ruptura (tabela V.14) obtida através de cada uma das condições de deposição (tabela IV.8), pode-se concluir que não existe diferença, estatisticamente significativa, na aderência dos conjugados produzidos em uma condição de deposição ou em outra. Então se pode concluir que a faixa na qual os parâmetros de deposição foram variados não foi ampla, o suficiente, para provocar mudanças significativas na propriedade de aderência dos recobrimentos produzidos. Este resultado pode estar associado ao controle não efetivo dos parâmetros de processo durante a

deposição.

Os valores de adesão por tração obtidos para os conjugados duplex com camada intermediária de NiCrAl foram bem superiores àqueles obtidos com os conjugados que possuíam camada intermediária de NiCr. Este comportamento está em perfeito acordo com o obtido nos ensaios de aderência para as camadas intermediárias, NiCr (tabelas V.1, V.3, V.5 e V.7) e NiCrAl (tabela V.10).

## ***5.2. Caracterização dos pós empregados nos recobrimentos***

Os pós empregados para a produção dos recobrimentos neste trabalho foram caracterizados para a verificação das fases presentes, a distribuição das mesmas e a morfologia das partículas. Para esta finalidade foram utilizadas técnicas de difração de raios X, de microscopia eletrônica de varredura e de análise de composição por microsonda.

As figuras 5.9 e 5.10, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, mostram as fotomicrografias dos pós 43C-NS (NiCr) e 443-NS (NiCrAl) da METCO utilizados para a produção das camadas intermediárias.

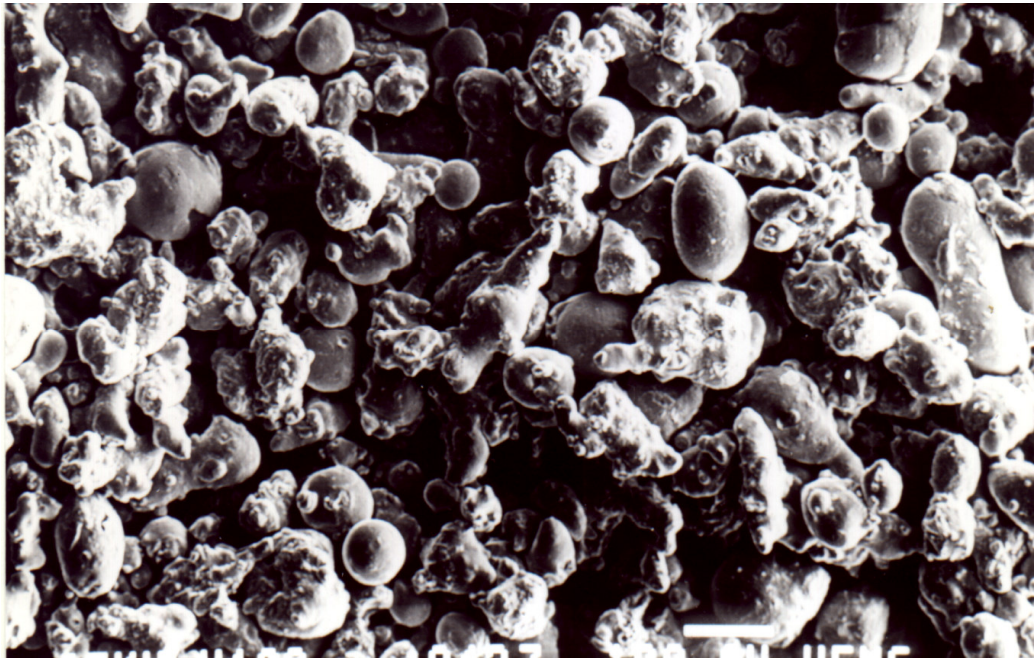


Figura 5.9 - Fotomicrografia do pó 43C-NS (NiCr). MEV. Imagem de elétrons retroespalhados (imagem de composição). 100 X.

O pó 43C-NS apesar de heterogêneo em sua forma, algumas partículas esféricas misturadas a partículas sem uma forma definida, apresentaram composição química bastante homogênea. Uma análise de composição, por EDS, de toda a área englobada na figura 5.9 está apresentada na tabela V.15.

Tabela V.15 – Análise de EDS do pó 43C-NS (NiCr)

Elemento	Cr	Ni
% em peso	23,28	76,71

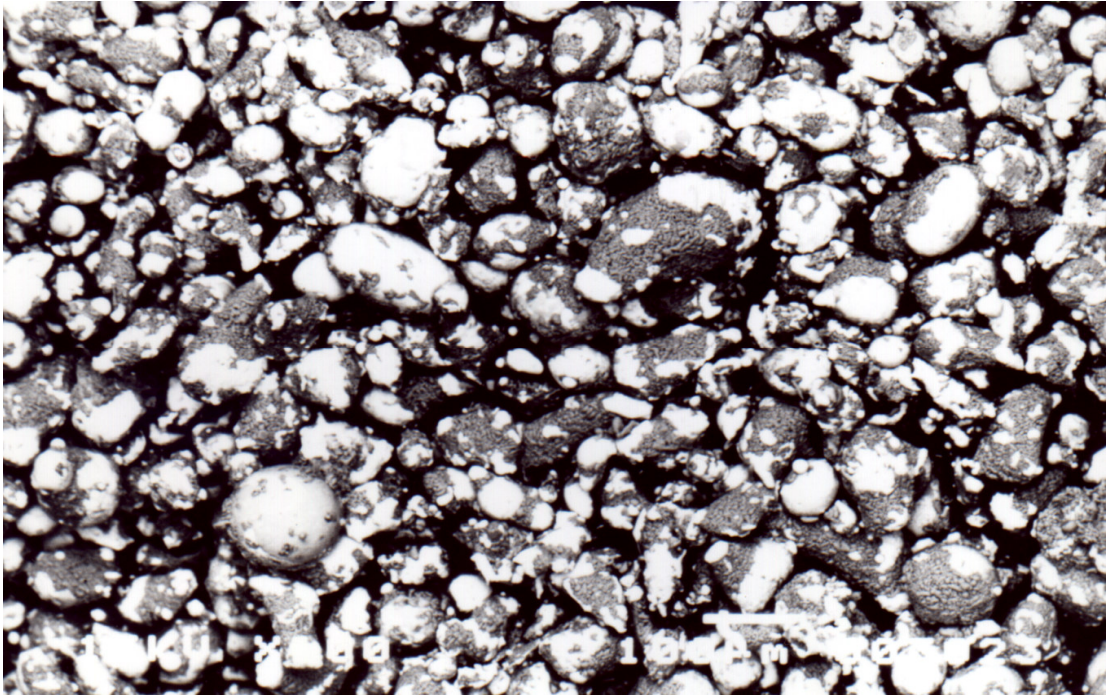


Figura 5.10 - Fotomicrografia do pó 443NS (NiCrAl). MEV. Imagem de elétrons retroespalhados (imagem de composição). 100 X.

Ao contrário do pó 43C-NS, o pó 443NS apresenta dois constituintes distintos, com o segundo constituinte aparentemente revestindo o constituinte semelhante àquele encontrado para o pó 43C-NS. Uma análise de composição, via microsonda, para toda a área contida na figura 5.10, está apresentada na tabela V.16.

Tabela V.16 – Análise de EDS do pó 443NS (NiCrAl)

Elemento	Ni	Cr	Al
% em peso	36,32	11,27	52,42

Esta análise tão distinta da composição do pó, 94%(80Ni-20Cr) – 6% Al, conduz a conclusão de que o segundo constituinte, que se encontra na superfície das partículas seja uma fase rica em alumínio, o que faz com que a análise de EDS indique um teor de alumínio para a amostra superior ao real.

A figura 5.11 apresenta uma área da superfície apresentada na figura 5.10, com um maior aumento. A tabela V.17 apresenta as análises de composição, obtidas por microsonda para as áreas assinaladas na figura 5.11.

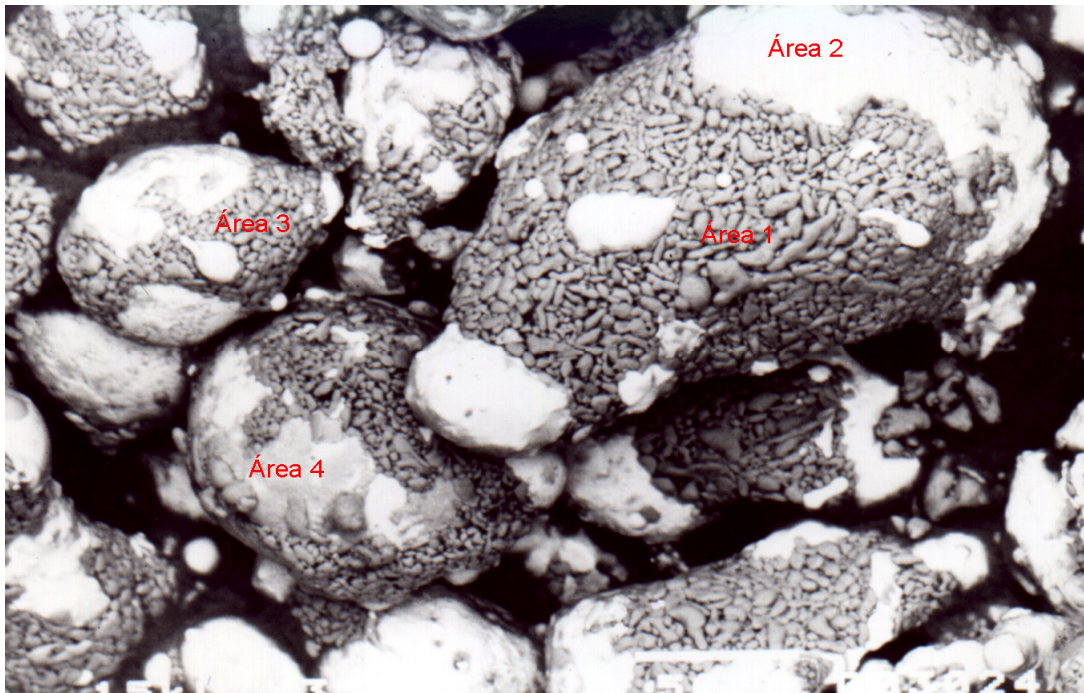


Figura 5.11 - Fotomicrografia do pó 443NS (NiCrAl): ampliação da figura 5.10. 350 X.

Tabela V.17 – Análise de composição, por microsonda, obtidas para a superfície da figura 5.11.

Elemento	Área 1 % peso	Área 2 % peso	Área 3 % peso	Área 4 % peso
Ni	1,12	75,40	1,61	73,20
Cr	0,25	21,04	0,21	22,55
Al	98,63	3,56	98,18	4,25

Pode-se observar que as análises de EDS para a figura 5.11 confirmaram a suposição de que fosse a fase mais externa uma fase rica em alumínio.



A fotomicrografia do pó Diamalloy 2004, mostrada na figura 5.12, indica que o mesmo apresenta uma morfologia irregular distribuída dentro de uma faixa granulométrica. As análises de EDS, das regiões observadas neste pó, são apresentadas na tabela V.18.

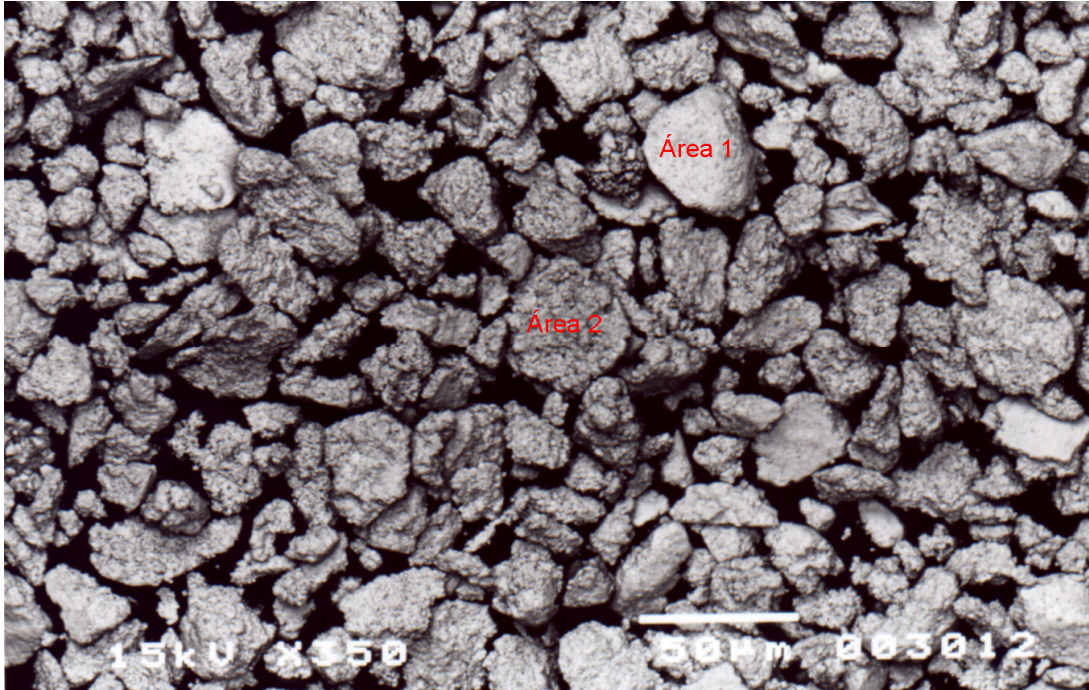


Figura 5.12 . Fotomicrografia do pó Diamalloy 2004, WC-Co. Imagem de elétrons retroespalhados (Imagem de composição). 350X.

Tabela V.18 – Análise de composição, por microsonda, obtidas para a superfície da figura 5.12.

Elemento	Área total % peso	Área 1 % peso	Área 2 % peso
W	67,09	92,09	73,52
Co	32,91	7,91	26,48

O difratograma do pó 43C-NS (NiCr) está apresentado na figura 5.13 e apresenta uma estrutura monofásica, o que já era esperado a partir das fotomicrografias e das análise de EDS. Através deste difratograma confirma-se

se tratar, este pó, de uma solução sólida de Cr em Ni, uma vez que os únicos picos encontrados neste espectro correspondem a uma estrutura cristalina CFC, com parâmetro de rede de aproximadamente 0,3548 nm, condizente com o Ni. Calculou-se o parâmetro de rede para o Ni nesta solução sólida por ser a comparação entre o parâmetro de rede apresentado por um padrão de Ni puro e aquele encontrado para a solução sólida uma forma de se verificar a presença do Cr em solução sólida. O difratograma do pó padrão de Ni está apresentado na figura 5.14. Quando se compara o valor de parâmetro de rede encontrado para o níquel neste pó com o valor de parâmetro de rede encontrado para um pó padrão de Ni, 0,3504, observa-se ser o primeiro superior ao segundo, o que evidencia a presença do cromo em solução sólida.

Difratograma do Pó 43C-NS (NiCr)

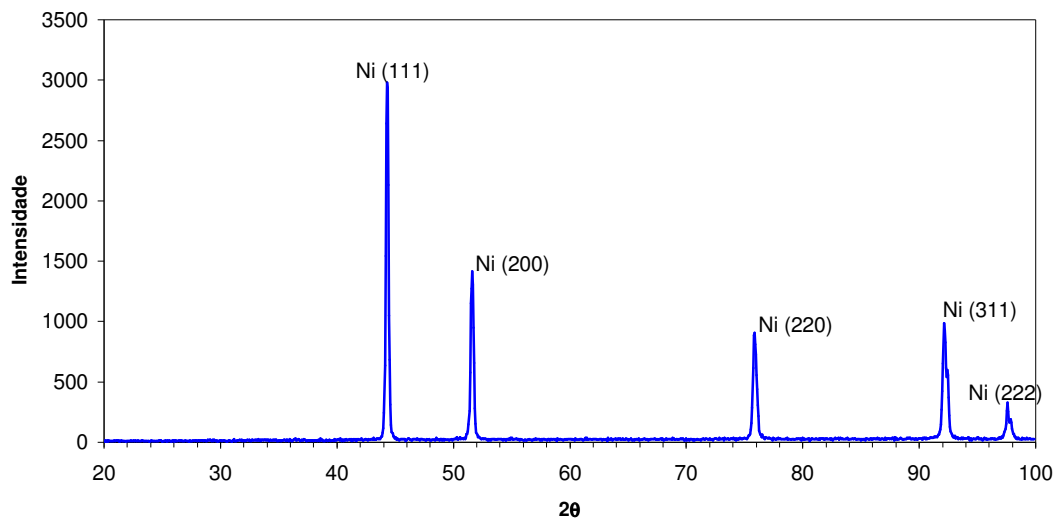


Figura 5.13: Difratograma do Pó 43C-NS (NiCr)

### Difratograma do Pó Padrão de Níquel

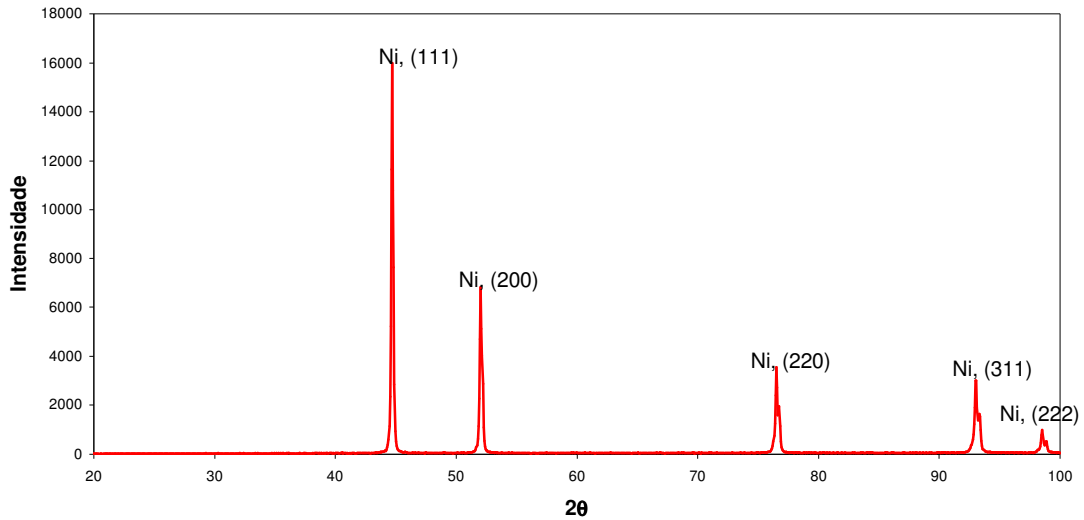


Figura 5.14: Difratograma do Pó padrão de Ni

O difratograma do pó 443NS (NiCrAl) está representado na figura 5.15. A tabela V.19 apresenta os cálculos dos parâmetros de rede para o Ni nestes três pós.

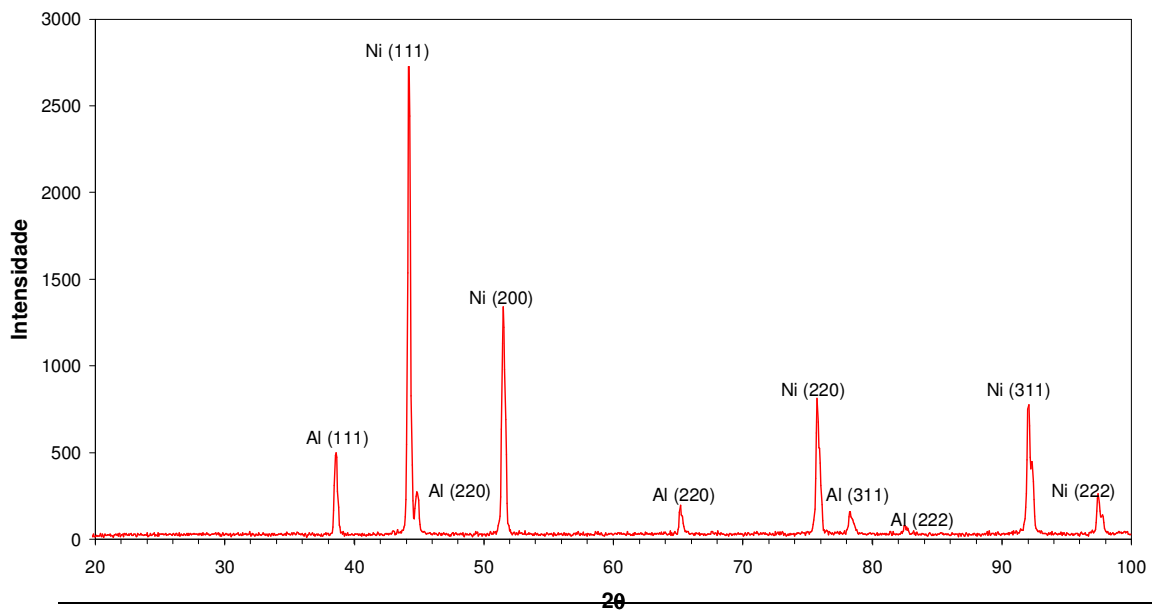


Figura 5.15: Difratoograma do Pó 443NS (NiCrAl)

O difratograma de raios X do pó 443NS, figura 5.15, apresentou picos que são característicos de uma fase CFC com parâmetro de rede igual a 0,355nm e uma outra fase, também CFC, com parâmetro de rede de 0,4047nm. A primeira é correspondente, novamente, a uma solução sólida na rede cristalina do Ni, enquanto que a segunda fase refere-se ao alumínio que, quando puro, apresenta um parâmetro de rede de 0,4049nm, valor obtido na ficha JCPDS. O resultado obtido através do difratograma para o pó de NiCrAl está de acordo com o que pode ser observado em sua fotomicrografia e nas análises de EDS, que indicam a presença de duas fases, uma rica em Ni (solução sólida de Cr em Ni) e a outra rica em alumínio.

Tabela V.19: Parâmetros de rede apresentados pelo níquel nos pós de NiCr, NiCrAl e padrão de Ni

Pó 43C-NS – NiCr				
d	h	k	l	a
0,20432	1	1	1	0,35389
0,17706	2	0	0	0,35412
0,12535	2	2	0	0,35454
0,10696	3	1	1	0,35474
0,10241	2	2	2	0,35475
Pó padrão de Ni				
0,20248	1	1	1	0,35071
0,17551	2	0	0	0,35102
0,12443	2	2	0	0,35194
0,10617	3	1	1	0,35213
0,10166	2	2	2	0,35216

Pó 443NS – NiCrAl – fase 1				
0,20463	1	1	1	0,35443
0,17733	2	0	0	0,35466
0,12551	2	2	0	0,35500
0,10705	3	1	1	0,35504
0,10251	2	2	2	0,35511
Pó 443NS – NiCrAl – fase 2				
0,2332	1	1	1	0,4039
0,2019	2	0	0	0,4038
0,1425	2	2	0	0,4030
0,1221	3	1	1	0,4048
0,1168	2	2	2	0,4047

Uma interessante comparação, a ser realizada, é entre o parâmetro de rede da solução sólida rica em Ni encontrado para o pó 43C-NS, 0,3548nm, e para o pó 443NS, 0,3551nm. Segundo o fabricante o pó 43C-NS contém 80%, em peso, de Ni e 20% de Cr, enquanto que o pó 443NS corresponde à adição de 6% em peso de alumínio, na liga de NiCr cuja composição é igual a do pó 43C-NS. Desta forma, acredita-se que o ligeiro aumento no parâmetro de rede a de 0,3548 para o 43C-NS, para 0,3551 para o 443NS, é proveniente de uma presença em solução sólida, também, do alumínio, o que está coerente com a presença de alumínio nas análises de EDS das partículas de NiCr.

A figura 5.16 apresenta o difratograma obtido para o pó Diamalloy 2004, através do qual pode-se observar a presença de monocarboneto de tungstênio (WC) e de cobalto, o que está de acordo com as especificações e com os resultados obtidos através da microscopia eletrônica de varredura.

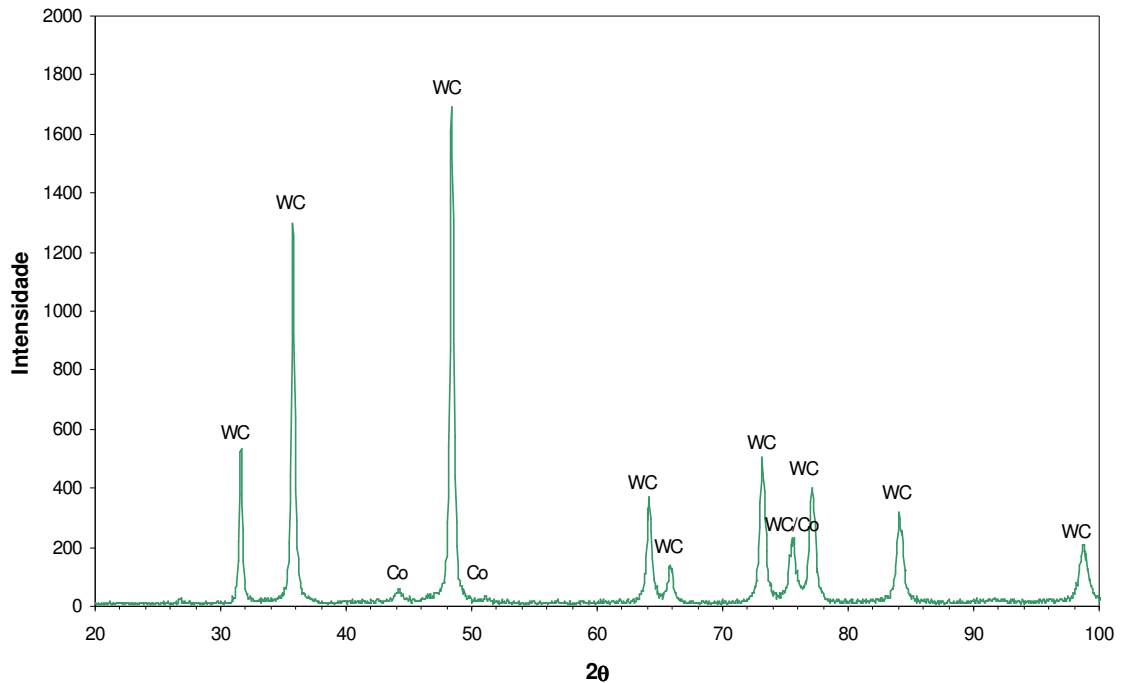


Figura 5.16 – Difratoograma de raios X para o pó Diamalloy 2004 (WC-Co).

### 5.3. Caracterização dos recobrimentos

Para a caracterização dos recobrimentos, produzidos com as melhores condições de deposição determinadas nos projetos de experimento, realizou-se uma avaliação dos mesmos, através de análises de microscopia eletrônica de varredura, análise de composição por EDS, difração de raios X, e medidas de espessura dos recobrimentos, utilizando-se o projetor de perfil MITUTIYO, modelo PJ311, com um aumento de 50x.

Os valores médios das espessuras dos recobrimentos, com seus respectivos desvios padrões, estão listados na tabela V.20.

Tabela V.20 – Espessura das camadas depositadas. Para o revestimento duplex foram medidas as espessuras da camada intermediária e da camada superficial.

<b>Recobrimento</b>	<b>Espessura Média (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Desvio Padrão (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
NiCr	343	37
NiCrAl	251	11
WC-Co	329	8
NiCr / WC-Co	274 / 205	41 / 9
NiCrAl / WC-Co	294 / 186	31 / 7

### 5.3.1. Recobrimento de NiCr

A figura 5.17, apresenta o difratograma de raios X para o recobrimento da camada intermediária de NiCr, através do qual podemos observar a presença de uma solução sólida em níquel com provável adição de cromo, fase CFC com parâmetro de rede 0,3548nm e, a formação de óxido de níquel ocorrida durante o processo de deposição.

Stern<sup>(2)</sup>, indicou que  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  seriam fases termodinamicamente mais estáveis que NiO. No entanto, os resultados encontrados aqui, juntamente com os de Knight<sup>(6)</sup>, em estudos de recobrimentos de NiCr e, os de Sampath et al.<sup>(53)</sup>, em estudos de recobrimentos com NiAl, apontam para as mesmas constatações; apenas óxidos de Ni são produzidos em quantidade suficiente, a nível de serem detectados por difratometria de raios X. Observando-se os valores de energia de formação de óxidos ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ : -701kJ/mol; NiO:-439kJ/mol), constatamos que o óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) é mais estável termodinamicamente que o de níquel (NiO). No entanto, observando-se os dados da cinética da reação de oxidação, tem-se uma cinética mais acelerada para a formação do NiO (NiO: 600h,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ : 1600h, para a formação de um filme de 0,1mm a 0,7 Tf). Considerando, também, que a quantidade de Ni é superior a de Cr, é razoável concluir que se produziu maior quantidade de óxido de níquel do que

de cromo.

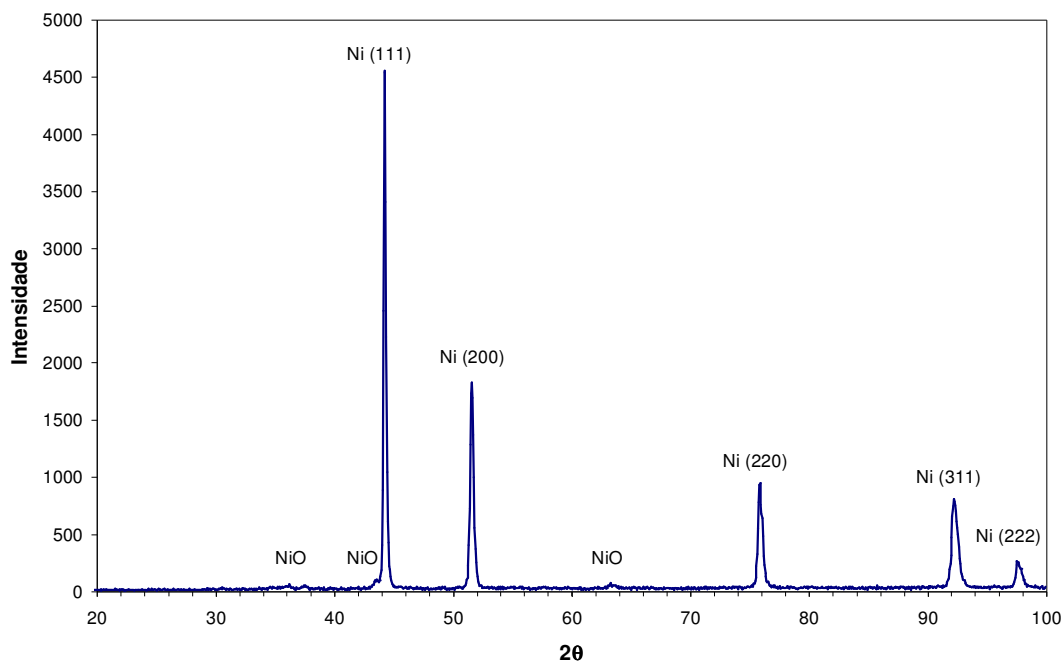


Figura 5.17: Difratograma da superfície do recobrimento de NiCr

A presença do óxido de níquel no difratograma para o recobrimento de NiCr comprova a ocorrência de oxidação do pó 43C-NS, durante o processo de deposição.

Quando comparado ao difratograma do pó 43C-NS, o difratograma do recobrimento de NiCr apresenta picos mais largos. Este alargamento dos picos pode ser consequência da presença de fases de Ni com diferentes teores de Cr em solução sólida. Este resultado está coerente com o aparecimento do óxido no difratograma, isto é, para formação de óxido de níquel, ao menos alguma região teve que ser enriquecida em cromo. Edris<sup>(21)</sup>, em seu trabalho com recobrimentos de INCONEL, uma liga a base de NiCr, identificou, através dos difratogramas de raios X, a presença de duas fases de Ni com teores distintos de cromo em solução sólida. Esta presença foi comprovada através



de microscopia eletrônica de transmissão.

A figura 5.18 apresenta o difratograma da mesma camada intermediária de NiCr, porém tendo sido analisada a superfície que ficou em contato com o substrato e sofreu, pois, um resfriamento mais rápido. A diferença que se pode observar neste difratograma é a ausência do NiO. Sabendo-se que o gás de plasma utilizado no processo APS é constituído de argônio e de hidrogênio, pode-se supor que uma atmosfera protetora é produzida durante o tempo de voo das partículas fundidas. As primeiras lamelas em formação serão imediatamente sobrepostas por outras e apenas as últimas serão expostas por maior tempo a uma atmosfera contendo O<sub>2</sub>. Assim as últimas lamelas a serem formadas, conterão possivelmente uma maior quantidade de óxidos. Estas suposições confirmam a observação aqui encontrada, na qual, apenas na superfície do recobrimento foi detectada, através de DRX, a presença de óxidos.

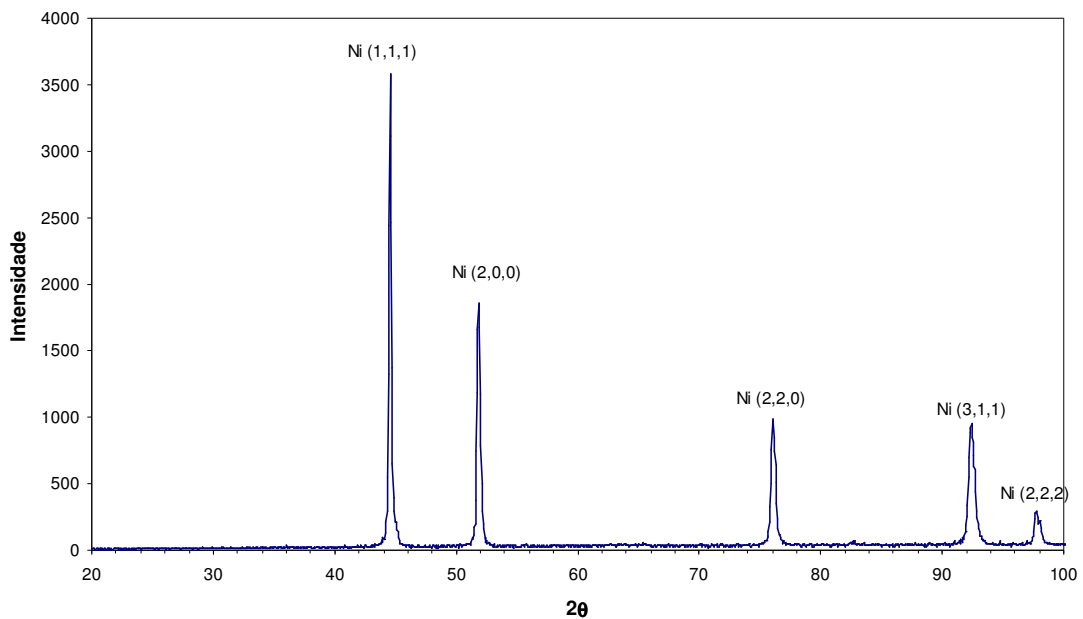


Figura 5.18: Difratoograma da superfície em contato com o substrato para o recobrimento de NiCr

O parâmetro de rede para a solução sólida de Ni, na interface, é 0,3536nm, valor, este, menor que o determinado na superfície. Isto indica uma fase mais pobre em cromo do que a obtida na superfície do recobrimento e confirma que para a formação de óxido de Ni ocorrer, a fase de Ni teve que ser enriquecida em cromo.

A figura 5.19 apresenta uma fotomicrografia da camada intermediária de NiCr. Observa-se que a microestrutura do recobrimento é homogênea indicando não haver grandes mudanças de composição ao longo da mesma. Uma análise de EDS de uma área deste recobrimento é apresentada na tabela V.21.

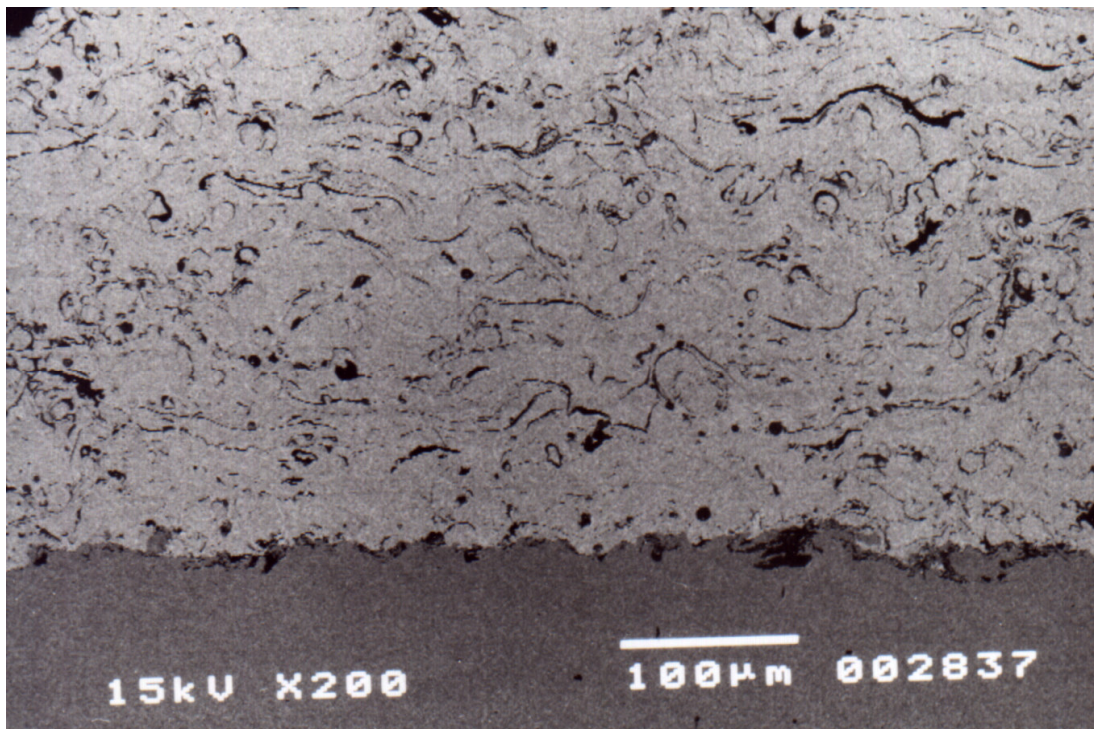


Figura 5.19 – Fotomicrografia do recobrimento de NiCr. Imagem de elétrons retroespalhados (imagem de composição). 200X.

Tabela V.21: Análise de EDS de uma área do recobrimento de NiCr da figura 5.19.

Elemento	Ni	Cr
% em peso	79,53	20,47

### 5.3.2. Recobrimento de NiCrAl

O difratograma da superfície do recobrimento de NiCrAl, figura 5.20, apresentou-se monofásico, distintamente do pó depositado que apresentava uma fase CFC rica em Ni e uma fase CFC rica em Al. A fase rica em alumínio não foi detectável, provavelmente devido a ocorrência de um processo de oxidação. Se existe algum óxido de alumínio presente no recobrimento este não se encontra em quantidade suficiente para ser detectado por difração de raios-X.

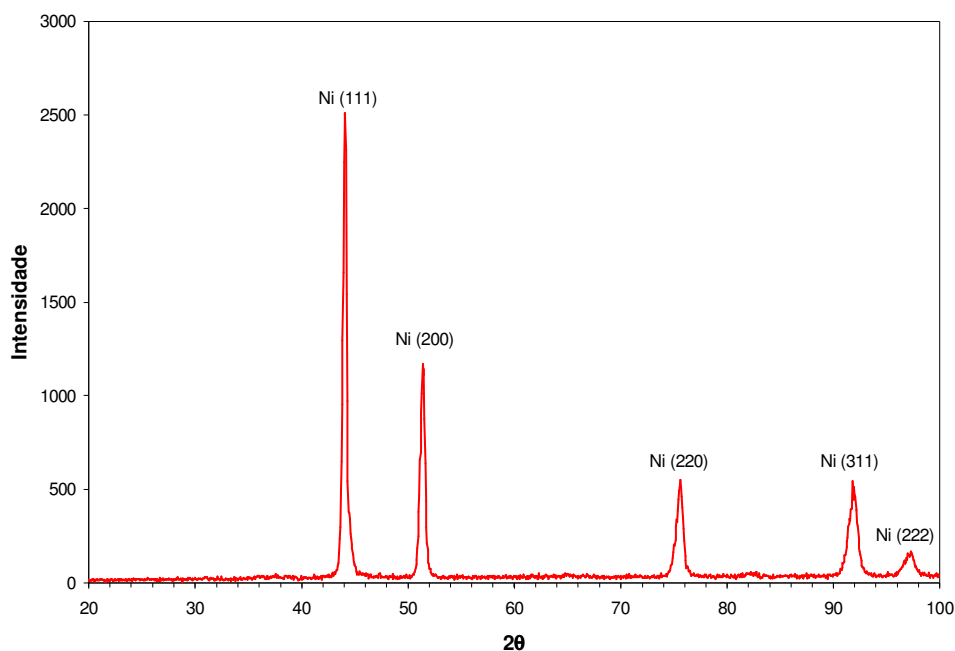


Figura 5.20: Difratograma da superfície do recobrimento de NiCrAl

Para o difratograma de raios X da superfície do recobrimento em contato com o substrato, figura 5.21, foi possível a identificação, não só da fase rica em níquel, como também da fase rica em alumínio, que não foi observada na superfície do recobrimento, indicando que as primeiras camadas depositadas sofreram uma menor oxidação em relação às camadas subsequentes. Este resultado está coerente com o resultado encontrado para o recobrimento de NiCr.

Novamente observa-se um alargamento dos picos em relação ao difratograma obtido para o pó depositado.

Observa-se que as soluções sólidas CFC, Ni, possuem maior parâmetro de rede nos conjugados NiCrAl/aço (0,3561nm e 0,3564nm, na superfície e na interface respectivamente) quando comparadas aos conjugados recobertos com NiCr (0,3548nm e 0,3536nm, na superfície e na interface respectivamente), devido a solução do alumínio nestas fases além do cromo. Além disso, o processo de oxidação nestes conjugados é preferencialmente do alumínio. Termodinamicamente, em termos da energia para formação dos óxidos tem-se que o níquel é mais estável e que o alumínio é oxidado mais facilmente. No entanto a cinética de oxidação do alumínio é bem mais lenta, precisando um tempo muito longo para que 0,1mm de filme seja formado em uma temperatura de 0,7 Tf. Sampath et al<sup>(53)</sup> propôs para o processo de oxidação do pó NiAl, quando depositado por APS, o seguinte modelo: a camada de alumínio funde, parcialmente oxida e é arrancada do níquel devido a evaporação do ligante orgânico. Como a camada do alumínio sobre o Ni não é uniforme, o níquel, também, oxida. No caso do pó NiCrAl, em estudo, teve-se apenas a evidência da oxidação do alumínio, pelo desaparecimento total desta solução na superfície. Óxidos de Ni ou de Cr não foram detectados para este caso. O parâmetro de rede da fase de Ni, também não sofreu alterações que suportem a confirmação de reações de oxidação do Ni ou do Cr.

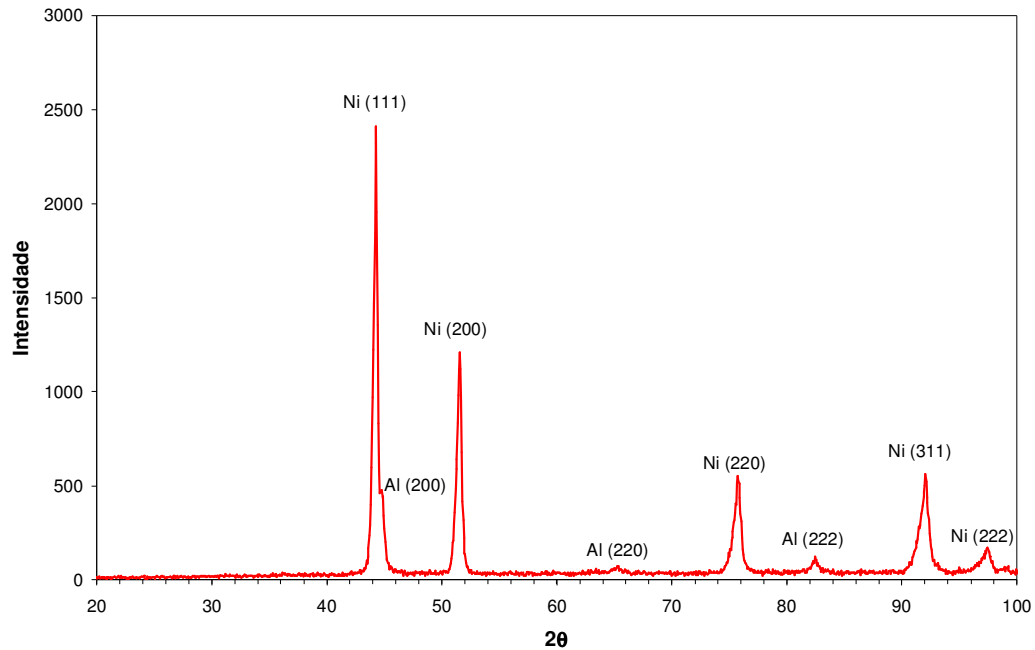


Figura 5.21: Difratoograma da superfície em contato com o substrato para o revestimento de NiCrAl

A fotomicrografia do revestimento de NiCrAl, apresentada na figura 5.22, apresenta regiões distintas em termos de composição. Uma ampliação desta figura é apresentada na figura 5.23, e as análises de EDS, para a figura 5.23, encontram-se na tabela V.22. É observada, em pequena quantidade, a presença de regiões ricas em alumínio.

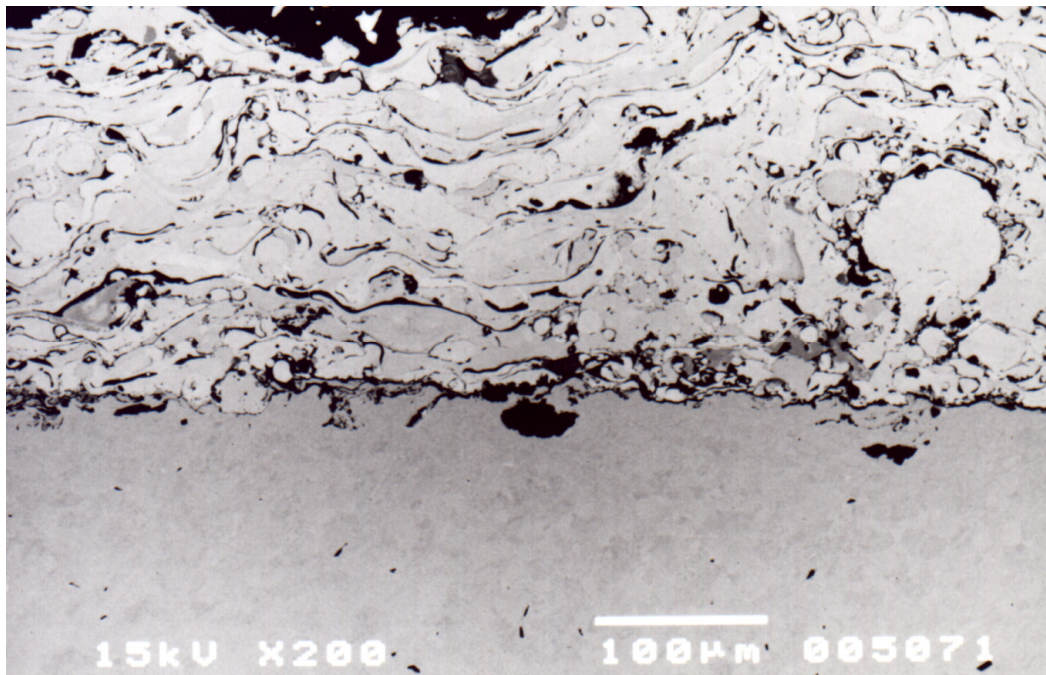


Figura 5.22 – Fotomicrografia do recobrimento de NiCrAl. Imagem de elétrons retroespalhados (imagem de composição). 200X.

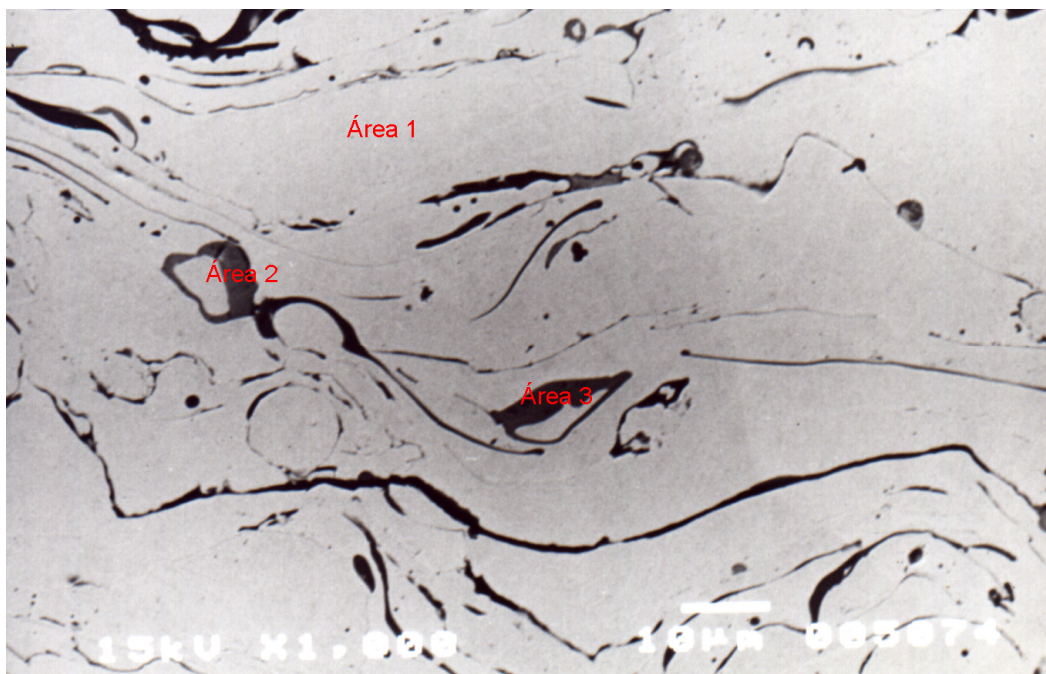


Figura 5.23 – Fotomicrografia do recobrimento de NiCr. Imagem de elétrons

retroespalhados (imagem de composição). 1000X.

Tabela V.22: Análise de EDS das áreas especificadas na figura 5.23, para o recobrimento de NiCrAl.

Elemento	% em peso		
	Área 1	Área 2	Área 3
Ni	80,27	65,59	67,53
Cr	18,27	15,74	17,88
Al	1,46	18,66	14,59

### 5 . 3 . 3 . Recobrimento de WC-Co

O difratograma do recobrimento de WC-Co, figura 5.24, apresentou picos que foram identificados como sendo: WC, W<sub>2</sub>C, Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C, uma fase rica em tungstênio e uma região de fases amorfas compreendidas entre um ângulo de varredura de 38 e 46°, no difratograma. Este resultado indica que houve uma descarbonetação do material durante a deposição, segundo as reações que foram apresentadas na revisão bibliográfica.

### Difratograma do Recobrimento WC-Co

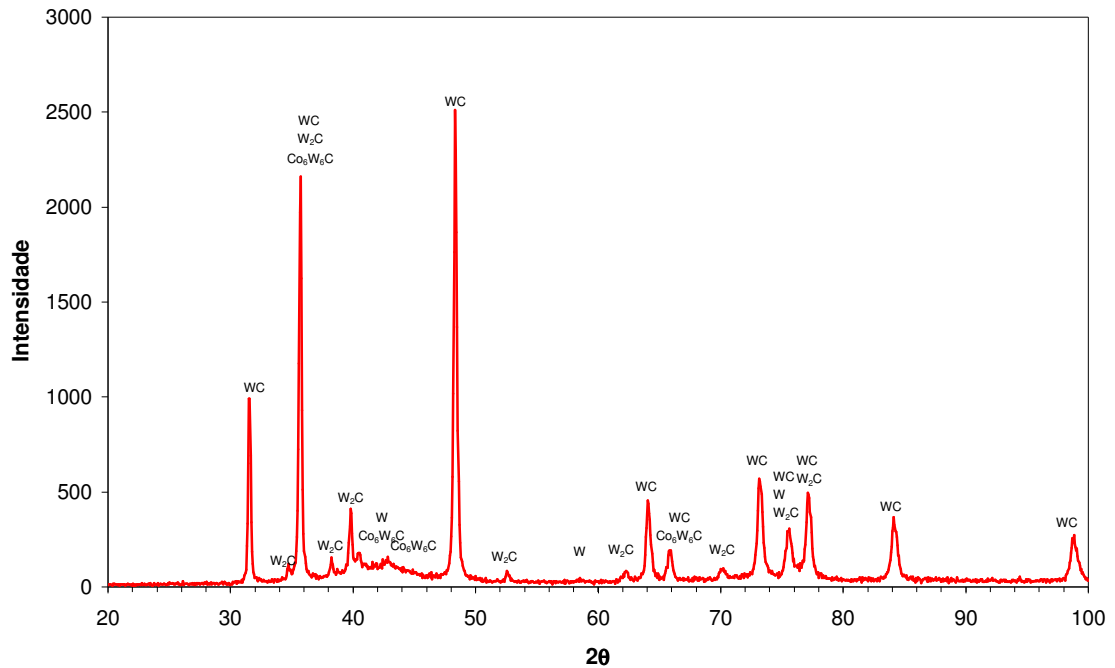


Figura 5.24: Difratograma do recobrimento de WC-Co

A fotomicrografia do recobrimento de WC-Co, apresentada na figura 5.25, apresenta uma maior quantidade de poros ou arrancamentos de partículas à medida que se aproxima da superfície. Isto pode ser devido a problemas na preparação metalográfica que tenham culminado no arrancamento de partículas, ou devido a instabilidades durante o processo de deposição.



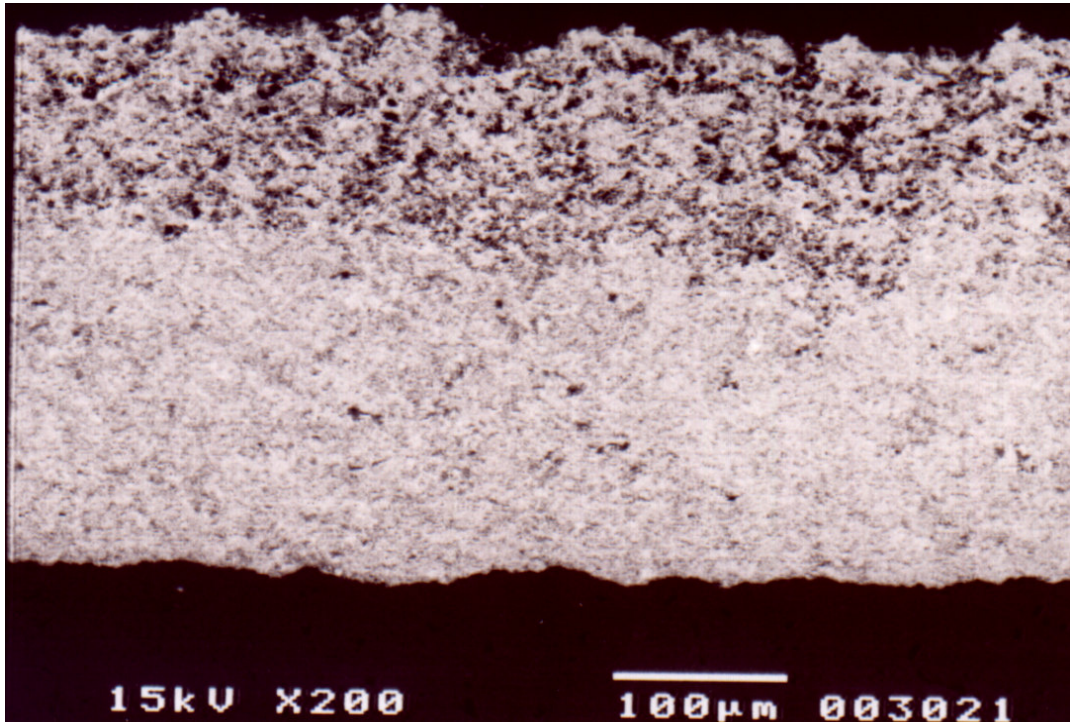


Figura 5.25: Fotomicrografia do recobrimento de WC-Co. Imagem de elétrons retroespalhados (Imagem de Composição). 200X.

#### **5 . 3 . 4 . Recobrimento Duplex NiCr/WC-Co e NiCrAl/WC-Co**

As figuras 5.26 e 5.27, apresentam fotomicrografias dos revestimento duplex de NiCr/WC-Co e NiCrAl/WC-Co, respectivamente.

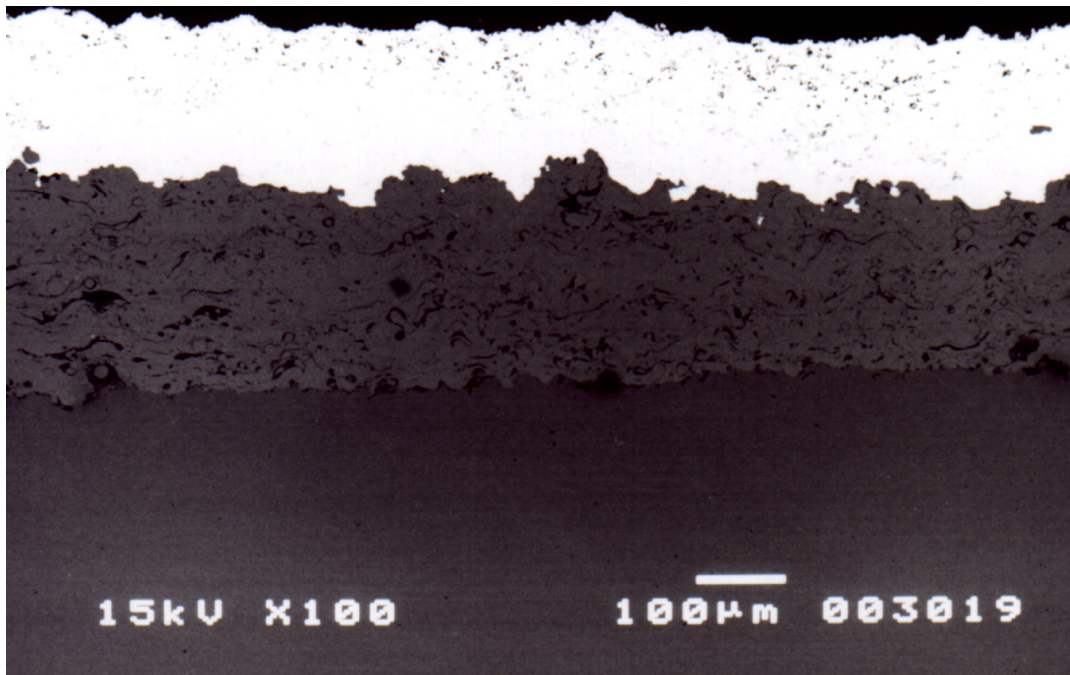


Figura 5.26 – Fotomicrografia do recobrimento duplex de NiCr/WC-Co. Imagem de elétrons retroespalhados (Imagem de composição). 100X.

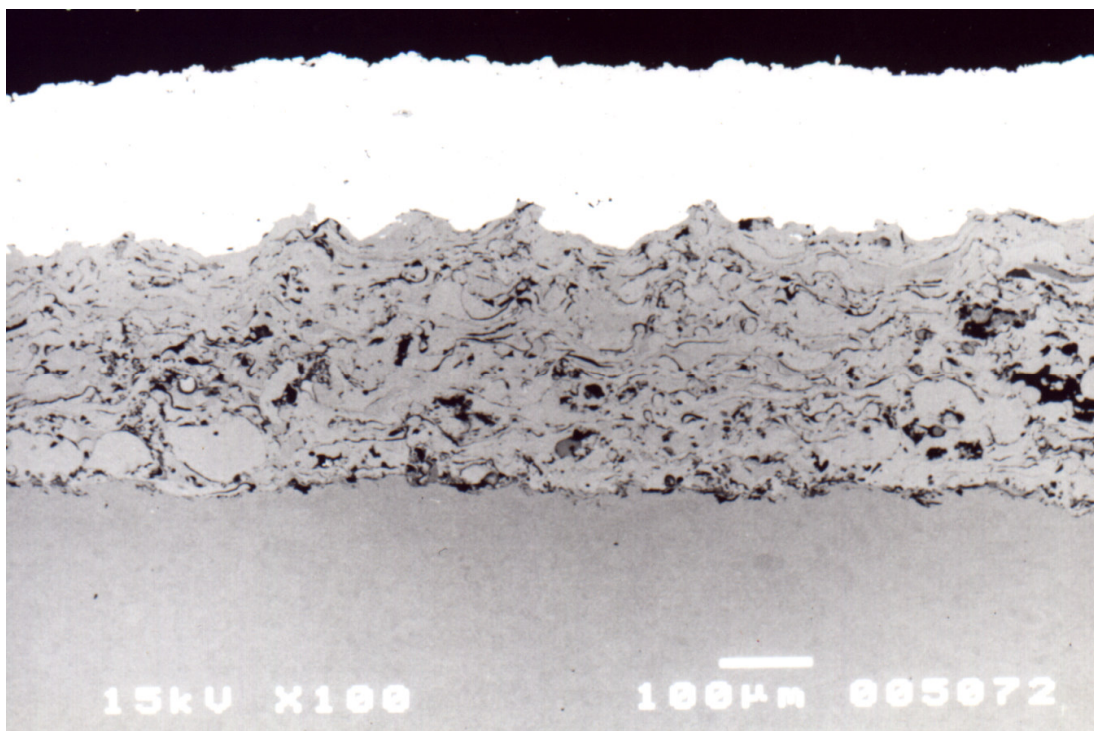


Figura 5.27 – Fotomicrografia do recobrimento duplex de NiCrAl/WC-Co. Imagem de elétrons retroespalhados (Imagem de composição). 100X.

Observa-se a partir das fotomicrografias, obtidas para os dois recobrimentos duplex, figuras 5.26 e 5.27, que a rugosidade obtida na superfície das camadas intermediárias (15 a 20 $\mu$ m) é consideravelmente superior àquelas encontradas nas superfícies do substrato jateado com alumina (4 a 6 $\mu$ m) e da camada superficial de WC-Co (5 a 6 $\mu$ m). Este fato provavelmente é responsável por um melhor ancoramento mecânico da camada superficial, ampliando desta forma a sua aderência.

#### **5 . 4 . Avaliação da aderência dos recobrimentos ao substrato**

Seis amostras para ensaio de tração foram recobertas com as camadas intermediárias (NiCr ou NiCrAl), coladas com a cola DP-460 da 3M e ensaiadas para a determinação da aderência por tração. O mesmo procedimento foi realizado para amostras recobertas com WC-Co e com revestimentos duplex NiCr/WC-Co e NiCrAl/WC-Co, só que neste caso foram utilizadas três amostras ao invés de seis.

Os valores de aderência encontrados nos ensaios de tração, para as camadas intermediárias estão mostrados nas tabelas V.23 e V.24. Para as amostras recobertas com NiCr apenas três dos valores medidos foram considerados, isto porque três das amostras apresentaram valores muito baixos de adesão e como foram produzidas em uma mesma corrida, e o valor da densidade de energia para esta corrida, medida ao seu final, apresentou-se inferior àquela medida ao início da deposição, indicando uma possível queda na energia disponível para a fusão das partículas do pó durante a deposição, achou-se conveniente desconsiderá-las. Tal redução na densidade de energia durante o processo de deposição é viável uma vez que nesta etapa a raiz do arco elétrico está em constante movimento.

Tabela V.23 – Tensão de início de ruptura para as amostras recobertas com NiCr.

Amostra	Força (N)	Tensão (Mpa)
1	10680	21,08
2	8888	17,54
3	9160	18,08
Média	$9 \times 10^3$	19
Desvio padrão	$1 \times 10^3$	2

Tabela V.24 – Tensão de início de ruptura para as amostras recobertas com NiCrAl.

Amostra	Força (N)	Tensão (Mpa)
1	15200	30,00
2	18500	36,51
3	19140	37,77
4	16720	33,00
5	14510	28,64
6	15980	31,54
Média	$17 \times 10^3$	33
Desvio padrão	$2 \times 10^3$	4

Os resultados apresentados indicam que a camada intermediária que apresenta maior tensão de adesão é a de NiCrAl. Este comportamento está de acordo com o modelo de Sampath et al <sup>(53)</sup>, que estabeleceu uma correlação do aumento de adesão com a formação de óxidos através de reações

exotérmicas. Segundo estes autores, um processo exotérmico, observado em estudos de recobrimentos de NiAl durante a deposição por APS, foi monitorado através do controle da temperatura do substrato em função da distância do spray: quando esta distância aumentava, a temperatura da chama decrescia, mas a temperatura do substrato aumentava. A formação de óxidos de Ni e Al foi detectada por estes autores neste tipo de recobrimento. Considerando-se a energia de formação dos óxidos de Ni, Cr e Al (-439 kJ/mol, -701kJ/mol e -1045 kJ/mol, respectivamente), observa-se que a energia de formação do  $Al_2O_3$  é superior à do NiO e do  $Cr_2O_3$ . Embora a cinética para a formação do óxido de alumínio seja mais lenta, a sua formação libera mais energia do que a formação dos outros óxidos. Esta liberação de energia tem sido associada com a adesão, quanto mais a reação é exotérmica, maior a aderência obtida. A causa desta correlação não está muito bem estabelecida, mas provavelmente está associada a um mecanismo de interdifusão na interface. Assim, a aderência superior obtida para os recobrimentos de NiCrAl está de acordo com a energia de formação mais negativa do óxido de alumínio, em relação ao óxido de cromo e de níquel. A especificação dos pós<sup>(36)</sup>, também, indica que durante o processo de deposição, os recobrimentos de NiCrAl sofrem uma reação exotérmica intensa o suficiente para conduzir a um aumento da adesão do recobrimento ao substrato.

Os valores de aderência encontrados para o revestimento duplex estão apresentados nas tabelas V.25 e V.26, e para o recobrimento de WC-Co estão apresentados na tabela V.27.

Tabela V.25 – Tensão de início de ruptura para as amostras com recobrimento duplex de NiCr/WC-Co.

Amostra	Força (N)	Tensão (Mpa)
1	7498	14,80
2	8403	16,58
3	8898	17,56
Média	$83 \times 10^2$	16
Desvio padrão	$7 \times 10^2$	1

Tabela V.26 – Tensão de início de ruptura para as amostras com recobrimentos duplex de NiCrAl/WC-Co

Amostra	Força (N)	Tensão (Mpa)
1	12610	24,89
2	13310	26,27
3	16320	32,21
Média	$14 \times 10^3$	28
Desvio padrão	$2 \times 10^3$	4

Tabela V.27 – Tensão de início de ruptura para as amostras com recobrimntos de WC-Co.

Amostra	Força (N)	Tensão (Mpa)
1	18950	37,40
2	19150	37,79
3	16530	32,62
Média	$18 \times 10^3$	35
Desvio padrão	$1 \times 10^3$	3

Pode-se observar que a deposição de uma camada superficial de WC-Co não influenciou a adesão das camadas intermediárias, pois o corpo de prova continuou rompendo na interface da camada intermediária/substrato e a camada de NiCrAl continuou apresentando uma aderência superior a camada de NiCr. O fato do corpo de prova romper na interface da camada intermediária com o substrato indica que a aderência entre estas camadas é inferior àquela entre a camada intermediária e a camada superficial. Isto já era esperado, pois o recobrimento superficial de WC-Co, uma vez que a superfície sobre a qual seja depositado apresenta uma rugosidade adequada, apresenta uma boa aderência e a rugosidade obtida com a camada intermediária ( $\approx 15\mu\text{m}$ ) é bastante superior a das superfícies nas quais ele costuma ser depositado. (Por exemplo, a superfície do substrato no qual o recobrimento de WC-Co foi depositado, neste trabalho, apresentava uma rugosidade de  $4 \mu\text{m}$ ).

Embora a aderência obtida com a deposição da camada de WC-Co diretamente sobre o substrato tenha superado àquela obtida pelo conjugado

duplex NiCrAl/WC-Co, existe uma grande vantagem em termos de aderência na utilização de recobrimentos duplex. Esta vantagem está no fato que a aderência da camada de NiCrAl é menos dependente da rugosidade superficial do material no qual ela depositada do que a camada de WC-Co. Este recobrimento apresenta uma boa aderência inclusive em materiais nos quais a rugosidade é baixa, sendo amplamente utilizado como camada de ligação <sup>(2)</sup>. Este fato não é tão importante quando, trabalha-se com substratos macios e de dimensões e formas que permitam um adequado jateamento, mas torna-se fundamental em condições adversas de preparação do substrato.

Uma diferença, observada através de microscopia eletrônica de varredura, e que justifica a superior aderência da camada de NiCrAl em relação a camada de NiCr, tanto quando estas são as únicas camadas depositadas como quando fazem parte de um recobrimento duplex, é a forma de falha de adesão que cada uma destas camadas apresenta. Para o recobrimento de NiCr a falha é de adesão isto é o rompimento ocorre na interface entre o substrato e o revestimento, enquanto que para o recobrimento de NiCrAl o mecanismo de falha é uma combinação entre falha por adesão e falha por coesão. Esta diferença de mecanismos pode ser observada através das fotomicrografias das superfícies do corpo de prova após o arrancamento do recobrimento por tração. O corpo de prova que estava recoberto com a camada de NiCr confirma-se, através de análise de EDS, tratar-se praticamente do material substrato. Enquanto que para o corpo de prova que estava recoberto com NiCrAl observa-se regiões nas quais parte do recobrimento permaneceu no substrato, indicando uma falha de coesão ao invés de falha de adesão. As figuras 5.28 e 5.29, apresentam as fotomicrografias para estas superfícies, enquanto que as tabelas V.28 e V.29 apresentam as análises de EDS relativas a estas fotomicrografias.



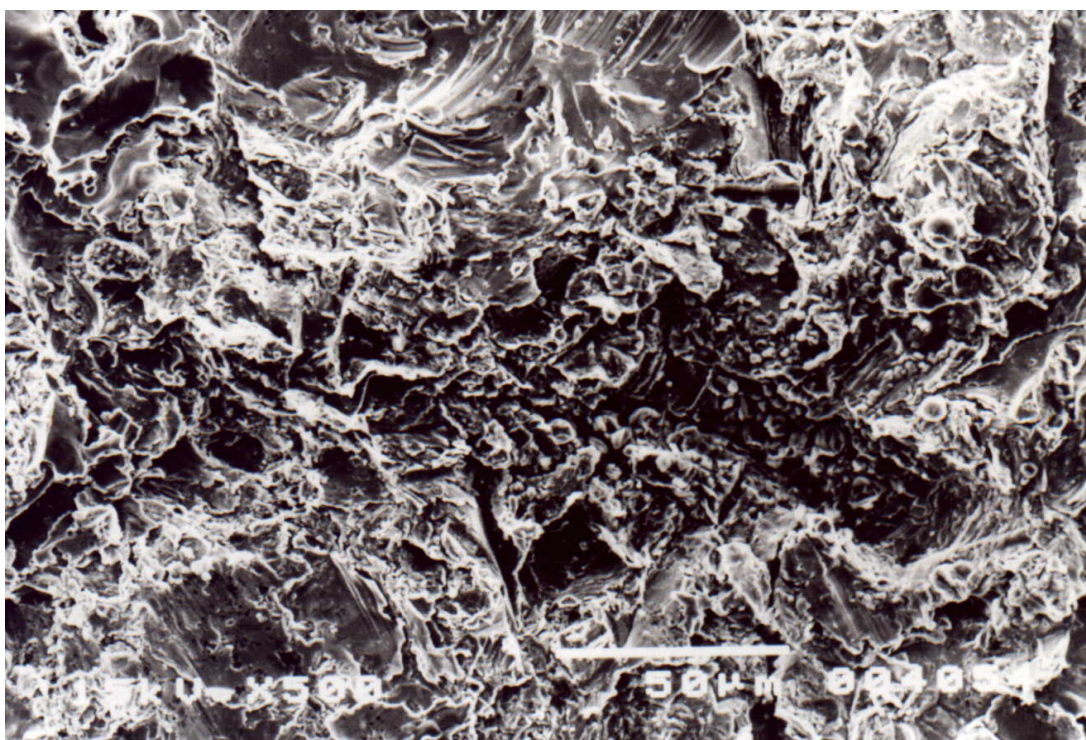


Figura 5.28: Fotomicrografia da superfície do corpo de prova de tração após o ensaio para amostra recoberta com NiCr.

Tabela V.28: Análises de EDS para a superfície da fotomicrografia apresentada na figura 5.28. (conjugado NiCr)

Elemento	Análise Geral da superfície % em peso
Fe	90,34
Ni	7,57
Cr	2,09

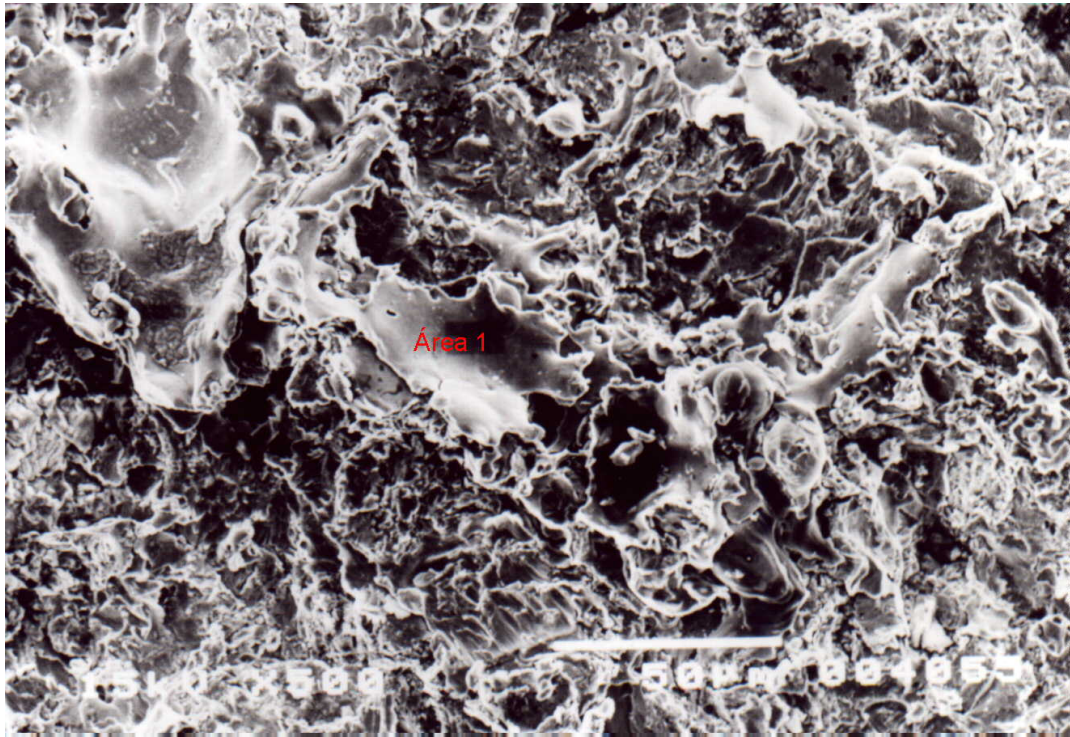


Figura 5.29: Fotomicrografia da superfície do corpo de prova de tração após o ensaio para amostra recoberta com NiCrAl.

Tabela V.29: Análises de EDS para a superfície da fotomicrografia apresentada na figura 5.29. (conjugado NiCrAl)

Elemento	Análise Geral da superfície % em peso	Análise da Área 1 % em peso
Fe	55,81	2,49
Ni	29,21	61,98
Cr	7,86	17,94
Al	7,12	17,59

## **5 . 5 . Avaliação da resistência à corrosão dos conjugados**

A resistência à corrosão para os conjugados estudados foi avaliada através de ensaios de imersão e de ensaios potenciodinâmicos. Meios ácidos e básicos foram utilizados para estas avaliações.

### **5 . 5 . 1 . Ensaios de Imersão**

Para a realização dos ensaios de imersão utilizou-se como meio ácido uma solução de HCl (1N) e como meio básico uma solução de NaOH (pH 10).

Nos ensaios realizados em meio ácido, foi observada a liberação de hidrogênio, enquanto que para o meio básico este fenômeno não foi percebido. Para as amostras recobertas apenas com a camada intermediária, NiCr ou NiCrAl, quando o ensaio foi realizado em meio ácido, a solução tornou-se esverdeada aos primeiros dias sendo que ao final do ensaio a solução apresentava-se com uma coloração verde intensa. Para os demais conjugados estudados, as soluções não apresentaram nenhuma coloração característica após 30 dias de imersão.

As tabela V.30 apresenta os resultados de perda de massa para os conjugados avaliados em meio ácido e a tabela V.31 apresenta os resultados, de perda de massa, para o ensaio realizado em meio básico.

Tabela V.30: Perda de massa para os conjugados após um período de 30 dias de imersão em uma solução 1N de ácido clorídrico.

Conjugado	$\Delta M_1$	$\Delta M_2$	$\Delta M_{\text{médio}}$
1020	3,4115	3,5265	$3,47 \pm 0,08$
1020 + NiCr	1,3937	1,5865	$1,5 \pm 0,1$
1020 + NiCrAl	2,8196	2,8560	$2,84 \pm 0,03$
1020 + NiCr + WC-Co	0,0251	0,0376	$0,031 \pm 0,009$
1020 + NiCrAl + WC-Co	0,0603	0,0204	$0,04 \pm 0,03$
1020 + WC-Co	0,1510	0,0560	$0,10 \pm 0,06$

Tabela V.31 - Perda de massa para os conjugados após um período de 30 dias de imersão em uma solução de NaOH, com pH 10.

Conjugado	$\Delta M_1$	$\Delta M_2$	$\Delta M_{\text{médio}}$
1020	-0,0087	0,0032	$-0,003 \pm 0,008$
1020 + NiCr	0,0058	- 0,0009	$0,002 \pm 0,005$
1020 + NiCrAl	0,0027	0,0054	$0,004 \pm 0,002$
1020 + NiCr + WC-Co	0,0185	0,0124	$0,015 \pm 0,004$
1020 + NiCrAl + WC-Co	0,0300	0,0251	$0,028 \pm 0,003$
1020 + WC-Co	0,0113	0,0092	$0,010 \pm 0,001$

Observa-se que a perda de massa foi mais significativa apenas para o aço e as camadas intermediárias, quando estes foram submetidos ao meio ácido. Neste meio uma perda de massa insignificante foi observada para os conjugados duplex e para o revestimento de WC-Co. No meio básico não foi

observada perda de massa para nenhum dos conjugados avaliados. O cálculo de uma taxa de perda de massa não acrescentará informação, uma vez que, como veremos mais adiante, a corrosão se deu de forma localizada na maior parte dos casos onde houve perda de massa. E a utilização de um valor de taxa de corrosão, só é adequado, quando a corrosão ocorre de forma homogênea em toda a superfície do material.

Para o material substrato (aço 1020) além da elevada perda de massa durante o ensaio, observou-se também o desenvolvimento de corrosão pontual, esta foi tão acentuada que era visível a olho nu. A figura 5.30 apresenta uma fotomicrografia da área superficial do aço após ensaio de imersão em meio ácido. Quando o ensaio foi realizado em meio básico, da mesma forma que não ocorreu perda de massa, não foi observada nenhuma alteração na superfície do material.

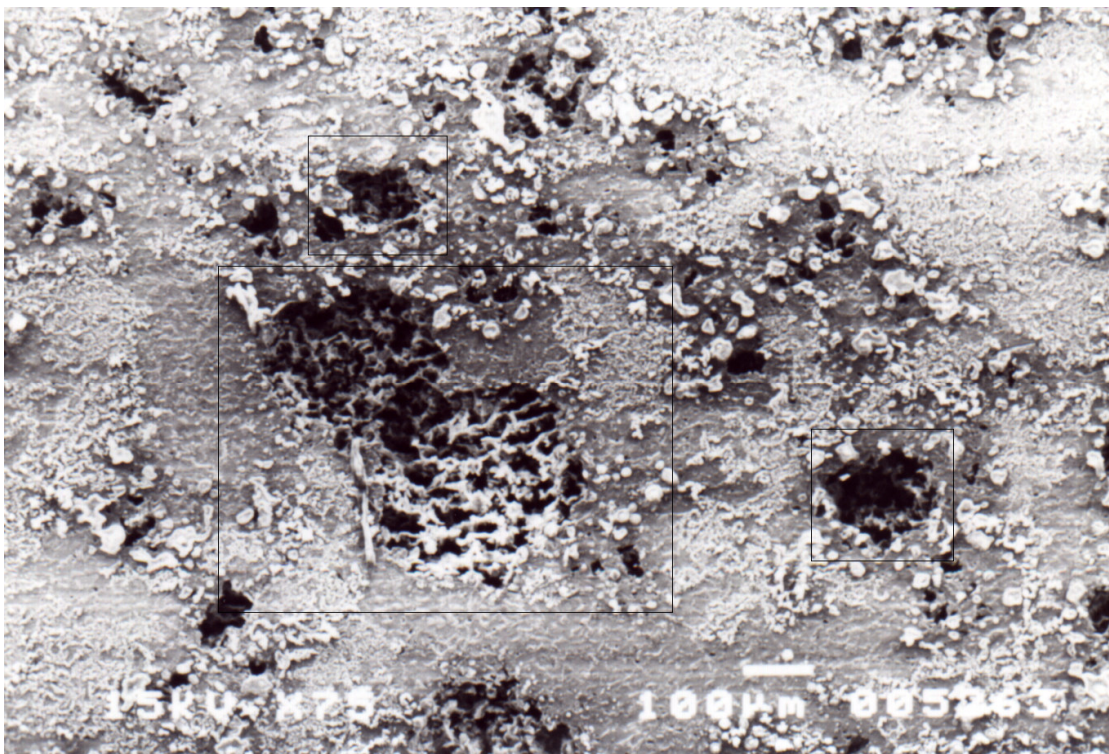


Figura 5.30 – Fotomicrografia da superfície da amostra de aço 1020 após 30 dias de imersão em HCl 1N. Imagem de elétrons secundários. Aumento 75X.

As áreas assinaladas apresentam corrosão pontual.

Para os conjugados recobertos com a camada intermediária de NiCr observou-se a presença de uma fase rica em cromo, na interface das partículas, que surgiu após o período de imersão. As figuras 5.31 e 5.32 apresentam a fotomicrografia superficial para este conjugado antes e após o período de imersão. As análises de microsonda para estas regiões estão apresentadas na tabelas V.32 e V.33, respectivamente. Para o ensaio realizado em meio básico, novamente, foi observada a presença de uma fase rica em cromo na interface entre lamelas constituídas de cromo em solução sólida no níquel, o que pode ser observado através da figura 5.33, as análises de composição encontram-se apresentadas na tabela V.34.

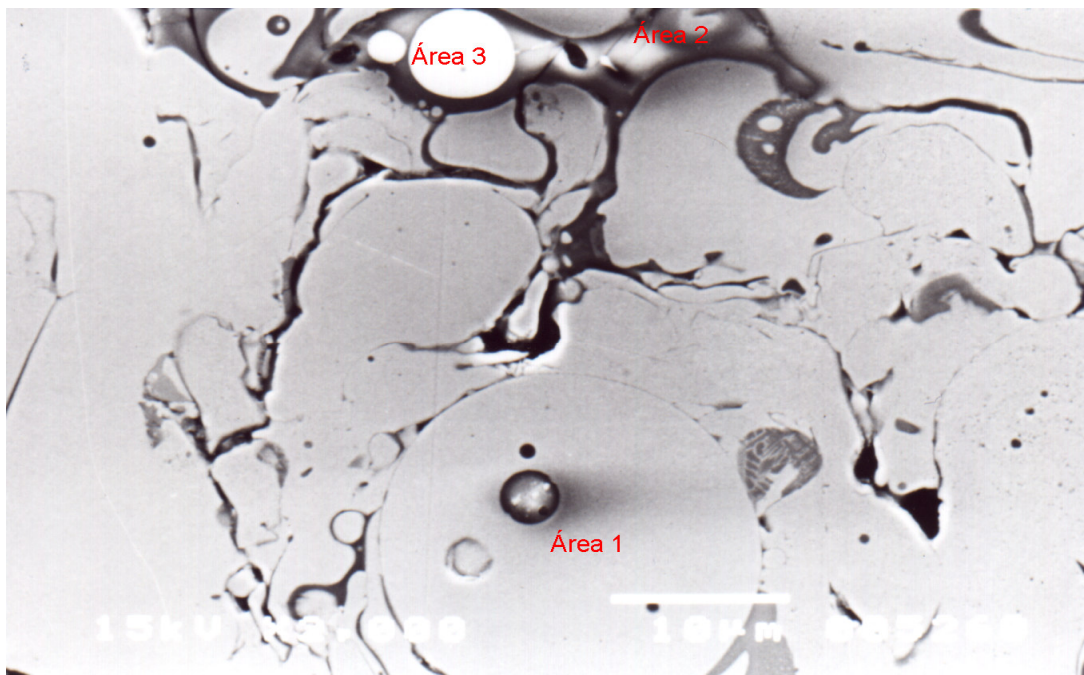


Figura 5.31 – Fotomicrografia da superfície do conjugado recoberto com NiCr antes do período de imersão em HCl (1N). Imagem de elétrons secundários. Aumento 2000X.

Tabela V.32 – Análise de composição, por microsonda, obtidas para a superfície da figura 5.31. (NiCr)

Elemento	Área 1 % peso	Área 2 % peso	Área 3 % peso
Ni	81,23	74,06	83,37
Cr	18,77	25,94	16,63

Observa-se que apesar da composição variar ligeiramente de uma área analisada para outra, em nenhuma das áreas encontrou-se uma discrepância elevada em relação à composição nominal do pó depositado, 80% Ni e 20% Cr.

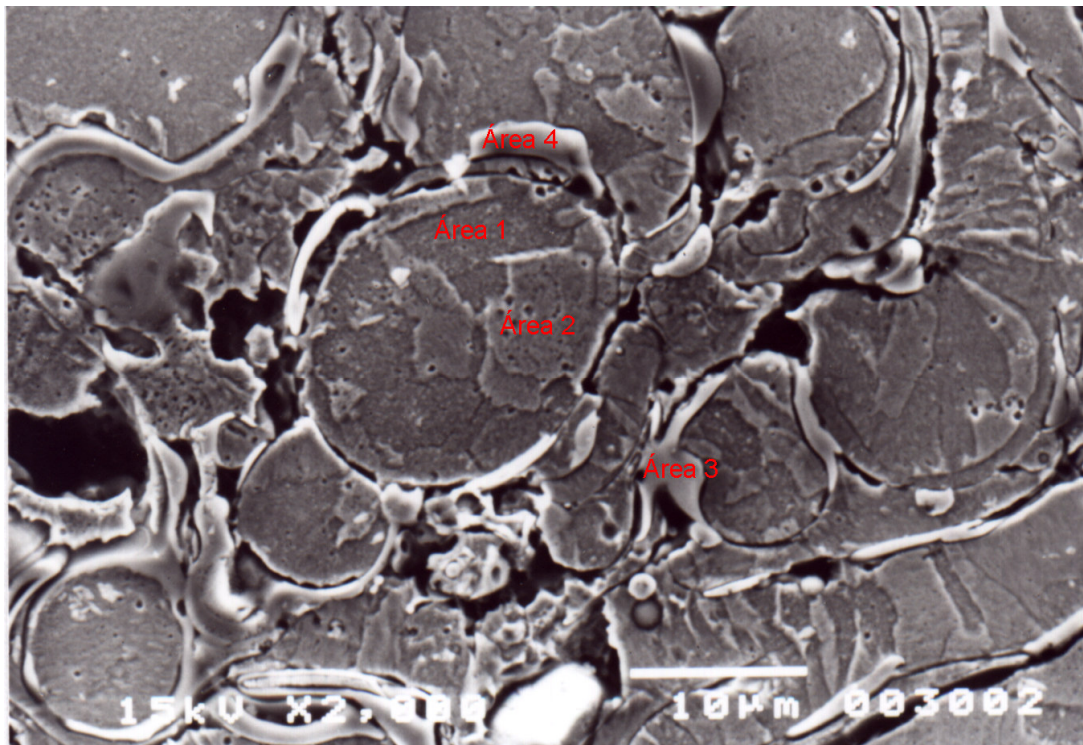


Figura 5.32 – Fotomicrografia da superfície do conjugado recoberto com NiCr após o período de imersão em HCl (1N). Imagem de elétrons secundários.

Aumento 2000X.

Tabela V.33 – Análise de composição, por microsonda, obtidas para a superfície apresentada na figura 5.32. (NiCr)

Elemento	Área 1 % peso	Área 2 % peso	Área 3 % peso	Área 4 % peso
Ni	81,14	81,23	4,69	16,55
Cr	18,86	18,77	95,83	83,45

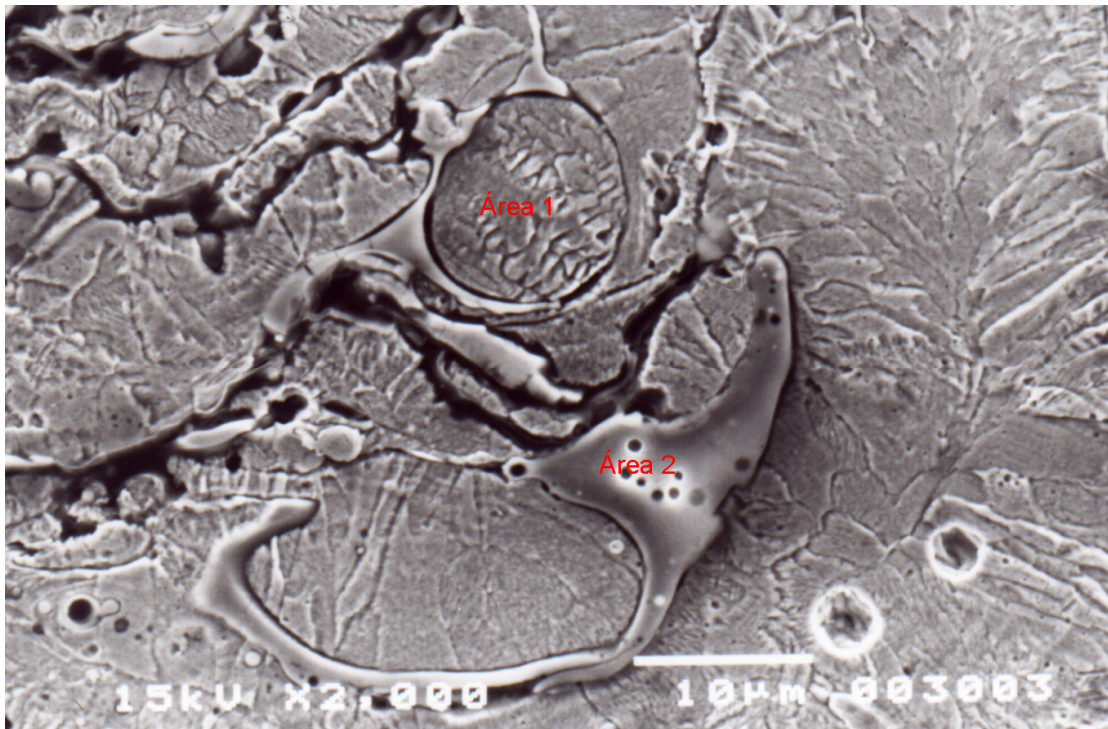


Figura 5.33 – Fotomicrografia da superfície do conjugado recoberto com NiCr após o período de imersão em NaOH (pH 10). Imagem de elétrons secundários. Aumento 2000X.



Tabela V.34 – Análise de composição, por microsonda, obtidas para a superfície da figura 5.33.

Elemento	Área 1 % peso	Área 2 % peso
Ni	79,95	16,42
Cr	20,05	83,58

As figuras 5.34 e 5.35 apresentam os difratogramas de raios X obtidos para as superfície do conjugado de NiCr, após 30 dias de imersão em HCl (1N) e NaOH (pH 10), respectivamente.

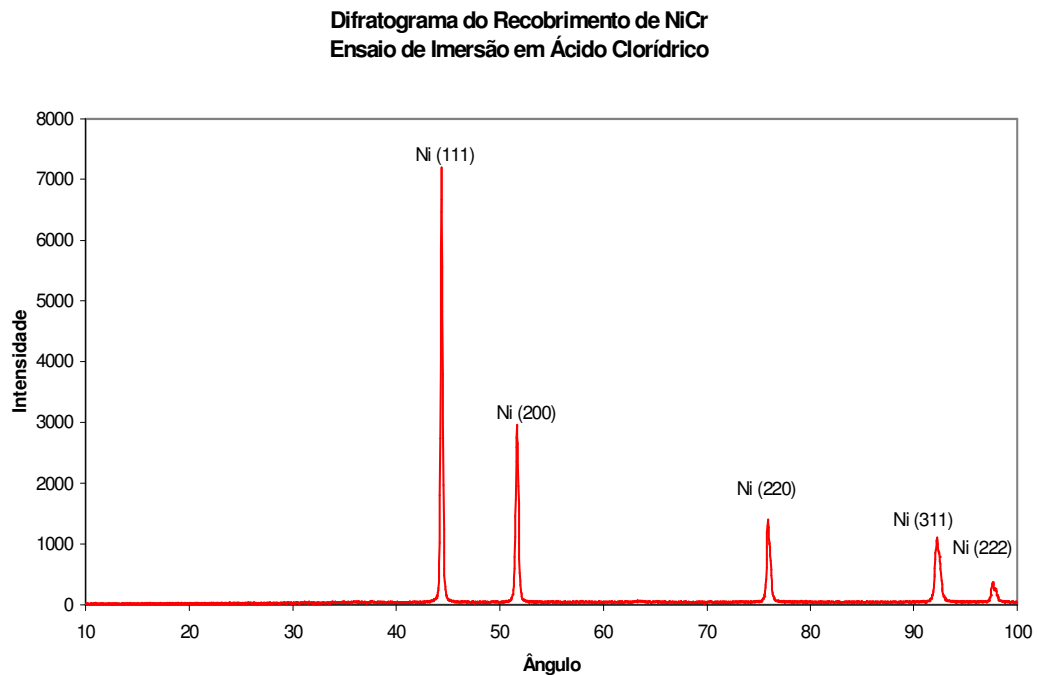


Figura 5.34 – Difratograma de raios X para a superfície do conjugado de NiCr, após 30 dias de imersão em HCl (1N).

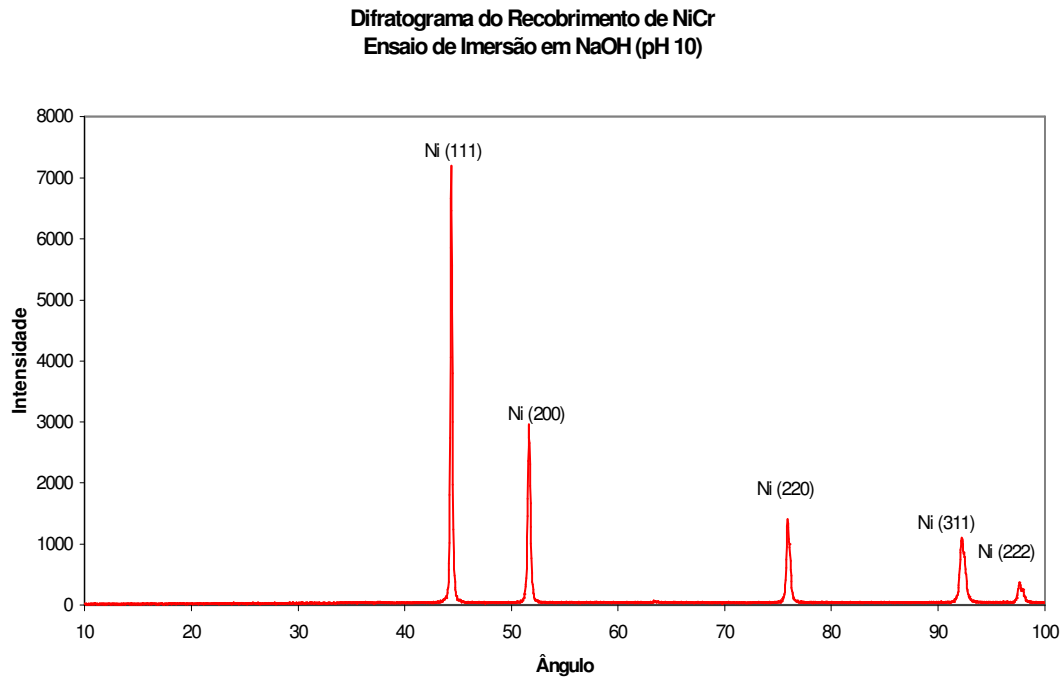


Figura 5.35 – Difratograma de raios X para a superfície do conjugado de NiCr, após 30 dias de imersão em NaOH (pH 10).

Os parâmetros de rede obtidos para a fase rica em Ni presente nestes difratograma foram 0,3534nm e 0,3544nm, para a imersão em meio ácido e em meio básico respectivamente. Ambos os valores são inferiores àquele obtido para o recobrimento como depositado (0,3548nm), o que está coerente, com a presença de um constituinte rico em cromo (figura 5.33), e com a dissolução mais acentuada do cromo em relação ao níquel, observada através da análise química da solução de ensaio (tabela V.38), pois houve uma redução da quantidade de cromo presente em solução sólida. A presença destas regiões rica em cromo, nas microestruturas dos conjugados, não foi detectada nos difratogramas.

Para o conjugado recoberto com NiCrAl pode-se se observar, após 30 dias de imersão em HCl 1N, que a superfície apresentou uma corrosão mais acentuada nas regiões aonde o teor de alumínio era mais elevado, isto é, ocorreu uma dissolução preferencial do alumínio em relação aos demais elementos presentes no recobrimento. Isto foi, também, observado através da análise química da solução remanescente após o ensaio (tabela V.38), na qual a proporção de alumínio presente era superior a proporção de alumínio presente no recobrimento. As fotomicrografias apresentadas nas figuras 5.36 e 5.37, evidenciam este comportamento. As análises de composição, obtidas por microsonda, para as diversas áreas destas superfícies são apresentadas nas tabelas V.35 e V.36 respectivamente.

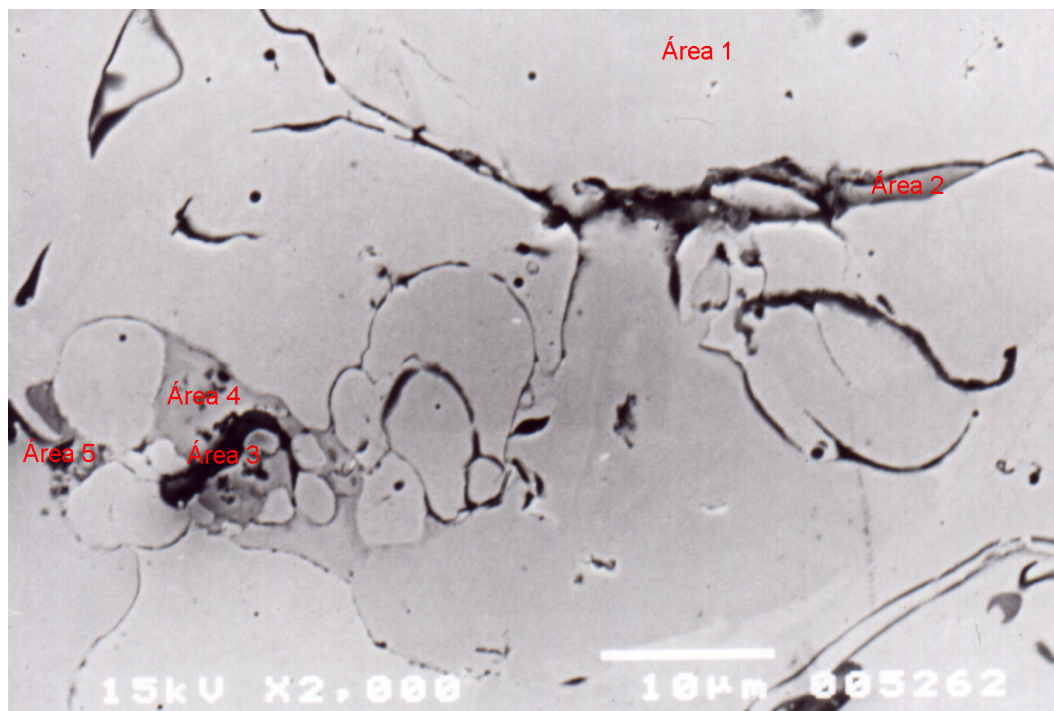


Figura 5.36 – Fotomicrografia da superfície do conjugado recoberto com NiCrAl antes do período de imersão em HCl (1N). Imagem de elétrons secundários. Aumento 2000X.

Tabela V.35 – Análise de composição, por microsonda, obtidas para a superfície da figura 5.36.

Elemento	Área 1 % peso	Área 2 % peso	Área 3 % peso	Área 4 % peso	Área 5 % peso
Ni	78,23	61,93	28,70	64,47	17,14
Cr	18,72	33,98	26,50	13,38	17,40
Al	3,05	4,09	44,80	22,15	65,46

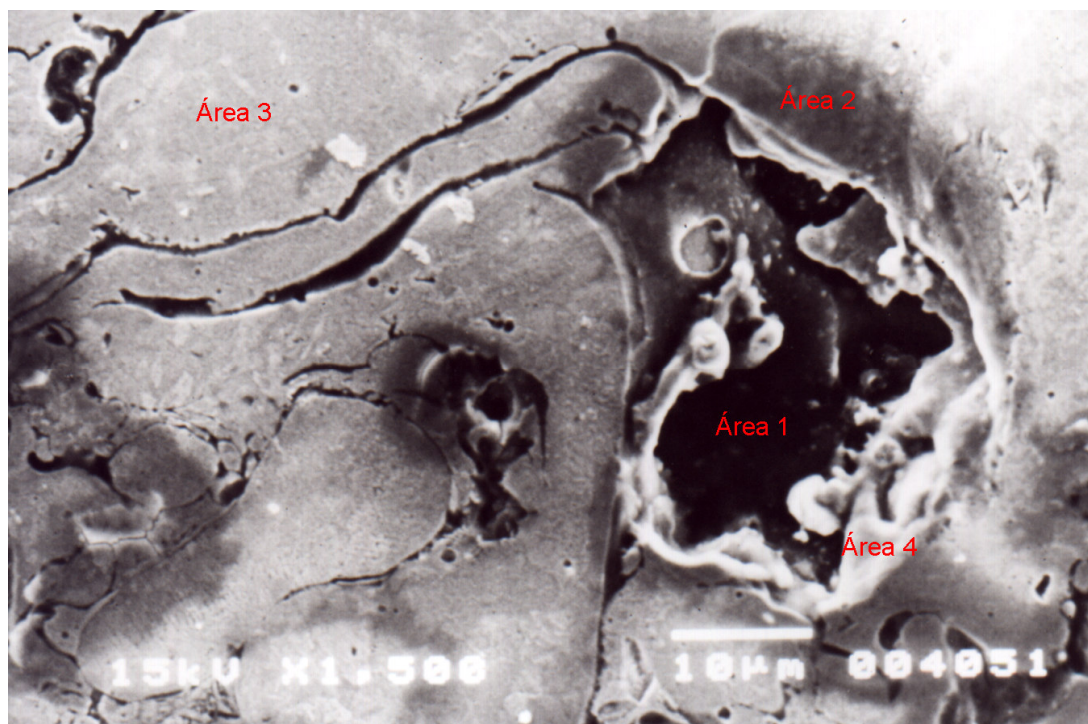


Figura 5.37 – Fotomicrografia da superfície do conjugado recoberto com NiCrAl após o período de imersão em HCl (1N). Imagem de elétrons

secundários. Aumento 1500X.

Tabela V.36 – Análise de composição, por microsonda, obtidas para a superfície da figura 5.37.

Elemento	Área 1 % peso	Área 2 % peso	Área 3 % peso	Área 4 % peso
Ni	38,60	79,97	79,90	78,03
Cr	12,62	17,51	19,93	19,54
Al	33,56	1,27	-	0,73
Cl	15,22	1,25	0,17	1,69

Podemos observar através dos resultados das análises de composição, apresentadas na tabela V.36, um elevado teor de cloro na área 1, o que está de acordo com o fato de ser esta uma área de corrosão localizada. Observa-se, também, a ausência dos constituintes ricos em cromo presentes quando o conjugado com recobrimento de NiCr é imerso no mesmo meio. Para o meio básico o conjugado recoberto com NiCrAl não apresentou alterações em sua microestrutura.

Os difratogramas de raios X para a superfície do conjugado recoberto com NiCrAl, após 30 dias de imersão em meio de HCl e NaOH, estão apresentados nas figuras 5.38 e 5.39, respectivamente.

**Difratograma do Recobrimento NiCrAl  
Ensaio de Imersão em Ácido Clorídrico**

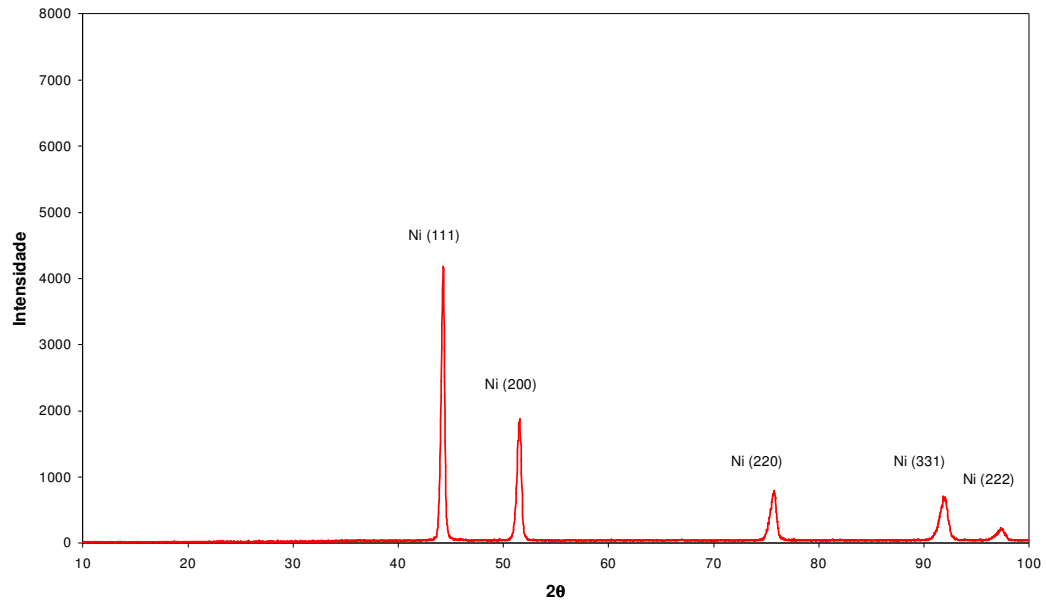


Figura 5.38 – Difratograma de raios X para o conjugado recoberto com a camada intermediária de NiCrAl, após 30 dias de imersão em HCl (1N).

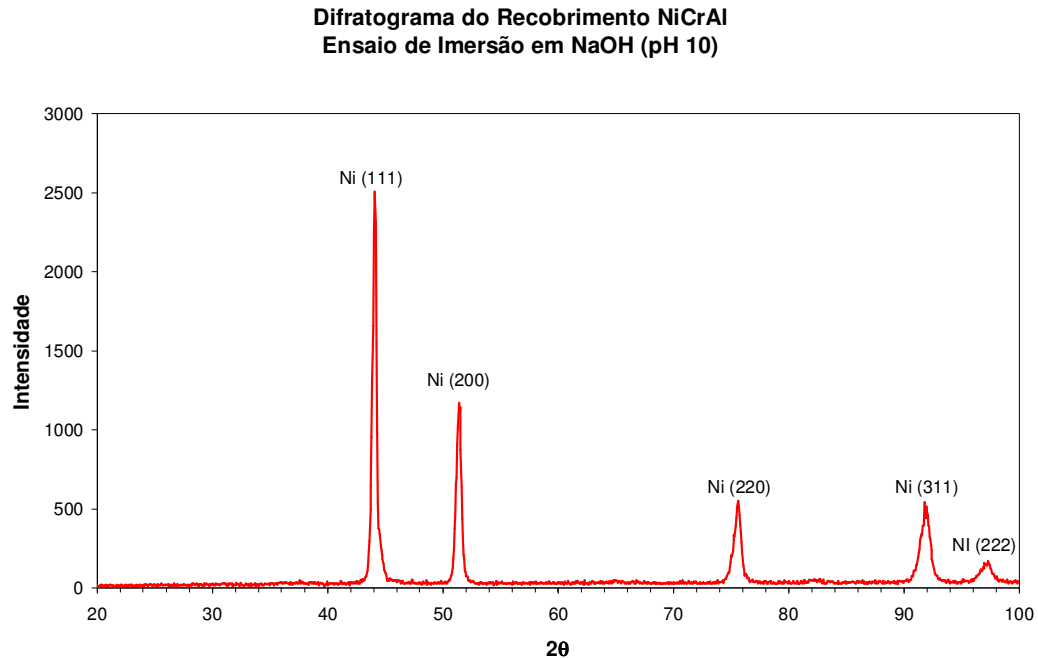


Figura 5.39 – Difratograma de raios X para o conjugado recoberto com a camada intermediária de NiCrAl, após 30 dias de imersão em NaOH (pH 10). Os parâmetros de rede obtidos para a fase rica em níquel, da qual o recobrimento é constituído, após o ensaio de imersão, em meio ácido e em meio básico, foram 0,3538nm e 0,3543nm, respectivamente. Estes valores, quando comparados ao parâmetro de rede obtido no recobrimento como depositado (0,3554nm), indicam que houve uma diminuição do cromo presente em solução sólida. Este valor está de acordo com os resultados da análise da composição da solução de ensaio (tabela V.38), que indicou uma dissolução mais elevada do cromo em relação ao níquel, o que implica em um empobrecimento em termos de cromo da solução sólida inicial.

Para os conjugados produzidos através da deposição de uma camada de WC-Co ou através da deposição de revestimentos duplex constituídos de uma camada intermediária, NiCr ou NiCrAl, e uma camada superficial de WC-Co, as fotomicrografias superficiais apresentaram uma aparência similar. As

fotomicrografias destes conjugados estão apresentadas na figura 5.40. Observa-se nos conjugados, após ensaio, uma dissolução preferencial do cobalto o que faz com que as partículas de carboneto pareçam estar separadas por porosidades.

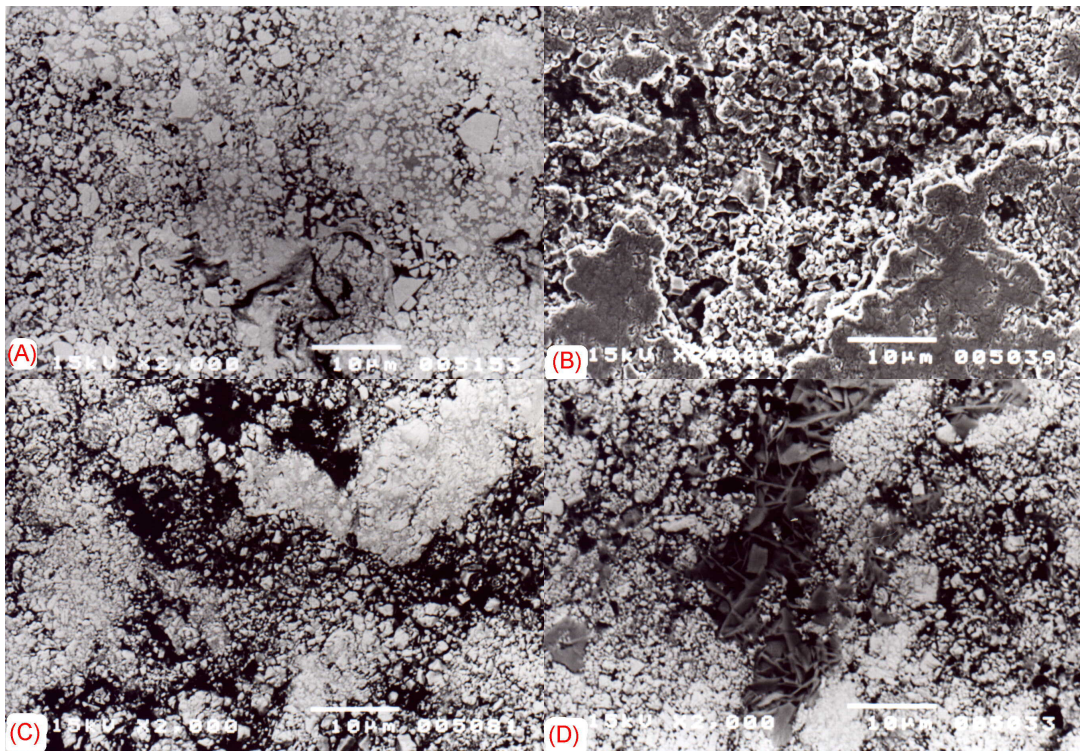


Figura 5.40 – Fotomicrografias superficiais dos conjugados com camada superficial de WC-Co. Imagens de elétrons secundários. Aumentos de 2000X. (A) Conjugado duplex, com camada intermediária de NiCr, antes do período de imersão. (B) Conjugado revestido com WC-Co após 30 dias de imersão em HCl (1N). (C) Conjugado duplex, com camada intermediária de NiCr, após 30 dias de imersão em HCl (1N). (D) Conjugado duplex , com camada



intermediária de NiCrAl, após 30 dias de imersão em HCl (1N).

Uma característica interessante, apresentada por todas os conjugados com camada superficial de WC-Co imersas em meio ácido, é observada na figura 5.40(D). Ocorre nas regiões nas quais a corrosão se deu de forma mais intensa a formação de uma área formada por carbonetos em forma de placas. Esta área pode ser melhor observada, na figura 5.41. As análises de composição, obtidas por microsonda para as diferentes áreas desta superfície estão apresentadas na tabela V.37. Nesta mesma tabela está apresentada, também, a análise de composição, geral, da superfície do conjugado com camada superficial de WC-Co apresentada na figura 5.40 (A), esta análise foi incluída como subsídio para comparação das concentrações de cobalto antes e após a corrosão.

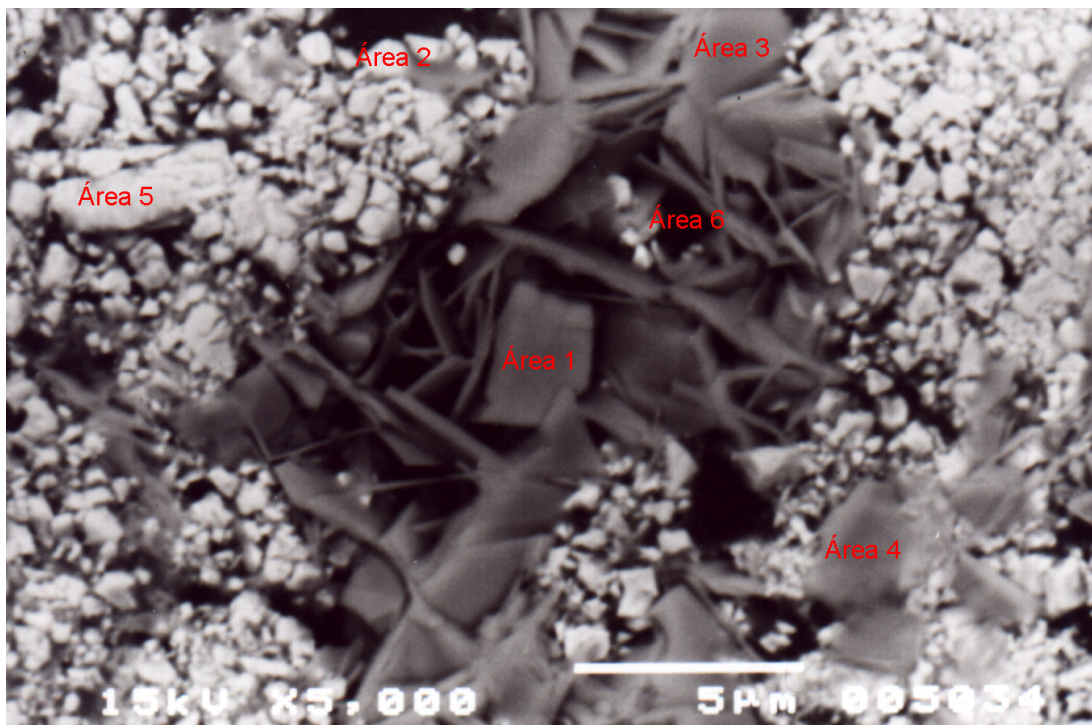


Figura 5.41 – Fotomicrografia superficial do conjugado duplex, com camada intermediária de NiCrAl, após 30 dias de imersão em HCl (1N): Ampliação da fotomicrografia 5.40(D). Imagem de elétrons secundários. Aumento 5000X.

Tabela V.37 - Análise de composição, por microsonda, obtidas para a superfície da figura 5.41 e análise da composição geral para figura 5.40(A).

Elemento	Área 1 % peso	Área 2 % peso	Área 3 % peso	Área 4 % peso	Área 5 % peso	Área 6 % peso	Geral Figura 5.40(A)
W	100	99,79	99,72	99,08	96,60	89,20	89,46
Co	-	0,21	0,28	0,92	3,40	10,80	10,54

Os recobrimentos com camada superficial de WC-Co, quando imersos em uma solução de NaOH, pH 10, não apresentaram mudança em sua microestrutura após decorrido um intervalo de tempo de 30 dias. Isto pode ser observado através da figura 5.42. Não ocorreu a dissolução preferencial do cobalto como no caso em que estes mesmos conjugados foram imersos em meio de HCl (1N).

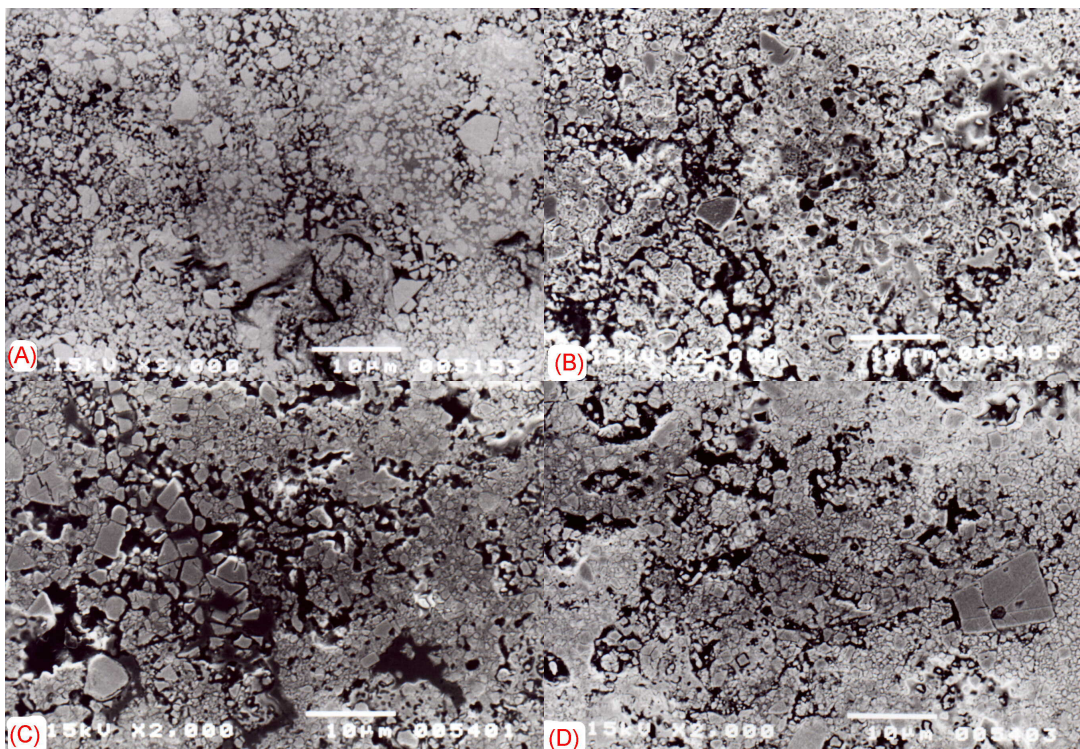


Figura 5.42 – Fotomicrografias superficiais dos conjugados com camada superficial de WC-Co. Imagens de elétrons secundários. Aumentos de 2000X. (A) Conjugado duplex, com camada intermediária de NiCr, antes do período de imersão. (B) Conjugado revestido com WC-Co após 30 dias de imersão em NaOH (pH 10). (C) Conjugado duplex, com camada intermediária de NiCr, após 30 dias de imersão em NaOH (pH 10). (D) Conjugado duplex, com camada intermediária de NiCrAl, após 30 dias de imersão em NaOH (pH 10).

A tabela V.38 apresenta as composições químicas das soluções ácidas (HCl 1N) nas quais os conjugados permaneceram imersos, após decorridos 30 dias do início do ensaio. As análises químicas foram realizadas através de via úmida ou absorção atômica. As mesmas análises foram realizadas com as soluções básicas, entretanto a concentração de todos os elementos selecionados encontrava-se abaixo dos limites de detecção para estas soluções, isto é, se houve a dissolução de algum elemento ocorreu em quantidades insignificantes.

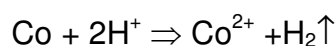
Tabela V.38 – Composição química da solução ácida após o término do ensaio de imersão para cada um dos conjugados.

Conjugado	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Cr (mg/l)	Al (mg/l)	W (mg/l)	Co (mg/l)
1020 + NiCr	6040	0,41	76,93	-	-	-
1020 + NiCrAl	13490	0,44	98,72	47,72	-	-
1020 + NiCr + WC-Co	37,00	20,42	3,51	-	-	21,65
1020 + NiCrAl + WC-Co	27,70	3,62	0,68	-	-	24,61
1020 + WC-Co	456,6	-	-	-	-	7,65

Observa-se através dos resultados de análise química para as soluções ácidas utilizadas nos ensaios que:

- Não foi detectada a presença de tungstênio em nenhuma das soluções o que conduz a conclusão de que não houve dissolução deste elemento para nenhum dos conjugados.
- Houve dissolução do cobalto, o que indica que, para a camada superficial, ocorre uma dissolução seletiva do ligante com permanência dos carbonetos inalterados.
- Houve a dissolução dos elementos da camada intermediária, Ni, Cr e Al, tanto quando este era o único recobrimento como, quando o recobrimento era duplex. Quando o recobrimento era duplex a proporção de Ni em relação ao cromo, na solução, tornava-se bem mais elevada. Pode-se então concluir que o recobrimento superficial não impediu que o meio corrosivo atingisse a camada intermediária.
- Apesar do ferro estar presente em todas as soluções analisadas, observa-se que seu teor é bastante inferior nas soluções relativas aos recobrimentos duplex, indicando que estes foram os mais efetivos para a proteção do substrato do ataque do meio.

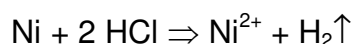
Segundo Vogel<sup>(46)</sup>, o cobalto dissolve-se facilmente em ácidos minerais diluídos:



Sendo que, quando em soluções aquosas, o cobalto está normalmente presente como íon  $\text{Co}^{2+}$ , às vezes, especialmente em complexos o íon  $\text{Co}^{3+}$  é, também encontrado. Estes dois íons são provenientes dos óxidos  $\text{CoO}$  e  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , respectivamente. Em soluções aquosas de  $\text{Co}^{2+}$ , a solução torna-se vermelha. Os compostos anidros ou não dissociados de cobalto (II) são azuis. Então, se a dissociação dos compostos de cobalto for impedida, a solução se tornará gradualmente azul. Os complexos de cobalto (II) podem ser facilmente oxidados a complexos de cobalto (III). Como a dissolução preferencial do cobalto foi observada tanto através das fotomicrografias, quanto através da análise química da solução de ensaio, pode-se concluir que este se encontra

presente de forma complexa na solução, pois nenhuma coloração avermelhada foi identificada em nenhuma das soluções, o que comprova a sua ausência em quantidades elevadas como íon.

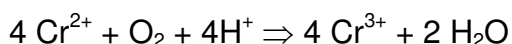
A reação de dissolução para o níquel em solução de HCl, é a seguinte:



Os sais de níquel(II) estáveis são derivados do óxido de Ni(II), NiO, que é uma substância verde, então os sais dissolvidos de Ni<sup>2+</sup> são verdes, devido a cor do complexo hexaquoniquelato, [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>.<sup>(46)</sup> O cromo é solúvel em ácido clorídrico diluído ou concentrado e, na ausência de ar, esta reação ocorre com a formação de Cr<sup>2+</sup>, da seguinte forma:



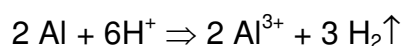
Na presença de oxigênio atmosférico, o cromo é parcial ou completamente oxidado ao estado trivalente:



O íon cromo (II) é derivado do óxido de cromo (II), CrO, e estes íons formam soluções azuis. Entretanto o íon Cr<sup>2+</sup> é um tanto instável, já que é um forte agente redutor, então eles decompõem a água com a formação de hidrogênio. O oxigênio atmosférico oxida-o facilmente a Cr<sup>3+</sup>. Os íons cromo (III) ou crômicos, Cr<sup>3+</sup>, são estáveis e são derivados do trióxido de dicromo, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Em solução eles são verdes ou violetas. Nas soluções verdes, o complexo pentaquomonoclorocromato(III), [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>Cl]<sup>2+</sup>, ou o complexo tetraquodoclorocromato, [Cr(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, está presente<sup>(46)</sup>. Observa-se, então, que a coloração verde, obtida para as soluções ácidas nas quais os conjugados recobertos com as camadas intermediárias estiveram imersos, deve-se a presença do íon Cr<sup>3+</sup>, na forma do complexo [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>Cl]<sup>2+</sup>, pois apesar da coloração verde, também, poder ocorrer devido a presença de íons de Ni<sup>2+</sup>, as soluções que apresentaram maiores teores de Ni e baixos teores de cromo apresentaram-se incolores. A coloração verde foi observada para as soluções

com elevados teores de cromo.

O ácido clorídrico dissolve o alumínio facilmente, enquanto que a sua dissolução no ácido sulfúrico ou nítrico diluído é mais lenta. A dissolução ocorre de acordo com a seguinte reação:



O alumínio é trivalente em seus compostos. O íon  $\text{Al}^{3+}$  forma sais incolores com ânions incolores. Seus halogenetos, nitratos e sulfatos são solúveis em água.

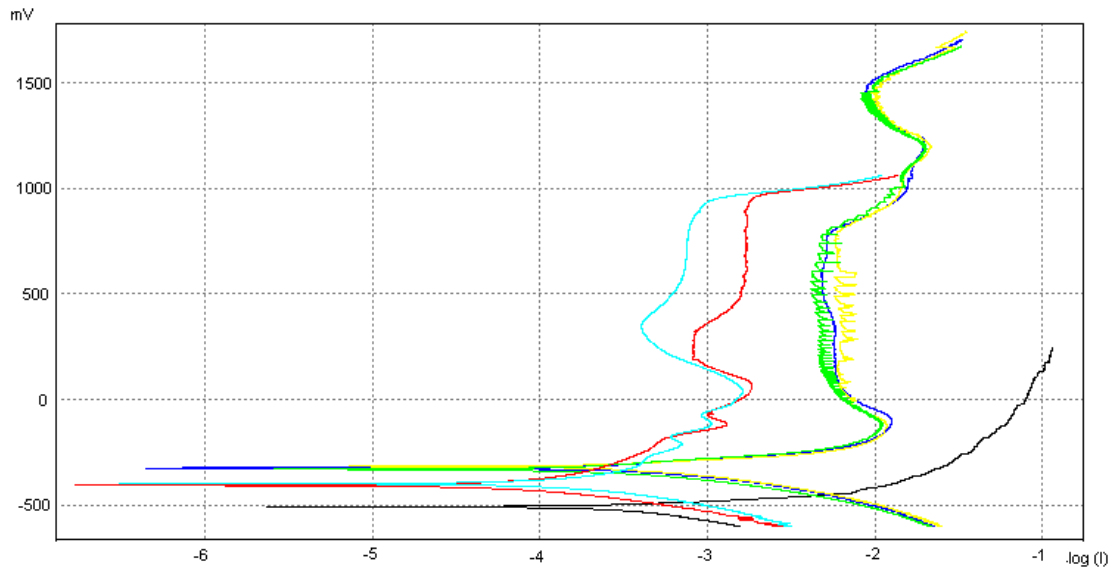
## **5 . 5 . 2 . Ensaio Potenciodinâmico**

Curvas de polarização foram obtidas, através de ensaios potenciodinâmicos, para os mesmos conjugados avaliados por imersão. Entretanto neste caso o meio ácido foi constituído de uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1N), solução normalmente utilizada para ensaios potenciodinâmicos.

Devido a grande variabilidade inerente aos ensaios potenciodinâmicos, mais de uma curva de polarização foi obtida para cada um dos conjugados. A curva apresentada neste trabalho foi escolhida como aquela que melhor representava o conjunto de dados disponíveis. Esta escolha foi realizada utilizando-se a forma da curva e os valores críticos de tensão e de corrente, a curva escolhida foi aquela que apresentava estes valores mais próximos dos valores médios.

### **5 . 5 . 2 . 1 . Ensaio potenciodinâmico em meio ácido**

Quando se compara o conjunto de curvas, obtido com os ensaios potenciodinâmicos em meio ácido, para os conjugados avaliados, observa-se que ele pode ser separado em três grupos distintos. O primeiro deles seria constituído pelo material substrato (aço 1020), o qual apresentou um crescimento contínuo da corrente com o potencial aplicado, isto é, não apresentou sinais de passivação em nenhum momento, e respondeu com a taxa de corrosão mais elevada. O segundo grupo seria representado pelos conjugados com recobrimento de WC-Co e recobrimentos duplex, que apresentaram comportamento ativo-passivo-tranpassivo sofrendo passivação por duas vezes na faixa de potencial estudada. E o terceiro grupo seria representado pelas camadas intermediárias que também apresentaram comportamento ativo-passivo-tranpassivo, porém apresentando uma única passivação na faixa estudada, e correntes inferiores àquelas apresentadas pelo segundo grupo. A figura 5.43 mostra a curva de polarização de cada um dos conjugados acima citados.



Legenda:

- Substrato – aço 1020
- Revestimento de WC-Co
- Revestimento Duplex de NiCr / WC-Co
- Revestimento Duplex de NiCrAl / WC-Co
- Revestimento de NiCr
- Revestimento de NiCrAl

Figura 5.43 – Conjunto de curvas de polarização para todos os conjugados ensaiados em meio ácido.

Os dados serão avaliados em maiores detalhes, a partir deste momento, através de uma análise específica para cada um dos grupos acima definidos, utilizando para isto não somente as curvas de polarização obtidas, mas



também análises de composição das soluções e dos corpos de prova após o ensaio. Os valores numéricos da corrente, tensão e taxa de corrosão, obtidos através da extrapolação de Tafel, também, serão apresentados, bem como o valor da resistência à polarização o qual é adequado para a construção de um ranking de resistência à corrosão para os materiais estudados.

### Grupo 1: Aço 1020

A figura 5.44 apresenta a curva de polarização obtida para o material substrato (aço 1020).

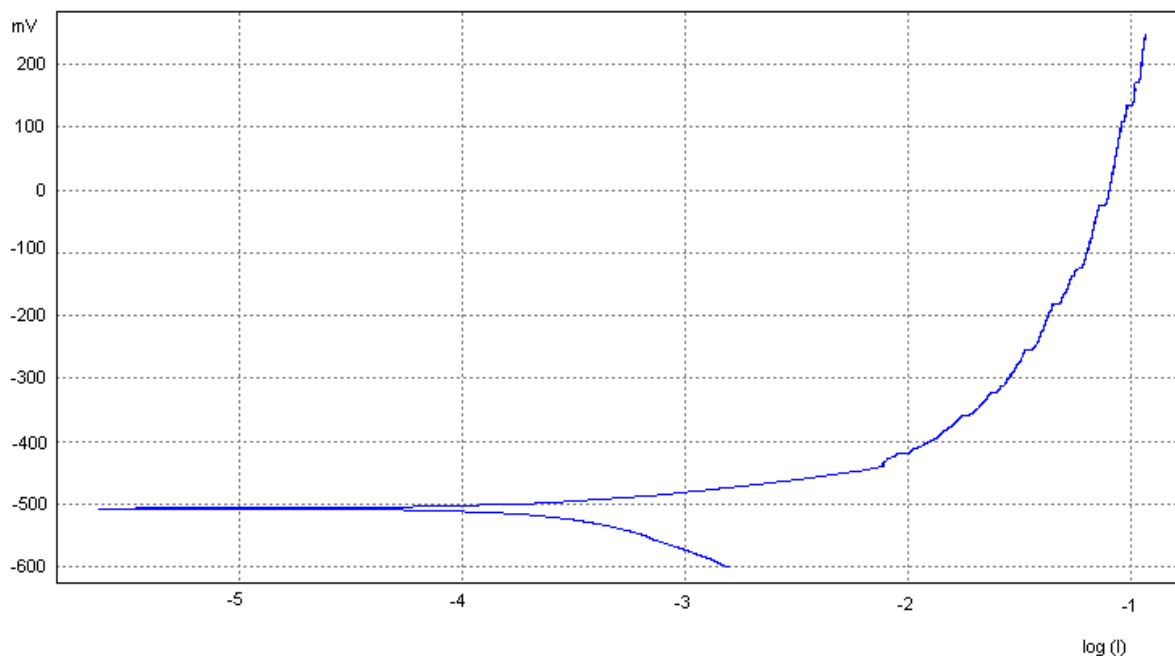
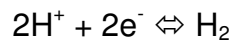
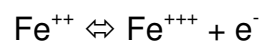


Figura 5.44: Curva de polarização do aço 1020 em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1N).

A tabela V.39 apresenta a composição química da solução final e, a seguir, são apresentadas as reações químicas que possivelmente ocorreram durante o ensaio.

Tabela V.39: Composição química da solução ácida utilizada no ensaio potenciodinâmico do substrato, ao final do teste.

Elemento	Concentração
Ni	-
Cr	-
Al	-
W	-
Co	-
Fe	589,07 mg/L



Os valores apresentados a seguir foram obtidos através de extrapolação de Tafel e para seus cálculos foram utilizados os valores de massa equivalente e densidade relativas ao ferro, 27,93g e 7,8g/cm<sup>3</sup> respectivamente.

Potencial de Corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ): -506,5 mV

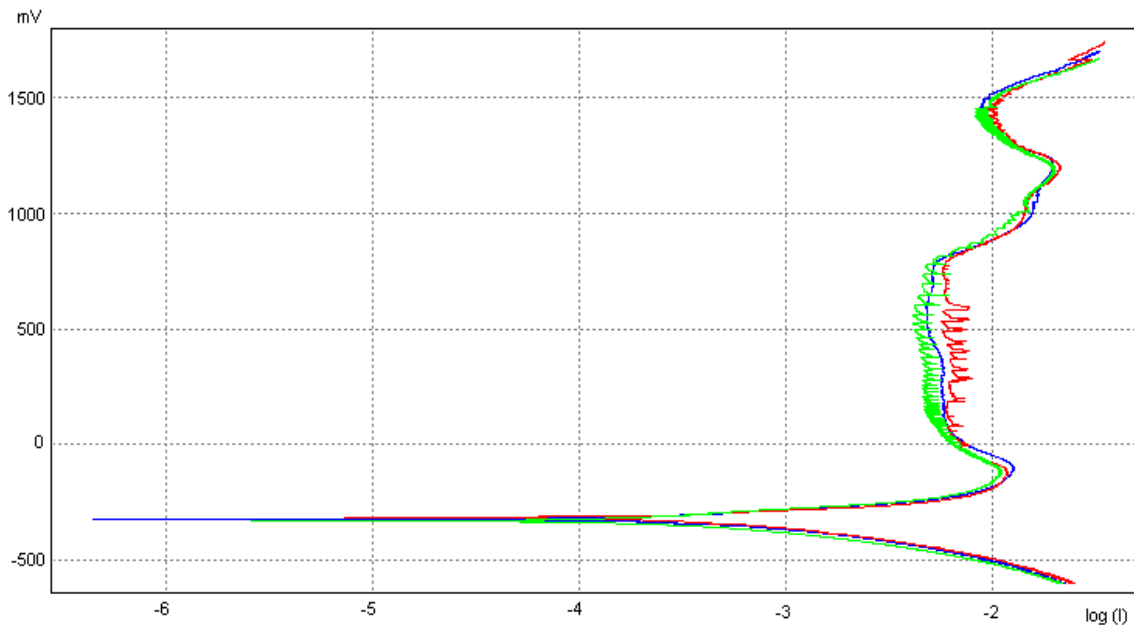
Corrente de Corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ): 0,3719mA/cm<sup>2</sup>

Resistência à polarização ( $R_p$ ): 41,47 ohm . cm<sup>2</sup>

Taxa de Corrosão: 3,18 mm/ano

Grupo 2: Recobrimento de WC-Co e recobrimentos duplex.

A figura 5.45 mostra as curvas de polarização para os conjugados pertencentes ao segundo grupo, acima definido.



### Legenda:

- Recobrimento de WC-Co
- Recobrimento Duplex de NiCr/ WC-Co
- Recobrimento Duplex de NiCrAl / WC-Co

Figura 5.45: Curva de polarização em meio ácido para os conjugados pertencentes ao segundo grupo.

Observa-se que as três curvas pertencentes a este grupo apresentam o mesmo comportamento, ocorrendo inclusive uma sobreposição das curvas. Através disto, conclui-se que o ensaio potenciodinâmico não foi eficiente do ponto de vista de possibilitar a diferenciação de comportamento entre os conjugados em questão, pelo menos ao que se refere a forma da curva obtida. Desta forma, pode-se dizer que os três conjugados foram avaliados somente

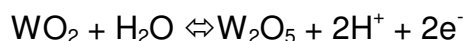
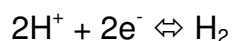
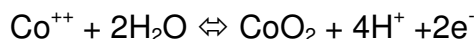
em relação a camada superficial de WC-Co.

A tabela V.40 apresenta a composição química da solução final, e a seguir são apresentadas as reações químicas ocorridas durante o ensaio. A única diferença no comportamento entre os revestimentos duplex e o revestimento de WC-Co que pode ser observada através deste ensaio é o fato de que, quando apenas a camada de WC-Co é depositada ocorre uma acentuada dissolução do ferro do substrato e uma dissolução reduzida do cobalto em relação aos outros dois conjugados, comprovando que esta camada não é eficiente na proteção do material substrato, uma vez que com uma dissolução ainda pequena do material do recobrimento o meio corrosivo já atingia o substrato e começava a danificá-lo.

O conjugado duplex necessitou que uma quantidade significativamente maior (30X maior) de cobalto fosse dissolvida para que uma porção pequena da camada intermediária e do substrato sofresse ataque, mostrando-se, pois muito mais efetivos à proteção do substrato que o recobrimento de WC-Co. Neste caso influem concomitantemente, o fator espessura do recobrimento e forma de corrosão de suas camadas. O primeiro fator implica em que quanto mais espessa a camada depositada menor o número de poros interconectados que atingirão a interface, e o segundo fator de forma que uma corrosão preferencial, como a apresentada pelo recobrimento de WC-Co é responsável pela criação de caminhos para o meio corrosivo ao longo do recobrimento.

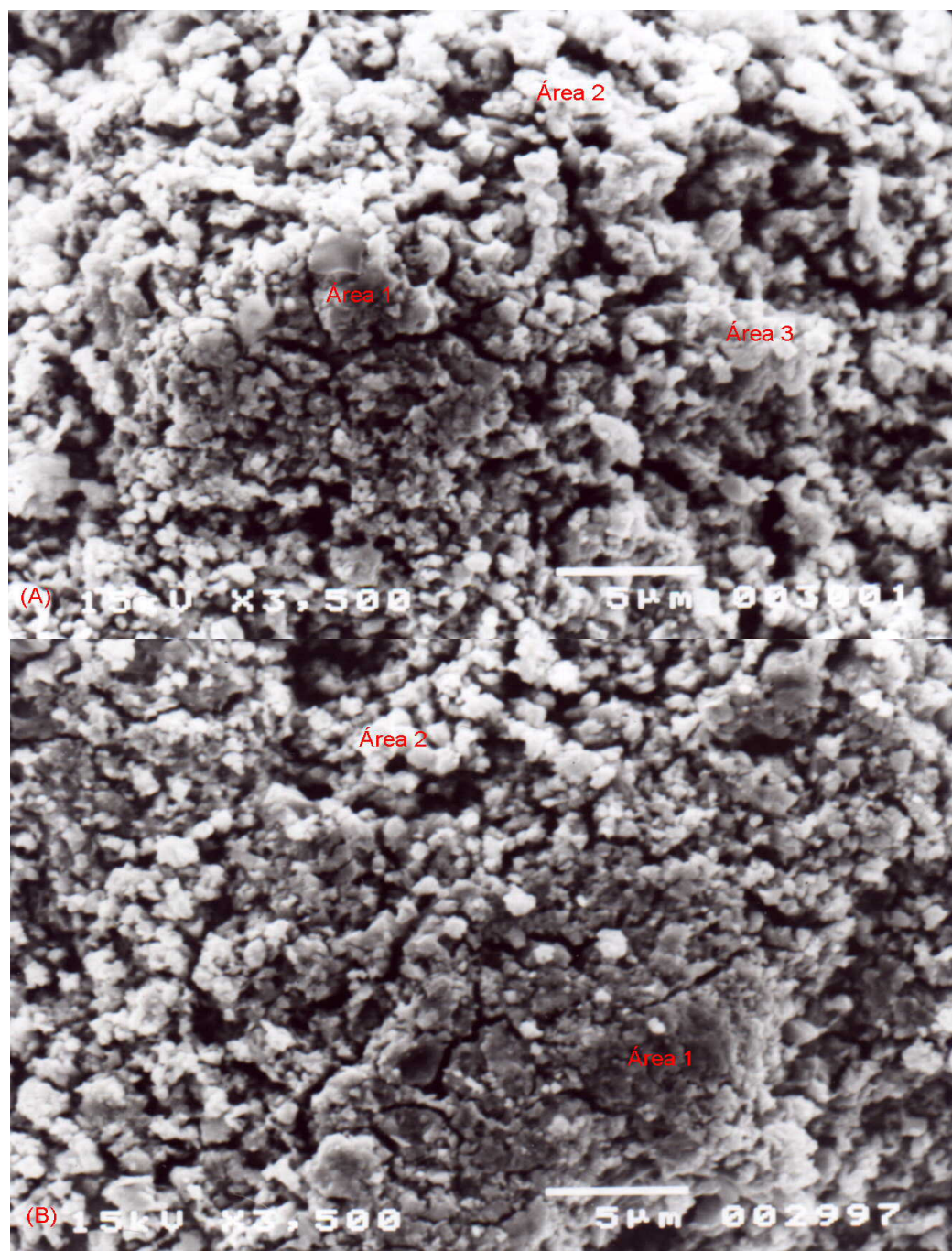
Tabela V.40: Composição química da solução ácida utilizada no ensaio potenciodinâmico do substrato, ao final do teste.

Elemento	WC-Co	Duplex NiCr	Duplex NiCrAl
Ni		1,39mg/l	2,55mg/l
Cr	-	0,547mg/l	0,720mg/l
Al	-	-	-
W	-	-	-
Co	2,30 mg/l	68,74 mg/l	68,77mg/l
Fe	486,2 mg/l	6,04mg/l	17,58mg/l



A composição das soluções indicou uma corrosão preferencial do cobalto em relação ao tungstênio, fato este que pode ser também comprovado através das análises de EDS, estas, através do teor de Co nas regiões em todas as análises apresentando-se inferiores aos valores observados nos recobrimentos como depositados ( $\approx 10$  a 14%). As fotomicrografias obtidas destes três conjugados após o ensaio estão mostradas na figura 5.46, e as

suas análises de EDS estão apresentadas na tabela V.41.



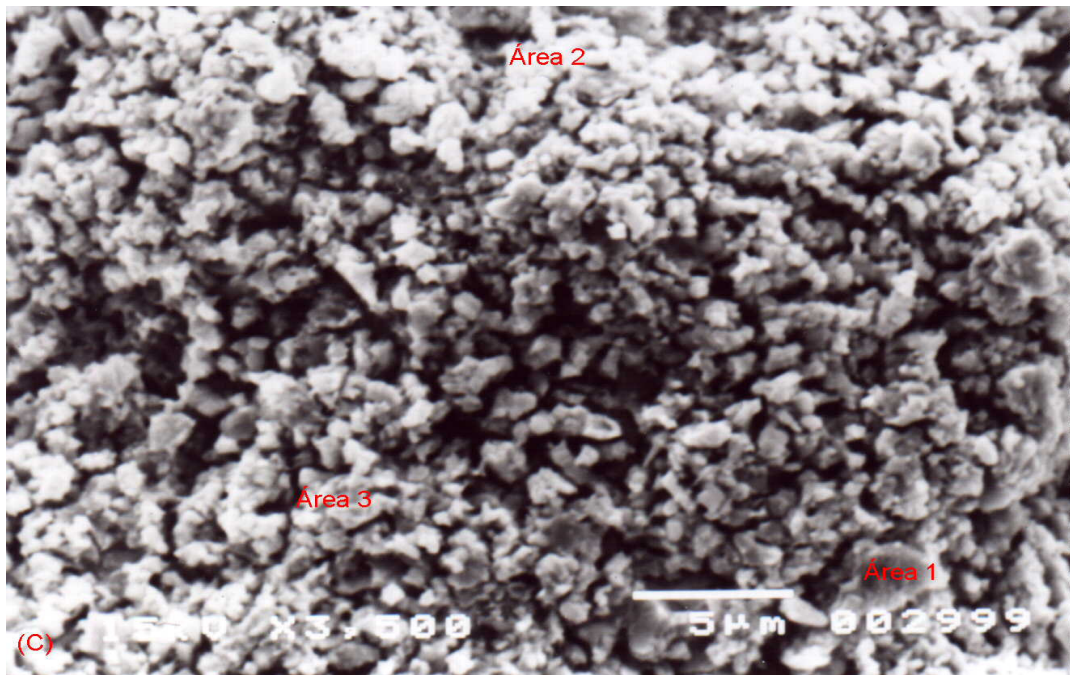


Figura 5.46: Fotomicrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura, utilizando-se imagem de elétrons secundários e aumento de 3500X. (A) Recobrimento de WC-Co. (B) Recobrimento duplex NiCr/WC-Co. (C) Recobrimento duplex NiCrAl/WC-Co.

Tabela V.41: Análise de EDS das microregiões referentes a figura 5.46.

	Área 1		Área 2		Área 3	
	Elemento	% massa	Elemento	% massa	Elemento	% massa
WC-Co	Co	6,22	Co	2,88	Co	5,61
	W	97,92	W	97,12	W	94,39
	Elemento	% massa	Elemento	% massa	Elemento	% massa
Duplex NiCr/ WC-Co	Co	4,95	Co	4,57	Co	-
	W	95,05	W	95,43	W	-
	Elemento	% massa	Elemento	% massa	Elemento	% massa
Duplex NiCrAl/ WC-Co	Co	1,74	Co	4,47	Co	0,66
	W	98,26	W	95,53	W	99,34
	Elemento	% massa	Elemento	% massa	Elemento	% massa

A tabela V.42 mostra os valores obtidos através da extrapolação de Tafel para os conjugados do segundo grupo. Neste caso a taxa de perda de massa não foi calculada, pois não apresenta valor útil. Uma taxa de perda de massa só pode ser utilizada quando estamos tratando com um material que apresente uma corrosão uniforme e já identificamos não ser este o caso para os recobrimentos de WC-Co, pois ocorre uma corrosão preferencial do cobalto.



Tabela V.42: Extrapolação de Tafel para o segundo grupo em meio ácido.

	Conjugado WC-Co	Conjugado duplex NiCr/WC-Co	Conjugado duplex NiCrAl/WCCo
Potencial de Corrosão ( $E_{corr}$ )	-323,0mV	-327,3mV	-315,4mV
Corrente de Corrosão ( $i_{corr}$ )	0,4462mA/cm <sup>2</sup>	0,4075mA/cm <sup>2</sup>	0,5059mA/cm <sup>2</sup>
Resistência à polarização ( $R_p$ )	96,16ohm.cm <sup>2</sup>	79,54ohm.cm <sup>2</sup>	54,11ohm.cm <sup>2</sup>
Taxa de Corrosão	-----	-----	-----

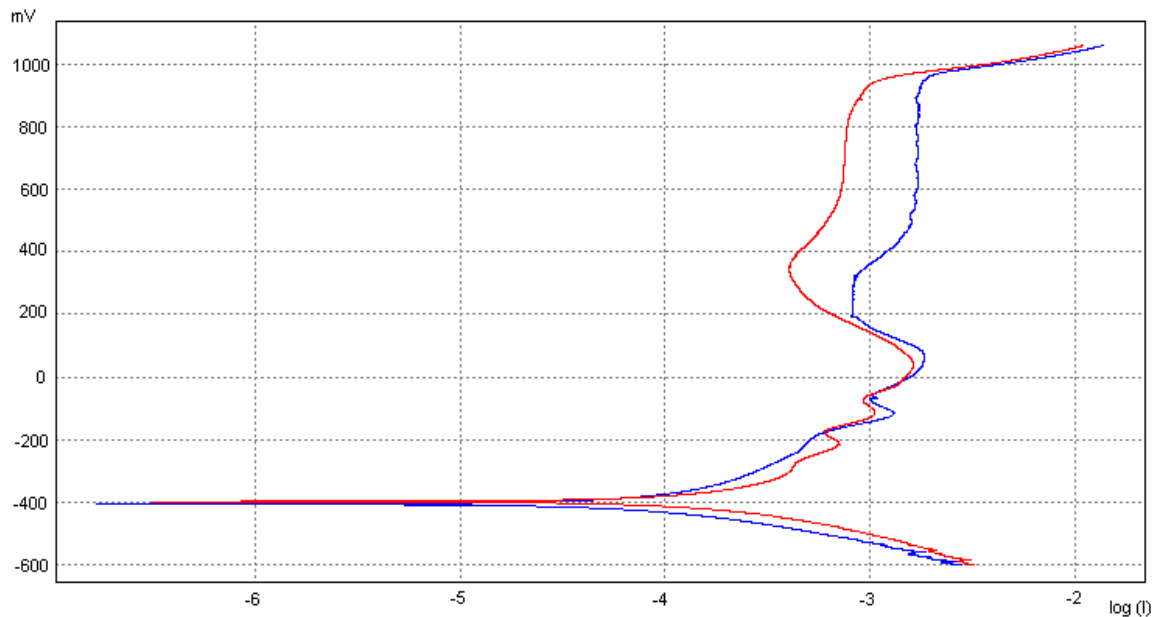
Pode-se dizer que a avaliação comparativa dos valores obtidos através da extrapolação de Tafel para o material substrato, aço 1020, e para os recobrimentos com camada superficial de WC-Co foi inconclusiva, pois embora a corrente de corrosão, que é um valor utilizado para avaliar-se a taxa de corrosão (quanto maior a corrente de corrosão, maior a taxa de corrosão e menor a resistência do material), tenha sido menor para o aço; os valores de resistência à polarização (quanto maior  $R_p$  maior a resistência do material à corrosão) foram superiores para os conjugados com camadas superficiais de WC-Co. Observa-se que as correntes de corrosão obtidas para todos os conjugados citados são da mesma ordem de grandeza. A vantagem apresentada pelos conjugados duplex, e recobertos com WC-Co, em relação ao material substrato, a qual pode ser observada através das curvas de polarização (figuras 5.44 e 5.45), é a capacidade apresentada pelos primeiros de sofrerem passivação, o que não ocorre com o aço 1020, no meio estudado.

Os difratogramas de raios X das amostras com camada superficial de WC-Co não apresentaram alteração em comparação com os difratograma

apresentados pelos recobrimentos como depositados, isto, confirma a suposição de que os carbonetos de tungstênio não sofreram oxidação durante o ensaio potenciodinâmico em meio de ácido sulfúrico (1N). Embora fosse, através do diagrama de Pourbaix, a formação de uma camada de óxido de tungstênio,  $WO_2$ ,  $W_2O_5$  ou  $WO_3$ , que seriam os responsáveis pela passivação do tungstênio, e o potencial em que teoricamente estas reações ocorrem coincidam com o primeiro patamar de passivação apresentada na curva de polarização, nenhum destes óxidos foi detectado por difração de raios X. Uma possível explicação para isto é, que a camada de óxido formada seja muito fina não possibilitando a sua detecção por esta técnica. A formação do óxido  $W_2O_5$ , foi detectada através da tonalidade azul forte verificada na superfície da amostra após a conclusão do ensaio, pois esta é a tonalidade característica deste óxido. Consultando-se o diagrama de Pourbaix para o cobalto, observa-se que a segunda passivação observada na curva de polarização obtida para os materiais conjugados estudados deve-se a formação de uma camada de um óxido de cobalto,  $CoO_2$ , o qual novamente não foi observado nos difratogramas de raios X obtidos para estes recobrimentos. Uma outra explicação para a não identificação destes óxidos é que eles tenham se desprendido, parcialmente, durante a limpeza do corpo de prova do conjugado após a realização do ensaio.

### Grupo 3: Camadas Intermediárias NiCr e NiCrAl

A figura 5.47 apresenta as curvas potenciodinâmicas para os conjugados recobertos com as camadas intermediárias quando ensaiados em meio ácido de  $H_2SO_4$  (1N).



Legenda:

- Recobrimento da camada intermediária de NiCr
- Recobrimento da camada intermediária de NiCrAl

Figura 5.47 - Curvas de polarização para os conjugados pertencentes ao terceiro grupo, conjugados recobertos com as camadas intermediárias de NiCr ou NiCrAl.

Através da curva de polarização obtida tanto para o recobrimento de NiCr como para o recobrimento de NiCrAl em meio ácido pode-se constatar um comportamento ativo, passivo e transpassivo. Segundo a análise química das soluções após o ensaio pode-se observar que o Ni, o Cr e o Al (no caso de recobrimento de NiCrAl) sofreram oxidação e foram transferidos para a solução durante o processo de polarização. A passivação, provavelmente, ocorreu devido a formação de um filme de um óxido composto destes elementos, uma vez que o único dos metais, que compõem o recobrimento, que apresenta passivação nesta faixa de pH, é o níquel, através da formação de  $\text{NiO}_2$ ,

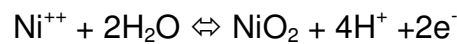
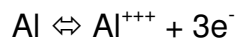
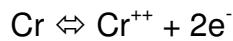
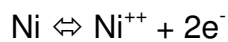
entretanto este filme só seria formado, em condições de equilíbrio, em potenciais bem mais elevados àquele no qual os conjugados apresentaram comportamento passivo. A formação do  $\text{NiO}_2$  ocorreria em um potencial em torno de 1400mV. Para o conjugado recoberto com NiCr, embora um comportamento semelhante tenha sido observado, a corrente do patamar de passivação da curva foi superior a do mesmo patamar obtido para o recobrimento de NiCrAl, indicando a formação de um filme de passivação menos eficiente para este recobrimento em comparação com o recobrimento de NiCrAl. A tabela V.43 apresenta a composição química da solução final para o conjugado recoberto com NiCrAl, enquanto que tabela V.44 apresenta estes resultados para o conjugado recoberto com NiCr., A seguir são apresentadas as reações químicas ocorridas durante estes ensaios.

Tabela V.43: Composição química da solução ácida utilizada no ensaio potenciodinâmico do conjugado substrato-recobrimento de NiCrAl, ao final do ensaio.

Elemento	Concentração
Ni	11,53 mg/l
Cr	1,29 mg/l
Al	1,29 mg/l
Fe	-

Tabela V.44: Composição química da solução ácida utilizada no ensaio potenciodinâmico do conjugado substrato-recobrimento de NiCr, ao final do ensaio.

Elemento	Concentração
Ni	10,35mg/l
Cr	0,401mg/l
Al	-
Fe	-



Extrapolação de Tafel para a curva de polarização para o recobrimento de NiCrAl:

Potencial de Corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ): -397,6 mV

Corrente de Corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ): 0,0879 mA/cm<sup>2</sup>

Resistência à polarização ( $R_p$ ): 168,48 ohm . cm<sup>2</sup>

Taxa de Corrosão: 1,054 mm/ano

Extrapolação de Tafel para a curva de polarização para o recobrimento de NiCr:

Potencial de Corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ): -406,0mV

Corrente de Corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ): 0,0501mA/cm<sup>2</sup>

Resistência à polarização ( $R_p$ ): 306,27ohm . cm<sup>2</sup>

Taxa de Corrosão: 0,627mm/ano

Para os cálculos acima apresentados utilizou-se a massa equivalente obtida através de uma média ponderada das massas equivalentes dos elementos presentes na camada superficial (Ni e Cr ou Ni, Cr e Al), e como variação no número de oxidação 2, que é a variação adequada ao Ni e ao Cr. Os valores utilizados foram 28,68g e 27,76g para o recobrimento de NiCr e de NiCrAl, respectivamente. A densidade utilizada foi aquela referente a densidade do recobrimento de NiCr e de NiCrAl fornecida por Hermanek et al.<sup>(47)</sup>, os valores utilizados foram 7,48 g/cm<sup>3</sup> e 7,51g/cm<sup>3</sup>, respectivamente.

Para o caso dos conjugados recobertos com a camada intermediária de NiCr ou NiCrAl, observa-se que os valores de corrente de corrosão são bastante inferiores àqueles obtidos para os demais conjugados, da mesma forma que a resistência à polarização é bem superior, ambos os valores indicando uma superioridade na resistência à corrosão destes recobrimentos. Observa-se, também, um desempenho superior para o recobrimento de NiCr em relação ao recobrimento de NiCrAl, em termos dos valores de corrente de corrosão e de resistência à polarização, embora já se tenha observado que o recobrimento de NiCrAl apresente uma vantagem, que é uma corrente mais baixa durante o patamar de passivação, o que indica a formação de uma camada de passivação mais eficiente. Isto pode ser explicado devido à formação de camadas de óxidos com propriedades diferentes em termos de adesão e permeabilidade.

Os difratogramas para os conjugados recobertos com NiCr e NiCrAl estão apresentados nas figuras 5.48 e 5.49, respectivamente.

A partir das figuras 5.48 e 5.49, pode-se observar que, no recobrimento de NiCr, houve a formação de um óxido composto de Ni e Cr, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, enquanto

que para o recobrimento de NiCrAl este óxido não foi identificado. Para o recobrimento de NiCrAl nenhum óxido foi identificado em seu difratograma, isto pode dever-se a camadas formadas muito finas as quais não são passíveis de serem identificadas por técnicas de DRX, ou, novamente, a remoção indevida durante a limpeza da amostra. Os parâmetros de rede apresentados pela fase rica em Ni para os conjugados após o ensaio potenciodinâmico em meio ácido, foram 0,3527nm e 0,3535nm para o recobrimento de NiCr e de NiCrAl respectivamente. Ambos os parâmetros de rede foram inferiores àqueles obtidos para o material como depositado 0,3548nm e 0,3554nm, para o recobrimento de NiCr e NiCrAl, respectivamente, o que indica que houve redução dos elementos em solução sólida.

Difratograma do Recobrimento NiCr  
Ensaio Potenciodinâmico em Ácido Sulfúrico

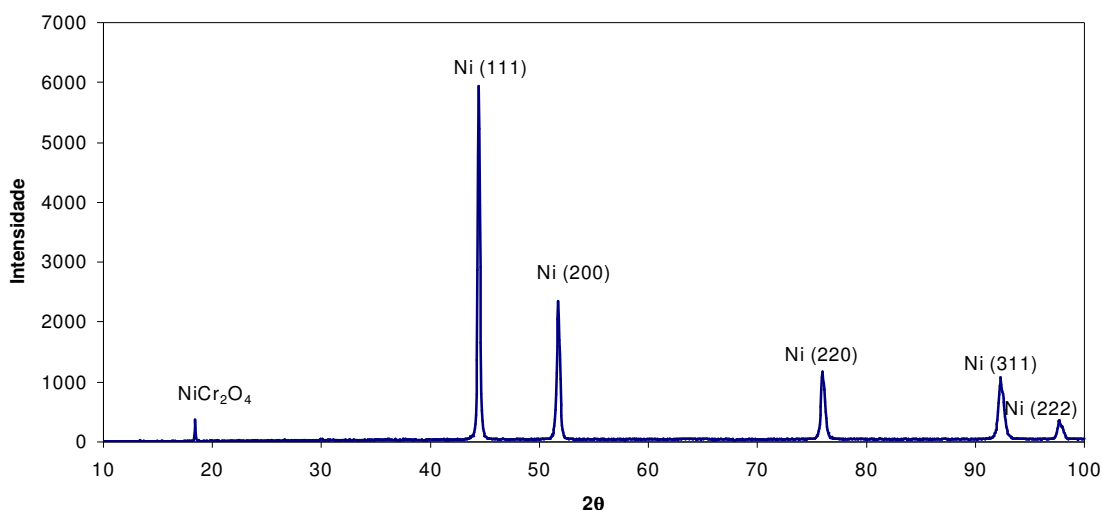


Figura 5.48 - Difratograma do conjugado recoberto com NiCr após realização de ensaio potenciodinâmico em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1N).

Difratograma do Recobrimento NiCrAl  
Ensaio Potenciodinâmico em Ácido Sulfúrico

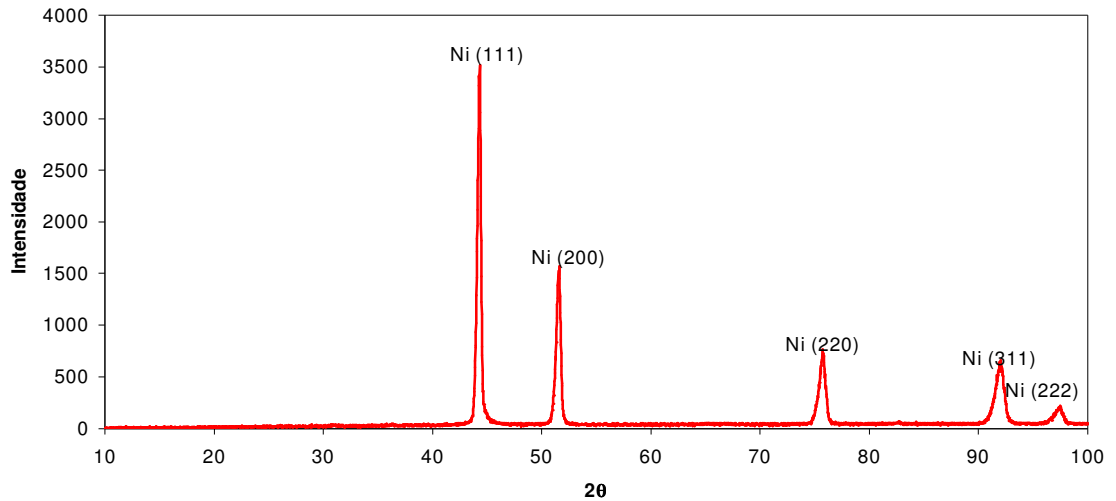


Figura 5.49 - Difratograma do conjugado recoberto com NiCrAl após realização de ensaio potenciodinâmico em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1N).

As figuras 5.50 e 5.51 mostram fotomicrografias das superfícies corroídas para os conjugados recobertos com NiCr e NiCrAl. E as figuras 5.52 e 5.53, mostram estas mesmas superfícies com maiores ampliações. A tabela V.45 apresenta as análises de EDS para as regiões apresentadas nas figuras 5.50, 5.51, 5.52 e 5.53.



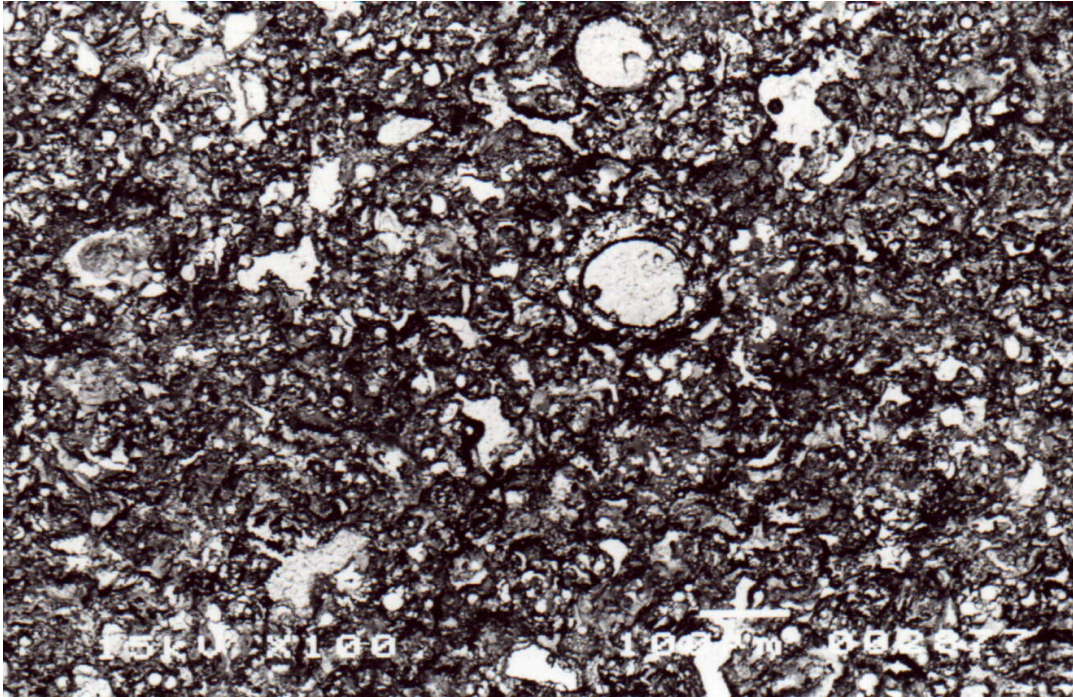


Figura 5.50 – Fotomicrografia da superfície do conjugado recoberto com a camada intermediária de NiCr, após ensaio potenciodinâmico em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Imagem de elétrons retroespalhados (composição). 100X.

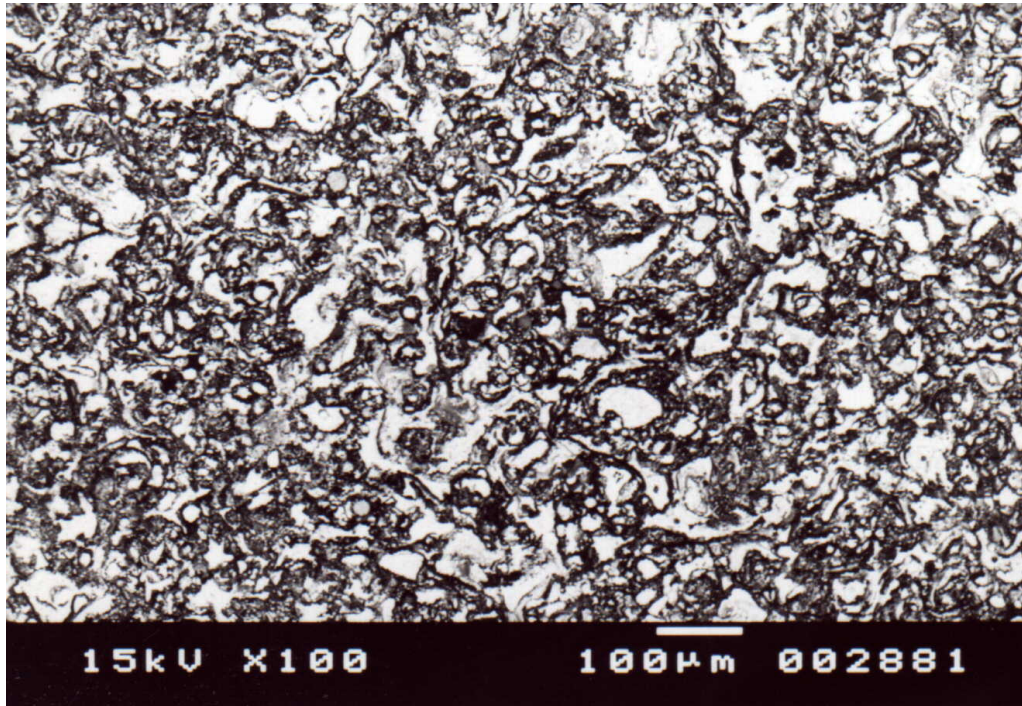


Figura 5.51 – Fotomicrografia da superfície do conjugado recoberto com a camada intermediária de NiCrAl, após ensaio potenciodinâmico em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Imagem de elétrons retroespalhados (composição). 100X.

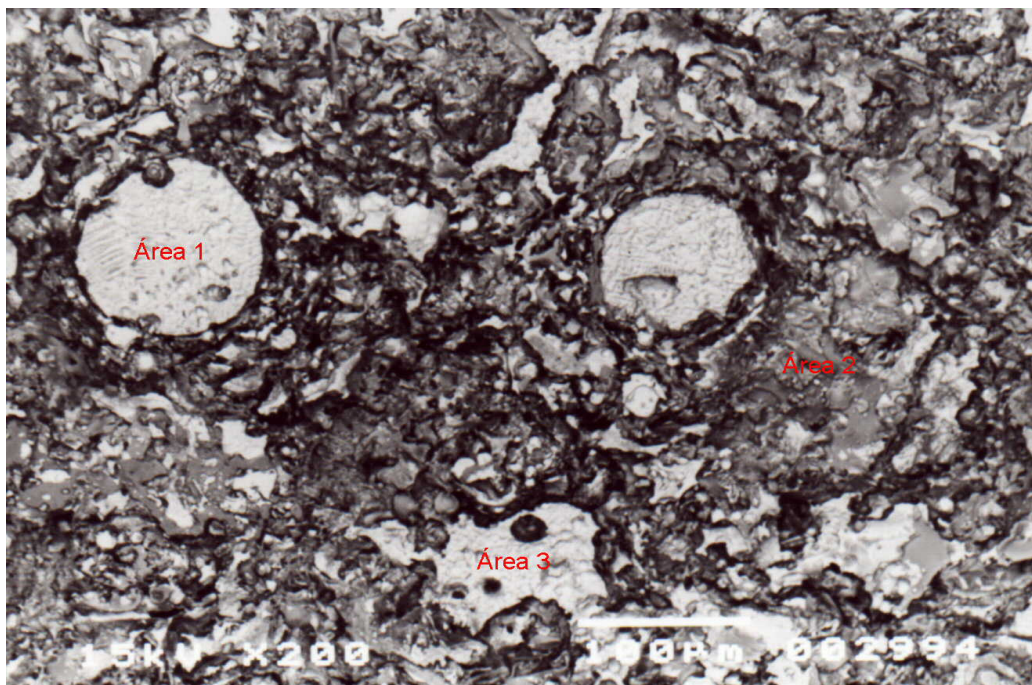


Figura 5.52 – Fotomicrografia da superfície do conjugado recoberto com a

camada intermediária de NiCr, após ensaio potenciodinâmico em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

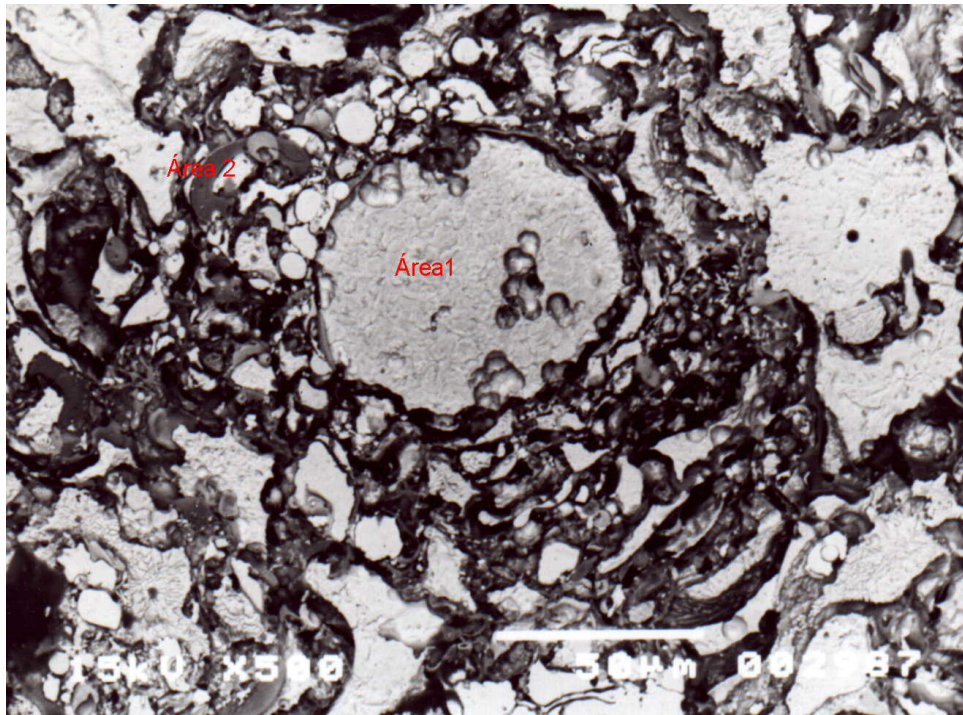


Figura 5.53 – Fotomicrografia da superfície do conjugado recoberto com a camada intermediária de NiCrAl, após ensaio potenciodinâmico em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Tabela V.45 – Análises de EDS das superfícies apresentadas nas figuras 5.50, 5.51, 5.52 e 5.53.

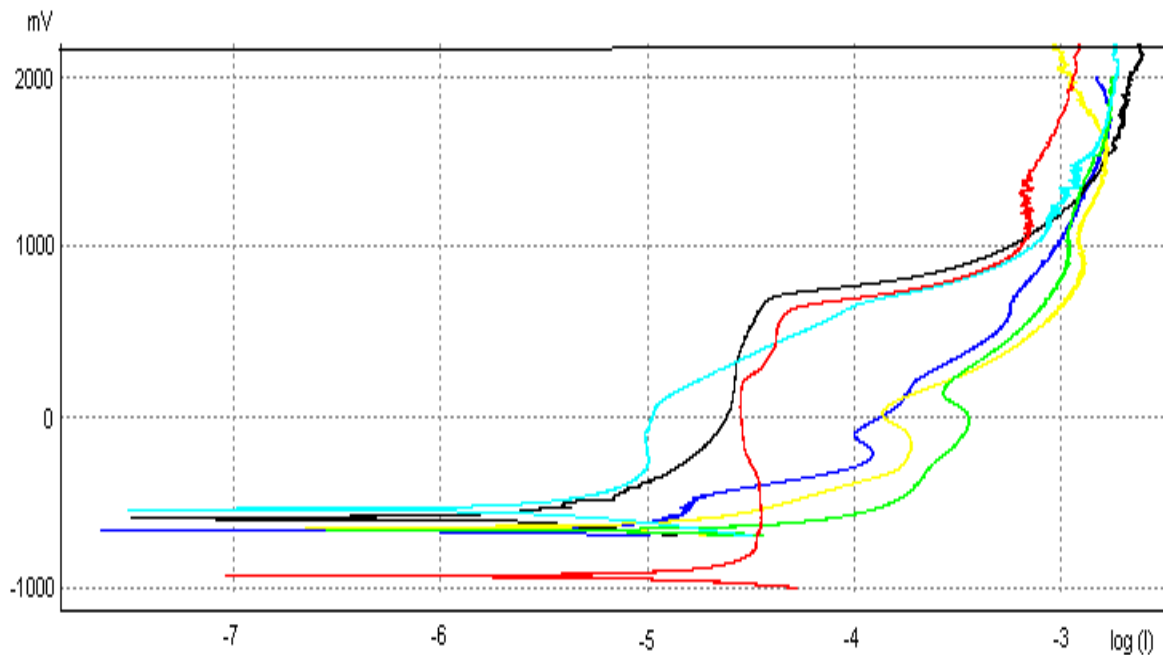
Figura 5.50	Elemento	Análise Geral da superfície da fotomicrografia		
	S	0,98		
	Cr	43,01		
	Fe	1,80		
Figura 5.51	Elementos	Análise Geral da superfície da fotomicrografia		
	Al	14,1		
	S	0,99		
	Cr	24,29		
Figura 5.52	Elementos	Área 1	Área 2	Área 3
	S	0,69	3,68	0,91
	Cr	22,21	59,54	61,04
	Ni	77,10	36,77	38,05
Figura 5.53	Elementos	Área 1	Área 2	
	Al	0,75	18,01	
	Cr	23,56	35,24	
	Ni	75,69	46,75	

Observa-se que as análises de EDS da superfície das fotomicrografias estão

de acordo com as análises químicas obtidas para as soluções. O elemento encontrado em maior proporção nas soluções de ensaio, foi o níquel, o qual apresentou a maior redução de teor na superfície, em comparação com os recobrimentos como depositados ( $\approx 75$  a  $80\%$ ). As análises em regiões específicas destas superfícies apresentadas nas figuras 5.52 e 5.53 confirmam o exposto anteriormente, pois localizam regiões, nas quais ocorre uma grande concentração de Cr e Al, confirmando que o Ni foi perdido preferencialmente.

#### 5 . 5 . 2 . 2 . Ensaio potenciodinâmico em meio básico

Quando se compara o conjunto de curvas apresentados na figura 5.54, que correspondem as curvas de polarização para todos os conjugados avaliados, quando sujeitos a um ensaio potenciodinâmico em meio básico (NaOH – pH10), a primeira observação realizada é de que as correntes de corrosão apresentadas são significativamente inferiores àquelas obtidas para o meio ácido podendo-se concluir que: em relação ao desempenho obtido quando avaliadas em meio de  $H_2SO_4$ , todos os conjugados apresentaram melhor resposta quando submetidos ao meio básico (NaOH – pH10). Este fato já era esperado, uma vez que este é um meio bem menos agressivo e que resposta semelhante tinha sido obtida nos ensaios de imersão.



Legenda:

- Substrato – aço 1020
- Recobrimento de WC-Co
- Recobrimento Duplex de NiCr / WC-Co
- Recobrimento Duplex de NiCrAl / WC-Co
- Recobrimento de NiCr
- Recobrimento de NiCrAl

Figura 5.54 – Conjunto de curvas de polarização para todos os conjugados avaliados quando ensaiados em meio básico.

Observa-se, novamente, que as curvas com camada superficial de WC-Co apresentaram comportamento semelhante. Entretanto as curvas obtidas para os conjugados recobertos com a camada intermediária de NiCr e de NiCrAl não apresentam o mesmo comportamento, pois, embora apresentem formas semelhantes, seus valores de  $E_{corr}$  e  $I_{corr}$ , diferem significativamente, sendo que a camada intermediária de NiCrAl apresentou uma ativação a potenciais inferiores e a corrente de passivação foi inferior para a camada de NiCr. Todos

os conjugados apresentaram comportamento ativo-passivo-transpassivo, embora para os conjugados com camada superficial de WC-Co não tenham ocorrido patamares extensos de passivação, como os observados para o material substrato e para as camadas intermediárias. Para os ensaios realizados em meio básico as extrapolações de Tafel não foram utilizadas, devido ao fato de que, sendo a inclinações da curva de polarização muito baixas, os valores de corrente apresentaram-se muito próximos entre si e, também, muito próximos de zero. A variação obtida para os valores calculados destes parâmetros apresentou-se muito grande entre amostras de um mesmo conjugado, não permitindo desta forma respostas conclusivas fossem obtidas a partir destes valores.

A curva de polarização obtida para o material substrato, aço 1020, quando ensaiado em meio básico está apresentada na figura 5.55.

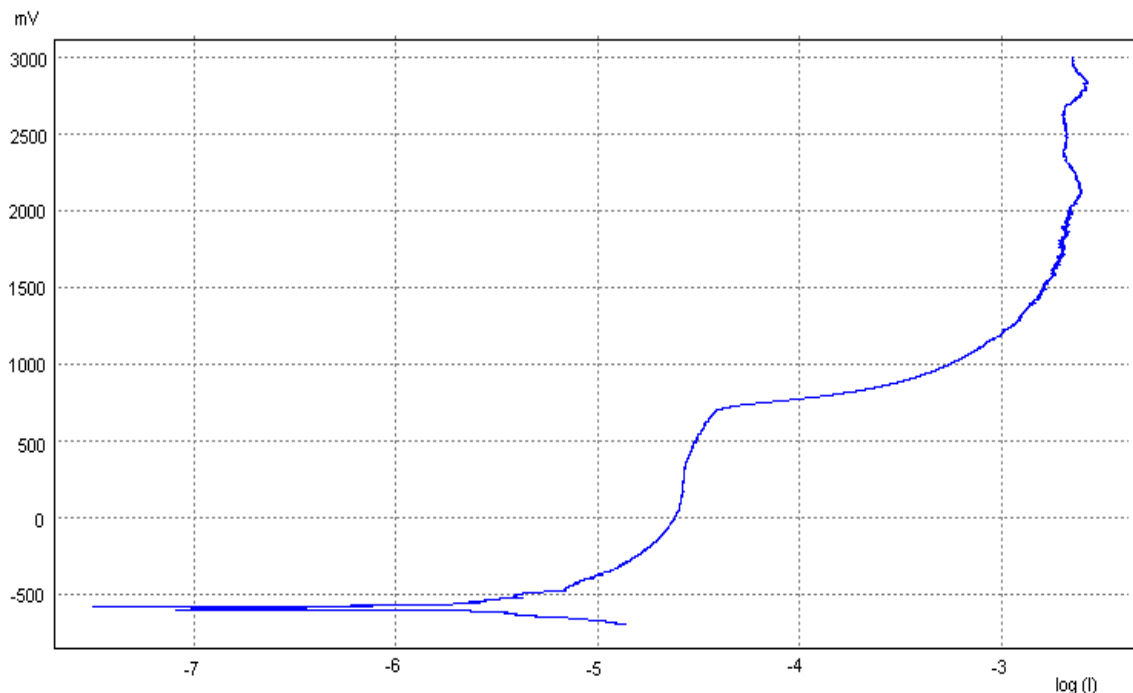
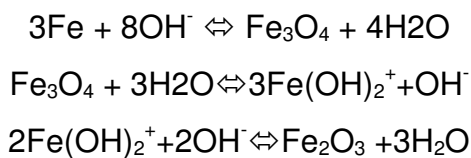


Figura 5.55: Curva de polarização do aço 1020 em meio de NaOH (pH10).

Ao contrário do comportamento para o meio ácido, em meio básico, o aço apresenta um comportamento ativo-passivo-transpassivo, passando por dois

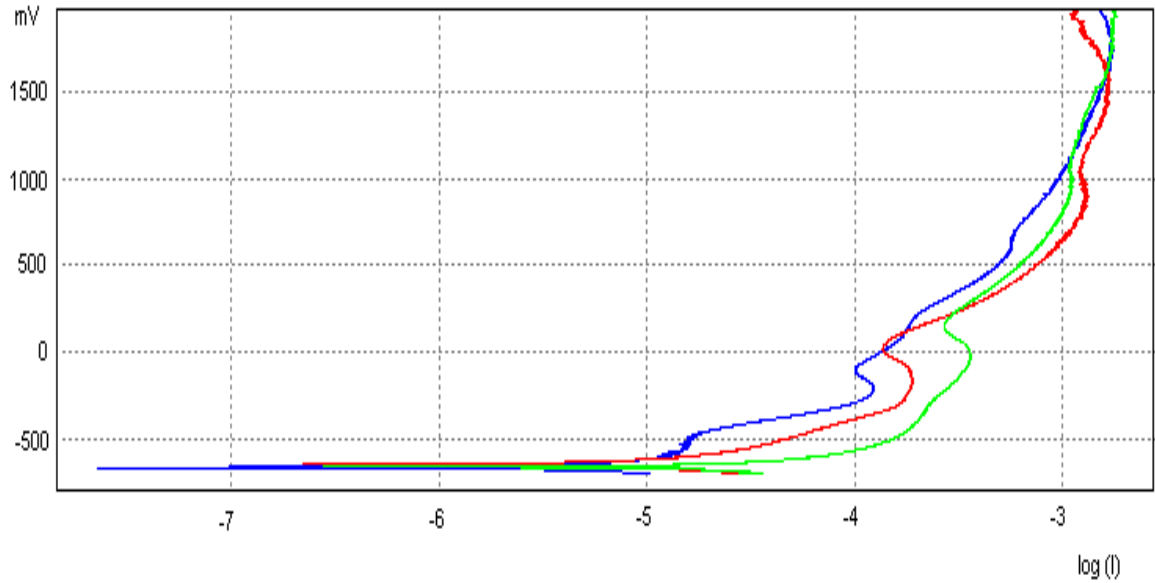
patamares de passivação. O primeiro patamar, quando comparado ao diagrama de Pourbaix para o ferro, verifica-se ser devido à formação de um filme de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e o segundo pode ocorrer devido à formação de um filme de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , embora para as condições de equilíbrio este óxido seja formado em um potencial mais baixo ao observado no início do segundo patamar na curva de polarização.

A seguir são apresentadas as equações das reações que provavelmente ocorreram durante o ensaio realizado:



A figura 5.56 apresenta as curvas de polarização obtidas para os conjugados revestidos com camada superficial de WC-Co, duplex NiCr/WC-Co e duplex NiCrAl/WC-Co.





Legenda:

- Revestimento de WC-Co
- Revestimento Duplex de NiCr / WC-Co
- Revestimento Duplex de NiCrAl / WC-Co

Figura 5.56: Curvas de polarização para o conjugado recoberto com WC-Co e com os revestimentos duplex de NiCr/WC-Co e NiCrAl/WC-Co, em meio de NaOH (pH10).

As figuras 5.57, 5.58 e 5.59 apresentam as superfícies destes conjugados após o ensaio potenciodinâmico em meio básico, enquanto que as tabelas V.46, V.47 e V.48 apresentam as análises de EDS correspondente a cada uma das fotomicrografias apresentadas.

Tabela V.46 – Análises de composição por microsonda das áreas assinaladas na figura 5.57.

Elemento	Geral	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4
Co	42,02	61,63	17,34	39,79	15,83
W	57,98	38,37	82,66	60,21	84,17

\* Embora o oxigênio não possa ser analisado quantitativamente observa-se que um aumento em sua contagem está relacionado a um aumento na contagem de cobalto, demonstrando que o cobalto provavelmente encontra-se na forma de óxido.

Tabela V.47 – Análises de composição por microsonda das áreas assinaladas na figura 5.58.

Elemento	Geral	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5
Co	32,67	68,38	78,73	52,55	22,72	30,46
W	67,33	31,60	21,27	47,45	77,28	69,54

\* Embora o oxigênio não possa ser analisado quantitativamente observa-se que um aumento em sua contagem está relacionado a um aumento na contagem de cobalto, demonstrando que o cobalto provavelmente encontra-se na forma de óxido.

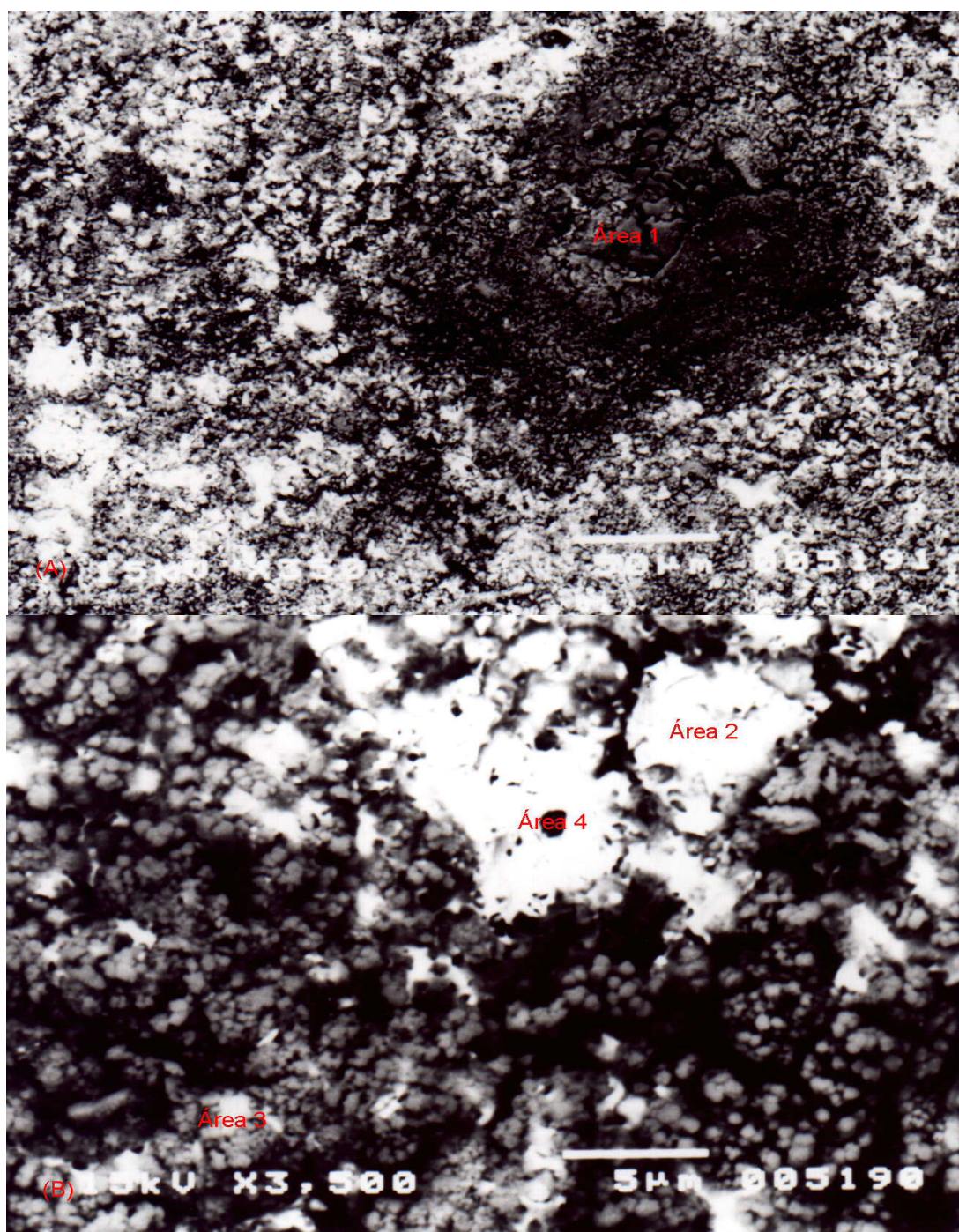


Figura 5.57 – Fotomicrografia da superfície do conjugado recoberto com WC-Co após realização de ensaio potenciodinâmico em meio básico (NaOH – pH 10). Imagem de elétrons secundários. (A) 350X. (B) 3500X.

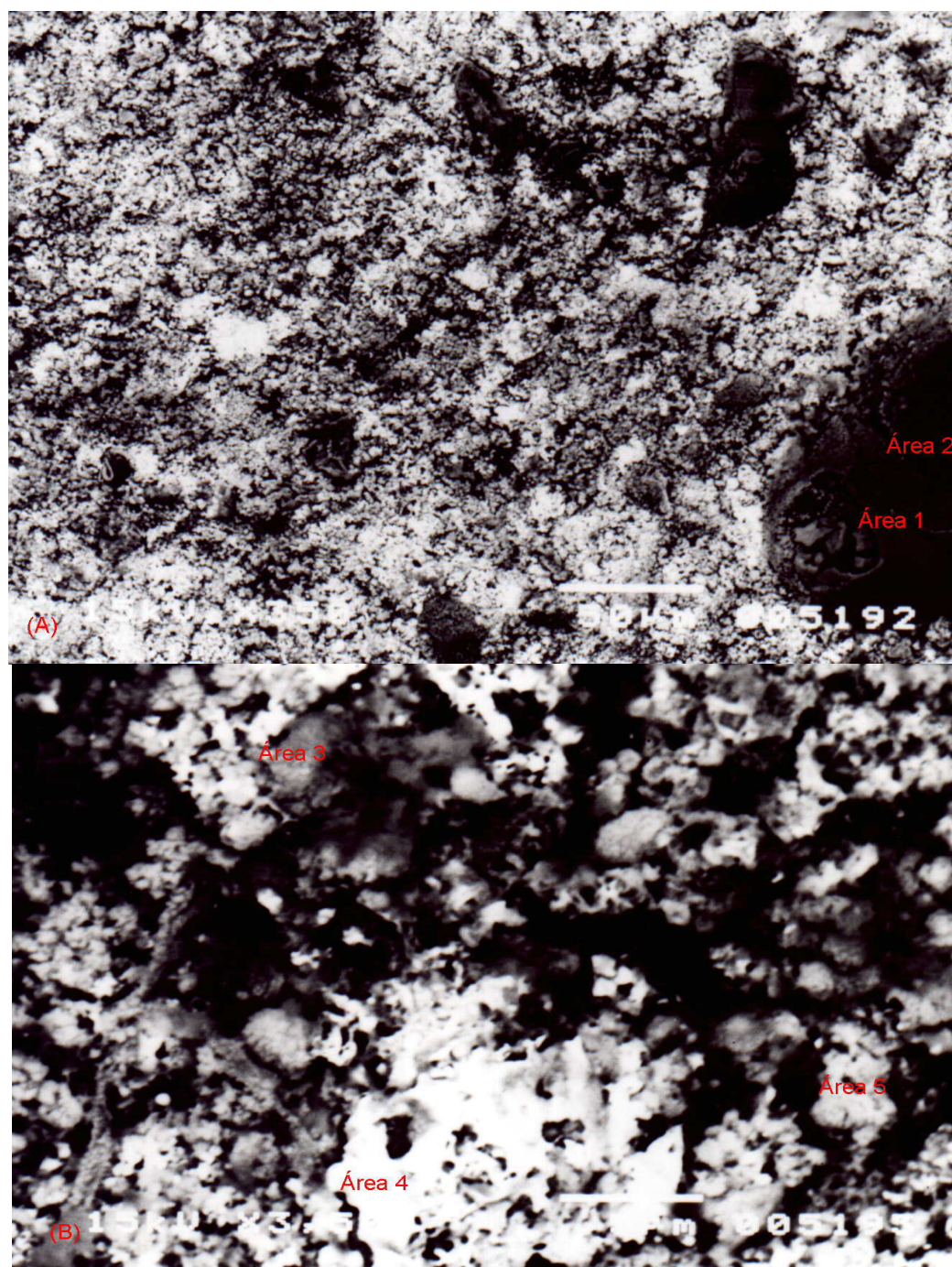


Figura 5.58 – Fotomicrografias da superfície do conjugado com recobrimento duplex NiCr/WC-Co após realização de ensaio potenciodinâmico em meio básico (NaOH – pH 10). Imagem de elétrons secundários. (A) 350X. (B) 3500X.

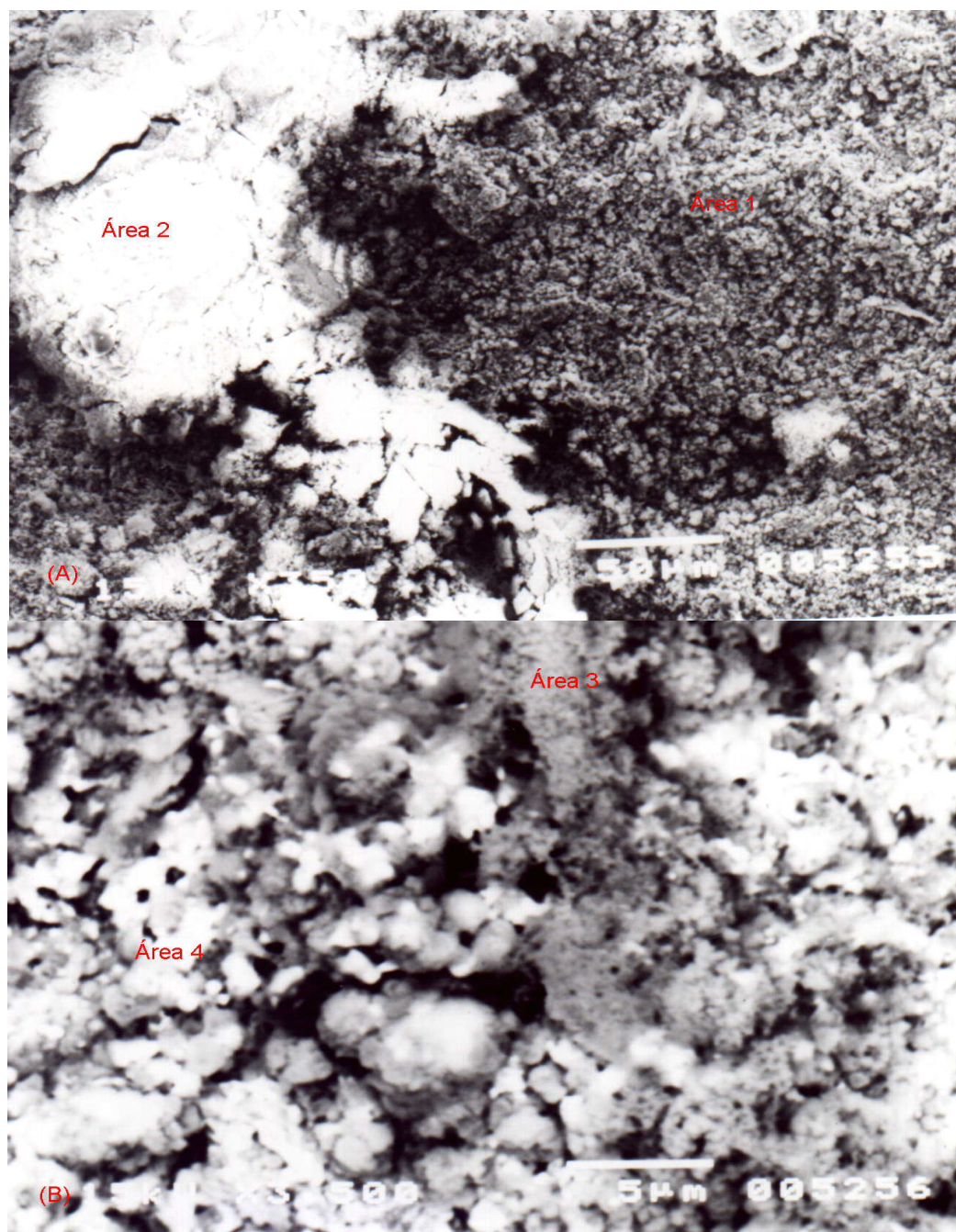


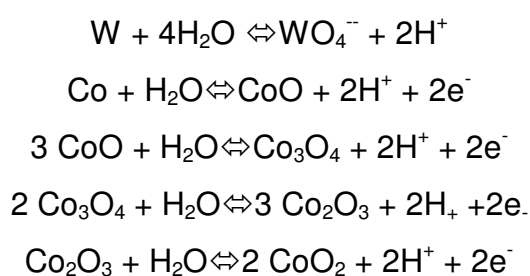
Figura 5.59 – Fotomicrografia da superfície do conjugado com recobrimento duplex NiCrAl/WC-Co após realização de ensaio potenciodinâmico em meio básico (NaOH – pH 10). Imagem de elétrons secundários. 3500X.

Tabela V.48 – Análises de composição por microsonda das áreas assinaladas na figura 5.59.

Elemento	Geral	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4
Co	55,10	45,75	81,70	74,58	17,28
W	44,90	54,25	18,30	25,42	82,72

\* Embora o oxigênio não possa ser analisado quantitativamente observa-se que um aumento em sua contagem está relacionado a um aumento na contagem de cobalto, demonstrando que o cobalto provavelmente encontra-se na forma de óxido.

Através das análises químicas realizadas nas soluções após o ensaio, verificou-se que, se ocorreu dissolução de alguns dos elementos presentes, esta foi mínima, pois, a concentração de todos os elementos apresentou-se abaixo do limite de detecção nas soluções analisadas. A seguir são apresentadas as possíveis reações que ocorreram a estes conjugados durante o ensaio.



O fato do tungstênio não ter sido observado em solução deve-se a baixa solubilidade dos tungstanatos, sendo que para o íon  $WO_4^{--}$ , a constante de dissolução do  $WO_3$  para sua formação é muito pequena, associados ao elevado limite de detecção do método disponível, o qual só identifica tungstênio a concentrações superiores a 10mg/l.

Através dos difratogramas de raios X, obtidos das superfícies destes conjugados, observa-se a formação de uma fase não observada nos difratogramas obtidos para os conjugados como depositados. Esta fase foi identificada como sendo  $\text{CoO}_2$  e, como suposto anteriormente através dos resultados das análises de EDS, é resultante da oxidação do cobalto durante o ensaio. Também foi possível a identificação da fase  $\text{WO}_3$ . Os difratogramas de raios X estão apresentados nas figuras 5.60, 5.61 e 5.62 respectivamente para os recobrimentos de WC-Co e os recobrimentos duplex de NiCr/WC-Co e NiCrAl/WC-Co.

**Difratograma do Recobrimento de WCCo  
Ensaio Potenciodinâmico em NaOH (pH 10)**

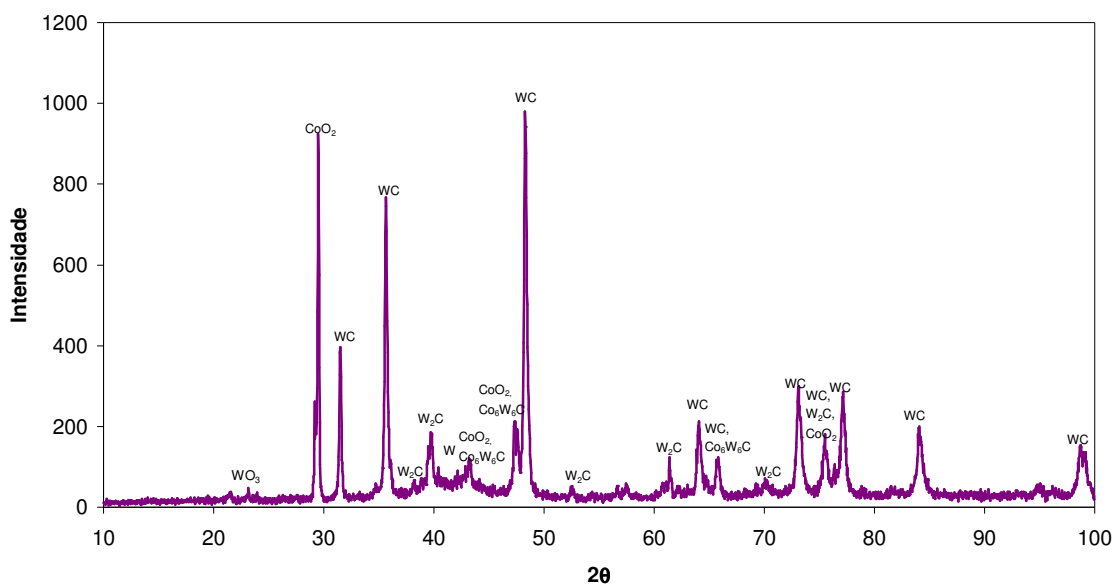


Figura 5.60 – Difratograma de raios X da superfície do conjugado recoberto com WC-Co, após realização de ensaio potenciodinâmico em solução de NaOH (pH 10).

Difratograma do Recobrimento WCCo/NiCr  
Ensaio Potenciodinâmico em NaOH (pH 10)

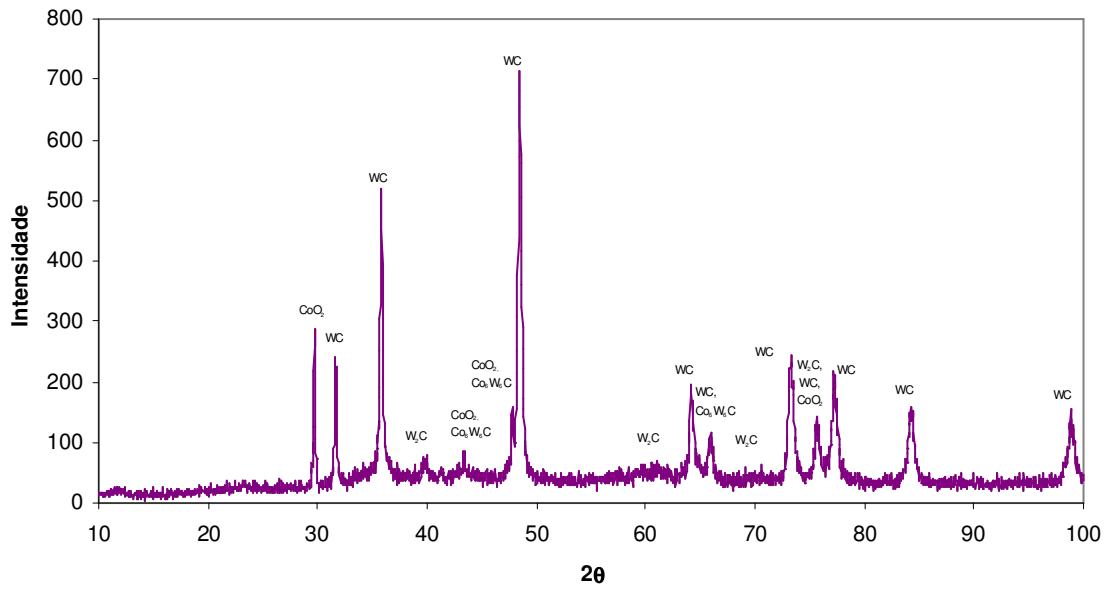


Figura 5.61 – Difratograma de raios X da superfície do conjugado com recobrimento duplex NiCr/WC-Co, após realização de ensaio potenciodinâmico em solução de NaOH (pH 10).



Difratograma do Recobrimento Duplex WCCo/NiCrAl  
Ensaio Potenciodinâmico em NaOH (pH 10)

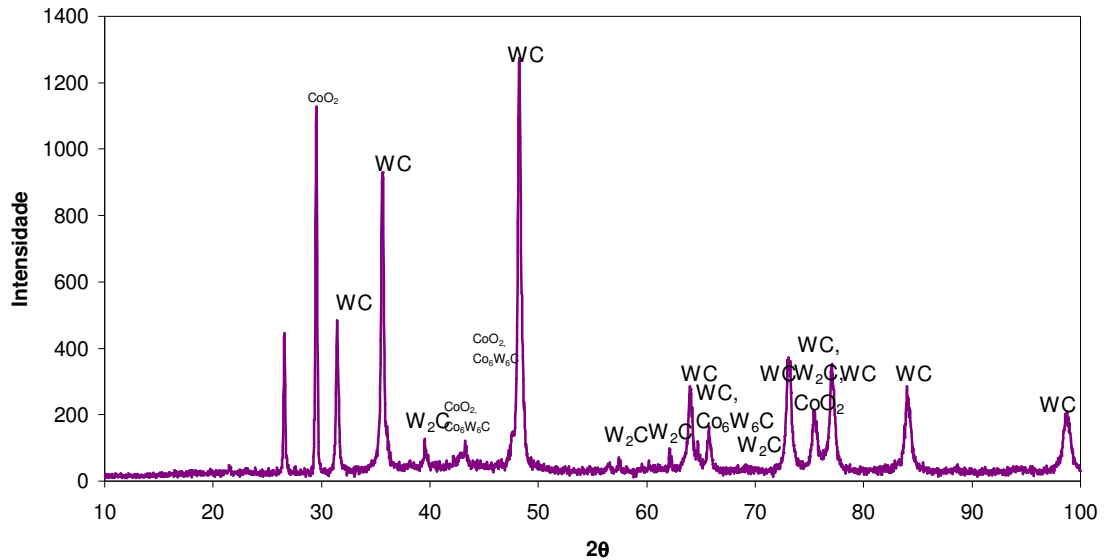


Figura 5.62 – Difratograma de raios X da superfície do conjugado com recobrimento duplex NiCrAl/WC-Co, após realização de ensaio potenciodinâmico em solução de NaOH (pH 10).

A figura 5.63 apresenta a curva de polarização para o conjugado recoberto com a camada intermediária de NiCr em meio básico e a figura 5.64 apresenta a curva de polarização para o conjugado recoberto com NiCrAl. Através desta curva pode-se observar que estes recobrimentos comportam-se de forma ativa-passiva-transpassiva tornando a apresentar comportamento passivo ao término do ensaio.

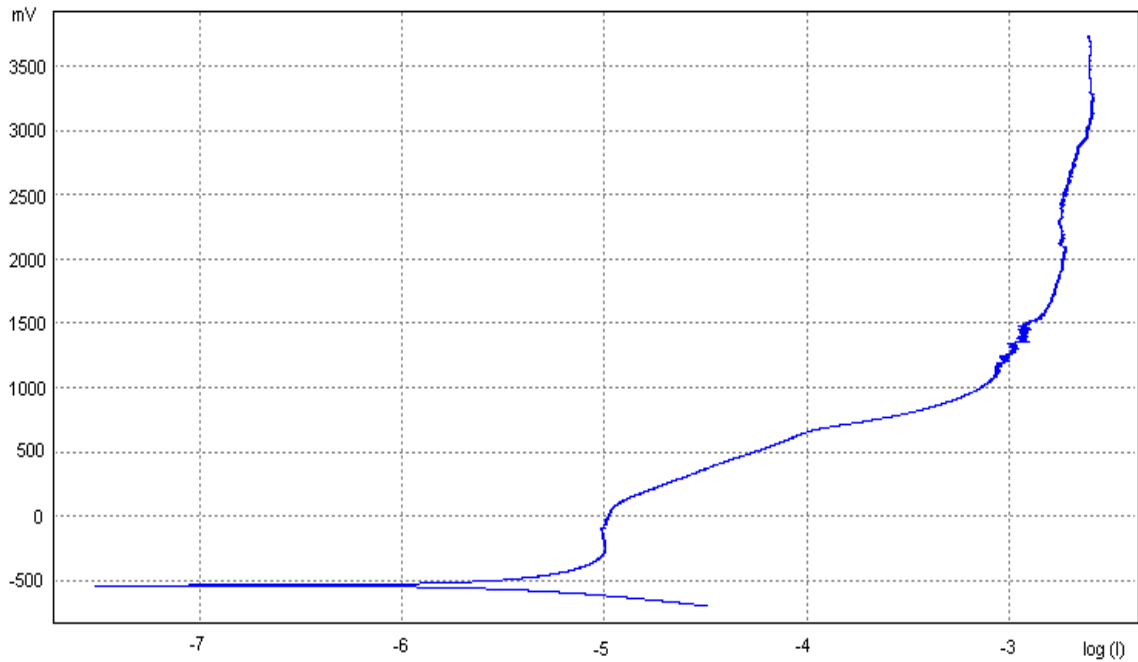


Figura 5.63 – Curva de polarização para o conjugado recoberto com a camada intermediária de NiCr ensaiado em meio básico (NaOH –pH 10)

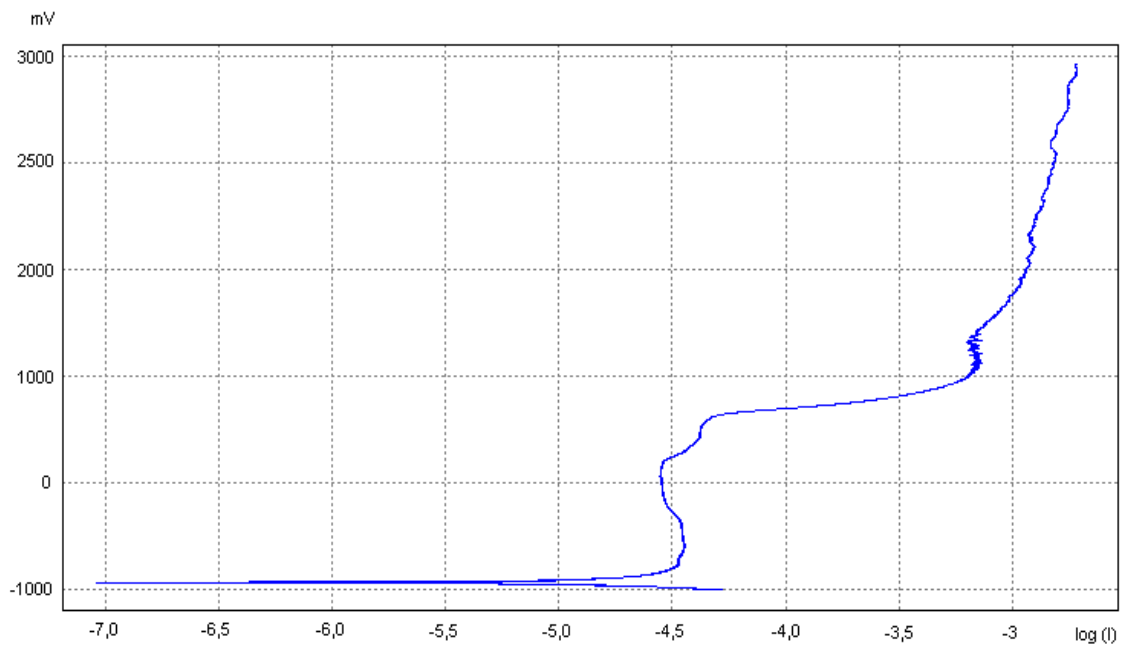
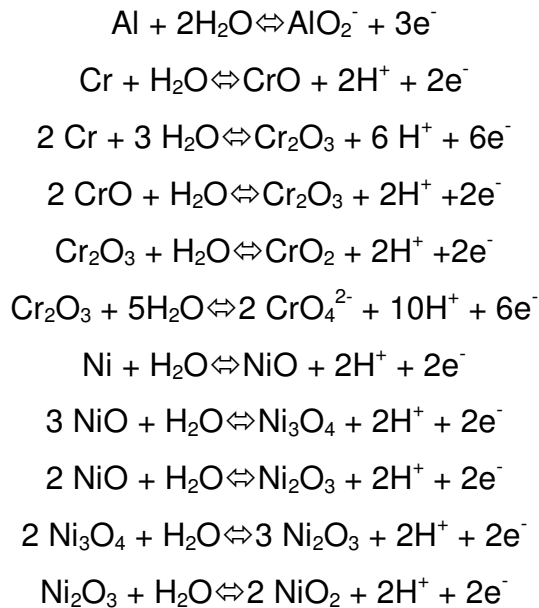


Figura 5.64 – Curva de polarização para o conjugado recoberto com a camada intermediária de NiCrAl ensaiado em meio básico (NaOH –pH 10)

Novamente as análises químicas da composição das soluções após a realização dos ensaios não detectaram a presença de nenhum dos elementos constituintes dos conjugados nas soluções. Abaixo são listadas reações que provavelmente ocorreram ao longo do ensaio.



A ocorrência da maior parte destas reações pode ser confirmada através do difratograma de raios X da superfície do conjugado recoberto com a camada intermediária de NiCrAl que é apresentado na figura 5.65. Neste difratograma observa-se a presença dos diversos óxidos de Ni e de Cr apresentados como produtos das reações listadas.

Difratograma do Recobrimento de NiCrAl  
Ensaio Potencodinâmico em NaOH (pH 10)

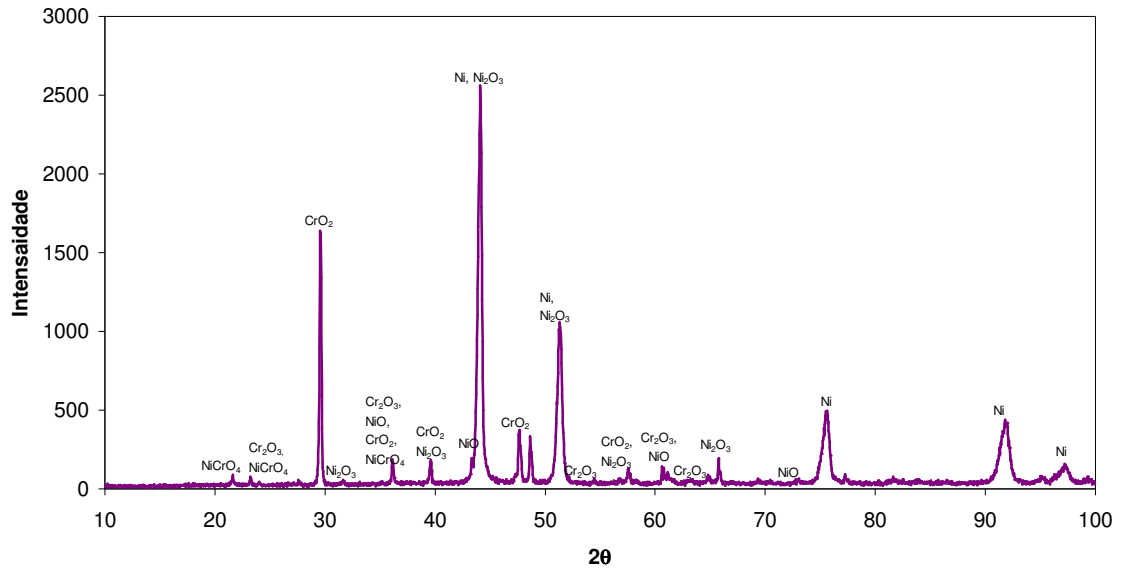


Figura 5.65 - Difratograma de raios X da superfície do conjugado com recobrimento da camada intermediária de NiCrAl, após realização de ensaio potenciodinâmico em solução de NaOH (pH 10).

O difratograma obtido para o recobrimento de NiCr está apresentado na figura 5.66. Para este difratograma não foi possível verificar a formação dos óxidos observados para o recobrimento de NiCrAl, embora acredite-se que estes foram formados e removidos durante a etapa da limpeza do corpo de prova entre o ensaio potenciodinâmico e a realização da análise de difratometria. Nesta etapa era difícil a garantia de que os óxidos formados permaneceriam na superfície, pois era observada a formação de uma camada espessa de óxido, mas que se desprendia facilmente, até mesmo com o enxágue, em água, do corpo de prova.

Difratograma do Recobrimento de NiCr  
Ensaio Potenciodinâmico em NaOH (pH 10)

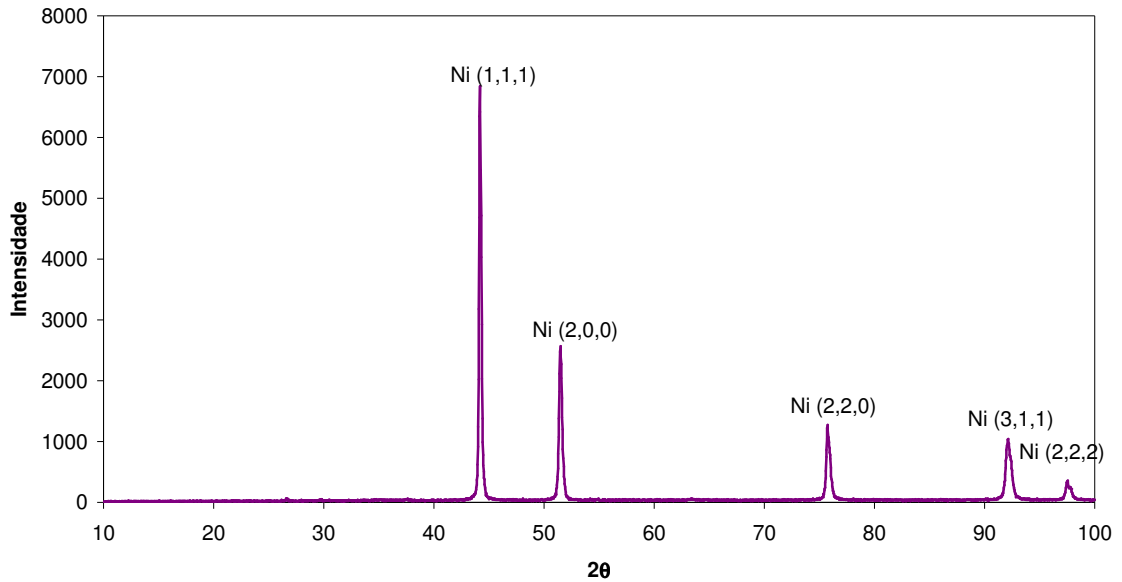


Figura 5.66 - Difratograma de raios X da superfície do conjugado com recobrimento da camada intermediária de NiCr, após realização de ensaio potenciodinâmico em solução de NaOH (pH 10).

A figura 5.67, apresenta a superfície do conjugado recoberto com NiCr, antes e após a realização do ensaio potenciodinâmico em meio básico. E a figura 5.68 apresenta uma ampliação da figura 5.67 (B), as análises de EDS obtidas nas diferentes áreas desta fotomicrografia estão apresentadas na tabela V.49.

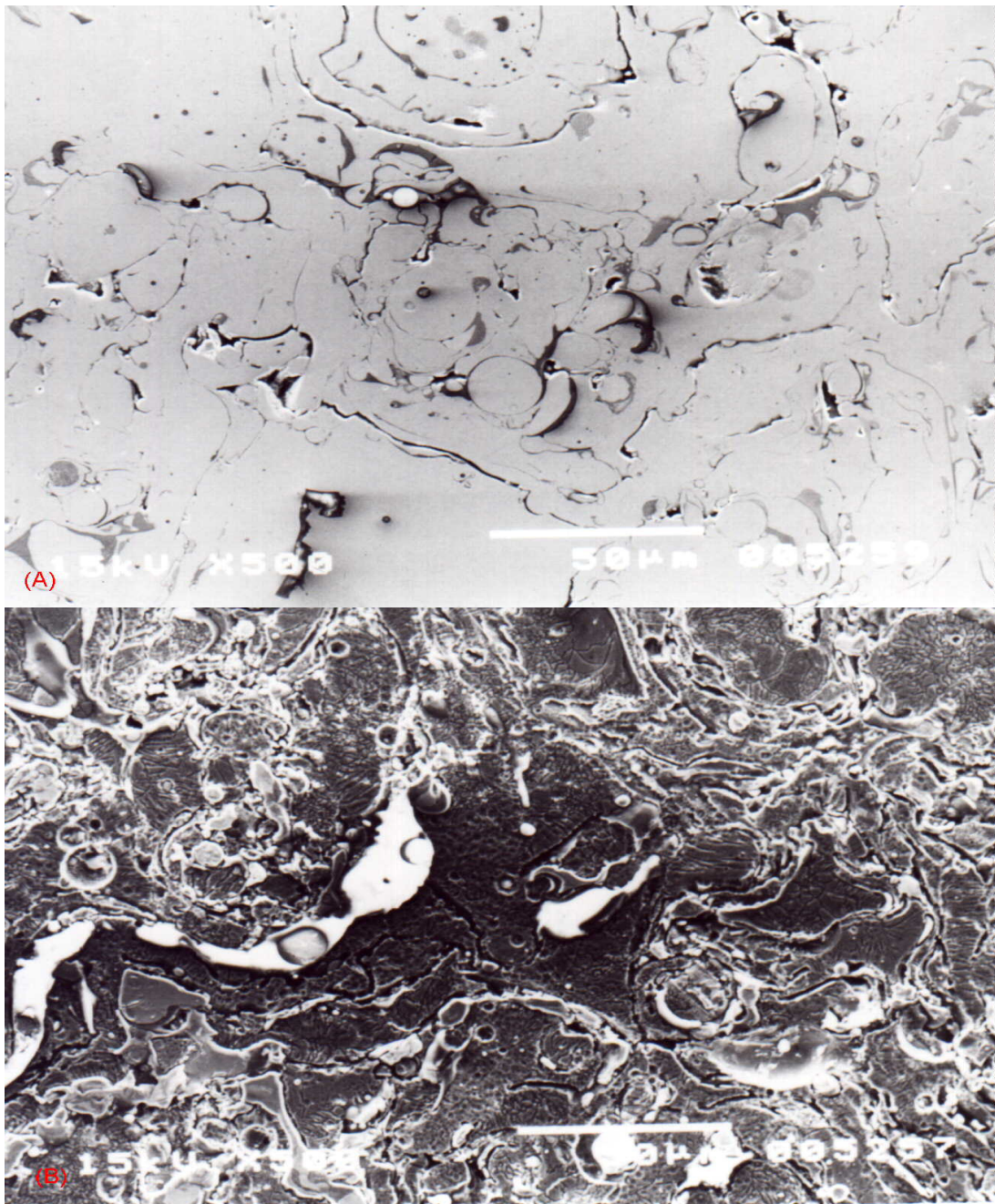


Figura 5.67 - Fotomicrografias da superfície de um conjugado recoberto com a camada intermediária de NiCr. Imagem de elétrons secundários. 500X. (A) Antes da realização do ensaio. (B) Após a realização do ensaio potenciodinâmico em solução de NaOH (pH 10).

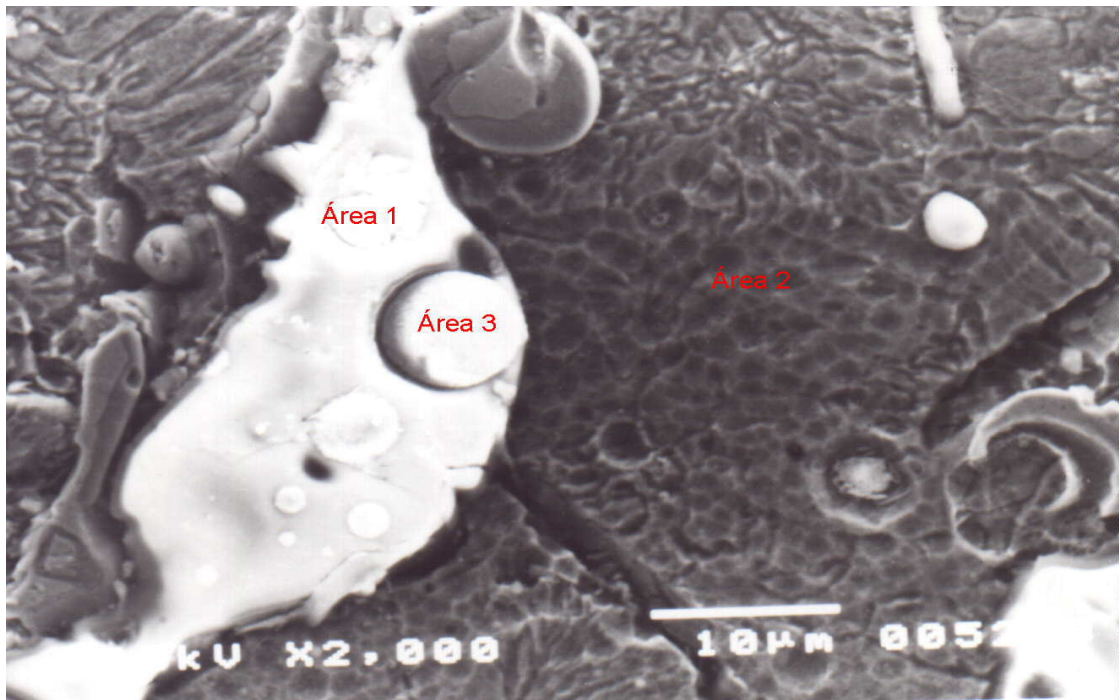


Figura 5.68 – Ampliação de uma área da fotomicrografia apresentada na figura 213(B). Imagem de elétrons secundários. 2000X.

Tabela V.49 – Análise de EDS correspondentes a diferentes áreas da fotomicrografia apresentada na figura 214.

Elemento	Área 1	Área 2	Área 3
Ni	3,33	73,61	79,42
Cr	96,67	26,39	20,58

Embora não seja possível a avaliação quantitativa de oxigênio através desta técnica, observou-se uma elevada contagem deste elemento na área 1, a qual é uma fase rica em cromo, indicando que, nesta, o cromo encontra-se provavelmente na forma de óxido, podendo este ser  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ou  $\text{CrO}_2$ .

## **5 . 6 . Ensaio de Erosão por Cavitação Vibratória**

As amostras dos sistemas conjugados recobertos com WC-Co e com camadas duplex de NiCr/WC-Co e NiCrAl/WC-Co foram ensaiadas por cavitação vibratória, até que o revestimento superficial fosse desgastado o suficiente para que o substrato, no primeiro caso, ou as camadas intermediárias fossem expostas. A tabela V.50, mostra os resultados de perda de massa em função do tempo de ensaio para as amostras recobertas com WC-Co e a tabela V.51 mostra os mesmos resultados para os recobrimentos duplex de NiCrAl/WC-Co. Para os revestimentos duplex NiCr/WC-Co não foi possível a sua avaliação em relação a sua resistência à cavitação vibratória, uma vez que todas as amostras disponíveis apresentaram falhas de adesão durante a realização do ensaio.

Embora as camadas intermediárias, NiCr e NiCrAl, não sejam utilizadas visando-se resistência à erosão e ao desgaste, conjugados produzidos apenas com estes recobrimentos, também, foram ensaiados. Isto foi realizado não com a intenção de se avaliar a resistência a cavitação, mas sim visando avaliar se estas camadas forneciam a adesão mínima necessária para que o ensaio fosse realizado. Estes resultados foram úteis para a confirmação do que já havia sido observado com os conjugados duplex, de que o revestimento de NiCr não apresenta a adesão mínima necessária para permitir a avaliação de suas amostras por meio deste ensaio. A tabela V.52 apresenta os resultados de perda de massa em função do tempo para o recobrimento de NiCrAl.



Tabela V.50: Perda de massa em função do tempo de ensaio para os conjugados recobertos com WC-Co.

Tempo (min)	Perda de massa (mg)					Perda de Massa acumulada (mg)				
	Meio NaOH (pH 10)			Meio H <sub>2</sub> O		Meio NaOH (pH 10)			Meio H <sub>2</sub> O	
	Am 1	Am 2	Am 3	Am 4	Am 5	Am 1	Am 2	Am 3	Am 4	Am 5
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5	45,2	51,3	50,8	37,0	51,0	45,2	51,3	50,8	37,0	51,0
10	26,3	51,5	53,3	41,1	114,8	71,5	102,8	104,1	78,1	114,8
15	52,4	42,6	42,6	51,6	44,2	123,9	145,4	159,5	129,7	159,0
20	43,6	44,0	48,5	46,4	101,2	167,5	189,4	208,0	176,1	216,0
25	47,9	36,5	36,5	40,2	35,8	215,4	225,9	244,5	216,3	251,8
30	41,1	30,2	37,2	34,3	68,6	256,5	256,1	281,7	250,6	284,6
35	27,5	25,7	26,9	27,5	23,7	284,0	281,8	308,6	278,1	308,3
40	-----	-----	20,3	-----	22,6	-----	-----	328,9	-----	330,9
45	-----	-----	17,9	-----	-----	-----	-----	346,8	-----	-----

Tabela V.51: Perda de massa em função do tempo de ensaio para os conjugados com recobrimento duplex NiCrAl/WC-Co.

Tempo (min)	Perda de massa (mg)			Perda de Massa acumulada (mg)		
	Meio NaOH (pH 10)		Meio H <sub>2</sub> O	Meio NaOH (pH 10)		Meio H <sub>2</sub> O
	Am 1	Am 2	Am 3	Am 1	Am 2	Am 3
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5	17,8	13,8	13,7	17,8	13,8	13,7
10	11,9	15,0	13,2	29,7	28,8	26,9
15	14,8	15,0	17,2	44,5	43,8	44,1
20	17,6	17,6	12,9	60,7	61,4	57
25	17,4	17,4	17,1	78,1	78,8	74,1
30	11,4	17,9	18,2	89,5	96,7	92,3
35	20,0	14,2	15	109,5	110,9	105,3
40	14,3	20	18	123,8	130,9	123,3
45	12,7	14,6	14	136,5	145,5	137,3
50	13,9			150,4		
55	14,9			165,3		
60	14,7			180		
65	11,6			191,6		

Tabela V.52: Perda de massa em função do tempo de ensaio para os conjugados com recobrimento de NiCrAl.

Tempo (min)	Perda de massa (mg)	Perda de Massa acumulada (mg)
0	0	0
5	8,7	8,7
10	6,2	14,9
15	8,5	23,4
20	7,3	30,7
25	6,0	36,7

As figuras 5.69, 5.71 e 5.72, representam de forma gráfica os resultados de perda de massa apresentados anteriormente. As curvas de perda de massa para o material substrato (aço 1020) e para um recobrimento de aço 1020, foram os encontrados por Marques<sup>(48)</sup> em seu trabalho.

### Ensaio de Cavitação para amostras WC-Co

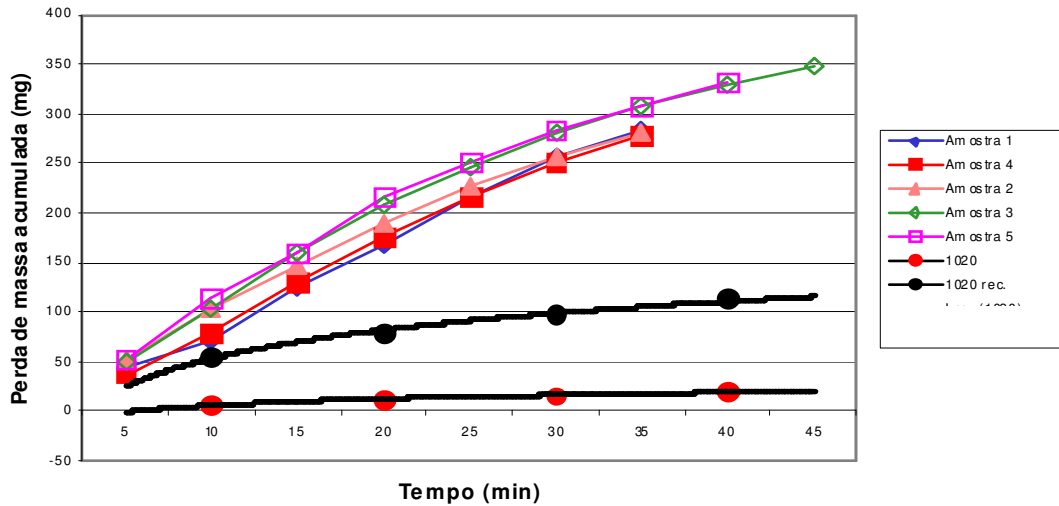


Figura 5.69: Representação gráfica da perda de massa acumulada em função do tempo de ensaio para conjugados com recobrimento de WC-Co.

Para as curvas apresentadas na figura 5.69, observa-se que um comportamento exponencial ( $Y = K X^n$ ) é o mais adequado, verifica-se a mesma relação para alguns materiais ensaiados por Marques<sup>(48)</sup>. É o caso do aço inoxidável AISI 420, que também não apresentou um comportamento linear, cuja curva de perda de massa acumulada em função do tempo encontra-se apresentada na figura 5.70, e do próprio aço 1020 cujas curvas estão apresentadas nas figuras 5.69, 5.71 e 5.72.

### Ensaio de Cavitação para recobrimento de aço inoxidável AISI 420

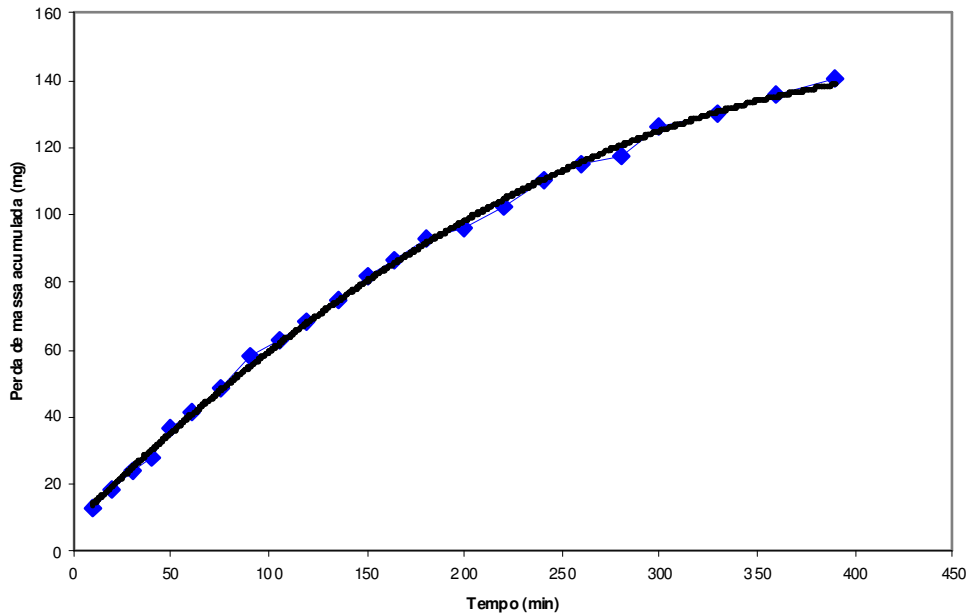


Figura 5.70 – Representação gráfica da perda de massa acumulada em função do tempo de ensaio para conjugados recobertos com aço inoxidável AISI 420.<sup>(48)</sup>

### Ensaio de Cavitação para o recobrimento duplex NiCrAl/WC-Co

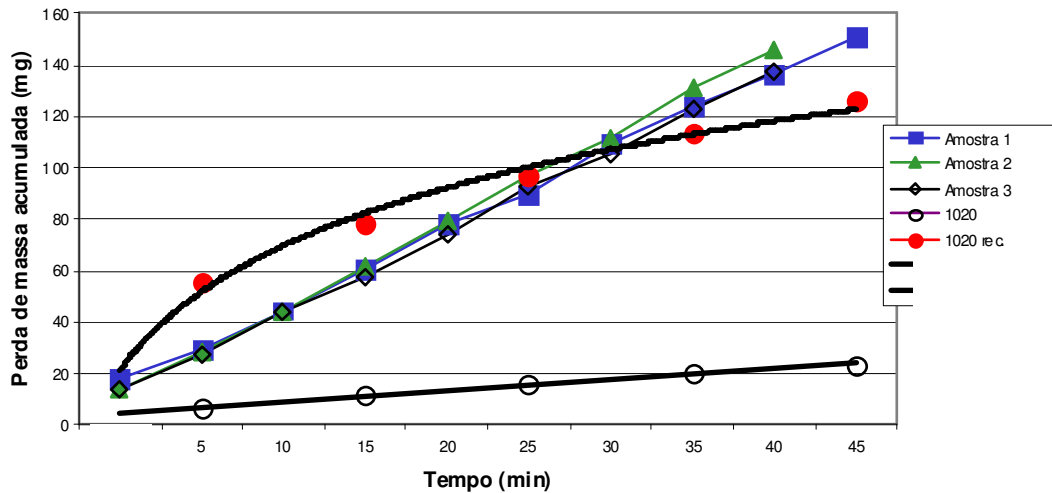


Figura 5.71 - Representação gráfica da perda de massa acumulada em função do tempo de ensaio para conjugados com recobrimento duplex de NiCrAl/WC-Co.

Da figura 5.69 observa-se que todos os recobrimentos, de WC-Co e do aço possuem resistência à cavitação inferior a do aço 1020 volumétrico.

Para o recobrimento duplex, ensaios apresentados na figura 5.71, é observado um comportamento linear da perda de massa em função do tempo. Este comportamento é diferente do encontrado para os dados de perda de massa do conjugado recoberto com WC-Co e dos dados dos conjugados avaliados por Marques <sup>(48)</sup>, para os conjugados recobertos com aço inoxidável 420 e aço 1020. Além disso, constata-se que a introdução de uma camada intermediária melhorou a resposta da wídia quanto a erosão por cavitação: as curvas do duplex NiCrAl / aço estão bem semelhantes à curva do recobrimento de aço 1020.

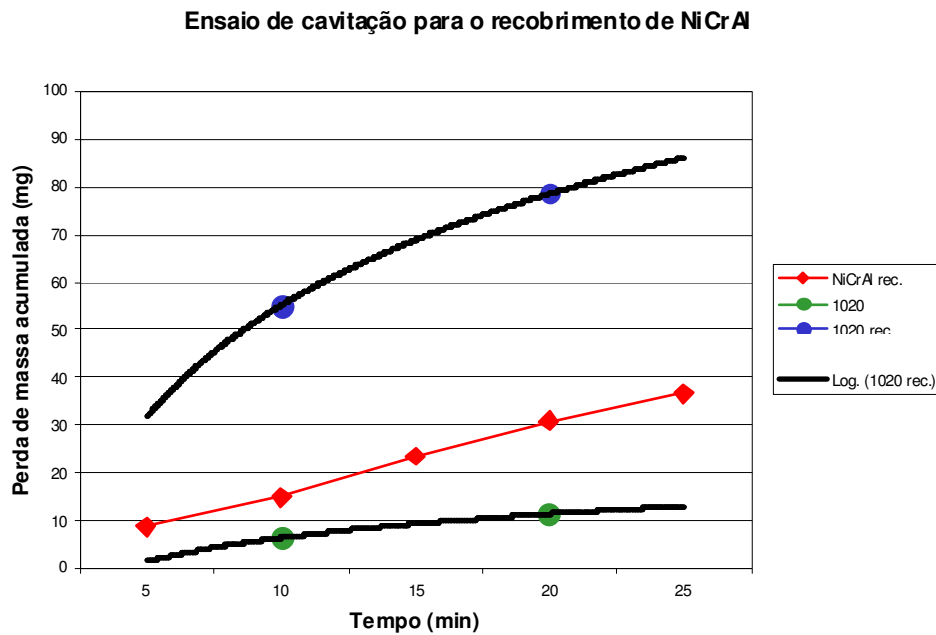


Figura 5.72: Representação gráfica da perda de massa acumulada em função do tempo de ensaio para conjugados recobertos com NiCrAl.

Para os conjugados recobertos com NiCrAl, da mesma forma que para os conjugados duplex, a perda de massa apresentou um comportamento linear com o tempo. Este comportamento foi o mesmo apresentado pelos dados de Marques<sup>(48)</sup>, para o revestimento da liga de NiCrMoAl, para os quais a curva de perda de massa em função do tempo está apresentada na figura 5.73. Constata-se que a perda de massa para o revestimento de NiCrAl é inferior ao observado para o revestimento de aço 1020.

**Ensaio de Cavitação para conjugados recobertos com liga de NiCrMoAl**

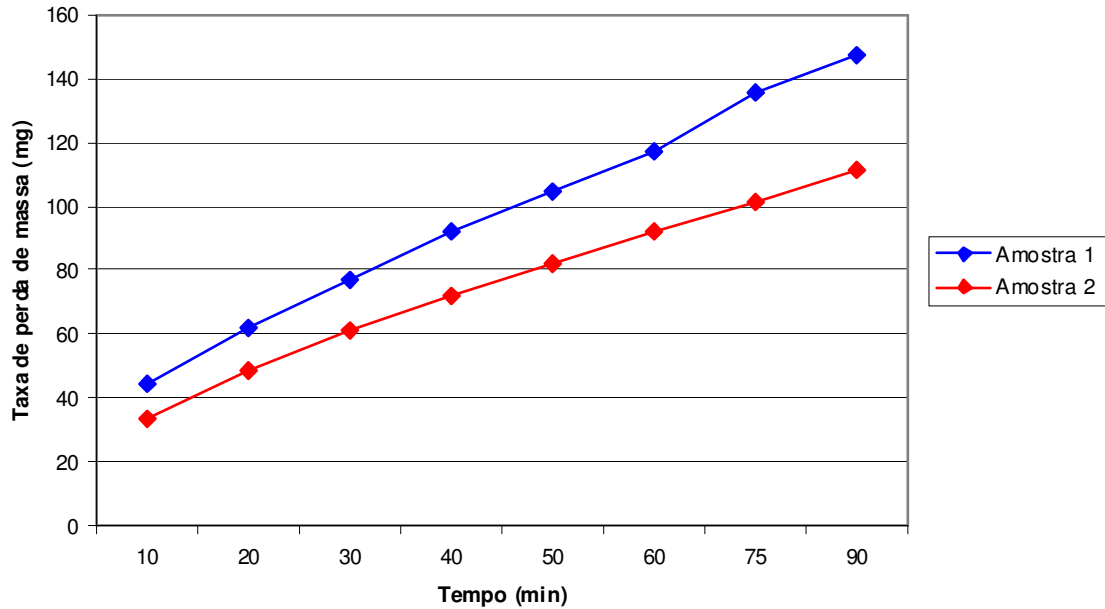


Figura 5.73 – Representação gráfica da perda de massa acumulada em função do tempo de ensaio para conjugados recobertos com uma liga de NiCrMoAl <sup>(48)</sup>

Embora tenha-se verificado que nem todas as curvas obtidas para perda de massa sejam lineares em função do tempo, as taxas de perda de massa foram calculadas considerando-se um comportamento linear para que pudessem estes valores serem comparados não só entre os conjugados que apresentavam o mesmo formato de curva mas os materiais em geral.

Fazendo-se esta consideração de que a massa acumulada perdida em função do tempo apresenta um comportamento linear, as taxas de perda de massa dos conjugados foram calculadas e estão apresentadas na tabela V.53. A taxa de perda de massa média, apresentada nesta tabela, corresponde a uma nova regressão realizada considerando-se o conjunto de pontos obtidos para todas as amostras, e não uma média das taxas calculadas. Este procedimento foi



realizado por ser o mais adequado do ponto de vista estatístico.

Tabela V.53: Taxa de perda de massa para os conjugados avaliados por cavitação.

Taxa de perda de massa (mg/min)									
Conjugado com revestimento de WC-Co						Conjugado com revestimento duplex NiCrAl/WC-Co			
Am 1	Am 2	Am 3	Am 4	Am 5	Média	Am 1	Am 2	Am 3	Média
Taxa:						Taxa:			
8,41	7,70	7,43	8,25	7,33	8,33	3,06	3,29	3,09	3,15
Correlação:						Correlação:			
0,997	0,994	0,983	0,996	0,980	0,995	0,999	0,999	0,999	0,999
Conjugado com revestimento de NiCrAl									
Taxa: 1,47					Correlação: 0,999				

Através dos resultados apresentados acima, pode-se observar que a repetibilidade do ensaio é boa, melhor inclusive que a citada na norma, que relata que desvios de até 20% ocorrem com frequência. Para os cálculos das taxas de desgaste do conjugado com revestimento duplex NiCrAl/WC-Co, embora um dos ensaios tenha sido conduzido durante 65 minutos, somente os primeiros 45 minutos foram considerados, pois a partir deste momento a camada intermediária já encontrava-se exposta em alguns pontos da superfície. O intervalo considerado é o mesmo apresentado na figura 5.71. Embora tenha-se considerado somente o intervalo de tempo em que toda a superfície da amostra apresentava a camada superficial de WC-Co, pode-se observar, através da tabela V.51, que o aumento de massa perdida em cada intervalo permaneceu aproximadamente o mesmo, após a camada intermediária ser atingida em alguns pontos, o que é explicado pelo fato que a maior parte da superfície ainda apresentava revestimento de WC-Co.

Pode-se observar também, tanto através das figuras 5.69 e 5.71, como através da tabela V.53 que o meio não apresentou influência na resistência à cavitação para os ensaios realizados. Isto, possivelmente, deve-se ao meio pouco agressivo utilizado em combinação com o curto intervalo de tempo do ensaio, uma vez que sabe-se ser a erosão por cavitação uma combinação entre fatores mecânicos e fatores químicos<sup>(49)</sup>. Segundo Karimi<sup>(49)</sup>, a influência da corrosão é geralmente subestimada nos ensaios de cavitação por causa do tempo de exposição reduzido. Na prática, é muito difícil se acelerar os efeitos de corrosão e os efeitos mecânicos igualmente.

Pode-se observar que ao utilizar-se o revestimento duplex NiCrAl/WC-Co, obteve-se um ganho na resistência à erosão por cavitação vibratória, em relação ao conjugado revestido apenas com o WC-Co sobre o aço. Isto pode ser observado através das perdas de massa inferiores obtidas para o conjugado duplex. A taxa de perda de massa do conjugado duplex (3,15mg/min), foi mais que duas vezes inferior aquela obtida para o conjugado revestido com o WC-Co (8,33mg/min). Observa-se também que a taxa de perda de massa para o revestimento de NiCrAl (1,47mg/min) foi significativamente inferior aquelas obtidas para o revestimento de WC-Co e para o revestimento duplex de NiCrAl/WC-Co, entretanto neste caso deve-se levar, também, em consideração a significativa diferença de densidade destes materiais o que faz com que uma taxa de perda de massa inferior possa resultar em um volume de material perdido até mesmo superior. Sendo assim, valores de volume de material perdido também foram (tabela V.54). Para os cálculos dos valores de volume de material perdido utilizou-se valores tabelados de densidades para estes revestimentos<sup>(47)</sup>.

Tabela V.54: Valores médios de taxa de perda de massa e volume de material perdido para os conjugados ensaiados.

Conjugado	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Taxa de perda de massa (mg/min)	Taxa de volume perdido (cm <sup>3</sup> /min)
WC-Co	13,75	8,33	0,64
NiCrAl/WC-Co	13,75*	3,15	0,24
NiCrAl	7,51	1,47	0,19

\*No caso do revestimento duplex, a densidade utilizada para o cálculo de volume desgastado foi a do WC-Co, uma vez que foi esta a camada desgastada.

Observa-se que, após o cálculo das taxas de perda em termos de volume, não houve nenhuma inversão em termos da ordem de resistência à erosão por cavitação dos conjugados. No entanto estes valores ficaram bem mais próximos do que quando foram comparadas taxas de perda de massa.

Comparando-se os resultados obtidos com resultados referentes a outros tipos de revestimento, observa-se que a ordem de grandeza da taxa de perda de massa encontrada para os três conjugados está de acordo com a taxa encontrada para revestimentos de WC-Co (75%) + liga a base de Ni (25%) depositados por spray a plasma atmosférico<sup>(50)</sup>. Para este tipo de revestimento encontrou-se uma taxa de perda de massa de 5,9 mg/min (0,51cm<sup>3</sup>/min), a qual é intermediária aos valores encontrados neste trabalho para os revestimentos que envolviam WC-Co, indicando que o conjugado recoberto com WC-Co puro, depositado por HVOF é menos resistente que este, enquanto que o revestimento duplex de NiCrAl/WC-Co apresenta maior

resistência à cavitação que aquela apresentada pelo WC-Co misturado a liga de Ni.

Resultados de taxa de perda de massa por cavitação de recobrimentos depositados por aspersão térmica são raros. Além disto, o teste de erosão por cavitação vibratória, adequado para ensaios acelerados e que envolvam meios corrosivos, resulta em uma distribuição de tamanho de cavidades intrínseca ao ensaio, o que faz com que não seja adequada a sua comparação com resultados obtidos em outros equipamentos para ensaios de cavitação<sup>(44)</sup>. No entanto, a fim de se situar os resultados deste trabalho em um universo de materiais desenvolvidos e indicados para resistirem à cavitação, a tabela V.55 foi construída, com base nos dados obtidos na literatura de resistência à cavitação por ensaio de cavitação vibratória.

Tabela V.55 – Dados de resistência à cavitação para uma série de materiais volumétricos e recobrimentos, indicados para esta finalidade.

Material	Referência bibliográfica	Taxa de perda de massa (mg/min)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Taxa de perda de volume (cm <sup>3</sup> /min)
Aço 1020 (volumétrico)	(41) (48)	0,56 0,43	7,86	0,07 0,055
Stelite 6 (volumétrico)	(41)	0,011	-	-
IRECA 23 (volumétrico)	(41)	0,014	-	-
Aço inox 301 (volumétrico)	(41)	0,14	7,22	0,02
Recobrimento de NiCrMoAl	(48)	1,21	6,90	0,18
Recobrimento de Aço Inox 420	(48)	0,42	6,25	0,07
Recobrimento de Aço 1020	(48)	1,77	7,86 (usando $\rho$ de material volumétrico)	0,23

Recobrimento WC-Co 12% Co	(50)	3,0	13,75	0,22
Recobrimento WC-Co 17% Co	(50)	2,8	11,10	0,25

Comparando-se materiais volumétricos com recobrimentos processados por aspersão térmica, observa-se, em geral, uma menor resistência dos recobrimentos. No entanto estas diferenças são esperadas, uma vez que o recobrimento é ligado ao substrato mecanicamente não exibindo, desta forma uma boa adesão e possui porosidades inerentes ao processo de deposição<sup>(44)</sup>. Estas limitações são também citadas para o uso destes recobrimentos com a finalidade de resistência à corrosão<sup>(51)</sup>. No entanto, uma grande vantagem tem sido sempre referida ao uso desta técnica: ela é provavelmente a técnica mais bem desenvolvida comercialmente e oferece uma grande flexibilidade quanto aos tipos de materiais que podem ser aspergido. Além disto, modificações nos processos de deposição têm sido realizados, desde o uso do processo de HVOF envolvido por gás inerte, até uso de deposição à vácuo, na tentativa de vencer estas limitações.

É, também, importante ressaltar que os resultados indicaram que a garantia de uma maior adesão e coesão, obtidos através da utilização de um processo de deposição por HVOF e/ou fusão do recobrimento após a aspersão térmica, não é, por si só, suficiente para ditar o comportamento final do material frente à cavitação. O ensaio de cavitação exige um mínimo de adesão do recobrimento ao substrato, o que foi observado através da impossibilidade da realização dos ensaios com os conjugados com camada intermediária de NiCr. Contudo uma vez atingido este mínimo, outros parâmetros tornam-se mais relevantes. A composição química, a estrutura cristalina, as possíveis

transformações de fase e, desta forma, as propriedades inerentes a cada estrutura refletem as condições necessária e de diferenciação no desempenho de cada conjugado. Ou seja, os resultados deste trabalho apontam que embora recobrimentos depositados por HVOF, sejam mais densos e possuam maior adesão ao substrato que os de plasma, a estrutura cristalina é fator predominante para um bom desempenho. É o caso observado nos recobrimentos aqui estudados: NiCrAl, depositado a plasma estrutura CFC; versus WC-Co, depositado por HVOF, material cerâmico polifásico com matriz de metal hexagonal compacto e carbonetos de diferentes estruturas cristalinas. Embora o recobrimento de NiCrAl tenha sido depositado a plasma e a sua taxa de perda de massa e volume são inferiores a da wídia, indicando que a estrutura cristalina CFC, tem um papel importante nesta resposta.

As ligas de cobalto devido à sua estrutura cristalina HC e a sua baixa energia de falha de empilhamento<sup>(52)</sup>, têm condição de absorver uma grande quantidade de energia e desta forma apresentam uma elevada resistência à cavitação, no entanto a presença de carbonetos impedem este comportamento para o WC-Co.

Devido a sua porosidade e fragilidade, os materiais cerâmicos apresentam, em geral, uma pequena resistência à cavitação. Recentemente, a adição de elementos metálicos em cerâmicos tem melhorado as suas propriedades mecânicas, especialmente em relação à tenacidade<sup>(49)</sup>. Guo<sup>(520)</sup> concluiu em seu trabalho que revestimentos de WC-Co, processados por spray apresentavam uma resistência à cavitação mais elevada a medida que aumentava-se a densidade do recobrimento, o teor de cobalto e o caminho livre entre as partículas de carboneto. Ele observa também a ausência de qualquer deformação plástica para este tipo de revestimento.

Os resultados obtidos neste trabalho confirmam assim, a importância do

mecanismo de deformação do material e da natureza localizada das cargas de cavitação, que indicam que a seleção de materiais para a resistência a cavitação deve ser baseada na capacidade que os materiais possuem de absorver o impacto através de um mecanismo de deformação não destrutivo. Isto deve-se ao fato de que as tensões produzidas pelo colapso das cavidades e o jato direcionado à superfície podem causar a deformação, elástica ou plástica, localizada e/ou erosão na superfície do sólido, para a absorção do impacto dos jatos. Quanto maiores as deformações plásticas e elásticas que o material puder absorver, maior será a resistência à cavitação do material<sup>(1)</sup>. As ligas de Ni em geral e o recobrimento de NiCrAl, especificamente, possuem uma maior capacidade de absorver energia sem fraturar, em comparação com os recobrimentos de WC-Co. Isto pode ser observado através dos valores de tenacidade a fratura apresentados por estes revestimentos,  $>100 \text{ Mpa/m}^{1/2}$  e  $1,1 \text{ Mpa/m}^{1/2}$  (transversal) e  $11,1 \text{ Mpa/m}^{1/2}$  (perpendicular), para o recobrimento de NiCrAl e o revestimento de WC-Co respectivamente<sup>(9)</sup>.

As figuras 5.74, mostram a evolução do desgaste provocado pela cavitação vibratória avaliada com intervalos de 15 minutos, para o conjugado recoberto com WC-Co. A figura 5.74(A) corresponde a amostra antes de ser ensaiada, não apresentando pois nenhum sinal de cavitação, enquanto que as fotomicrografias 5,74 (B), (C) e (D) representam as superfícies da amostra após 15, 30 e 45 minutos de ensaio respectivamente. Como pode-se observar através destas fotos, ocorre um desgaste diferenciado em regiões distintas do corpo de prova. A região mais próxima da periferia da amostra sofre pouco desgaste. Na região mais interna, logo a seguir, podem-se observar crateras alongadas e mais profundas, na direção radial. Na região central as crateras são mais circulares e distribuídas ao acaso. Nestas duas últimas regiões, as crateras estão sobrepostas a uma superfície erodida de forma mais ou menos homogênea, o que pode ser observado na figura 5.75. O mesmo comportamento foi observado por Marques<sup>(48)</sup> em seu trabalho de doutorado



em recobrimentos por aspersão térmica.

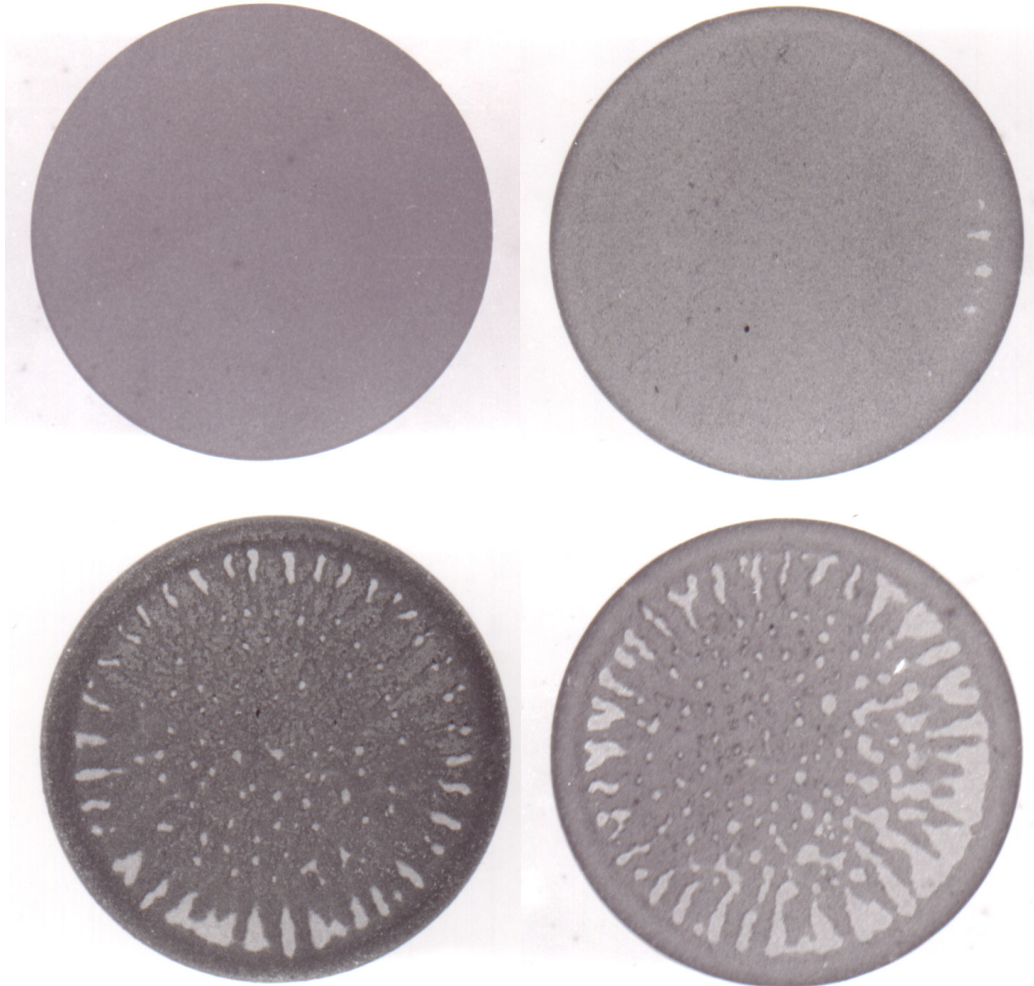


Figura 5.74 – Fotomicrografias da evolução do processo de erosão por cavitação do revestimento de WC-Co. Tempos de ensaio de 0, 15, 30 e 45 minutos.

Como este padrão de cavitação foi observado apenas para o conjugado revestido com WC-Co, dentre os conjugados ensaiados, e este foi o único que apresentou um comportamento não linear, e Marques<sup>(48)</sup>, também obteve este tipo de padrão para conjugados que, através de seus dados, apresentam

desvios da linearidade, supõem-se que este desvio possa ser relacionado a formação deste padrão de desgaste.

As fotomicrografias correspondentes as superfícies apresentadas na figura 5.74, obtidas através de microscopia eletrônica de varredura, são apresentadas nas figuras 5.75.

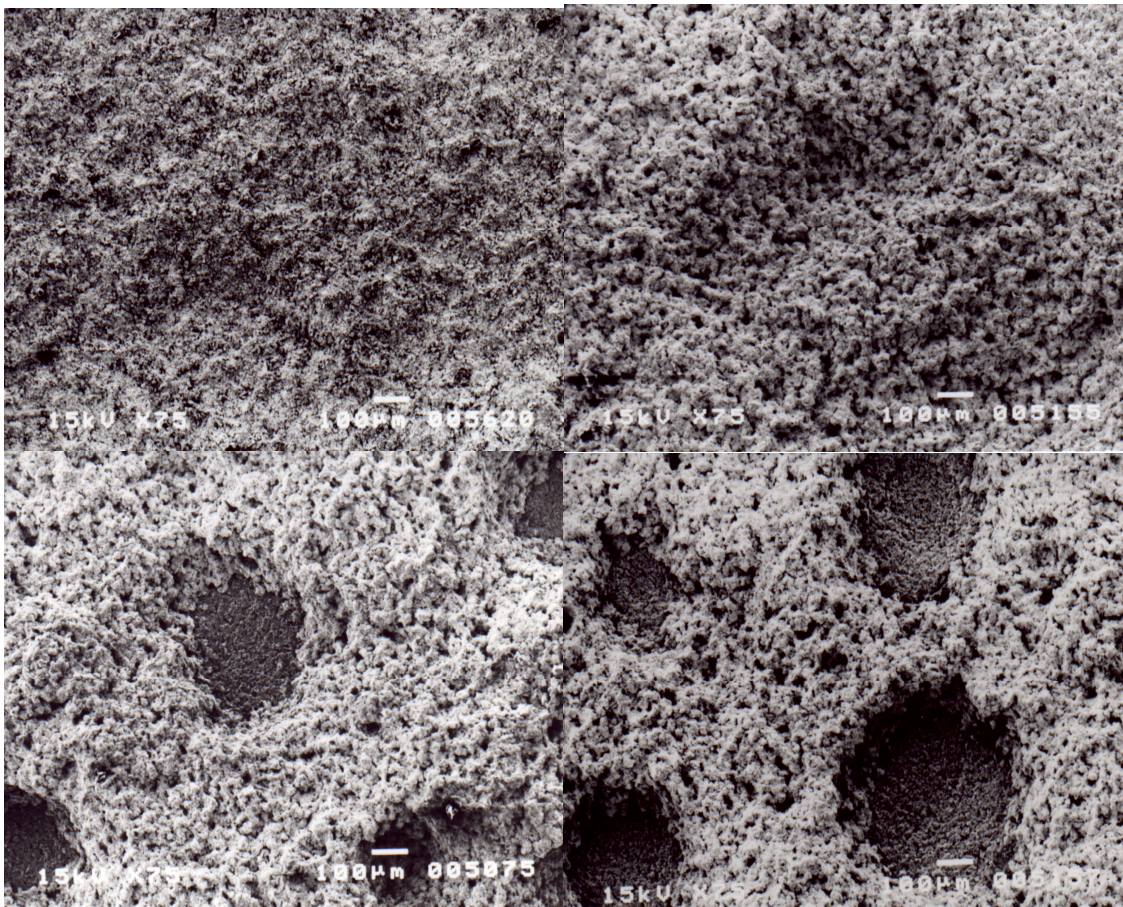


Figura 5.75 – Fotomicrografias da evolução do processo de erosão por cavitação do recobrimento de WC-Co. Imagem de elétrons secundários. Aumento 75X. Tempos de ensaio de 0, 15, 30 e 45 minutos.

Segundo Guo et al.<sup>(52)</sup>, os modos e mecanismos da erosão por cavitação de recobrimentos de WC-Co são diferentes daqueles encontrados para outros tipos de materiais. Durante os ensaios realizados por estes autores, nenhuma deformação plástica foi observada, bem como, nenhum período de incubação

foi observado no início do ensaio. A erosão iniciou-se em pequenos defeitos existentes na superfície do recobrimento e, com o decorrer dos ensaios, crateras foram formadas e cresceram juntamente com a formação de novas crateras. Na figura 5.75, observa-se a formação das crateras descritas e através das curvas de perda de massa em função do tempo observa-se, também, a ausência do período de incubação comum para muitos materiais.

A figura 5.76 apresenta as fotomicrografias para o conjugado duplex NiCrAl/WC-Co com 0, 15, 30 e 45 minutos de ensaio de cavitação vibratória.

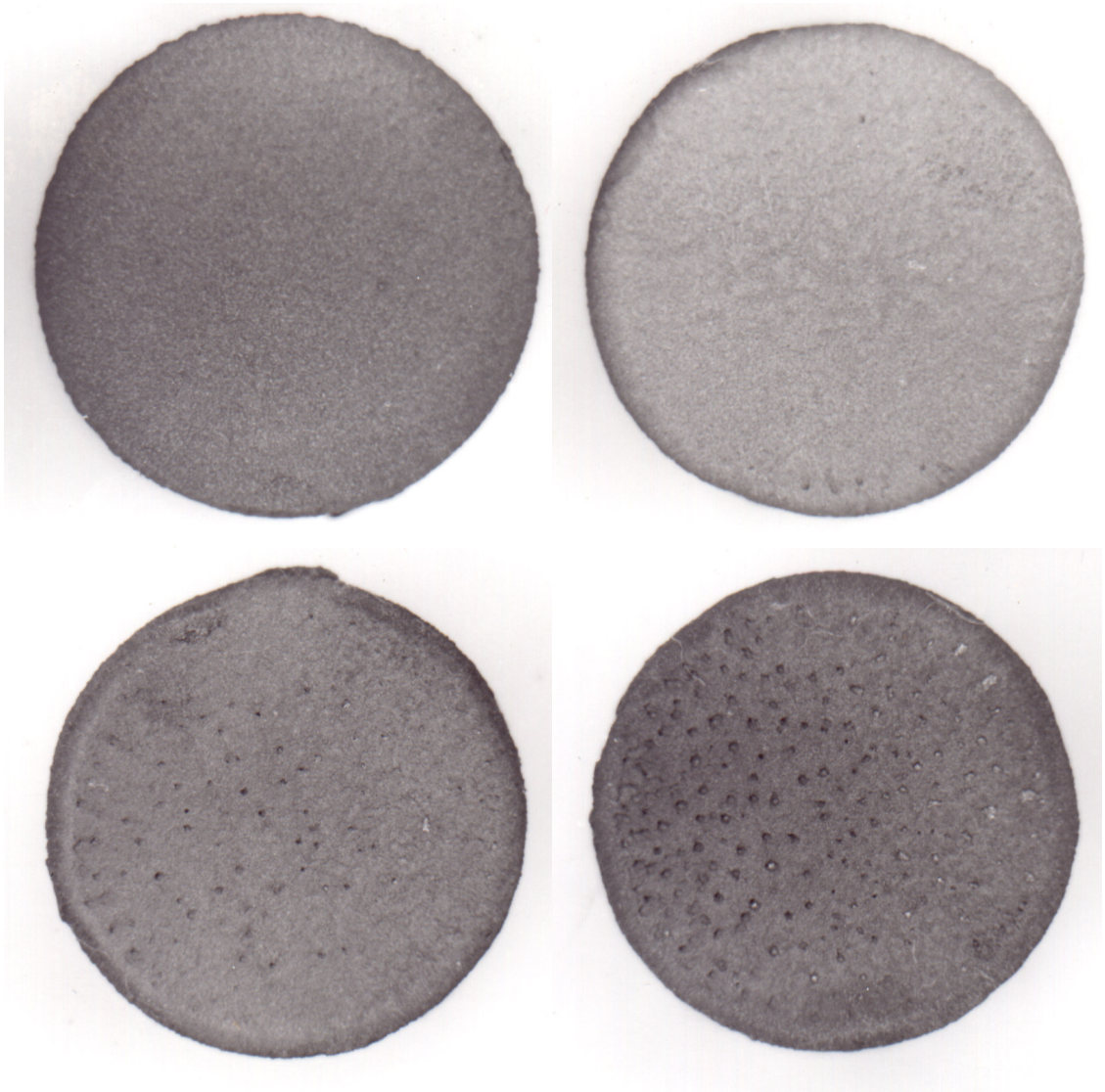
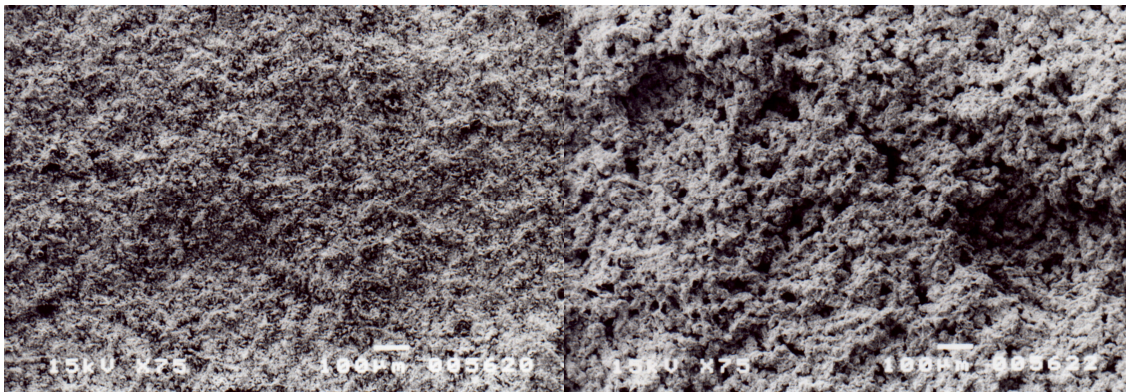


Figura 5.76 – Fotomicrografias da evolução do processo de erosão por cavitação do revestimento Duplex NiCrAl/WC-Co. Tempos de ensaio de 0, 15, 30 e 45 minutos.

Através da comparação das figuras 5.74 e 5.76, pode-se observar que, de acordo com os resultados obtidos da taxa de perda de massa, os danos provocados pela cavitação no revestimento duplex NiCrAl/WC-Co, foram inferiores àqueles observados para o revestimento WC-Co, tanto em termos do número de crateras como em termos da extensão destas. Ao contrário do padrão apresentado para o conjugado recoberto com WC-Co, para estes conjugados, observa-se que as crateras se formaram preferencialmente no centro da amostra, sendo que nestes pontos a camada superficial foi atingida antes que se permitisse um acentuado desgaste da periferia como no conjugado recoberto com WC-Co.

A figura 5.77 apresenta as fotomicrografias correspondentes à figura 5.76.



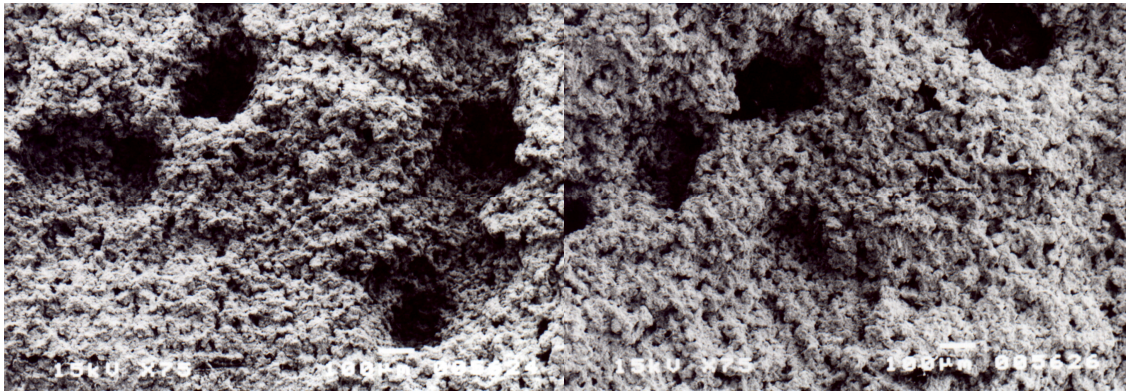


Figura 5.77 – Fotomicrografias da evolução do processo de erosão por cavitação do recobrimento Duplex NiCrAl/WC-Co. Imagem de elétrons secundários. Aumento 75X. Tempos de ensaio de 0, 15, 30 e 45 minutos.

Tanto através da figura 5.75 como através da figura 5.77, pode-se observar que, durante o processo de erosão, não só as crateras que surgiram no início do processo aumentam de tamanho, como novas crateras estão sendo formadas durante todo o processo. Esta observação está de acordo com a literatura <sup>(52)</sup>. Observa-se também que as crateras formadas para o recobrimento duplex são tão profundas quanto àquelas obtidas para o recobrimento WC-Co, uma vez que ambas atingiram a espessura do recobrimento superficial com um mesmo tempo de ensaio, 45 minutos. Entretanto o diâmetro médio das crateras apresentadas pelo recobrimento de WC-Co é superior àquela obtido para o recobrimento duplex, o que culminou em uma maior perda de massa e uma maior deterioração da superfície do corpo de prova.

A diferença na resistência à cavitação apresentada por estes dois conjugados pode ser explicada através da diferença de mecanismos de arrancamento das partículas para estes dois casos. Como pode ser observado nas figuras 5.78 e 5.79, o mecanismo de erosão para o revestimento duplex é diferente do para o revestimento WC-Co. A figura 5.80 apresenta uma ampliação da cratera apresentada na figura 5.79. No caso do revestimento duplex tem-se, no fundo da cratera, NiCrAl, enquanto que, para o revestimento de WC-Co, encontra-se

o aço 1020, material do substrato no fundo da cratera.

As diferenças observadas nos mecanismos de erosão podem ser função tanto do tipo de material quanto do processo de deposição (WC-Co, HVOF / NiCrAl, APS).

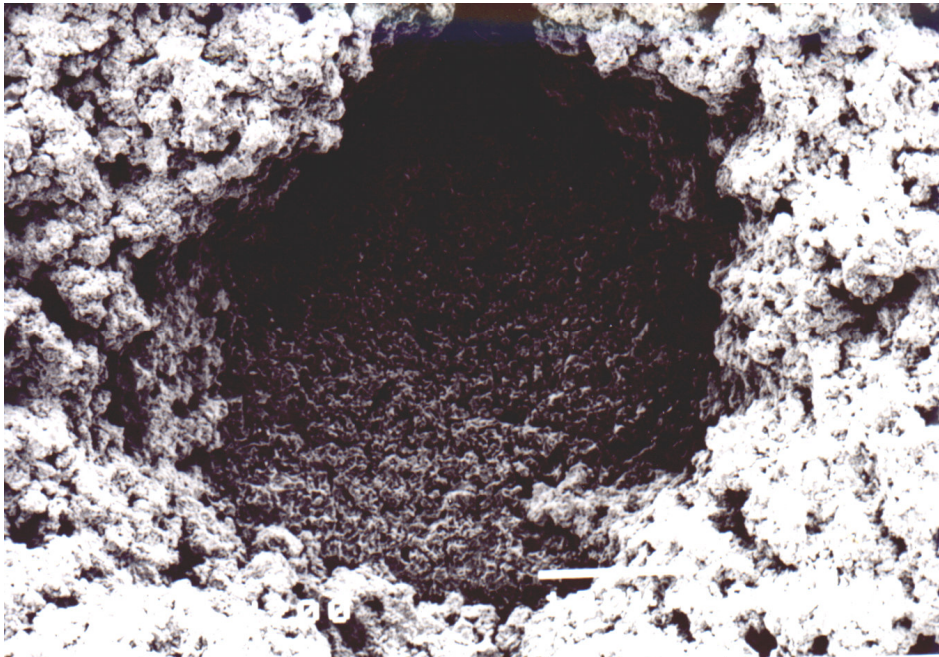


Figura 5.78 – Fotomicrografia da superfície cavitada, com 45 minutos de ensaio, para o revestimento WC-Co. Imagem de elétrons secundários. Aumento 200X.

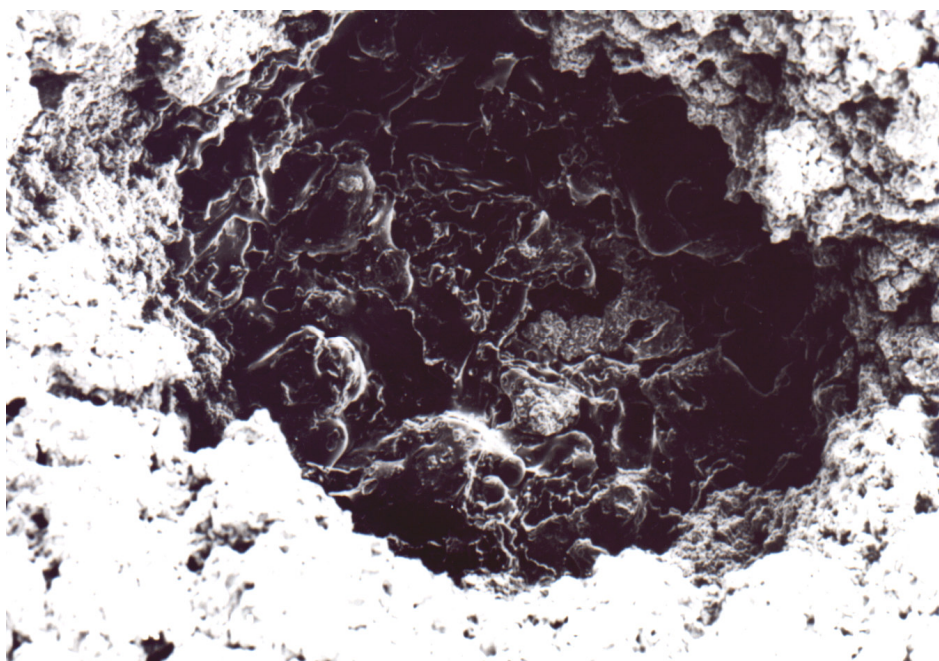


Figura 5.79 – Fotomicrografia da superfície cavitada, com 45 minutos de ensaio, para o revestimento duplex NiCrAl/WC-Co. Imagem de elétrons secundários. Aumento 200X.

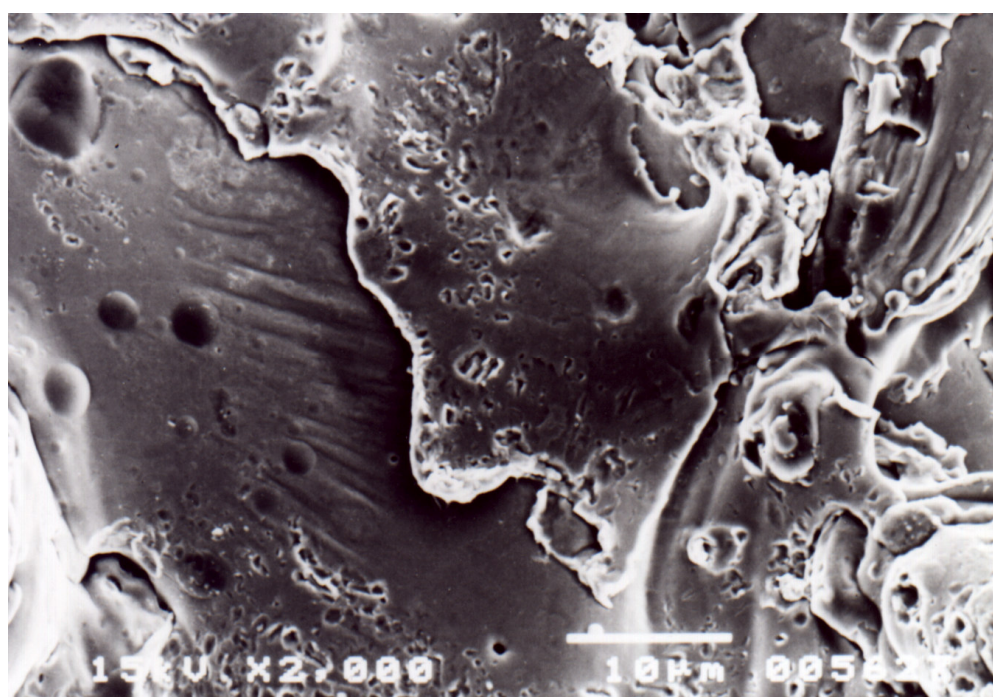


Figura 5.80 – Fotomicrografia da superfície cavitada, com 45 minutos de ensaio, para o revestimento duplex NiCrAl/WC-Co: ampliação da cratera

observada na figura 5.79. Imagem de elétrons secundários. Aumento 2000X.

Os resíduos de cavitação foram recolhidos, filtrados em um sistema de microfiltração e então, observados através de microscopia eletrônica de varredura. A figura 5.81 apresenta os resíduos de cavitação para o revestimento WC-Co, a figura 5.82 mostra estes resíduos para o revestimento duplex NiCrAl/WC-Co, e a figura 5.83 para o revestimento de NiCrAl.

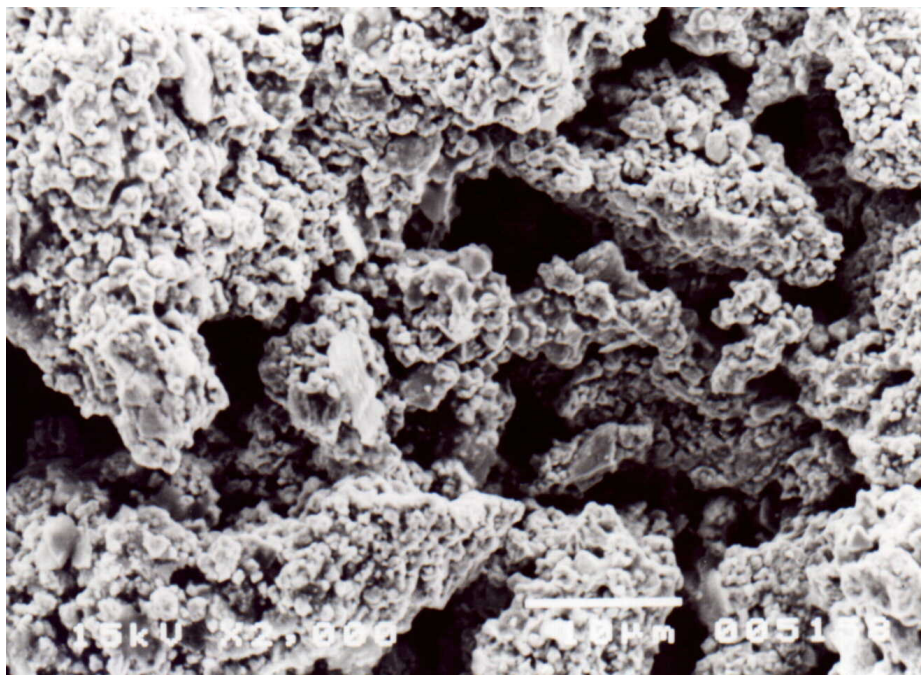


Figura 5.81 – Fotomicrografia para os resíduos do ensaio de cavitação para o conjugado recoberto com WC-Co. Imagem de elétrons secundários. 2000X.



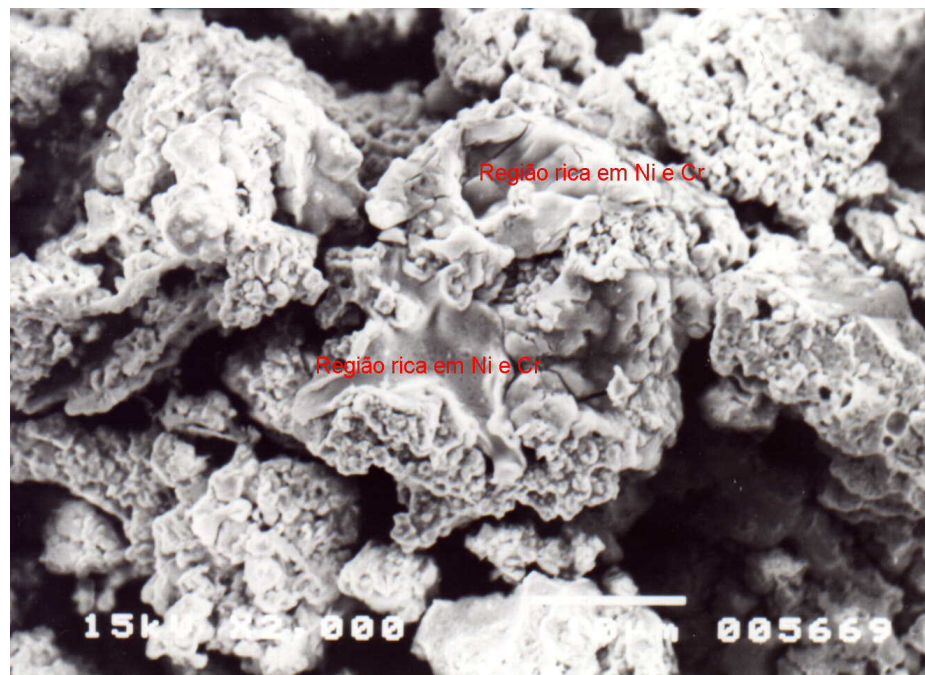


Figura 5.82 – Fotomicrografia para os resíduos do ensaio de cavitação para o conjugado duplex NiCrAl/WC-Co. Imagem de elétrons secundários. 2000X.

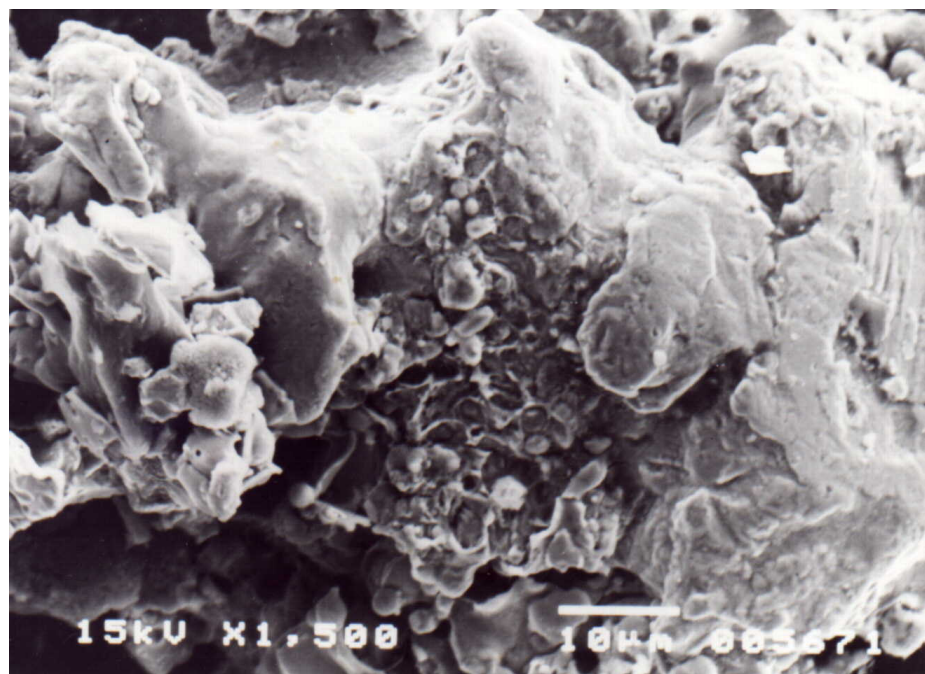


Figura 5.83 – Fotomicrografia para os resíduos do ensaio de cavitação para o conjugado recoberto com NiCrAl. Imagem de elétrons secundários. 1500X.

Os resíduos de cavitação confirmam a ocorrência de decoesão entre as lamelas do revestimento, ao invés do arrancamento por falta de adesão. Isto pode ser inclusive ressaltado através da figura 5.82, na qual tem-se uma partícula com regiões de WC-Co e regiões de NiCrAl, indicando que as trincas se propagaram preferencialmente no interior do revestimento em relação a interface das camadas intermediárias e superficiais. Isto, de uma certa forma, confirma a alta adesão entre as camadas do revestimento duplex.

O resíduo de ensaio de cavitação para o revestimento de WC-Co (figura 5.81) apresenta-se como o aglomerado de pequenas partículas, o que é condizente com o revestimento HVOF, uma vez que, neste, os carbonetos não são fundidos e se encontram como pequenas partículas imersas na matriz metálica. Em um outro extremo, o resíduo de cavitação para o revestimento de NiCrAl (figura 5.83) apresenta partículas maiores e mais lisas, o que é consequência da melhor fusão das partículas em um revestimento processado por APS. O resíduo de cavitação para o conjugado com revestimento duplex (figura 5.82) apresenta um aparência intermediária à dos outros dois resíduos uma vez que apresenta regiões com maior relevo constituída basicamente de carbonetos de tungstênio e regiões mais lisas, registradas na fotomicrografia compostas basicamente de NiCr.

Embora os resultados encontrados difiram dos de Marques <sup>(48)</sup>, que afirma que os conjugados mais resistentes à cavitação apresentam as partículas do resíduo de cavitação menores, deve-se lembrar que o seu trabalho foi totalmente desenvolvido com aspersão a chama. No presente trabalho dispõem-se de amostras processadas tanto por APS, como por HVOF, e observou-se que o tipo de processo de deposição foi fundamental nas características do resíduo de cavitação. Isto é concluído a partir do fato de que, no trabalho realizado por Batista <sup>(50)</sup>, que avaliou a resistência à cavitação de uma mistura

de WC-Co (75%) e liga a base de níquel (25%), o resíduo de cavitação apresentou características bem mais parecidas com o resíduo de cavitação para o recobrimento de NiCrAl, processado a plasma, do que com o recobrimento de WC-Co processado por HVOF, embora o seu material fosse predominantemente WC-Co. A figura 5.84, apresenta a fotomicrografia do resíduo de cavitação obtido por Batista <sup>(50)</sup>.

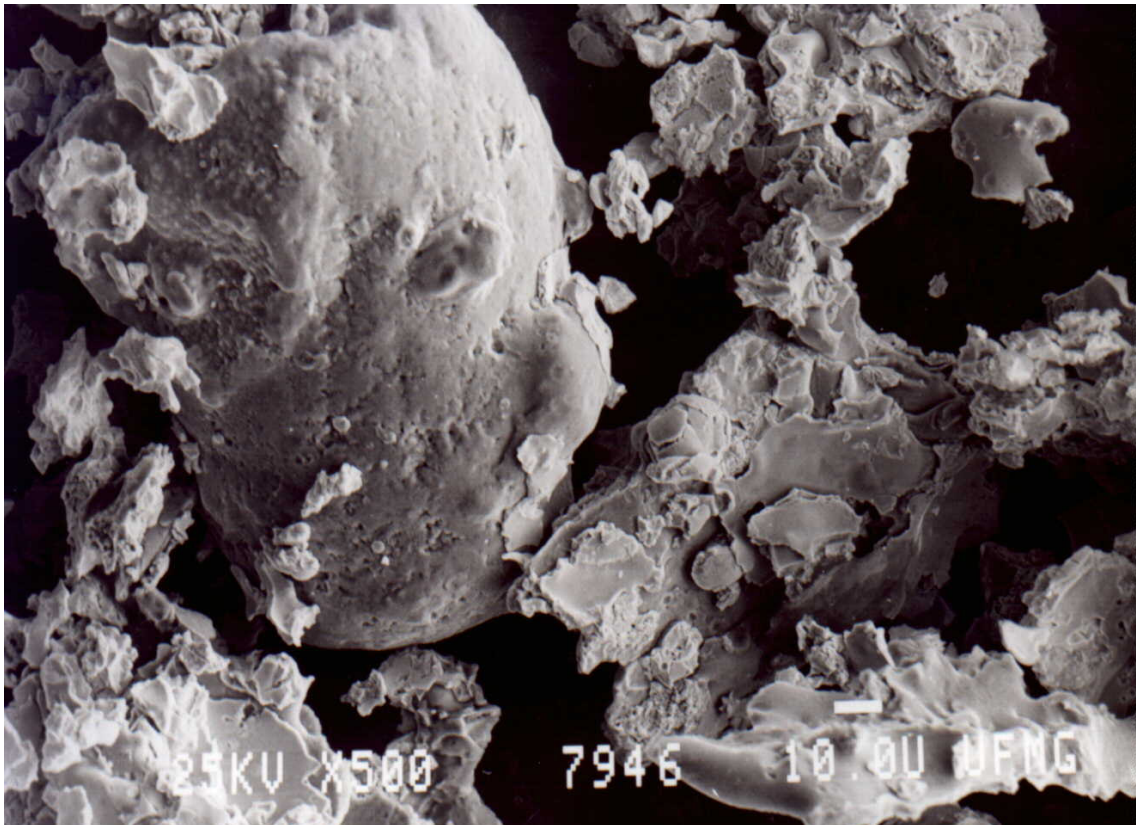


Figura 5.84 - Fotomicrografia para os resíduos do ensaio de cavitação para o conjugado, desenvolvido no trabalho de Batista <sup>(50)</sup>, recoberto com uma mistura de 75% de WC-Co e 25% de uma liga a base de Ni, depositado por APS. Imagem de elétrons secundários. 500X.

## **6 . CONCLUSÕES**

Os resultados obtidos neste trabalho indicam que:

- Os conjugados duplex apresentam uma boa resistência ao ensaio de corrosão por imersão, não apresentando perda de massa significativa em nenhum dos meios avaliados, embora em meio ácido tenha sido constatada uma dissolução preferencial do cobalto (ligante). O aço e os conjugados recobertos com camadas intermediárias apresentaram significativa perda de massa quando ensaiados em meio ácido. Em meio básico estes conjugados permaneceram inertes não apresentando perda de massa, modificação superficial ou dissolução dos elementos constituintes.
- Dentre todos os conjugados avaliados, aqueles com recobrimentos duplex foram os mais efetivos na proteção do substrato, sendo que após 30 dias de imersão em HCl, foram os que apresentaram menor teor de ferro em solução. O desempenho foi superior inclusive ao dos conjugados recobertos com as camadas intermediárias. Em comparação com o conjugado recoberto com WC-Co, os conjugados duplex necessitaram que uma quantidade significativamente maior de Co ( $\approx 30X$ ) fosse dissolvida, para que uma porção muito inferior da camada intermediária ou do substrato fossem atacadas. Este resultado foi

confirmado com a análise da solução após ensaio potenciodinâmico em  $H_2SO_4$ .

- O ensaio potenciodinâmico em meio ácido permitiu a distinção dos conjugados avaliados em três grupos, conforme o seu comportamento quando sujeito a um potencial. O primeiro grupo é constituído do material substrato, o qual apresenta o mais baixo valor de resistência a polarização e não sofre passivação, apresentando uma elevada taxa de corrosão. Um segundo grupo é representado pelos conjugados duplex e revestidos com WC-Co, que apresentam os valores mais elevados de potencial de corrosão, valores intermediários de resistência à polarização e apresentam dois patamares de passivação. O terceiro grupo é representado pelos conjugados recobertos com as camadas intermediárias, os quais apresentaram as mais baixas correntes de corrosão, e valores de potencial de corrosão intermediários. As camadas intermediárias também apresentam passivação em meio de  $H_2SO_4$ .
- Para o ensaio potenciodinâmico em meio básico os valores de corrente obtidos foram bem inferiores ao do meio ácido, indicando uma maior resistência à corrosão para este meio, isto se deve ao fato de que praticamente todos os elementos constituintes dos recobrimentos sofrem passivação nesta faixa de pH. Não foi possível uma distinção no comportamento das curvas entre os recobrimentos duplex e o recobrimento de WC-Co. Nenhum dos elementos constituintes dos recobrimentos foi detectado na solução de ensaio, indicando que se ocorreu dissolução esta foi insignificante. O tungstênio embora não seja passivo neste meio apresenta uma constante de solubilidade muito baixa.

- A aplicação de uma camada intermediária de NiCrAl, mostrou-se efetiva para incrementar a resistência à cavitação. O padrão, apresentado, de desgaste erosivo foi diferente para os conjugados com recobrimento duplex NiCrAl/WC-Co e recobertos com WC-Co, sendo que os últimos apresentaram uma maior área erodida para que crateras de mesma profundidade fossem obtidas. O comportamento da curva de perda de massa em função do tempo, também, foi diferente para os dois conjugados, apresentando comportamento linear para o conjugado duplex e exponencial para o conjugado recoberto com WC-Co. A taxa de perda de massa para o conjugado duplex foi inferior a metade da taxa obtida para o conjugado recoberto com WC-Co.
- O meio em que o ensaio de cavitação foi realizado não interferiu na taxa de erosão. Entretanto o meio utilizado é pouco agressivo e, sendo a resistência a cavitação uma interação de fatores químicos e mecânicos, espera-se que para meios mais agressivos este seja um fator importante.
- Na resistência a cavitação para recobrimentos, além da adesão e da coesão; as propriedades intrínsecas do material depositado, como estrutura cristalina, módulo de elasticidade e tenacidade são também importantes.
- O conjugado duplex com camada intermediária de NiCrAl apresentou uma aderência superior entre o recobrimento e o substrato em comparação com o conjugado duplex com camada intermediária de NiCr. A camada intermediária de NiCr apresentou falha adesiva durante ensaio de tração, enquanto a camada de NiCrAl apresentou uma combinação de falha por adesão e por coesão.

- A oxidação do recobrimento, durante a etapa de deposição, ocorre principalmente na superfície do conjugado. Constatou-se a ocorrência de oxidação na superfície do recobrimento e a ausência desta, ao menos em quantidades detectáveis por difração de raios X, na camada de recobrimento em contato com o substrato.

## **7 . Sugestões para trabalhos futuros**

Sugere-se que:

- Seja realizada uma investigação de resistência à cavitação vibratória em diferentes meios corrosivos, como uma maneira de se avaliar ao mesmo tempo as resposta à erosão e à corrosão para os conjugados estudados.
- Seja investigada a resistência a oxidação e à corrosão a elevadas temperaturas para os conjugados estudados.
- Deposição de outros tipos de recobrimentos que sejam resistentes ao desgaste e à corrosão, mas que apresentem uma tenacidade superior ao WC-Co, para serem estudados quanto a sua resistência à cavitação vibratória. Um recobrimento a ser avaliado é aquele obtido pela deposição do Pó METCO 2002, 50% liga a base de Ni e 50% WC-Co e/ou NiCr-Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub>.

## 8 . Referências Bibliográficas

- (1) HANSSON, C. M., HANSSON, I. L. H. *Cavitation erosion*. ASM Handbook, Volume 18: Friction, Lubrication and Wear Technology, p.214-220.
- (2) STERN, K. H. *Metallurgical and ceramic protective coatings*. Washington: Chapman & Hall. 334p., 1996
- (3) HOCKING, M. G. *Coatings resistant to erosive / corrosive and severe environments*. In: Metallurgical Coatings and Thin Films, *Proceedings of the 20th International Conference*, 1993, San Diego, U.S.A. p.460-466.
- (4) VACARALLE, D. J. ORTIZ, M. G. MILLER, C. S. et ali. *HVOF combustion spraying of inconel powder*. Proceedings of International Thermal Spray Conference & Exposition, Flórida, 1992, p.181-187.
- (5) SAHOO, P. RAGHURAMAN, R. *Gator-gard<sup>®</sup> applied bond coats for thermal*



*barrier coatings*. Proceedings of the National Thermal Spray Conference, Anaheim, 1993, p. 369-374.

(6) KNIGHT, R. SMITH, R. W. *HVOF sprayed 80/20 NiCr coatings – process influence trends*. In: Proceedings of International Thermal Spray Conference & Exposition, Florida, 1992, p.159-163.

(7) NESBITT, J. A., JACOBSON, N. S., MILLER, R. A., *Protective coating for high temperature technology*. In: Surface Modification Engineering, Volume II: Technological Aspects, p. 26-66, 1987.

(8) ETT, W. Revestimentos resistentes ao desgaste em temperaturas de 700 à 1500° C. In: Seminário de Desgaste, IV, 1998, São Paulo. p. 473-479.

(9) AMERICAN WELDING SOCIETY, *Thermal spraying - practice, theory and application*. Inc. Miami, 1985. 170 p.

(10) MALMBERG, S., HEBERLEIN, J., PFENDER, E., *The effect of nozzle design on plasma jet behavior, particle motion, and coating properties*, Proceedings of the 7<sup>th</sup> National Thermal Spray Conference, Boston, Massachusetts, USA, p. 337-341, 1994.

(11) COLLARES, M. P., *Characteristics of dc Plasma Torches and the use of Magnetic Probes for Diagnostics*, University of Minnesota, 1996, 114p., the Degree of Doctor of Philosophy.

(12) DORFMAN M. R., KUSHNER B. A., ROTOLICO A. J. *A review of thermal barrier coatings for diesel engine applications*. New York: METCO / Perkin-Elmer.

- (13) FINCKE, J. R., *Diagnostics and sensor development for thermal sprays technologies*, Proceedings of the International Thermal Spray Conference & Exposition, Orlando, Florida, USA, p. 1-9, 1992.
- (14) Riggs, W. L., CRAWMER, D., *Plasma spray booth equivalency, thermal spray research and applications*, Proceedings of Third National Thermal Spray Conference, Long Beach, CA, USA, p. 465-484, 1990
- (15) Riggs, W. L., CRAWMER, D., *Plasma spray booth equivalency, thermal spray research and applications*, Proceedings of Third National Thermal Spray Conference, Long Beach, CA, USA, p. 465-484, 1990
- (16) FAUCHAIS, P., et al., *State of the art for the understanding of the physical phenomena involved in plasma spraying at atmospheric pressure*, Proceedings of the ASM National Thermal Spray Conference, Long Beach, USA, p. 1-10, 1990.
- (17) PFENDER, E., *Fundamental studies associated with the plasma spray process*, Proceedings of the National Thermal Spray Conference, Orlando, Florida, USA, p. 1-10, 1987.
- (18) BOULOS, M. I., FAUCHAIS, P., PFENDER, E. *Fundamentals of plasma particle momentum and heat transfer*, In: Plasma Technology in Metallurgical Processing, cap. 5, p.49-63.
- (19) SMITH, R. W. MUTASIM, Z. Z. et ali. *New iron-based thermal spray coatings for wear resistance*. Proceedings of the International Thermal Spray Conference & Exposition, Florida, 1992, p.653-659.
- (20) KNOTEC, O., SCHNAUT, U., *Numerical simulation of the influences of*

*HVOF spraying parameters on coating properties*, Proceedings of the 1993 National Thermal Spray Conference, Anaheim, CA, p. 7-12, 1993.

(21) EDRIS, H. McCARTNEY, D. G. STURGEON, A. J. *Microstructural characterization of high velocity oxy-fuel sprayed coatings of inconel 625*. Journal of Materials Science, v. 32, 1997, p. 863-872.

(22) VUORISTO, P. NIEMI, K. MÄKELÄ, A. MÄNTYLÄ, T. *Spray parameter effects on structure and wear properties of detonation gun sprayed WC + 17% Co coating*. Proceedings of the 1993 National Thermal Spray Conference, Anaheim, 1993, p. 173-178.

(23) CRAWMER, D. C. KREBSBACH, J. D. RIGGS, W. L. *Coating development for HVOF process using design of experiments*. Proceedings of International Spray Conference & Exposition. Florida, 1992, p. 127-136.

(24) NIEMI, K. VUORISTO, P. MANTYLA, T. et al. *Abrasion wear resistance of carbide coatings deposited by plasma and high velocity combustion processes*. proceedings of International Thermal Spray Conference & Exposition. Florida, 1992, p. 685-689.

(25) HOWERS JR. *Thermal spraying: processes, preparation, coatings and applications*, 1994.

(26) RICKERBY, D. S., MATTHEWS A. *Advanced surface coatings. a handbook of surface engineering*. New York: Blackie & Son Ltda, 389 p., 1991.

(27) ADAMAS CARBIDE CORPORATION. KALISH, H. S. *Corrosion of cemented carbides*.

(28)LELING, J. W., SMITH, M. F., HENFLING, J. A . *Beneficial effects of:*

*thermal austempering post-treatment on tungsten carbide based wear coatings.* In Thermal spray research and applications, Proceedings of the third national spray conference, 1990, Long Beach. ASM Internacional, 1991. P.227-232.

(29)NERZ, J. E. , KUSHNER Jr., B. A ., ROTOLICO, A . J. *Microstructural evaluation of tungsten carbide-cobalt coatings.* Thermal spray coatings: properties, processes and applications, Proceedings of the fourth national thermal spray conference, 1991, Pittsburgh. ASM International, 1992. P.115-120.

(30) KRAAK, T. HERLAAR, W. WOLKE, J. et al. *Influence of different gases on the mechanical and physical properties on HVOF sprayed tungsten carbide cobalt.* Proceedings of International Thermal Spray Conference & Exposition, Florida, 1992, p.153-158.

(31) FONTANA, M. G., GREENE, N. D. *Corrosion Engineering*, Mc Graw Hill. Book Company, N. Y., 1967.

(32) COURTRIGHT, E. L., *A review of fundamental coating issues for high temperature composites*, Surface and Coatings Technology, 68/69, p.116-125, 1994.

(33) ASHARY, A. A., TUCKER, Jr. R. C. *Electrochemical corrosion studies of alloys plasma sprayed with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.* Surface and Coating Technology. p .701-709,1989.

(34) AZIZ, I. Corrosion of Nickel-Base Alloys. In: ASM Handbook; Corrosion.

(35) KALISH, H. S. Corrosion of Cemented Carbides. In: ASM Handbook;

- (36) SULZER METCO, *Materials Guide*, 1997.
- (37) PALKA, V., BREZOVSKY, M., IVAN, J., SITH, J. *Identification of the oxides in plasma sprayed APS coating of the NiCrAlY type*. In: *Proceedings of International Thermal Spray Conference & Exposition*, 1992, Orlando, U.S.A. p.537-542
- (38) CULLITY, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*, 3<sup>o</sup> ed., Addison Publishing Company, 1956.
- (39) ASKELAND, D. R. *The science and engineering of materials.*, 3<sup>o</sup> ed., PWS Publishing Company.
- (40) ASSOCIATION SOCIETY TESTING MATERIALS, *Laboratory immersion corrosion testing of metals*. Norma G-31-72, p.917-927, 1979.
- (41) HENTHORNE, M. *Polarization data yield corrosion rates*. Chemical Engineering, 1971, p.99-104.
- (42) ASSOCIATION SOCIETY TESTING MATERIALS, *Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements*. Norma G-5-94, p.1-11, 1994.
- (43) EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH – Electrochemical Instruments Division, *Electrochemistry and corrosion overview and techniques*. Application Note Corr-4.
- (44) HANSON, C. M. *Cavitations erosion*. Friction, Lubrification and Wear Technology: ASM Handbook, v.18, p.214-220.

- (45) ASSOCIATION SOCIETY TESTING MATERIALS, *Standard method of vibratory cavitation erosion test*. Norma G-32, p.116-121, 1985.
- (46) VOGEL, A. *Química Analítica Qualitativa*. São Paulo. Editora Mestre Jou, 1981.
- (47) HERMANECK F. J. et ali. *Coating Characteristics*. Thermal Spraying: Practice, Theory and Applications. Cap.4.
- (48) MARQUES, P. V. *Dano Cavitacional em revestimentos depositados por aspersão térmica a chama*. Campinas: UEC, 1996, 159p. (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1996.
- (49) KARIMI, A., MARTIN, J. L. *Cavitation erosion of materials*. International Metals Reviews, vol.31, 1986.
- (50) BATISTA, J. C. A . *Análise de desempenho de sistemas conjugados processados por spray a plasma atmosférico*. Belo Horizonte, UFMG, 1997, 168p. (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 1997.
- (51) FUKUMOTO, M., et ali. *Effect of connected pores on the corrosion behavior of plasma sprayed alumina coatings*. Surface and Coating Technology, 39/40. P.711-720. 1989.
- (52) GUO, X.X. et ali. *Cavitation erosion of plasma sprayed WC-Co*. Advances in thermal spraying, 1986.
- (53) SAMPHATH, H. H., RANGASWAMY, S. *Ni-Al Re-Evaluated*. p. 47-53.

