

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

LUCIANA LEITE SILVEIRA

RESISTÊNCIA À CORROSÃO E CAVITAÇÃO DE REVESTIMENTOS
FeMnCrSi DEPOSITADOS POR PROCESSOS DE ASPERSÃO
TÉRMICA DE ALTA VELOCIDADE

DISSERTAÇÃO

PONTA GROSSA

2018

LUCIANA LEITE SILVEIRA

**RESISTÊNCIA À CORROSÃO E CAVITAÇÃO DE REVESTIMENTOS
FeMnCrSi DEPOSITADOS POR PROCESSOS DE ASPERSÃO
TÉRMICA DE ALTA VELOCIDADE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de Concentração: Fabricação Mecânica e Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Anderson Geraldo Marena Pukasiewicz

Coorientador: Prof. Dr. Alfredo José Zara

PONTA GROSSA

2018

Ficha catalográfica elaborada pelo Departamento de Biblioteca
da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa
n.12/18

S587 Silveira, Luciana Leite

Resistência à corrosão e cavitação de revestimentos FeMnCrSi depositados por processos de aspersão térmica de alta velocidade. / Luciana Leite Silveira. 2018.
118 f.; il. 30 cm

Orientador: Prof. Dr. Anderson Geraldo Marena Pukasiewicz
Coorientador: Prof. Dr. Alfredo José Zara

Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2018.

1. Corrosão e anticorrosivos. 2. Cavitação. 3. Revestimentos - Resistência. 4. Aspersão térmica. 5. Usinagem em alta velocidade. I. Pukasiewicz, Anderson Geraldo Marena. II. Zara, Alfredo José. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. IV. Título.

CDD 620.1

FOLHA DE APROVAÇÃO

Título de Dissertação Nº 19/2018

RESISTÊNCIA À CORROSÃO E CAVITAÇÃO DE REVESTIMENTOS FeMnCrSi DEPOSITADOS POR PROCESSOS DE ASPERSÃO TÉRMICA ALTA VELOCIDADE

Por

Luciana Leite Silveira

Esta dissertação foi apresentada às **13 horas e 30 minutos de 16 de fevereiro de 2018**, na sala **J1 114**, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA, com Área de Concentração em Fabricação Mecânica e Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora, composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Prof. Dr. Carlos Roberto Camello Lima
(UNIMEP)

Prof^a. Dr^a. Rozane de Fátima Turchiello Gómez
(UTFPR)

**Prof. Dr. Anderson Geraldo Marena
Pukasiewicz (UTFPR)**
Orientador e Presidente da Banca



Visto do Coordenador:

**Prof. Dr. Anderson Geraldo Marena
Pukasiewicz**
Coordenador do PPGEM
UTFPR – Campus Ponta Grossa

AGRADECIMENTOS

Como fruto de uma longa e promissora caminhada, este trabalho traduz o produto de esforços e dedicação de muitas pessoas, que, ao estarem presentes, pessoalmente ou em pensamento, me auxiliaram para chegar até aqui. A todas elas, devo minha profunda gratidão.

À minha mãe Maria Lúcia, pelo apoio incondicional, que soube guiar-me pelo caminho mais próspero, incentivando sempre o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Ao meu pai Dag, pelo enorme carinho e apoio durante todos esses anos.

Aos meus irmãos Fernando, João e Alessandro, pelas brincadeiras, pelo incentivo, apoio e amor sempre presente, e por acreditarem em mim.

Às minhas amigas Thays Marcondes e Thaís Neves, que, mesmo muitas vezes distantes, permanecem sempre em meu coração.

Aos meus companheiros de todos os dias, Pumpkin e Cookie, que me encantam os olhos e trazem imensa felicidade.

Ao Professor Dr. Anderson Geraldo Marenda Pukasiewicz, pela orientação, coordenação e amizade, sempre em busca de novos desafios e conquistas profissionais.

Ao Professor Dr. Alfredo José Zara, pela atenção como co-orientador e por compartilhar sempre de seus conhecimentos e sabedoria.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Ponta Grossa, pela estrutura necessária para o desenvolvimento desse trabalho. Ao Laboratório de Materiais e sua equipe, Karen, Gabriel, Wellington, Murilo Lamana, Murilo Ribas, João Paulo e Eriel, que do convívio se tornaram amigos para uma vida.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPGEM, pela oportunidade de realização desse curso.

À Capes, que, com sua bolsa, possibilitou a realização deste mestrado.

RESUMO

SILVEIRA, Luciana Leite. **Resistência à corrosão e cavitação de revestimentos FeMnCrSi depositados por processos de aspersão térmica de alta velocidade**. 2018. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2018.

O processo de desgaste por cavitação e corrosão em componentes e sistemas hidrodinâmicos reduz drasticamente a eficiência operacional, levando a grandes perdas econômicas. O uso de revestimentos de alta resistência ao desgaste tem sido estudado como solução para o problema de corrosão e cavitação no ambiente industrial. Os processos de aspersão térmica são reconhecidos como uma excelente abordagem para aplicação de revestimentos de alta resistência, pois permitem depositar revestimentos com menor alteração do substrato. O processo oxi-combustível de alta velocidade (HVOF) produz revestimentos de altas densidade e coesão. O processo ar-combustível de alta velocidade (HVAF) é atualmente um processo alternativo ao HVOF, apresentando propriedades equivalentes e muitas vezes superiores às deste processo e com menor custo operacional. Esta pesquisa apresenta o uso dos processos HVOF e HVAF para deposição de revestimentos FeMnCrSi, com o objetivo de estudar os efeitos do processo de aspersão térmica e da composição química na morfologia, microestrutura e resistência à cavitação e corrosão dos revestimentos. Para isso, dividiu-se o trabalho duas partes, a primeira estudou revestimentos de mesma composição depositados por HVAF e HVOF quanto à sua morfologia e resistência à cavitação e corrosão. A segunda parte estudou a influência da composição química de quatro ligas experimentais na morfologia e resistência à cavitação e corrosão dos revestimentos. Foram realizadas a preparação metalográfica dos revestimentos, análise da morfologia e defeitos em microscópio ótico e microscópio eletrônico de varredura, ensaio de microdureza Vickers, ensaio de cavitação acelerada e de corrosão eletroquímica. Os revestimentos depositados pelo processo HVOF apresentaram maior quantidade de oxidação, relacionado ao uso de oxigênio como comburente neste processo. O processo HVAF apresentou menor oxidação de seus revestimentos, pelo uso de ar-comprimido como comburente ao invés de oxigênio, além de maiores valores de tenacidade à fratura, devido às maiores velocidades de partícula. Isto providenciou maior resistência à cavitação dos revestimentos HVAF. A resistência à corrosão dos revestimentos HVAF também foi superior à dos HVOF, devido a uma menor presença de óxidos nos revestimentos, por estes facilitarem a penetração de íons no revestimento, levando à corrosão interna. A composição química dos revestimentos depositados por HVAF teve menor influência na oxidação dos mesmos, assim como na tenacidade à fratura destes. A adição de Boro não foi benéfica para a resistência à cavitação. A resistência à corrosão dos revestimentos foi positivamente influenciada pela presença de Níquel. Já para a corrosão localizada, um maior teor de Cromo foi determinante na maior resistência dos revestimentos.

Palavras-chave: FeMnCrSi. Resistência à corrosão. Resistência à cavitação. HVAF. HVOF.

ABSTRACT

SILVEIRA, Luciana Leite. **Corrosion and cavitation resistance of FeMnCrSi coatings deposited by high velocity thermal spray processes**. 2018. 118 p. Dissertation (Master Degree in Mechanical Engineering) - Federal University Technology of Paraná. Ponta Grossa, 2018.

The cavitation and corrosion wear process on hydrodynamic components and systems dramatically reduces operational efficiency, leading to great economic losses. The use of wear resistant coatings has been studied as a solution to the problem of corrosion and cavitation in the industrial environment. The thermal spray processes are recognized as excellent approach to implementing high strength coatings as they allow the deposition of coatings with lower substrate change. The high velocity oxy-fuel (HVOF) process produces coatings with high density and cohesion. The high velocity air-fuel process (HVOF) is currently an alternative process to the HVOF, presenting equivalent and often superior properties to this process and at a lower operational cost. This research presents the use of HVOF and HVOF processes for the deposition of FeMnCrSi coatings, with the intent of studying the effects of the thermal spraying process and the chemical composition on the morphology, microstructure and resistance to cavitation and corrosion of the coatings. The work was divided in two parts, the first studied coatings of the same composition deposited by HVOF and HVOF as its morphology and resistance to cavitation and corrosion. The second part studied the influence of the chemical composition of four experimental alloys on the morphology and resistance to cavitation and corrosion of the coatings. The metallographic preparation of the coatings, analysis of morphology and defects in optical microscope and scanning electron microscope, Vickers microhardness test, accelerated cavitation and electrochemical corrosion tests were performed. The coatings deposited by the HVOF process presented higher amount of oxidation, related to the use of oxygen as oxidizer in this process. The HVOF process presented less oxidation of its coatings, by the use of compressed air as oxidizer instead of oxygen, besides higher values of fracture toughness, due to the higher particle velocities. This provided greater resistance to cavitation of the HVOF coatings. The corrosion resistance of HVOF coatings was also higher than HVOF coatings, due to a lower presence of oxides in the coatings, as they facilitate the penetration of ions into the coating, leading to internal corrosion. The chemical composition of the coatings deposited by HVOF had less influence on their oxidation and fracture toughness. The addition of boron was not beneficial to cavitation resistance. The corrosion resistance of coatings was positively influenced by the presence of Nickel. As for localized corrosion, a higher Chromium content was determinant in the higher resistance of the coatings.

Keywords: FeMnCrSi. Corrosion resistance. Cavitation resistance. HVOF. HVOF.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração esquemática dos eletrodos de referência e de trabalho imersos em solução aquosa para determinar E_{eq}	23
Figura 2 – Processo autocatalítico que ocorre em um pite de corrosão. O metal, M, está sofrendo <i>pitting</i> em uma solução de NaCl. A dissolução rápida ocorre no pite, enquanto a redução do oxigênio ocorre nas superfícies metálicas adjacentes.	25
Figura 3 – Arranjo esquemático de aparelhos para realização de medidas potencioestáticas. ...	27
Figura 4 – Esquema das configurações para o método direto (à esquerda) e indireto (à direita) de ensaio ultrassônico de cavitação pela norma ASTM G32.	34
Figura 5 – Esquema de funcionamento do processo de aspersão térmica.	37
Figura 6 – Seção transversal de um revestimento aspergido, apresentando a estrutura lamelar de óxidos e inclusões.	37
Figura 7 – Esquema de uma tocha de aspersão HVOF de combustível gasoso.	39
Figura 8 – Esquema de uma tocha de aspersão HVOF.	40
Figura 9 – Etapas da metodologia realizadas para atingir o objetivo do trabalho.	55
Figura 10 – Indentador utilizado no ensaio de microdureza Vickers.	62
Figura 11 – Representação esquemática das indentações do ensaio de dureza Vickers.	63
Figura 12 – Representação esquemática do ensaio de cavitação acelerada.	65
Figura 13 – Esquema do corpo-de-prova para ensaio de corrosão eletroquímica.	68
Figura 14 – (a) Difractogramas dos pós e (b) análise do volume das fases presentes nos pós das ligas 1 e 2.	72
Figura 15 – (a) Difractogramas dos pós e (b) análise do volume das fases presentes nos pós das ligas 3 e 4.	73
Figura 16 – Difractogramas dos revestimentos (a) HVOF1, (b) HVOF1, (c) HVOF3 e (d) HVOF3.	74
Figura 17 – Fração em volume das fases encontradas nos revestimentos (a) HVOF1 e HVOF1, (b) HVOF3 e HVOF3.	75
Figura 18 – Difractogramas dos revestimentos (a) HVOF1, (b) HVOF1, (c) HVOF3 e (d) HVOF3, após ensaios de cavitação.	83

LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografia 1 – Danos devido à cavitação e corrosão em uma turbina Francis da Usina Hidrelétrica de Foz do Areia.	21
Fotografia 2 – Diferentes tipos de cavitação em turbinas Francis: (a) cavitação nas pontas das pás da turbina (<i>leading edge cavitation</i>), (b) cavitação de bolhas viajantes (<i>traveling bubble cavitation</i>), (c) redemoinho (<i>draft tube swirl</i>) e (d) cavitação em turbilhão entre as pás (<i>interblade vortex cavitation</i>).	31
Fotografia 3 – Seções transversais apresentando a microestrutura dos revestimentos HVOF, FeNiCrBC (A, C) e FeNiCrMoBC (B, D).	42
Fotografia 4 – Seções transversais apresentando a microestrutura dos revestimentos (a) HVOF, (b) HVAF-1, (c) HVAF-2 e (d) HVAF-3.	44
Fotografia 5 – Seção transversal apresentando a microestrutura dos revestimentos (a, c) HVAF e (b, d) HVOF.	46
Fotografia 6 – Seção transversal apresentando a microestrutura dos revestimentos das pistolas (a, b) HVAF AK 07, (c, d) HVOF JP8000 e (e, f) HVOF Jet Kote III.	48
Fotografia 7 – Seção transversal apresentando os revestimentos termicamente aspergidos (a) Fe/Ti e (b) WC/CoCr.	49
Fotografia 8 – Seções transversais apresentando a microestrutura dos revestimentos termicamente aspergidos.	52
Fotografia 9 – Equipamento de ensaio de cavitação ultrasônico.	66
Fotografia 10 – Potenciostato Autolab M204 FRA32M para ensaios de corrosão.	69
Fotografia 11 – Seções transversais apresentando a microestrutura dos revestimentos (a, b) HVAF1, (c, d) HVAF3, em Microscópio Ótico.	76
Fotografia 12 – Seções transversais apresentando a microestrutura dos revestimentos (a, b) HVAF1, (c, d) HVAF3, em MEV.	76
Fotografia 13 – Seções transversais apresentando a microestrutura dos revestimentos (a, b) HVOF1, (c, d) HVOF3, em Microscópio Ótico.	77
Fotografia 14 – Seções transversais apresentando a microestrutura dos revestimentos (a, b) HVOF1, (c, d) HVOF3, em MEV.	78
Fotografia 15 – Seção transversal apresentando a indentação para o ensaio de tenacidade à fratura no revestimento HVAF3, (a) 800x e (b) detalhe a 2000x.	80
Fotografia 16 – Imagem da superfície das amostras apresentando a evolução do dano por cavitação na amostra HVOF1 após (a) 15 minutos, (b) 30 minutos, (c) 60 minutos, (d) 120 minutos de ensaio, MEV, 500x.	84
Fotografia 17 – Imagem da superfície das amostras apresentando a evolução do dano por cavitação na amostra HVAF3 após (a) 15 minutos, (b) 30 minutos, (c) 60 minutos, (d) 120 minutos de ensaio, MEV, 500x.	85
Fotografia 18 – Superfícies dos revestimentos após <i>pitting</i> das amostras (a) HVAF1, (b) HVOF1, (c) HVAF3, (d) HVOF3, MEV, 30x.	90
Fotografia 19 – Seções transversais apresentando a microestrutura dos revestimentos: (a) HVAF1, (b) HVAF2, (c) HVAF3, (d) HVAF4, em Microscópio Ótico, 200x.	91
Fotografia 20 – Seções transversais apresentando a microestrutura dos revestimentos: (a) HVAF1, (b) HVAF2, (c) HVAF3, (d) HVAF4, em Microscópio Ótico, 500x.	92

Fotografia 21 – Seções transversais apresentando a morfologia dos revestimentos aspergidos: (a) HVAF1, (b) HVAF2, (c) HVAF3, (d) HVAF4, em MEV, 1000x.....	93
Fotografia 22 – Seção transversal apresentando a indentação para o ensaio de tenacidade à fratura no revestimento HVAF2, (a) 800x, (b) detalhe a 2000x.....	95
Fotografia 23 – Imagem da superfície das amostras apresentando a evolução do dano por cavitação na amostra HVAF1 após (a) 15 minutos, (b) 30 minutos, (c) 60 minutos, (d) 120 minutos de ensaio, MEV, 500x.	98
Fotografia 24 – Imagem da superfície das amostras apresentando a evolução do dano por cavitação na amostra HVAF4 após (a) 15 minutos, (b) 30 minutos, (c) 60 minutos, (d) 120 minutos de ensaio, 500x.	99
Fotografia 25 – Superfícies dos revestimentos após <i>pitting</i> das amostras (a) HVAF1, (b) HVAF2, (c) HVAF3, (d) HVAF4, MEV, 30x.	104
Fotografia 26 – Seções transversais dos revestimentos após <i>pitting</i> das amostras (a) HVAF1, (b) HVAF2, (c) HVAF3, (d) HVAF4, em Microscópio Ótico, 200x.....	105
Fotografia 27 – Seções transversais dos revestimentos após <i>pitting</i> das amostras (a) HVAF1, (b) HVAF2, (c) HVAF3, (d) HVAF4, em Microscópio Ótico, 200x.....	106

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Representação do potencial E em função de log i para análise de corrosão por extrapolação das retas de Tafel.....	28
Gráfico 2 – Estágios característicos do modelo de taxa de erosão-tempo, e parâmetros para representação da curva cumulativa de erosão-tempo.	32
Gráfico 3 – Perda total de massa como função do tempo de erosão para (a) aços <i>bulk</i> e (b) revestimentos HVOF.....	33
Gráfico 4 – Variação da profundidade média de erosão (PME) dos revestimentos HVOF dentro de 5 horas de ensaio.	43
Gráfico 5 – Gráficos de (a) perda de massa (b) taxa de perda de massa dos diferentes revestimentos durante cavitação.	45
Gráfico 6 – Curvas de polarização dos revestimentos HVAF e HVOF em comparação com o substrato e arame amorfo, em solução de 3,5% de NaCl.	47
Gráfico 7 – Taxas cumulativas de perda de volume como função do tempo para os revestimentos WC10Co4Cr e FeCrSiBMn em água destilada e solução de 3,5% de NaCl sob cavitação.	50
Gráfico 8 – Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras. Todas as amostras foram imersas em solução 3,5% de NaCl à 25°C (a uma taxa de varredura de 0,2mV/s).....	53
Gráfico 9 – Gráfico em barras apresentando a microdureza Vickers dos revestimentos HVAF e HVOF.	79
Gráfico 10 – Curvas de perda de massa acumulada dos revestimentos HVOF e HVAF.....	81
Gráfico 11 – Curvas de (a) potencial de circuito aberto e (b) polarização dos revestimentos HVAF e HVOF.....	86
Gráfico 12 – Curvas de polarização dos revestimentos HVAF e HVOF para determinação do potencial de <i>pitting</i>	89
Gráfico 13 – Gráfico em barras apresentando a microdureza Vickers dos revestimentos HVAF.	94
Gráfico 14 – Curvas de perda de massa acumulada dos revestimentos HVAF.	96
Gráfico 15 – Curvas de (a) potencial de circuito aberto e (b) polarização dos revestimentos HVAF.	100
Gráfico 16 – Curvas de polarização dos revestimentos HVAF para determinação do potencial de <i>pitting</i>	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação entre os equipamentos de aspersão térmica HVOF (Diamond-Jet) e HVAF (M3).	41
Tabela 2 – Composição Química das ligas L1, L2, L3 e L4.	57
Tabela 3 – Parâmetros de Jateamento Abrasivo.	58
Tabela 4 – Parâmetros de deposição dos revestimentos por HVOF.....	58
Tabela 5 – Parâmetros deposição dos revestimentos por HVAF.	59
Tabela 6 – Nomenclatura dos diferentes revestimentos produzidos por HVAF e HVOF para este estudo.	59
Tabela 7 – Porosidade e óxidos dos revestimentos HVOF e HVAF.....	78
Tabela 8 – Tenacidade à fratura (K_{IC}) dos revestimentos HVOF e HVAF.....	81
Tabela 9 – Taxa de perda de massa dos revestimentos HVOF e HVAF.....	82
Tabela 10 – Potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), resistência de polarização (R_p), coeficientes de Tafel anódico (b_a) e catódico (b_c) e taxa anual de corrosão (TC) dos revestimentos HVAF e HVOF.	87
Tabela 11 – Potencial de <i>pitting</i> dos revestimentos HVAF e HVOF.....	88
Tabela 12 – Porosidade e óxidos e dos revestimentos HVAF.....	93
Tabela 13 – Tenacidade à fratura (K_{IC}) dos revestimentos HVAF estudados.....	96
Tabela 14 – Taxa de perda de massa por cavitação dos revestimentos HVAF estudados.	97
Tabela 15 – Potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), resistência de polarização (R_p), coeficientes de Tafel anódico (b_a) e catódico (b_c) e taxa anual de corrosão (TC) dos revestimentos HVAF estudados.	101
Tabela 16 – Potencial de <i>pitting</i> dos revestimentos HVAF estudados.....	103

LISTA DE ABREVIATURAS

APS	Processo de Aspersão por Arco Elétrico, do inglês <i>Arc Plasma Spray</i>
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais, do inglês <i>American Society for Testing and Materials</i>
CCC	Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado
CFC	Estrutura cristalina cúbica de face centrada
DIN	Norma, Instituto Alemão de Normalização, do alemão <i>Deutsches Institut für Normung</i>
DRX	Difração de raios-X
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva, do inglês <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica, do inglês <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>
EFE	Energia de Falha de Empilhamento
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
GMAW	Soldagem de Arco Metal Gás, do inglês <i>Gas Metal Arc Welding</i>
HC	Estrutura cristalina hexagonal compacta
HV	Dureza Vickers, do inglês <i>Hardness Vickers</i>
HVAF	Processo ar-combustível de alta velocidade, do inglês <i>High Velocity Air Fuel</i>
HVOF	Processo oxi-combustível de alta velocidade, do inglês <i>High Velocity Oxygen Fuel</i>
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MIG	Processo de soldagem a gás inerte, do inglês <i>Metal Inert Gas</i>
OCP	Potencial de Circuito Aberto, do inglês <i>Open-Circuit Potential</i>
PME	Profundidade média de erosão, do inglês <i>Mean Depth of Erosion</i>
PWHT	Tratamento Térmico Pós Soldagem, do inglês <i>Post Weld Heat Treatment</i>
PREN	Número equivalente de resistência ao <i>pitting</i> , do inglês <i>pitting resistance equivalente number</i>
TRIP	Plasticidade Induzida por Transformação, do inglês <i>Transformation Induced Plasticity</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado	Unidade
a	Metade da diagonal da indentação	[μm]
$A^{(1)}$	Amplitude	[μm]
A	Área exposta do espécime	[cm^2]
A_s	Área superficial de penetração	[μm^2]
B	Coefficiente de Stern-Geary	[V]
b_a	Coefficiente de Tafel anódico	[V]
b_c	Coefficiente de Tafel catódico	[V]
c	Comprimento da trinca medido do centro da indentação	[μm]
d	Comprimento principal da diagonal da penetração	[μm]
E	Potencial de polarização	[V]
E_{corr}	Potencial de corrosão	[V]
E_{eq}	Potencial de equilíbrio	[V]
E_{pass}	Potencial crítico de passivação	[V]
EW	Peso equivalente	[g]
f	Frequência das oscilações vibratórias da ponteira do sonotrodo	[Hz]
F	Força aplicada no ensaio de Microdureza Vickers	[gf ou mN]
f_i	Fração mássica do elemento de liga	[--]
K_{IC}	Tenacidade à fratura	[MPa.m ^{1/2}]
I_γ	Intensidade do pico (111) _{γ}	[--]
$I_{\alpha'}$	Intensidade do pico (110) _{α'}	[--]
I_{corr}	Corrente anódica total	[μA]
i_{corr}	Densidade de corrente de corrosão	[$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
i_{crit}	Densidade de corrente crítica	[$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
i_{pass}	Densidade crítica de passivação	[$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
i^{th}	Elemento de liga	[--]
n_i	Número de valência do elemento de liga	[--]
p	Pressão Acústica Resultante	[Pa]
R_p	Resistência de polarização	[ohm]
t	Tempo	[s]
TC	Taxa de corrosão	[mm/ano]
v	Velocidade do som no líquido	[m/s]

V_γ	Fração em volume da fase γ	[--]
$V_{\alpha'}$	Fração em volume da fase α'	[--]
WC	Carbeto de Tungstênio	[--]
$X(T)$	Posição vertical da ponteira do sonotrodo no instante t	[μm]

Letras Gregas

α	Ângulo facial do penetrador	[$^\circ$]
α'	Martensita alfa por deformação	[--]
γ	Austenita	[--]
δ	Ferrita delta	[--]
ε	Martensita epsilon por deformação	[--]
η	Sobrepotencial	[V]
ρ	Densidade do material corroído	[g/cm^3]
ρ_l	Densidade do líquido	[g/cm^3]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	OBJETIVOS	17
1.1.1	Objetivo Geral	17
1.1.2	Objetivos Específicos	17
1.2	JUSTIFICATIVA	18
1.3	ESTRUTURA DO TRABALHO	18
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1	TURBINAS HIDRÁULICAS E SEUS MECANISMOS DE FALHA.....	20
2.2	PROCESSO DE CORROSÃO EM METAIS	21
2.2.1	Corrosão Localizada	24
2.2.2	Ensaio Eletroquímico de Corrosão	26
2.2.3	Mecanismos de Controle da Corrosão	29
2.3	PROCESSO DE CAVITAÇÃO EM METAIS	30
2.3.1	Ensaio Ultrassônico de Cavitação	33
2.3.2	Resistência à Cavitação	35
2.3.3	Endurecimento por Deformação	35
2.4	ASPERSÃO TÉRMICA	36
2.4.1	Processo Oxi-combustível de Alta Velocidade (HVOF).....	38
2.4.2	Processo Ar-Combustível de Alta Velocidade (HVOF).....	39
2.5	RESISTÊNCIA À CAVITAÇÃO DE REVESTIMENTOS ASPERGIDOS	41
2.6	RESISTÊNCIA À CORROSÃO E CAVITAÇÃO-CORROSÃO DE REVESTIMENTOS ASPERGIDOS.....	45
3	METODOLOGIA.....	55
3.1	DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS POR HVOF E HVOF	56
3.1.1	Seleção e Preparação das Ligas Utilizadas	56
3.1.2	Caracterização dos Pós Atomizados	57
3.1.3	Confecção e Preparação da Superfície dos Substratos	57
3.1.4	Deposição dos Revestimentos	58
3.2	ANÁLISE DA MORFOLOGIA DOS REVESTIMENTOS.....	60
3.2.1	Preparação dos Corpos-de-prova	60
3.2.2	Análise da Morfologia e Presença de Defeitos no Revestimento.....	61

3.3	ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS	61
3.4	ANÁLISE DA TENACIDADE À FRATURA	64
3.5	ENSAIO DE CAVITAÇÃO ACELERADA.....	64
3.5.1	Preparação das Amostras para o Ensaio de Cavitação	64
3.5.2	Os Ensaios de Cavitação.....	65
3.6	ENSAIO DE CORROSÃO ELETROQUÍMICA.....	67
3.6.1	Preparação dos Corpos-de-prova.....	67
3.6.2	Os Ensaios de Corrosão	68
3.6.2.1	Ensaio para determinação da taxa de corrosão	68
3.6.2.2	Ensaio para determinação da susceptibilidade à corrosão localizada.....	70
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	72
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS.....	72
4.2	INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE ASPERSÃO TÉRMICA A CHAMA DE ALTA VELOCIDADE	73
4.2.1	Análise da Morfologia dos Revestimentos HVOF e HVAF	74
4.2.2	Análise da Microdureza Vickers dos Revestimentos HVOF e HVAF	79
4.2.3	Análise da Tenacidade à Fratura dos Revestimentos HVOF e HVAF	80
4.2.4	Análise da Resistência à Cavitação dos Revestimentos HVOF e HVAF.....	81
4.2.5	Análise da Resistência à Corrosão dos Revestimentos HVOF e HVAF	86
4.2.5.1	Análise da taxa de corrosão dos revestimentos HVOF e HVAF.....	86
4.2.5.2	Análise da susceptibilidade à corrosão localizada dos revestimentos HVOF e HVAF	88
4.3	INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO REVESTIMENTO HVAF	91
4.3.1	Análise da Morfologia dos Revestimentos HVAF	91
4.3.2	Análise da Microdureza Vickers dos Revestimentos HVAF	94
4.3.3	Análise da Tenacidade à Fratura dos Revestimentos HVAF.....	95
4.3.4	Análise da Resistência à Cavitação dos Revestimentos HVAF	96
4.3.5	Análise da Resistência à Corrosão dos Revestimentos HVAF.....	100
4.3.5.1	Análise da taxa de corrosão dos revestimentos HVAF.....	100
4.3.5.2	Análise da susceptibilidade à corrosão localizada dos revestimentos HVAF	102
5	CONCLUSÕES.....	107
	REFERÊNCIAS	109

1 INTRODUÇÃO

A geração de energia elétrica no Brasil é em sua maioria hidráulica, por meio de usinas hidrelétricas, correspondendo a 67,5% de toda produção no país e 21% da produção de energia hidráulica mundial, em 2016 (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2017). As usinas hidrelétricas funcionam por meio da transformação do potencial gerado, pela vazão hidráulica e desníveis existentes ao longo do curso de um rio, em energia elétrica.

Componentes de usinas hidrelétricas, tais como rotores ou turbinas, estão constantemente sujeitos ao fluxo de água dos rios, levando ao seu conseqüente desgaste. O processo de corrosão juntamente com o de cavitação são modos muito comuns de degradação em sistemas hidrodinâmicos, causando reduções drásticas de eficiência operacional de componentes de manipulação de fluxo, podendo levar a diferentes tipos de problemas, ocasionando falhas de componentes, perdas econômicas e acidentes pessoais (HONG et al., 2016; GUO et al., 2012; SIDHU, AGRAWAL, PRAKASH, 2005; ZHAO et al., 2005).

O dano por cavitação pode ser agravado pela existência simultânea de corrosão eletroquímica no componente em um ambiente que possua íons de Cloro (Cl). A perda de material passa então a não ser somente de natureza mecânica, mas também eletroquímica. A quebra do filme passivo do material por influência mecânica influencia diretamente a perda de massa do material. A significância relativa da corrosão e cavitação, e a interação entre elas, depende então do material e do meio em que o sistema está inserido. As sinergias ou interações de ambos os efeitos desempenham um papel importante na contribuição para a concentração de tensão, deformação plástica, iniciação e crescimento de trincas, e deterioração do material (KWOK, CHENG, MAN, 2000; NEVILLE, MCDOUGALL, 2001).

Grandes esforços têm sido realizados na busca por ligas de alto desempenho como meios de desenvolver revestimentos com boas propriedades mecânicas e químicas (GUO et al., 2012; SIDHU, AGRAWAL, PRAKASH, 2005; ZHAO et al., 2005). Ligas com matrizes à base de Níquel (Ni) e Ferro (Fe) têm conhecida resistência à corrosão, e são utilizados em diversos trabalhos como forma de substituir os revestimentos convencionais de material duro. Matrizes à base de Fe são a atual tendência, por possuírem vantagens superiores às de Ni no quesito custo (BOBZIN et al., 2016).

Como forma de melhorar a resistência dos componentes ao desgaste, revestimentos de alta resistência à corrosão e cavitação são depositados sobre a superfície de componentes por diversos processos de aspensão térmica. Os processos de aspensão térmica têm sido

reconhecidos como excelente abordagem para diminuição dos custos e melhoria das propriedades (GUO et al., 2014; GUO, et al., 2015). Dentre os processos de aspersão térmica encontra-se o processo oxi-combustível de alta velocidade (HVOF), com sua capacidade de produzir revestimentos com elevada densidade e coesão entre partículas (ZHOU et al., 2009; RAJASEKARAN et al., 2010; BOLELLI et al., 2012; ZHENG et al., 2013).

O processo de ar-combustível de alta velocidade (HVAF) tem sido considerado como processo alternativo para deposição de revestimentos à base de ferro, por apresentar propriedades equivalentes e muitas vezes superiores ao do processo HVOF. Esse processo diminui os custos de operação ao substituir o combustível de oxigênio puro por ar comprimido, aumentando a flexibilidade do processo e produzindo revestimentos de alta qualidade (LIU et al., 2008; WANG et al., 2013).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência da composição química dos materiais aplicados e do processo de aspersão térmica na morfologia, microestrutura e resistência à corrosão e cavitação de diferentes revestimentos FeMnCrSi, depositados pelos diferentes processos de aspersão térmica com chama de alta velocidade HVOF e HVAF.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Analisar a influência do processo de aspersão térmica de alta velocidade na morfologia e propriedades mecânicas dos revestimentos, analisando-se a presença de poros, óxidos e partículas não deformadas, e a dureza e tenacidade dos revestimentos;
- Avaliar a resistência à cavitação dos revestimentos, por meio da perda de massa acumulada, relacionando-a com as propriedades e morfologia dos revestimentos obtidos por diferentes processos de deposição;
- Analisar a resistência dos revestimentos à corrosão e a sua susceptibilidade à corrosão localizada, relacionando-as com os processos de deposição e respectivas morfologias dos revestimentos;

- Avaliar a influência da composição química, especialmente a adição de Níquel e Boro, das ligas FeMnCrSi depositadas pelo processo de aspersão térmica HVAF sobre a morfologia, microestrutura, propriedades mecânicas e resistência à cavitação destes revestimentos aspergidos.

- Avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos e sua susceptibilidade à corrosão localizada, e relacioná-las com a composição química dos revestimentos depositados por HVAF.

1.2 JUSTIFICATIVA

Diversos processos de deposição por aspersão térmica estão disponíveis nos dias de hoje, e sua aplicação abrange a geração de revestimentos de alta resistência à corrosão e à cavitação, que são meios de desgaste encontrados na indústria de geração de energia hidráulica. Este trabalho se justifica pela necessidade de se avaliar a influência do processo de deposição dos revestimentos por aspersão térmica na resistência dos revestimentos ao desgaste por cavitação e corrosão, além de procurar uma correlação entre a microestrutura e composição química dos revestimentos à base de Ferro depositados pelo processo HVAF e sua resistência ao desgaste por cavitação e corrosão. Os revestimentos foram depositados por dois métodos diferentes, HVOF com combustível gasoso (propileno) e HVAF com combustível gasoso (propano). Os revestimentos foram então submetidos ao ensaio de potencial eletroquímico de forma a simular o efeito do processo corrosivo sobre o material depositado, e ao ensaio de cavitação acelerada para determinação da resistência à cavitação.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho é estruturado de forma que uma revisão teórica dos temas tratados é apresentada no Capítulo 2. Neste capítulo, são descritos os mecanismos de falha em turbinas hidráulicas; em seguida, com maiores detalhes, os processos de corrosão e de cavitação, assim como o uso de revestimentos como forma de proteção contra estes mecanismos de desgaste. São ainda introduzidos os processos de revestimento por aspersão térmica, com ênfase nos processos utilizados neste estudo, o processo HVOF e o HVAF.

O Capítulo 3 descreve a metodologia utilizada neste trabalho. São descritos os materiais utilizados, assim como os métodos de deposição por aspersão térmica HVOF e HVAF. Posteriormente, as metodologias utilizadas na realização ensaios de microdureza Vickers, tenacidade à fratura, cavitação acelerada e corrosão eletroquímica são descritas.

O Capítulo 4 apresenta os resultados e discussões, detalhando e comparando os resultados obtidos pelas análises de morfologia e propriedades dos revestimentos depositados, tratando também da resposta dos revestimentos aos ensaios de corrosão eletroquímica e de cavitação acelerada. São ainda discutidos os mecanismos de desgaste e sua relação com os ensaios realizados, com a utilização de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

O Capítulo 5 descreve as conclusões obtidas pelo autor sobre os resultados, e os relaciona com os objetivos gerais e específicos deste trabalho.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo apresenta uma revisão da literatura envolvendo temas de interesse para o estudo, tratando inicialmente de turbinas hidráulicas e seus modos de falha. Em seguida, são tratados os assuntos de corrosão de materiais metálicos e o processo de cavitação. Então os processos de aspensão térmica utilizados neste trabalho, HVOF e HVOF, são descritos. Uma revisão dos artigos recentes tratando sobre os assuntos de resistência à cavitação e resistência à corrosão e cavitação-corrosão de revestimentos aspergidos é feita ao final deste capítulo.

2.1 TURBINAS HIDRÁULICAS E SEUS MECANISMOS DE FALHA

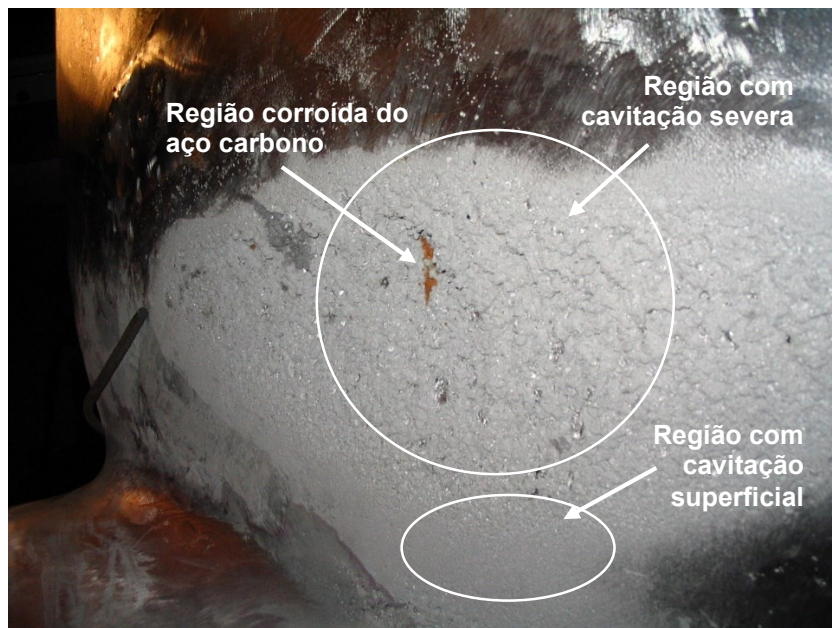
Considerando-se que a energia elétrica no Brasil é, em sua maioria, gerada por meio de usinas hidrelétricas, o estudo dos mecanismos de falha dos seus componentes é de suma importância. Em especial, são estudados os mecanismos de falha das turbinas hidráulicas, responsáveis pela transformação da potência hidráulica em potência mecânica por meio do movimento de suas pás, seguido pela sua transmissão ao gerador, que a transforma em potência elétrica.

Turbinas hidráulicas são classificadas em duas categorias principais: turbinas de impulso (por exemplo, turbinas Pelton) e de reação (turbinas Francis, Kaplan e Bulbo). O *design* e escolha de uma turbina hidráulica são baseados principalmente no princípio de conversão de energia, quantidade de água disponível, velocidade específica da turbina e a quantidade de água que pode ser utilizada na produção contínua de energia (KJOLLE, 2001).

Aços inoxidáveis são largamente utilizados na fabricação dos componentes de turbinas hidráulicas, por possuírem boas propriedades de resistência mecânica e à corrosão. Porém, sofrem severa erosão e desgaste por corrosão e cavitação durante sua operação (SINGH et al., 2012). Aços martensíticos e austeníticos são uma das escolhas para os componentes de turbinas, sendo que os aços martensíticos possuem maior resistência à erosão do que os austeníticos, enquanto que os aços ferríticos possuem a mais baixa resistência à cavitação (HEATHCOCK, PROTHEROE, BALL, 1982).

Os componentes de turbinas hidráulicas podem ainda ser afetados simultaneamente por cavitação e corrosão (SINGH, TIWARI, MISHRA, 2012), como ilustrado na Fotografia 1

Fotografia 1 – Danos devido à cavitação e corrosão em uma turbina Francis da Usina Hidrelétrica de Foz do Areia.



Fonte: Adaptado de Pukasiewicz (2008).

A perda de massa por cavitação é agravada pela reação eletroquímica ocorrendo na superfície da liga. A formação repetida de bolhas de vapor e seu colapso pode levar à ruptura do filme passivo protetor, responsável pela resistência à corrosão dos metais e ligas. A agressividade da reação eletroquímica depende, porém, do pH, concentração de corrosivos (por ex. Cl⁻), fluxo do fluido e pressão. Em baixas velocidades de fluido, o filme passivo fica intacto; porém, em velocidades relativamente maiores, pode ser arrancado. Corrosão em certas situações é considerada uma causa básica do dano em componentes de turbinas, o que pode ser consequência do dano por cavitação (SINGH, TIWARI, MISHRA, 2012; KWOK, CHENG, MAN, 2000).

2.2 PROCESSO DE CORROSÃO EM METAIS

Corrosão é o processo de deterioração de um material por meio eletroquímico ou químico, podendo estar ou não associado a esforços mecânicos. Este tipo de reação ocorre em um metal e os elementos em seu meio, de forma que o metal é convertido em um estado não metálico. Quando isto ocorre, o metal perde suas qualidades essenciais, como resistência mecânica à tração, elasticidade e ductilidade. O produto da corrosão do material é pobre em termos destas propriedades (PAGOTTO, 2013; RAMANATHAN, 1988).

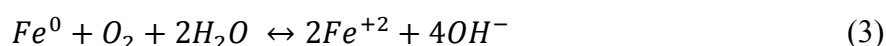
A corrosão e desgaste de metais podem ocorrer em diferentes aplicações como, por exemplo, estruturas como linhas de transmissão de energia elétrica, pontes, meios de transportes, reatores, rotores de usinas hidrelétricas, turbinas em navios, oleodutos, entre outros. Isso se torna um problema de grande importância, podendo levar à falha de componentes, perdas econômicas e danos pessoais (PAGOTTO, 2013; GUO, 2012).

Praticamente todos os ambientes são potencialmente corrosivos em algum grau, devido à presença de compostos que provocam a oxidação do metal. Por exemplo, no ar há a presença de sulfetos, amônia, cloreto, sulfato e nitrato de hidrogênio, além de gases combustíveis. A água pode possuir os ácidos inorgânicos (ácido clorídrico, sulfúrico, entre outros) e orgânicos (ácido acético, fórmico, entre outros) e sais, principalmente os que contêm cloreto. A corrosão aquosa é a mais comum, porém a corrosão em ambientes secos pode ocorrer principalmente devido à presença de gases oriundos de processos industriais, que apresentam condições comuns de elevadas temperatura e pressão. Em praticamente todos os casos de corrosão aquosa, a reação é essencialmente de natureza eletroquímica. Isto significa que há fluxo de eletricidade de algumas áreas do metal para outras por meio da solução aquosa, capaz de conduzir eletricidade (PAGOTTO, 2013; RAMANATHAN, 1988).

A corrosão em metais ocorre por um processo eletroquímico de oxi-redução (PAGOTTO, 2013). A reação de oxidação (anódica) causa a dissolução inicial do metal, como para o ferro por:



A reação de redução (catódica) em ambiente aquoso ocorre conforme demonstrado na Equação (2), para meio neutro contendo oxigênio dissolvido, em conjunto com a Equação (1), que leva ao equilíbrio do sistema, Equação (3):



O metal dissolvido em presença de íons hidroxila (OH^-) pode formar um hidróxido insolúvel de ferro, Equação (4):



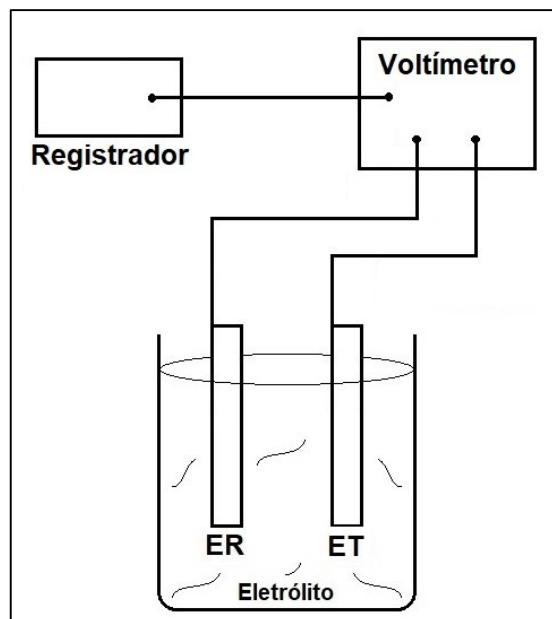
O metal, eletrodo de trabalho (ET), ao ser imerso em uma solução contendo seus íons, leva ao estabelecimento de um potencial termodinâmico entre a solução e o metal. Para medir

o potencial elétrico do metal, há a necessidade de um eletrodo de referência (ER), de forma que o contato elétrico criado entre os dois eletrodos é medido por um voltímetro de alta impedância. Este potencial é denominado potencial de equilíbrio (E_{eq}) do metal na solução. A passagem de uma corrente pelo ET produz uma alteração do potencial do eletrodo levando a um fenômeno denominado de polarização. A circulação da corrente pelo ET é possível se for utilizado um contra-eletródo (CE) imerso na solução. A diferença entre o novo potencial de polarização (E), aplicado por uma fonte ou potenciostato, e o potencial de equilíbrio (E_{eq}) é denominado sobrepotencial η (PAGOTTO, 2013) e é determinado por:

$$\eta = E - E_{eq} \quad (5)$$

A Figura 1 ilustra esquematicamente a montagem para realização de medidas potenciostáticas.

Figura 1 – Ilustração esquemática dos eletrodos de referência e de trabalho imersos em solução aquosa para determinar E_{eq} .



Fonte: Adaptado de Wolyneç (2003).

O eletrólito é a solução por meio da qual a eletricidade (ou corrente) é conduzida na forma de íons, átomos que podem estar carregados positivamente ou negativamente. Os eletrólitos aquosos podem ser ácidos, álcalis, água do mar ou qualquer outra solução de um sal. O circuito se completa de forma externa à solução (RAMANATHAN, 1988).

A reação de corrosão envolve reações anódicas e catódicas. O ânodo e o cátodo, também conhecidos como eletrodos, podem consistir de dois metais diferentes, ou áreas

diferentes de um mesmo metal. A reação anódica em uma corrosão aquosa consiste na saída do átomo do metal para formar íons deste no eletrólito. A reação catódica é o consumo dos íons produzidos pelo ânodo ou de moléculas dissolvidas na solução, restabelecendo o balanço elétrico. A corrosão ocorre, portanto, somente no ânodo, e não é necessariamente a dissolução do metal, podendo ser a formação de óxido ou hidróxido (RAMANATHAN, 1988).

2.2.1 Corrosão Localizada

Muitas ligas de engenharia, tais como aços inoxidáveis e alumínio, são úteis somente devido aos seus filmes passivos, que são finas (de escala nanométrica) camadas de óxidos, que se formam naturalmente na superfície do metal exposta ao Oxigênio do ar, e diminuem consideravelmente a taxa de corrosão das ligas. Tais filmes passivos, porém, são frequentemente suscetíveis a um colapso localizado, resultando em dissolução acelerada do metal adjacente. Se o ataque começa em uma superfície aberta, é denominado de corrosão por *pitting*, e se iniciar em um local ocluído, é denominada corrosão *crevice* ou corrosão por aeração diferencial de oxigênio. Esses tipos muito próximos de corrosão localizada podem levar à falha acelerada de componentes estruturais pela perfuração e por agir como local de início de trincas (LIPPOLD, KOTECKI, 2005; FRANKEL, 2003).

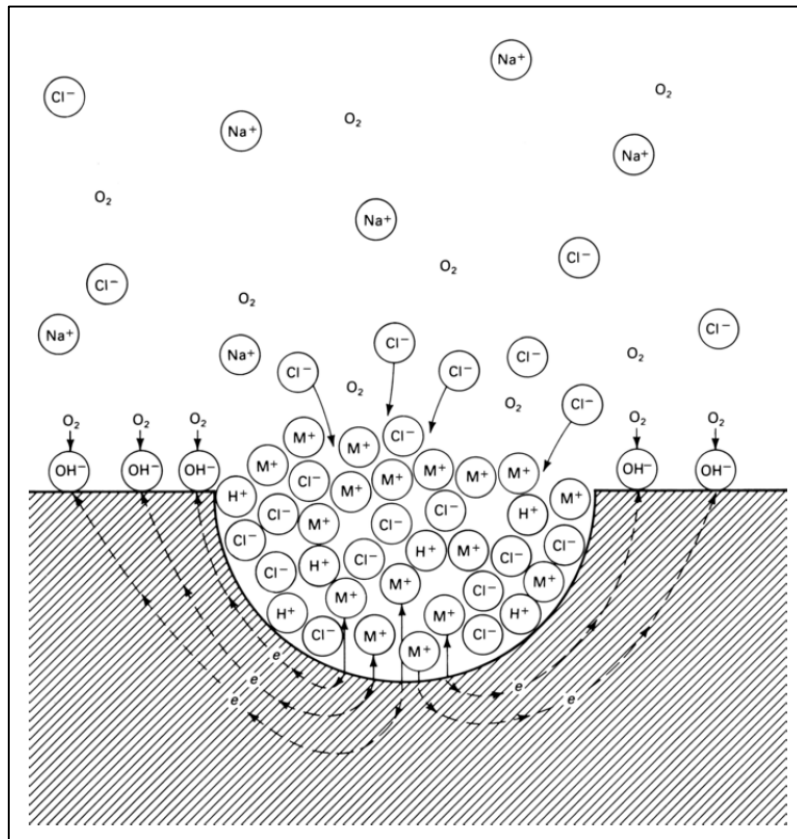
O processo de *pitting* clássico de materiais metálicos ocorre com a ruptura localizada do filme passivo em um ambiente agressivo, como, por exemplo, com íons de cloro, a partir de certo potencial, chamado potencial de pite (GENTIL, 2011).

Este processo de *pitting* é considerado autocatalítico, de forma que, quando um pite começa a crescer, as condições locais são alteradas e seu crescimento é promovido. A corrosão por *pitting* é influenciada por diferentes parâmetros, incluindo o ambiente, a composição do metal, o potencial, a temperatura e a condição da superfície. Parâmetros ambientais importantes incluem concentração de íons, pH e concentração de inibidores de corrosão. A corrosão por *pitting* clássica ocorre na presença de espécies anódicas agressivas, principalmente íons de cloreto. O cloreto é um ânion de um ácido forte, e muitos cátions metálicos exibem uma solubilidade considerável em soluções de cloreto. Além disso, os ânions de cloreto possuem tamanho relativamente pequeno e alta difusividade, o que interfere com a passivação (FRANKEL, 2003).

As reações eletroquímicas anódicas e catódicas que compõem a corrosão separam-se espacialmente durante o processo de *pitting*, como apresentado na Figura 2, e o ambiente local

se torna pobre do reagente catódico (por exemplo, oxigênio), o que desloca a maior parte da reação catódica para a superfície exposta fora da cavidade do pite, onde esse reagente é mais abundante (FRANKEL, 2003).

Figura 2 – Processo autocatalítico que ocorre em um pite de corrosão. O metal, M, está sofrendo *pitting* em uma solução de NaCl. A dissolução rápida ocorre no pite, enquanto a redução do oxigênio ocorre nas superfícies metálicas adjacentes.



Fonte: Frankel (2003).

A região exposta pela adsorção dos íons de cloreto age como ânodo para a região catódica do filme de óxido, levando a geração de uma alta densidade de corrente anódica. O processo corrosivo é iniciado, e a hidrólise dos íons metálicos, gerados na área anódica, ocasiona uma diminuição localizada do pH, o que impede que a película protetora se repare e acelera, dessa forma, o ataque autocatalítico de corrosão. Essa ação corrosiva do cloreto origina a formação de pites nos aços inoxidáveis (GENTIL, 2011).

A composição da liga e microestrutura pode ter grandes efeitos sobre a tendência de uma liga a sofrer *pitting*. A concentração de Cromo possui o papel dominante em conferir passivação a ligas ferrosas. O potencial de pite tende a aumentar drasticamente com o aumento do teor de Cromo acima dos 13% necessários para formar o aço inoxidável. Um aumento da

concentração de Níquel, um estabilizador da fase austenítica, aumenta de forma moderada a resistência ao *pitting* dos aços-Cromo. Pequenos aumentos em alguns elementos de liga menores, como o molibdênio em aços inoxidáveis, podem reduzir significativamente a susceptibilidade ao *pitting*. O molibdênio é particularmente eficaz, mas apenas na presença de Cromo (FRANKEL, 2003).

Uma das maneiras para classificar a susceptibilidade ao *pitting* é por meio do número equivalente de resistência ao *pitting* (PREN, do inglês *pitting resistance equivalente number*). A Equação (6) é amplamente utilizada (KANG, LEE, 2013; PERREN et al., 2001; GARFIAS-MESIAS, SYKES, TUCK, 1996):

$$PREN = \% Cr + 3,3\%Mo + 16(\%N) \quad (6)$$

Os valores a serem adicionados à Equação (6) devem estar em porcentagem do peso. Quanto maior o valor do PREN, maior a resistência do material à corrosão por *pitting*. O aço é considerado um super aço inoxidável quando o número PREN se aproxima de 40, ou superior (FRANKEL, 2003; FRITZ, 2003).

2.2.2 Ensaio Eletroquímico de Corrosão

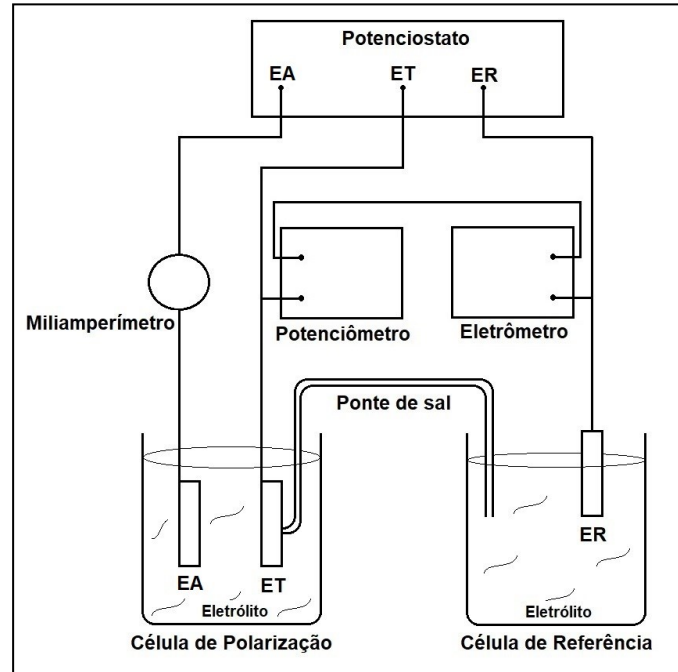
Os ensaios eletroquímicos de corrosão são utilizados para a determinação da taxa de corrosão de um material. Para tanto, utiliza-se um equipamento denominado potenciostato (RAMANATHAN, 1988; WOLYNEC, 2003), apresentado esquematicamente na Figura 3.

O potenciostato é um equipamento eletrônico cuja principal característica é a capacidade de impor ao eletrodo de trabalho (cujo potencial de corrosão irá ser medido) o potencial de trabalho desejado. Ou seja, o potencial do metal sob estudo é mantido constante a um valor positivo ou negativo em relação a um eletrodo de referência, e a corrente entre a amostra e um eletrodo auxiliar, normalmente de platina, é registrada (RAMANATHAN, 1988; WOLYNEC, 2003).

Comumente, são utilizadas as seguintes medidas eletroquímicas:

- a) Potencial de corrosão (E_{corr});
- b) Resistência de polarização (R_p);
- c) Densidade de corrente de corrosão (i_{corr});

Figura 3 – Arranjo esquemático de aparelhos para realização de medidas potencioestáticas.



Fonte: Adaptado de Ramanathan (1988).

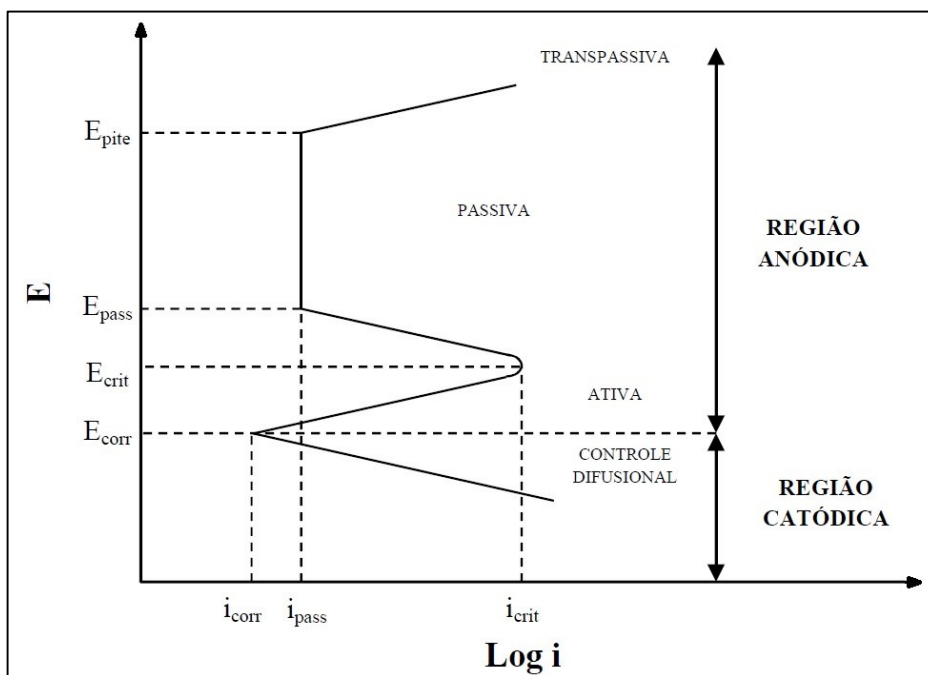
A corrente é uma medida direta da velocidade de corrosão instantânea. Podem ser realizados os experimentos de polarização catódica e anódica. O potencial pode ser aumentado ou diminuído, em etapas ou de forma contínua, e os valores de corrente registrados. Os resultados são geralmente plotados como curvas de polarização de valores registrados de densidade de corrente (i) versus potencial aplicado (E) (RAMANATHAN, 1988).

A reação anódica, Equação (1), é induzida por micropolarização de +20 mV em torno do E_{eq} ou do potencial de corrosão, E_{corr} . A reação catódica, Equação (2), é induzida com micropolarização até -20 mV. As correntes resultantes pelo processo de polarização são registradas e a resistência de polarização R_p do eletrodo é definida por (ASTM G59-97, 2003):

$$R_p = \left(\frac{\partial E_{corr}}{\partial i} \right)_{i=0, dE/dt \rightarrow 0} \quad (7)$$

O Gráfico 1 representa um esquema da curva de polarização.

Gráfico 1 – Representação do potencial E em função de log i para análise de corrosão por extrapolação das retas de Tafel.



Fonte: Adaptado de Pagotto (2013).

O potencial de corrosão (E_{corr}) é então o potencial em que as reações catódicas e anódicas se igualam, compondo a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}). A partir de E_{corr} , com o aumento do potencial, a densidade de corrente também aumenta até serem atingidos os valores de potencial crítico de passivação (E_{crit}) e de densidade de corrente crítica (i_{crit}), na qual a transição ativo-passivo ocorre. A reação ativa na curva representa a região onde ocorre a reação anódica, ou seja, o metal libera íons para o meio e, simultaneamente a ela, ocorre uma reação catódica no eletrodo auxiliar, também chamado de contra-eletrodo, onde os elétrons são consumidos (MORAES, 2005; RAMANATHAN, 1988).

Com o aumento do potencial, a densidade de corrente diminui até se tornar constante, indicando então a região de passivação do material. Nessa região, a película passiva dos aços inoxidáveis reduz consideravelmente a reação anódica, indicando que o material apresenta baixa taxa de corrosão. Nesses materiais há uma densidade crítica de passivação (i_{pass}). Após atingir um determinado potencial, denominado de potencial de pite E_{pite} (derivado do inglês *pitting*), o material volta a apresentar dissolução devido à ruptura da película passiva, entrando em uma região chamada transpassiva (MORAES, 2005; WOLYNEC, 2003; SANTOS, 2010; RAMANATHAN, 1988).

Materiais que exibem valores baixos de E_{pite} são mais suscetíveis a apresentar formação natural de pites em circuito aberto. Se o E_{corr} é muito abaixo de E_{pite} , então há uma

baixa probabilidade de que o potencial irá chegar a um nível alto o bastante para alcançar E_{pite} e iniciar a corrosão por *pitting*. A diferença entre E_{corr} e E_{pite} é, portanto, uma margem de segurança e uma medida da susceptibilidade a este tipo de corrosão (FRANKEL, 2003).

2.2.3 Mecanismos de Controle da Corrosão

Segundo Ramanathan (1988), o controle da corrosão significa controlar a reação do metal em seu meio, de forma que as propriedades físicas e mecânicas do metal sejam preservadas durante o seu tempo de vida útil. Os diferentes métodos de controle da corrosão podem ser classificados em diferentes categorias:

a) Controle no estágio de projeto: considera fatores tais como seleção de materiais, compatibilidade de materiais, variações nas condições ambientais, geometria dos componentes, fatores mecânicos, acabamento superficial, sistemas protetores, facilidade de manutenção e economia.

b) Controle pela influência no metal: considera a seleção do metal para uso em meio específico; ele pode ser protegido fazendo com que seu potencial interfacial seja mais positivo (catódico) ou negativo (anódico).

c) Controle pela influência no meio: o controle da corrosão pode ser feito tornando o meio menos agressivo, alterando os parâmetros do meio, tais como, composição (concentração, pH), velocidade, temperatura, entre outros.

d) Controle com revestimentos: o controle da corrosão por meio da aplicação de revestimentos protege os metais da corrosão, levando a uma maneira econômica de combinar as propriedades do substrato metálico e a do revestimento, para obtenção de um material composto com boas propriedades mecânicas e resistência adequada à corrosão. Os revestimentos podem ser metálicos ou não-metálicos (por exemplo, cerâmicas) (RAMANATHAN, 1988).

Revestimentos termicamente aspergidos à base de Fe têm sido extensivamente estudados como solução para substituição de revestimentos à base de Ni em diversas aplicações industriais, onde alta resistência à corrosão e ao desgaste são necessárias. Revestimentos à base de Ni possuem maior custo e são prejudiciais à saúde e ambientalmente perigosos, enquanto os revestimentos termicamente aspergidos à base de Fe apresentam uma combinação única de baixo custo, proteção à saúde e boas propriedades mecânicas (MILANTI, 2015; GUO et al., 2012; ZENG et al., 2008).

2.3 PROCESSO DE CAVITAÇÃO EM METAIS

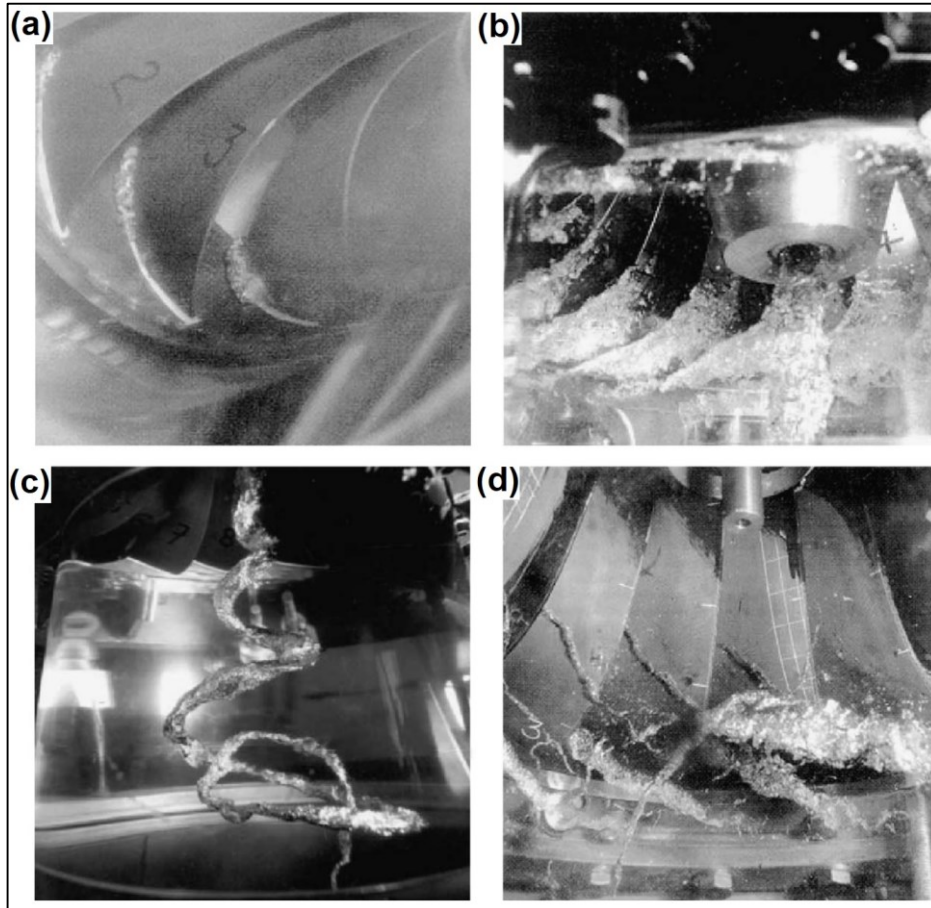
A cavitação é um problema recorrente em equipamentos hidráulicos e apresenta consequências indesejáveis, tais como instabilidade de fluxo, vibrações excessivas e diminuição do desempenho das máquinas. Esses aspectos negativos elevam tanto a frequência de operações de manutenção, quanto os custos de reparos dos componentes, consequentemente reduzindo a capacidade de produção de energia das fábricas (ESPITIA, TORO, 2010; ESCALER et al., 2006).

Cavitação ocorre geralmente em corpos que se movimentam com alta velocidade em líquidos, tanto com uma superfície livre (como, por exemplo, uma hélice), ou em canais fechados (por exemplo, em bombas ou em um impulsor de turbina) (KNAPP, HOLLANDER, 1948). Ela ocorre em sistemas de líquidos em fluxo onde a pressão em uma região cai o suficiente para formar bolhas de vapor, que são então transportadas para regiões de alta pressão, que levam à sua implosão (BRENNEN, 2005).

Segundo Brennen (2005), um dos primeiros a tentar explicar o comportamento incomum das hélices de navios a velocidades rotacionais altas foi Reynolds, em 1873, ao focar na possibilidade de entrada de ar nas vigas das lâminas das hélices, fenômeno agora conhecido como ventilação. No entanto, ele não parece ter percebido a possibilidade de vigas cheias de vapor, e foi deixado para Parsons em 1906 para reconhecer o papel desempenhado pela vaporização. Ele também conduziu os primeiros experimentos em cavitação e o fenômeno tem sido objeto de intensa pesquisa desde então, devido aos efeitos adversos que ela tem no desempenho, tais como por causa do ruído que cria e, mais surpreendentemente, o dano que pode causar nas superfícies sólidas (BRENNEN, 2005).

Diferentes tipos de cavitação em turbinas Francis são apresentados na Fotografia 2. A Fotografia 2 (a) ilustra o processo de cavitação nas pontas das pás da turbina (*leading edge cavitation*). A Fotografia 2 (b) apresenta o processo de cavitação de bolhas viajantes (*traveling bubble cavitation*) e a Fotografia 2 (c) o processo de redemoinho (*draft tube swirl*). Por último, a Fotografia 2 (d) apresenta o processo de cavitação em turbilhão entre as pás (*interblade vortex cavitation*).

Fotografia 2 – Diferentes tipos de cavitação em turbinas Francis: (a) cavitação nas pontas das pás da turbina (*leading edge cavitation*), (b) cavitação de bolhas viajantes (*traveling bubble cavitation*), (c) redemoinho (*draft tube swirl*) e (d) cavitação em turbilhão entre as pás (*interblade vortex cavitation*).



Fonte: Adaptado de Kumar, Saini (2010).

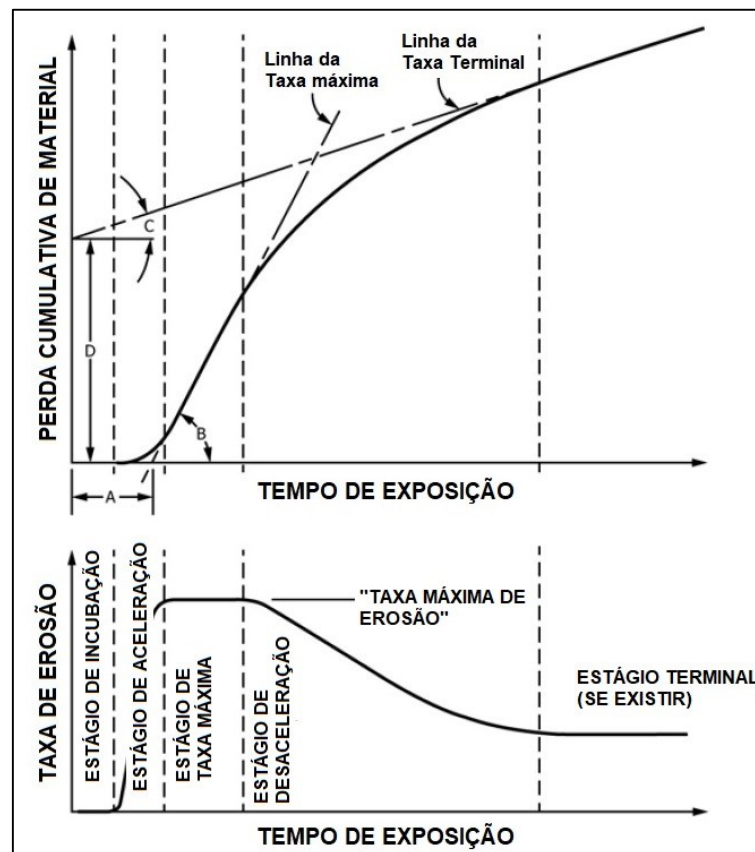
O maior problema na cavitação é o dano material causado pelas bolhas de vapor ao implodirem na proximidade de uma superfície sólida. O colapso das bolhas de vapor é um processo violento, que gera ondas de choque altamente localizadas e de alta amplitude, e microjatos. Quando este colapso ocorre na proximidade de uma superfície sólida, ocorre a geração de tensões superficiais altamente localizadas e transitórias. A repetição da carga devido ao colapso repetitivo de bolhas de vapor causa falha local da superfície devido à fadiga, e subsequente desprendimento de pedaços do material (BRENNEN, 2005).

A questão se o dano por cavitação é causado por microjatos ou por ondas de choque, geradas quando a nuvem remanescente da bolha de vapor atinge seu volume mínimo (ou por ambos), tem sido debatida por muitos anos. Nas décadas de 1940 e 1950, o foco estava nas ondas de choque geradas pelo colapso da bolha esférica de vapor. Quando o fenômeno do microjato foi observado pela primeira vez, o foco mudou para estudos sobre as pressões impulsivas geradas pelos microjatos (BRENNEN, 2005).

A cavitação em turbinas hidráulicas é gerada principalmente pela diferença de pressão da água existente ao longo das pás, proveniente da variação do fluxo de água sobre as mesmas. A perda de massa, assim como o processo de reparo, faz com que as superfícies das pás percam o perfil original, podendo agravar o fenômeno de cavitação (PUKASIEWICZ et al., 2012).

A cavitação em materiais sólidos tem diferentes estágios ou períodos de desenvolvimento: período de incubação, período de aceleração, período de taxa máxima, período de desaceleração, período terminal e, ocasionalmente, período catastrófico (ASTM G32-16, 2016), como podem ser observados no Gráfico 2.

Gráfico 2 – Estágios característicos do modelo de taxa de erosão-tempo, e parâmetros para representação da curva cumulativa de erosão-tempo.

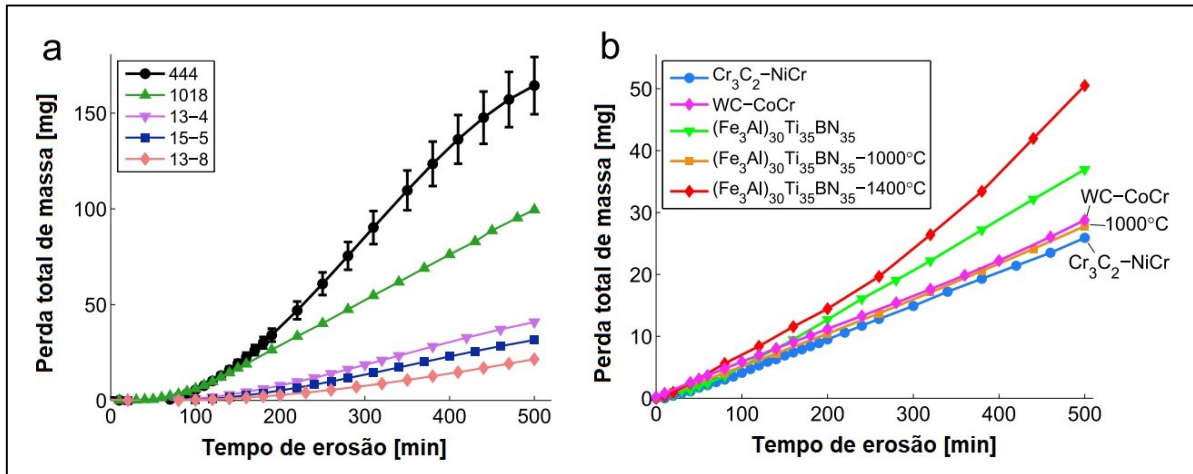


Fonte: Adaptado de ASTM G32-16 (2016).

No Gráfico 2 estão representados A: período nominal de incubação; tangente de B: taxa máxima de erosão; tangente de C: taxa de erosão terminal; D: interceptação da linha terminal. O período de incubação é o estágio inicial do fenômeno de cavitação, durante o qual a taxa de cavitação é zero ou insignificante comparada aos estágios subsequentes (ASTM G32-16, 2016). No estágio de aceleração, há um aumento da taxa de erosão, chegando a um valor máximo denominado de “taxa máxima de erosão”, a partir do qual a taxa de erosão tende a cair

e atingir, em alguns casos, o estágio terminal. O período de incubação de revestimentos HVOF, geralmente, é inferior a 10 minutos, e em alguns casos, nulo, como pode ser observado no Gráfico 3 (b) (TAILLON et al., 2016).

Gráfico 3 – Perda total de massa como função do tempo de erosão para (a) aços *bulk* e (b) revestimentos HVOF.



Fonte: Adaptado de Taillon et al. (2016).

Já para os aços *bulk*, tal como o SAE 1020, o período de incubação fica entre 70 e 160 minutos, enquanto que suas taxas de cavitação variam de 0,06 mg/h a 0,36 mg/h, como observado no Gráfico 3 (a) (TAILLON et al., 2016).

2.3.1 Ensaio Ultrassônico de Cavitação

Segundo Chahine, Franc e Karimi (2014), em ensaios ultrassônicos de cavitação, a cavitação é gerada por um equipamento vibratório empregando uma ponteira ultrasônica. As oscilações de alta frequência do sonotrodo, tipicamente dezenas de kHz, induzem uma formação cíclica de pressões muito altas e muito baixas, o que ocasiona uma alta tensão negativa no líquido. Isso pode ser facilmente entendido se considerado o campo acústico gerado pelo movimento de amplitude imposto pela ponteira do sonotrodo e dado por:

$$X(T) = A^{(1)} \cos(2\pi ft) \quad (8)$$

onde $X(T)$ é a posição vertical da ponteira do sonotrodo no instante t , $A^{(1)}$ é a amplitude de movimento da ponteira do sonotrodo e f é a frequência das oscilações vibratórias da ponteira.

A pressão acústica resultante em Pa é dada então por:

$$p = \rho_l v \dot{X} = -2\pi f \rho_l v A^{(1)} \text{sen}(2\pi ft) \quad (9)$$

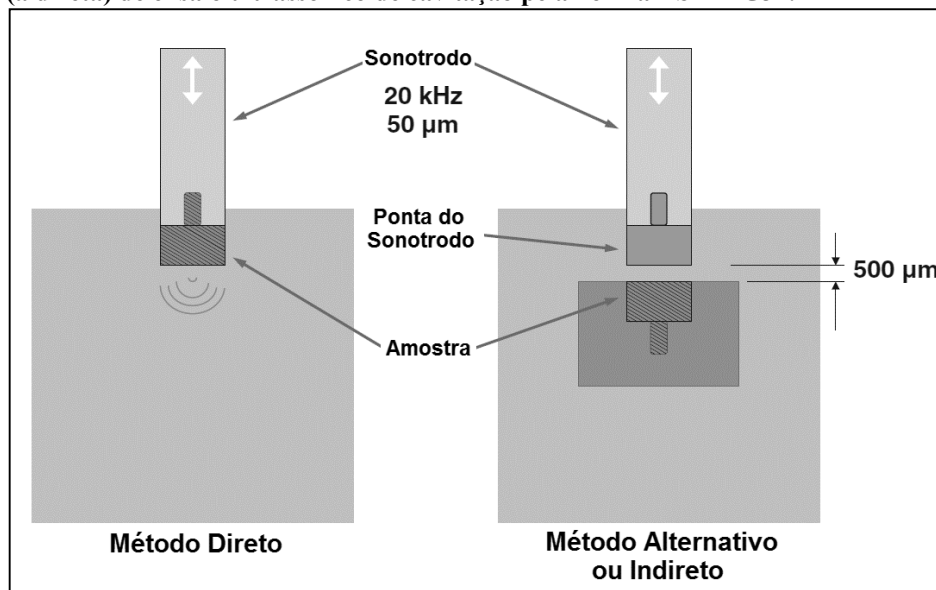
onde ρ_l é a densidade do líquido e v é a velocidade do som no líquido.

Tipicamente, o aparelho vibratório opera a 20 kHz e a $A^{(1)}$ é mantida a 25 μm com a ajuda de um microscópio bifilar. Chega-se, assim, à Equação (10), para a água:

$$p = -4.7 \times 10^6 \text{ sen}(2\pi ft) \quad (10)$$

Como a amplitude das oscilações de pressão é muito maior do que a pressão atmosférica (na realidade 47 atmosferas), isso resulta em quedas de pressão durante o ciclo negativo de pressão muito inferior à pressão crítica da maioria dos líquidos. Uma nuvem hemisférica de cavitação é formada na face exposta da amostra e, devido à sua dinâmica severa, resulta em crescimento de uma bolha de vapor e seu colapso (CHAHINE, FRANC, KARIMI, 2014). A Figura 4 ilustra um esquema do ensaio de cavitação ultrassônica.

Figura 4 – Esquema das configurações para o método direto (à esquerda) e indireto (à direita) de ensaio ultrassônico de cavitação pela norma ASTM G32.



Fonte: Adaptado de Chahine, Franc, Karimi (2014).

Em um método alternativo, ou indireto, da configuração (também conhecido como método da amostra estacionária), também ilustrado na Figura 4, uma amostra estacionária é posicionada a uma pequena distância, tipicamente 0,5 mm, abaixo da ponta do sonotrodo, feita de material resistente, geralmente titânio. Esse tipo de configuração é geralmente utilizado para materiais de difícil fabricação da ponteira, geralmente usado no modo direto (CHAHINE, FRANC, KARIMI, 2014).

2.3.2 Resistência à Cavitação

Diversas técnicas de engenharia de superfície são estudadas para aumentar a resistência à cavitação de equipamentos hidráulicos (KIM, LEE, 2010). De forma geral, uma maneira efetiva de aumentar a resistência ao desgaste de componentes hidráulicos é utilizando-se revestimentos, os quais podem ser aplicados por soldagem a arco (CHENG, LO, MAN, 2003), aspersão térmica a plasma (JAFARZADEH, VALEFI, GHAVIDEL, 2010), aspersão térmica HVOF e HVOF (KUMAR et al., 2016), entre outras técnicas.

Segundo Kushner e Novinski (1992) e Pawlowski (2008), os processos convencionais de soldagem, que aplicam grande quantidade de calor ao material, levam a mudanças microestruturais que demandam um tratamento térmico pós-soldagem (*Post Weld Heat Treatment* – PWHT). Os processos de aspersão térmica permitem a obtenção de revestimentos com mínimas modificações das propriedades do substrato, devido ao baixo nível de calor aplicado ao material durante o processo, além de possuir pouco ou nenhum limite de forma e tamanho de partes a serem aplicadas, e uma grande variedade de escolha de material.

Uma vez que o revestimento aspergido termicamente é aplicado, o mesmo previne o dano ao metal adjacente. Uma vez que o revestimento se torna a superfície ativa, futuros reparos da área afetada podem ser feitos utilizando revestimentos depositados por HVOF, ao invés de reparos por soldagem do substrato, obtendo-se, assim, custos mais baixos e um tempo de aplicação menor (BOY, 1997).

2.3.3 Endurecimento por Deformação

Ligas FeMnCrSi são caracterizadas por apresentar baixos valores de EFE (Energia de Falha de Empilhamento), e o mecanismo de deformação dominante é a formação de falhas de empilhamento. A resistência à cavitação de ligas com baixo valor de EFE é conhecidamente maior em relação a outros materiais, por aumentar o endurecimento por deformação, que pode ocorrer pela formação de martensita ϵ (HC) ou α' (CCC) por deformação (ALLAIN et al., 2004; YUPING, et al., 2007; SUCHARSKI, 2016). A formação de martensita ϵ na região de contorno de grão e de martensita α' no interior dos grãos pode levar a uma excelente resistência à cavitação (YUN et al., 2015).

Diferentes estudos relacionam a transformação $\gamma \rightarrow \epsilon$ durante o processo de cavitação com o aumento da resistência à cavitação, sendo mais desejável e efetiva que a transformação

$\gamma \rightarrow \alpha'$ no aumento da resistência do material, ao bloquear o movimento de deslocamento, aumentando, assim, a dureza da matriz pelo efetivo endurecimento por deformação (YUN et al., 2015; PARK et al., 2013; KIM et al., 2006).

2.4 ASPERSÃO TÉRMICA

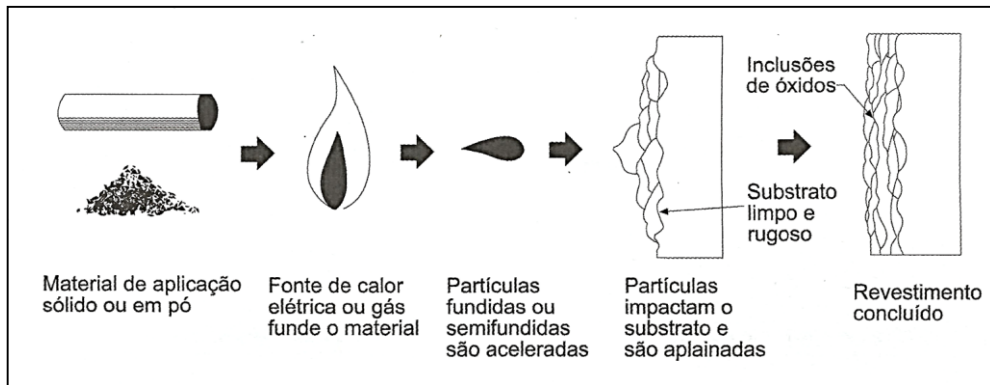
Aspersão térmica é o processo no qual materiais metálicos ou não metálicos em forma de partículas fundidas, semi-fundidas ou sólidas são depositados em um substrato. Revestimentos podem ser formados se as partículas são capazes de se deformar plasticamente no impacto com o substrato, o que pode acontecer somente se elas estiverem fundidas ou parcialmente fundidas e suficientemente rápidas para causar uma extensa deformação na superfície (PAWLOWSKI, 2008).

O material a ser depositado, inicialmente encontrado na forma de pó, arame ou vareta, é alimentado a uma pistola de aspersão, que possui uma fonte de calor, cuja origem pode ser combustão de gases ou arco elétrico. A fonte fornece o calor necessário para que o material atomizado atinja um estado de alta plasticidade, e os gases do plasma, ar comprimido ou gases provenientes da combustão aceleram as partículas do material contra a superfície do substrato a ser revestido (TAKIMI, 2004).

A aderência do material à superfície do substrato e às outras partículas previamente depositadas é realizada pelo estado altamente energético e consequente achatamento das partículas devido à colisão sucessiva com a superfície, gerando, entre outros, ancoramento mecânico nas irregularidades da superfície colidida e camadas de estrutura tipicamente laminar. A estrutura é então formada por uma série de lamelas sobrepostas, oriundas do espalhamento destas partículas fundidas, parcialmente fundidas ou sólidas (TAKIMI, 2004; MARIANO, PAREDES, JUNIOR, 2007).

Segundo Lima e Trevisan (2007), muitos metais, cerâmicas, compostos intermetálicos, alguns plásticos orgânicos e certos vidros podem ser depositados por um ou mais processos de aspersão térmica. A Figura 5 apresenta um esquema geral de funcionamento dos processos de aspersão térmica.

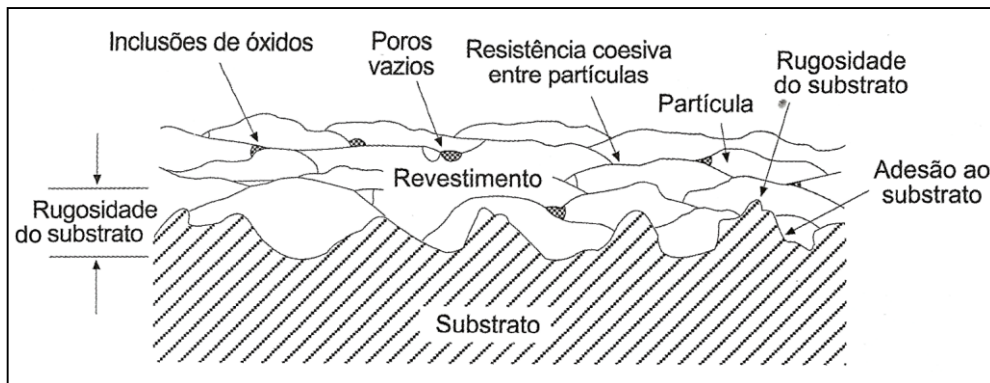
Figura 5 – Esquema de funcionamento do processo de aspersão térmica.



Fonte: Lima e Trevisan (2007).

As principais características das camadas depositadas por aspersão térmica são apresentadas na Figura 6, onde se ilustra esquematicamente a seção transversal de um revestimento aspergido.

Figura 6 – Seção transversal de um revestimento aspergido, apresentando a estrutura lamelar de óxidos e inclusões.



Fonte: Lima e Trevisan (2007).

O processo de deposição por aspersão térmica promove a formação de camadas lamelares com ocorrência de inclusões de óxidos e defeitos como poros, como pode ser observado na Figura 6. A presença de óxidos interlamelares é provocada pela oxidação das partículas durante o período de aquecimento na chama, ou também devido ao período entre passes. A velocidade dos gases então irá contribuir diretamente para a quantidade de óxidos nos revestimentos (TAKIMI, 2004).

A presença de poros ocorre devido à incompleta cobertura da superfície pelas partículas aspergidas, o que é causado pela incapacidade do material em comprimir os gases existentes entre as lamelas ou entre as lamelas e o substrato. A sua formação está relacionada com a temperatura, densidade, tensão superficial, viscosidade das partículas fundidas,

velocidade de impacto e distribuição granulométrica. Baixas temperaturas e/ou velocidades de impacto, assim como maiores partículas tendem a aumentar a presença de poros (MARANHO, 2006; SOBOLEV, GUILHERMANY, 1994; SEDLÁCEK, 1992).

Os processos de aspersão térmica possuem geralmente distâncias de projeção de partículas que podem variar de 70 a 300 mm. Para a obtenção de uma aderência adequada ao substrato este deve ser previamente preparado por meio de jateamento abrasivo, o que torna a superfície limpa e rugosa, promovendo um melhor ancoramento mecânico das partículas no momento do impacto (PUKASIEWICZ, 2008).

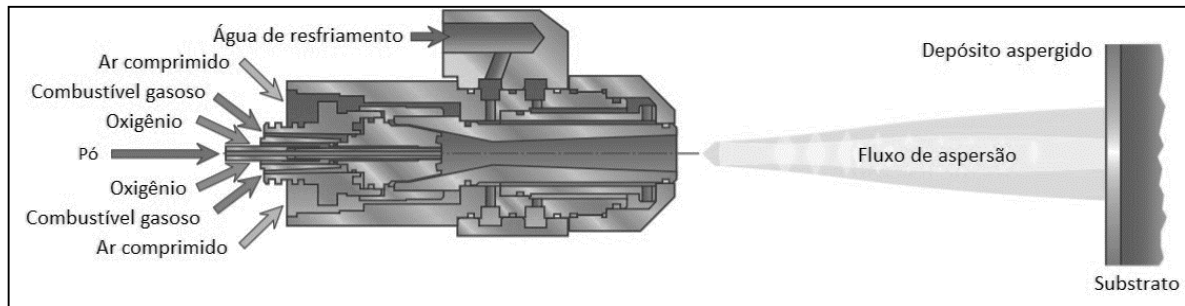
2.4.1 Processo Oxi-combustível de Alta Velocidade (HVOF)

O processo de aspersão térmica oxi-combustível de alta velocidade (HVOF - *High Velocity Oxygen Fuel*) foi desenvolvido no final dos anos 1970 e no início dos anos 1980. O desenvolvimento do processo HVOF por Browning trouxe significativo progresso na qualidade de revestimentos de metais, ligas e metais duros. Nos sistemas HVOF de primeira e segunda geração, a combustão ocorre na faixa de pressão de 300 a 500 kPa e a chama alcança uma velocidade supersônica no processo de expansão no bocal de saída. Os de terceira geração operam com pressões de combustão mais altas, de 600 kPa a 1MPa, alcançando também velocidades de partículas maiores em relação aos outros dois sistemas (PAWLOWSKI, 2008; BROWNING, 1983; LIMA, TREVISAN, 2007; SOBOLEV, GUILHERMANY, NUTTING, 2004).

Na aspersão térmica oxi-combustível de alta velocidade, um combustível líquido (por exemplo, querosene) ou gasoso (por exemplo, hidrogênio, propano, propileno, metil-acetileno-propadieno) é pré-misturado com oxigênio e queimado em uma câmara de combustão. Os produtos da combustão são liberados e se expandem por meio de um bocal, onde as velocidades do gás se tornam supersônicas. O pó é introduzido no bocal, geralmente axialmente, mas em algumas tochas radialmente, e é aquecido e acelerado para fora do mesmo. O sistema de refrigeração da câmara de combustão e do bocal é feita a água (LIMA, TREVISAN, 2007).

Uma tocha de um sistema HVOF utilizando gás (propano ou hidrogênio) como combustível gasoso é apresentada esquematicamente na Figura 7.

Figura 7 – Esquema de uma tocha de aspersão HVOF de combustível gasoso.



Fonte: Adaptado de Oerlikon Metco (2017).

O fluxo de aspersão é geralmente repleto de partículas parcialmente fundidas. As velocidades do gás têm sido medidas na faixa de 1500 a 2000 m/s, enquanto a velocidade de partículas tem sido indicada na literatura técnica como sendo de 550 a 800 m/s (KREPSKI, 1993). A temperatura de chama é da ordem de aproximadamente 2900 °C, o que dificulta a aspersão de cerâmicas e alguns metais refratários. Como as partículas atingem o substrato com altas velocidades de impacto, estas não necessitam estar completamente fundidas para se obter um revestimento de qualidade (LIMA, TREVISAN, 2007).

As partículas utilizadas no processo HVOF possuem tamanho usual de 5 a 45 μm . A taxa de alimentação de pós varia de 20 a 80 g/min. A distância de aspersão é de 120 a 300 mm e as taxas de fluxo de gás combustível estão entre 40 a 60 L/min e o fluxo de oxigênio é superior, chegando a até 430 L/min (LIMA, TREVISAN, 2007).

A modificação da vazão de gás e da taxa oxigênio/combustível influencia tanto a temperatura, quanto a velocidade das partículas. Como resultado, o processo HVOF tem a capacidade de produzir revestimentos densos com baixos graus de oxidação e que são bem conectados ao substrato (MARANHO et al., 2008).

Revestimentos HVOF são utilizados para proteção de partes mecânicas e componentes contra o desgaste, como, por exemplo, por cavitação. Isso ocorre devido à baixa porosidade dos revestimentos depositados por esse processo, aos altos valores de dureza, baixa quantidade de óxidos, alta adesão (superior a 70 MPa) e tensões de compressão (YUPING et al., 2007).

2.4.2 Processo Ar-Combustível de Alta Velocidade (HVOF)

O processo ar-combustível de alta velocidade, abreviado como HVOF (*High-Velocity Air-Fuel*), é um processo de aspersão térmica de alta velocidade, que utiliza ar como o gás

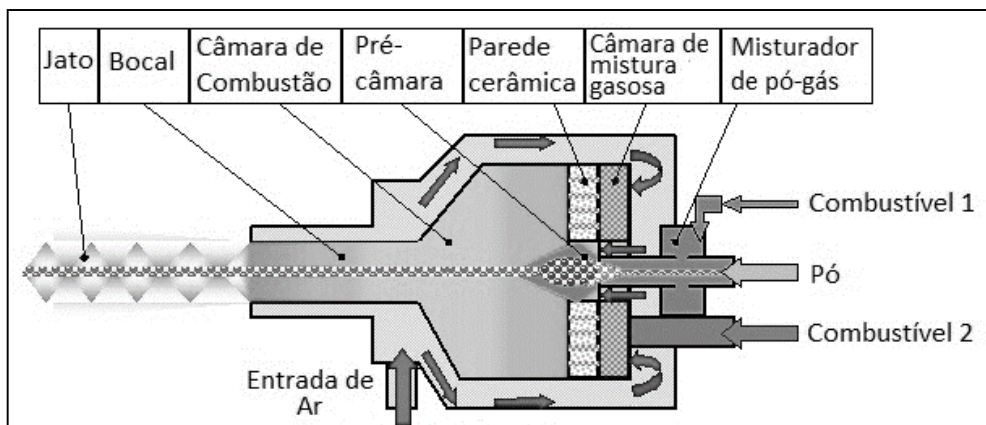
oxidante. Tal como o processo HVOF, o processo HVAF começou com patentes desenvolvidas por Browning (BROWNING, 1992, 1993).

De acordo com esse conceito inicial de HVAF, o pó é injetado em um bico e arrastado por uma corrente de gás quente supersônico, de temperatura inferior ao ponto de fusão do material do pó. As partículas sólidas de pó são aquecidas e aceleradas até velocidades extremas. No impacto com o substrato, a energia cinética das partículas é convertida em energia térmica, que aquece ainda mais as partículas e possibilita que estas fundam ou deformem o suficiente para fazer parte do revestimento (BERGER et al., 2013).

Um dos sistemas comerciais iniciais foi o HVAF "Aerospray", o qual utilizava parafina como combustível e era baseado em sua patente (BROWNING, 1992, 1993). Diversos modelos de pistola eram disponíveis. Após uma melhoria inicial da pistola HVAF, com a introdução de um bloco de queimador permeável na câmara de combustão interna (BELASHCHENKO, BARANOVSKI, 1999), mais progresso foi realizado pela introdução de um membro catalítico no queimador interno (BARANOVSKI, VERSTAK, 2001).

A Figura 8 apresenta um esquema de uma tocha HVAF.

Figura 8 – Esquema de uma tocha de aspersão HVAF.



Fonte: Adaptado de Kermetico (2017).

O processo HVAF, assim como o HVOF, tem sido largamente utilizado para a deposição de diversos revestimentos. Estes dois processos exibem revestimentos com baixa porosidade, elevadas dureza, adesão e tensões de compressão (KOUTSKY, 2004; WIELAGE et al., 2006; ZHAO et al., 2005).

A principal diferença entre os dois processos é que o processo HVAF utiliza ar comprimido ao invés de oxigênio puro como comburente. Isso leva a um nível inferior de oxidação nos revestimentos HVAF, porém provendo uma temperatura inferior ao processo. Porém, para revestimentos metálicos de menor ponto de fusão, este processo apresenta

superioridade ao reduzir consideravelmente a oxidação. Devido à adoção de ar comprimido no lugar do oxigênio, o processo HVAF é um processo de aspersão relativamente mais barato em relação ao HVOF (GUO et al., 2011).

A Tabela 1 apresenta uma comparação entre dois equipamentos de aspersão térmica HVOF e HVAF.

Tabela 1 – Comparação entre os equipamentos de aspersão térmica HVOF (Diamond-Jet) e HVAF (M3).

Pistola	Diamond-Jet (HVOF)	M3 (HVAF)
Velocidade de partículas (m/s)	450-600	960-1300
Combustível	Hidrogênio	Propano
Tipo de resfriamento	Ar/água	Ar
Taxa de aspersão (para metais duros, kg/h)	5,4	23
Taxa de aspersão (para pó à base de carvão de tungstênio (WC), kg/h)	4,2	28
Custo para aspergir 1 kg de pó à base de WC	\$ 40,6 - 43,10	\$ 2,75
Custo para aspergir 1 kg de pó metálico	\$ 31,70 - 33,70	\$ 3,35

Fonte: Adaptado de hvaf.com (2017).

A análise da Tabela 1 ilustra que, comparativamente, o processo HVAF apresenta custos de aspersão bem inferiores ao processo HVOF, além de possuir maior taxa de deposição. Essas são algumas das vantagens do processo HVAF sobre o HVOF.

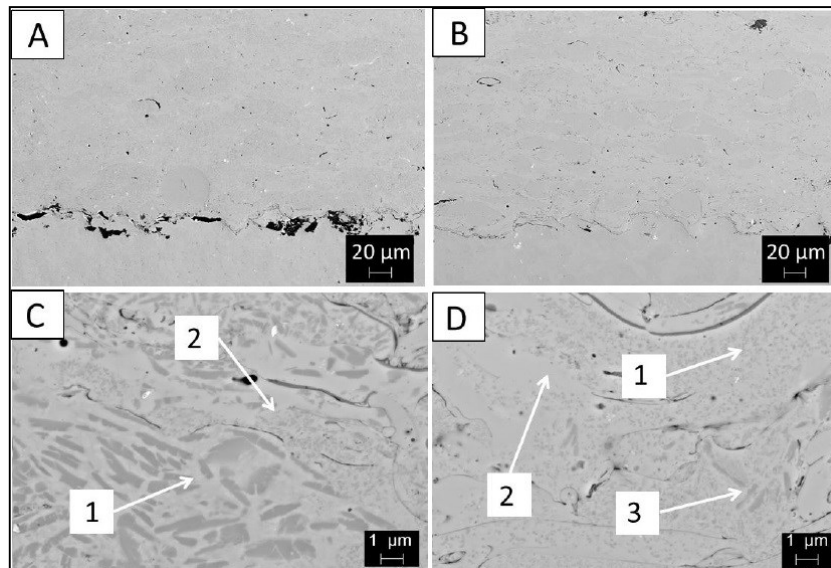
2.5 RESISTÊNCIA À CAVITAÇÃO DE REVESTIMENTOS ASPERGIDOS

Milanti et al. (2014) apresentaram um estudo das características e propriedades ao desgaste de ligas FeNiCrBC e FeNiCrMoBC depositados por HVOF. Adições de Cr, Ni, B e Mo tiveram como objetivo alcançar diferentes propriedades dos revestimentos. Como referência, foram utilizados revestimentos convencionais à base de Ni e WC depositados por HVOF. O objetivo do trabalho era avaliar revestimentos HVOF à base de Fe como alternativa a revestimentos convencionais e caros à base de carbonetos com matriz de Ni e Co para aplicações de resistência ao desgaste.

Um sistema HVOF Sulzer Metco Diamond-Jet com tocha híbrida 2700 foi utilizado na deposição dos pós em substratos de aço baixo carbono. Os pós comerciais, atomizados a gás, utilizados possuíam granulometria de: $-45 + 15 \mu\text{m}$ (FeNiCrBC), $-40 + 20 \mu\text{m}$ (FeNiCrMoBC); os pós comerciais utilizados como referência foram: pó aglomerado e sinterizado de WCCoCr_1 ($-38 + 15 \mu\text{m}$), pó sinterizado de WCCoCr_2 ($-45 + 16$) e pó atomizado de NiCrFeSiBC ($-45 + 15 \mu\text{m}$) (MILANTI et al., 2014).

A caracterização microestrutural dos revestimentos (Fotografia 3) indicou microestrutura densa dos revestimentos à base de Fe, com porosidade inferior a 1% em volume (MILANTI et al., 2014).

Fotografia 3 – Seções transversais apresentando a microestrutura dos revestimentos HVOF, FeNiCrBC (A, C) e FeNiCrMoBC (B, D).



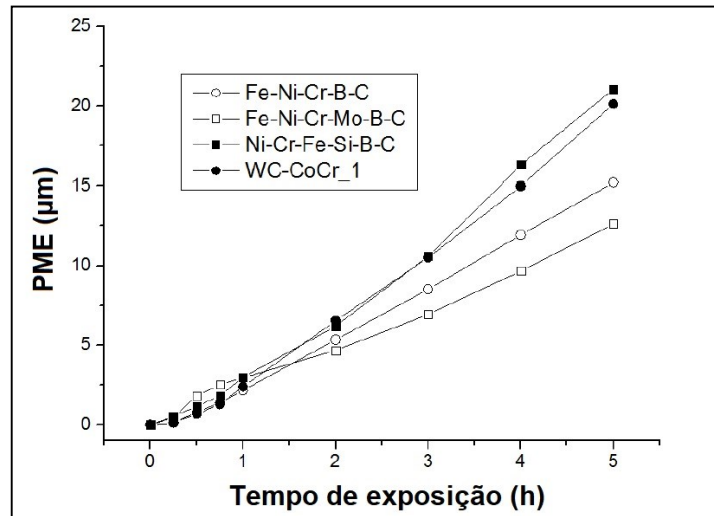
Fonte: Adaptado de Milanti et al. (2014).

O revestimento FeNiCrBC apresentou uma microestrutura das lamelas semelhante à do pó correspondente (precipitados longos em forma de agulha, indicados por “1” na Fotografia 3c), com presença de alguns precipitados de grão fino (ricos em Cr e B, indicados por “2” na Fotografia 3c). A microestrutura do revestimento FeNiCrMoBC apresentou uma maior quantidade de partículas caracterizadas por precipitados de grão fino (indicados por “1” na Fotografia 3d) e pequeno desenvolvimento de partículas livres de precipitados, consistente com uma solução supersaturada ou fase amorfa (indicados por “2” na Fotografia 3d). Somente algumas partículas retêm precipitados similares aos dos pós (indicado por “3” na Fotografia 3d). Foi inferido que as partículas do pó FeNiCrMoBC passaram por maior fusão, ao possuírem menor granulometria e parâmetros mais quentes utilizados durante a deposição (MILANTI et al., 2014).

Foi avaliada a resistência dos revestimentos à cavitação e ao desgaste abrasivo. Para o ensaio de cavitação, foi utilizado um sistema vibratório seguindo a norma ASTM G32, com uma frequência de 20 kHz e uma amplitude de 50 µm, com o fluido mantido a 25 °C (MILANTI et al., 2014).

A perda de massa foi avaliada até 5 horas de ensaio, como visualizado no Gráfico 4.

Gráfico 4 – Variação da profundidade média de erosão (PME) dos revestimentos HVOF dentro de 5 horas de ensaio.



Fonte: Adaptado de Milanti et al. (2014).

Os resultados da resistência à cavitação demonstraram que a melhor resistência à cavitação foi a da liga FeNiCrMoBC (2,43 $\mu\text{m}/\text{h}$) durante as 5 horas de ensaio. Até uma hora de ensaio a liga WCCoCr apresentou maior resistência, porém com o arranque das partículas duras a erosão tende a aumentar, criando maior perda de massa (4,39 $\mu\text{m}/\text{h}$). A liga FeNiCrMoBC apresentou maior coesão interpartículas do que o revestimento FeNiCrBC (3,87 $\mu\text{m}/\text{h}$), o que levou a sua resistência à erosão por cavitação ser mais elevada. A maior perda de massa foi a da liga NiCrFeSiBC (4,62 $\mu\text{m}/\text{h}$) (MILANTI et al., 2014).

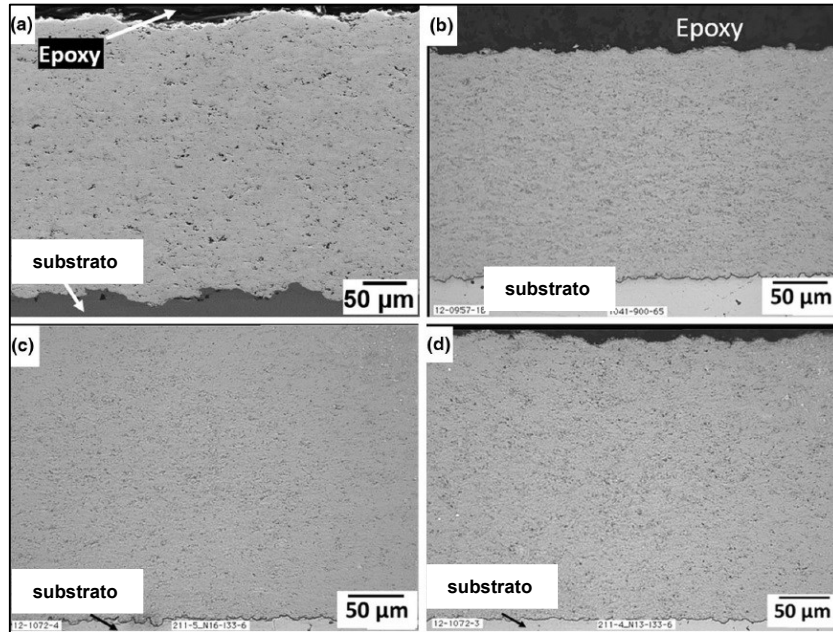
Os autores concluíram que a liga FeNiCrMoBC, por possuir maior energia de deformação elástica (determinada por testes de indentações instrumentadas), o que juntamente com a maior coesão interpartículas, determinada pela menor diferença entre as durezas micro e nano, possuiu uma maior dissipação de energia durante o impacto das bolhas de cavitação.

Kumar et al. (2016) estudaram o efeito da velocidade das partículas aspergidas na resistência à cavitação de revestimentos de turbinas hidráulicas 86WC10Co4Cr depositados por HVOF e HVAF. Os autores depositaram o revestimento HVOF utilizando um sistema JP5000 (amostra HVOF) em um substrato de aço inoxidável SS410. Os revestimentos HVAF foram depositados em um sistema AK06, com os bocais 5O (amostra HVAF-1), 5E (amostra HVAF-2), e 5L (amostra HVAF-3), para comparação.

Os testes de erosão por cavitação foram realizados em um sistema ultrassônico VCX 1500 seguindo a norma ASTM G32-03. Os ensaios tiveram duração máxima de 13 h e as medições de perda de massa foram realizadas a cada 1 h, e o progresso do dano à superfície foi analisado em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (KUMAR et al., 2016).

A Fotografia 4 apresenta a microestrutura dos revestimentos como aspergidos.

Fotografia 4 – Seções transversais apresentando a microestrutura dos revestimentos (a) HVOF, (b) HVAF-1, (c) HVAF-2 e (d) HVAF-3.

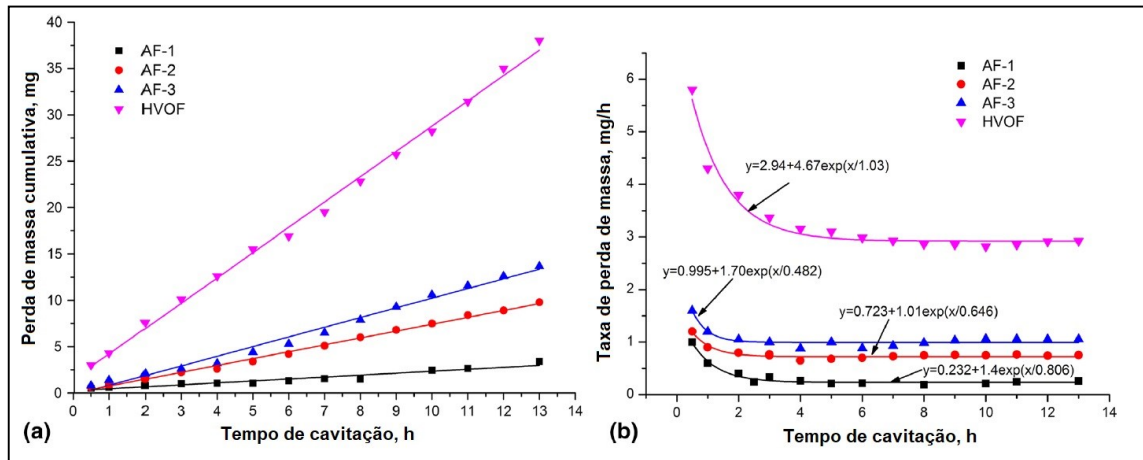


Fonte: Adaptado de Kumar et al. (2016).

Os resultados da análise microestrutural indicaram porosidade dos revestimentos inferior a 1% e dureza superior nos revestimentos HVAF, alcançando uma dureza Vickers, com carga de 300 gramas-força, de 1473 HV para a velocidade de aspersão de 1010 m/s. A presença de tensões residuais compressivas foi observada em todos os revestimentos, tendo valores mais elevados com o aumento da velocidade de projeção das partículas. Os revestimentos HVOF apresentaram tensões residuais compressivas de até 300 MPa, enquanto que os revestimentos HVAF apresentaram entre 360 e 500 MPa. Isso indica que houve maior efeito *peening* (martelamento) nas camadas depositadas a maiores velocidades e mais baixas temperaturas, características do processo HVAF (KUMAR et al., 2016).

Os resultados de resistência à cavitação (Gráfico 5) indicam uma taxa de perda de massa inferior para os revestimentos HVAF, entre 0,23 a 0,99 mg/h, enquanto que para os revestimentos HVOF chegou a 2,94 mg/h (KUMAR et al., 2016).

Gráfico 5 – Gráficos de (a) perda de massa (b) taxa de perda de massa dos diferentes revestimentos durante cavitação.



Fonte: Adaptado de Kumar et al. (2016).

A análise do dano superficial indica que a erosão iniciou predominantemente nas regiões de poros e levou a formação de crateras nas regiões afetadas com o tempo de ensaio (KUMAR et al., 2016). Os autores concluem que a resistência superior à cavitação dos revestimentos HVOF é devida à elevada dureza e coesão da matriz de WC durante os períodos prolongados de exposição à cavitação, principalmente devido ao papel importante que a velocidade de partículas tem sobre a formação de um revestimento denso com alto nível de tensões residuais compressivas.

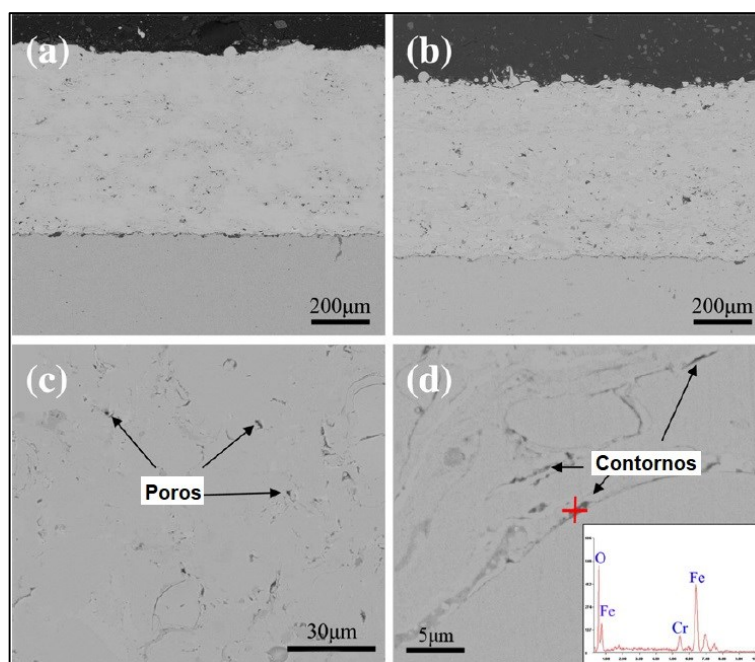
2.6 RESISTÊNCIA À CORROSÃO E CAVITAÇÃO-CORROSÃO DE REVESTIMENTOS ASPERGIDOS

Guo et al. (2011) estudaram a estrutura e a resistência à corrosão de revestimentos à base de Fe depositados pelos processos HVOF (JP5000) e HVOF (UniqueCoat Intelli-Jet AC). Os pós, $Fe_{49,7}Cr_{18}Mn_{1,9}Mo_{7,4}W_{1,6}B_{15,2}C_{3,8}Si_{2,4}$ foram preparados por atomização e separados. O pó utilizado no estudo possuía granulometria de $-45 \mu m$ e foi depositado em substrato de aço (0,45% C).

O comportamento de corrosão dos revestimentos foi avaliado por meio de medições eletroquímicas. As curvas de polarização foram obtidas com uma taxa de varredura de 0,5 mV/s em uma solução de 3,5% de NaCl a 25 °C, após as amostras serem imersas na solução por 1 hora para a estabilização do potencial de corrosão (GUO et al., 2011).

Os resultados obtidos da análise microestrutural (Fotografia 5) indicam que a quantidade de oxigênio existente nos revestimentos foi de 0,68% e 0,48%, para os revestimentos HVOF e HVAF, respectivamente, o que indica menor nível de oxidação do revestimento HVAF (GUO et al., 2011).

Fotografia 5 – Seção transversal apresentando a microestrutura dos revestimentos (a, c) HVAF e (b, d) HVOF.

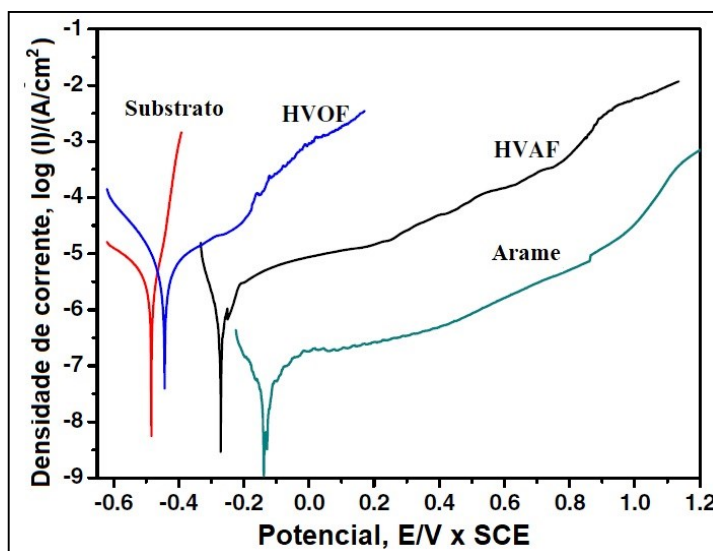


Fonte: Adaptado de Guo et al. (2011).

Os revestimentos exibiram estrutura densa, com porosidade similar de 0,4% (em área). Na Fotografia 5 (d), o resultado de EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) indica que os contornos escuros contêm, em sua maioria, óxidos de ferro.

O comportamento dos revestimentos à corrosão (Gráfico 6) foi superior ao do substrato, sendo que o substrato sofre efeito *pitting* quase imediatamente na região de polarização anódica da curva de Tafel, enquanto que os revestimentos sofrem uma passivação espontânea com alto potencial de corrosão e baixa densidade de corrente, na faixa de 10^{-5} A/cm² (GUO et al., 2011). Em comparação com o revestimento HVOF, o revestimento HVAF apresentou melhor resistência à corrosão, observado pelo maior potencial de corrosão e de *pitting*.

Gráfico 6 – Curvas de polarização dos revestimentos HVAF e HVOF em comparação com o substrato e arame amorfo, em solução de 3,5% de NaCl.



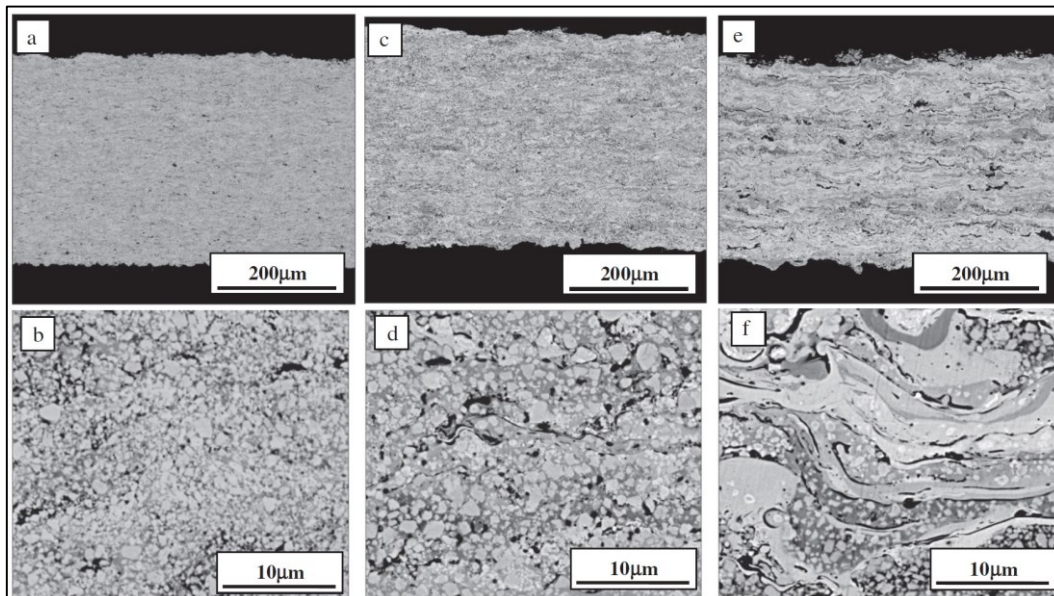
Fonte: Adaptado de Guo et al. (2011).

Os autores concluem, então, que o revestimento HVAF apresenta melhor resistência à corrosão devido ao nível inferior de oxigênio, sendo que os contornos de óxidos formados entre as partículas semi-fundidas no revestimento HVOF podem se tornar canais de difusão para os eletrólitos, o que afeta a formação de um filme passivo e leva a uma corrosão interna do revestimento (GUO et al., 2011).

Wang et al. (2013) estudaram o desgaste e desempenho quanto à corrosão de revestimentos WC10Co4Cr depositados por diferentes processos HVAF e HVOF em substratos de aço baixo carbono. Para a deposição HVAF, foi utilizada granulometria do pó de +5–30 μm em um sistema Kermetico AK 07 (propano), para as deposições HVOF, uma granulometria de +15–45 μm nos sistemas Praxair JP8000 (querosene) e Deloro Stellite Jet Kote III (propileno). A composição química dos pós em porcentagem foi de: W: 80,29%, C: 5,23%, Co: 10,28%, e Cr: 3,96%. Os revestimentos foram submetidos a ensaio de desgaste por abrasão, desgaste por deslizamento e corrosão eletroquímica. O comportamento eletroquímico foi examinado em uma solução de 3,5% de NaCl em um sistema CHI660B DSP. O potencial de corrosão foi determinado pela imersão em solução de 3,5% em peso de NaCl por 30 minutos.

Os resultados da caracterização dos revestimentos (Fotografia 6) indicaram revestimentos com algum grau de microestruturas laminares brancas com presença de carbonetos de W_2C e WC.

Fotografia 6 – Seção transversal apresentando a microestrutura dos revestimentos das pistolas (a, b) HVOF AK 07, (c, d) HVOF JP8000 e (e, f) HVOF Jet Kote III.



Fonte: Adaptado de Wang et al. (2013).

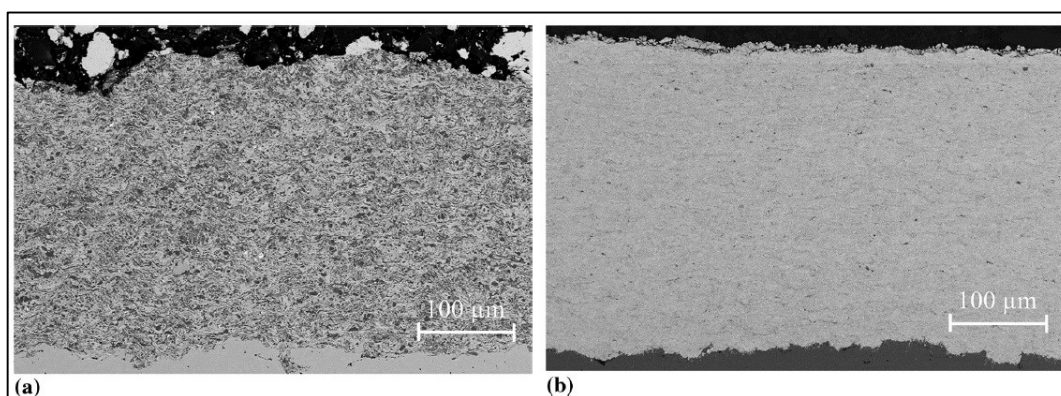
Os revestimentos HVOF apresentaram microtrincas, atribuídas às altas taxas de resfriamento das partículas fundidas sendo depositadas no substrato. O comportamento dos revestimentos durante o ensaio de corrosão mostrou maior resistência do revestimento HVOF, que apresentou menor densidade de corrente de corrosão, atribuída pelos autores a maior presença de Cromo e sua densa microestrutura, sem trincas. Isso demonstra que os mecanismos de corrosão foram influenciados pela composição das fases e microestrutura dos revestimentos (WANG et al., 2013).

Bobzin et al. (2016) estudaram a resistência ao desgaste e à corrosão de revestimentos à base de Fe com adição de partículas de TiC para aplicação em sistemas hidráulicos. A liga utilizada para o estudo possui uma matriz à base de ferro (composição em peso: 51.5%-Fe, 27%-Cr, 18%-Ni, and 3%-Mo e 34% de TiC. Altos valores de Cr e Ni foram escolhidos para garantir alta resistência à corrosão. O pó utilizado para deposição foi aglomerado e sinterizado com um tamanho de partícula de $-45+10 \mu\text{m}$. Os grãos de TiC possuíam tamanho aproximado de $2 \mu\text{m}$. Dois revestimentos foram utilizados como referência: um revestimento HVOF (AK-07, Kermetico) de WC/CoCr ($-30+5 \mu\text{m}$), com partículas de WC de tamanho $0,9 \mu\text{m}$, e um revestimento de Cromo duro. Todos os revestimentos foram aplicados sobre substratos de aço carbono (C45). Dois sistemas HVOF foram utilizados para depositar os revestimentos Fe/TiC: um sistema HVOF K2 de combustível líquido (querosene e oxigênio) e um sistema HVOF

DJ2700 de combustíveis eteno e oxigênio. A análise da resistência à corrosão dos revestimentos foi realizada por meio de curvas de densidade de corrente em função do potencial.

Os resultados indicaram uma microestrutura densa e homogênea (Fotografia 7), com porosidade variando de 1% a 2,5% para as amostras Fe/TiC, e menor de 1% para o revestimento WC/CoCr.

Fotografia 7 – Seção transversal apresentando os revestimentos termicamente aspergidos (a) Fe/Ti e (b) WC/CoCr.



Fonte: Adaptado de Bobzin et al. (2016).

Os dados de corrosão indicaram que o substrato apresentou a menor resistência à corrosão, com a maior densidade de corrente de corrosão. Os revestimentos Fe/TiC e WC/CoCr apresentaram densidade de corrente similar e de uma ordem de magnitude menor que a do substrato, porém diferindo no potencial de corrosão, sendo este mais nobre para o caso do revestimento WC/CoCr (BOBZIN et al., 2016).

Os autores concluíram que, para aplicações hidráulicas, os revestimentos estudados Fe/TiC demonstraram propriedades de resistência à corrosão e ao desgaste comparáveis com revestimentos como WC/CoCr e Cromo duro. Algumas propriedades vantajosas dos revestimentos Fe/TiC seriam seu baixo custo e fácil usinagem, tornando-os muito atrativos como revestimentos para sistemas usados em aplicações hidráulicas.

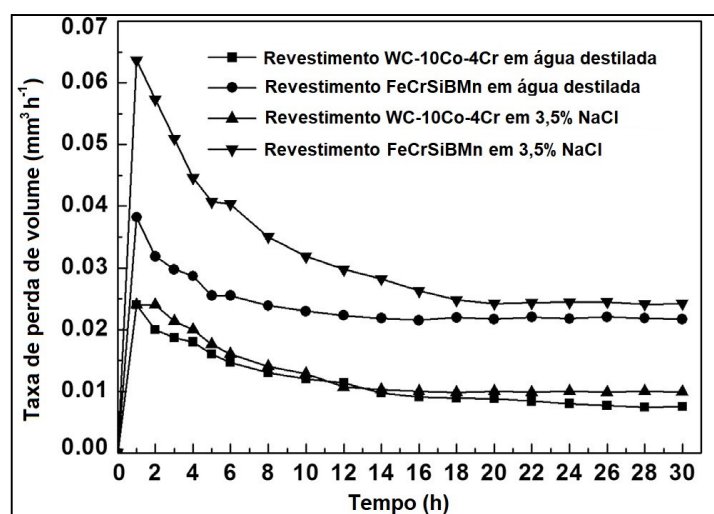
Hong et al. (2016) estudaram o efeito sinérgico da erosão por cavitação e corrosão de revestimentos WCCoCr e FeCrSiBMn preparados por HVOF. O objetivo deste estudo foi avaliar a importância relativa da erosão da cavitação, corrosão e o sinergismo entre eles no dano geral de cavitação e corrosão causado em revestimentos HVOF. Os pós utilizados possuíam tamanho de partícula de 15-45 µm, de composição 4%-Cr, 10%-Co, 5,3%-C, 80,7%-W para o revestimento WCCoCr e 44,7%-Cr, 1,98%-Si, 2,97%-B, 0,08%-Mn e 50,27%-Fe para o

revestimento FeCrSiBMn. Os pós foram depositados em substratos de aço inoxidável 1Cr18Ni9Ti utilizando o sistema HVOF JP8000.

Os experimentos de erosão por cavitação-corrosão foram realizados em um sistema de cavitação com um sistema de teste eletroquímico, de acordo com a norma ASTM G32-10, e água destilada e uma solução de 3,5% de NaCl foram utilizados como líquidos de teste. A perda de massa das amostras foi medida periodicamente, e transformada posteriormente em perda volumétrica. Para os dados de corrosão eletroquímica, foi utilizado um potenciostato EG & G Princeton modelo 263 A & 5210 e um software M398 para coletar as informações eletroquímicas durante condições estáticas e de cavitação. A densidade de corrente e o potencial de corrosão foram obtidos por meio da técnica de extrapolação de Tafel (HONG et al., 2016).

Os resultados indicaram uma maior perda de massa por cavitação nas amostras testadas, Gráfico 7, em solução de 3,5% de NaCl, indicando que a corrosão acelera o dano por cavitação dos revestimentos.

Gráfico 7 – Taxas cumulativas de perda de volume como função do tempo para os revestimentos WC10Co4Cr e FeCrSiBMn em água destilada e solução de 3,5% de NaCl sob cavitação.



Fonte: Adaptado de Hong et al. (2016).

Dentre os revestimentos, o WC10Co4Cr apresentou maior resistência à cavitação, comparado ao FeCrSiBMn e substrato. Isso foi atribuído à menor presença de inclusões e à maior dureza do revestimento WC10Co4Cr (1423 HV_{0,1} contra 1082 HV_{0,1} do revestimento FeCrSiBMn). Porém, o dano devido à corrosão foi inferior no revestimento FeCrSiBMn devido ao maior conteúdo de Cromo nesta liga (HONG et al., 2016).

Sadeghimeresht et al. (2016) estudaram revestimentos à base de Ni preparados pelos métodos HVAF, HVOF e APS (*Air Plasma Spray*) para aplicações de proteção à corrosão. O

objetivo deste trabalho era entender o efeito da microestrutura nos mecanismos de corrosão e avaliar os caminhos de difusão de elementos como Cr e Al para formar uma camada passiva em diferentes tipos de processo de aspersão. Os substratos utilizados foram aço estrutural de baixo carbono Domex 355. Para a deposição, foram utilizados um equipamento APS Sulzer Metco F4-MB, um equipamento HVOF Sulzer Metco DJ2600 e um equipamento HVAF Uniquecoat M3.

Para o teste de corrosão, foi utilizado um potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica em solução de 3,5% de NaCl. As amostras dos revestimentos foram utilizadas como eletrodo de trabalho, um eletrodo de calomelano foi usado como eletrodo de referência e um eletrodo de platina foi utilizado como contra-eletrodo. As amostras ficaram imersas durante 3 horas na solução para estabilização. As curvas de polarização foram geradas com uma taxa de varredura de 1,0 mV/s, com variação de potencial de -250 a +2000 mV, em um equipamento IVIUMSTAT (SADEGHIMERESHT et al., 2016). A resistência de polarização foi calculada pela equação de Stern-Geary (STERN, GEARY, 1957).

Os resultados indicaram que diferenças significantes de microestrutura foram observadas pelos revestimentos de mesma composição, porém depositados por métodos diferentes. Poros e microtrincas não foram observadas nos revestimentos HVAF, porém foram observados nos revestimentos das outras técnicas, em especial APS. Os revestimentos HVAF apresentaram melhores características e também maior resistência à corrosão, comparado aos outros processos, para todas as ligas estudadas (SADEGHIMERESHT et al., 2016).

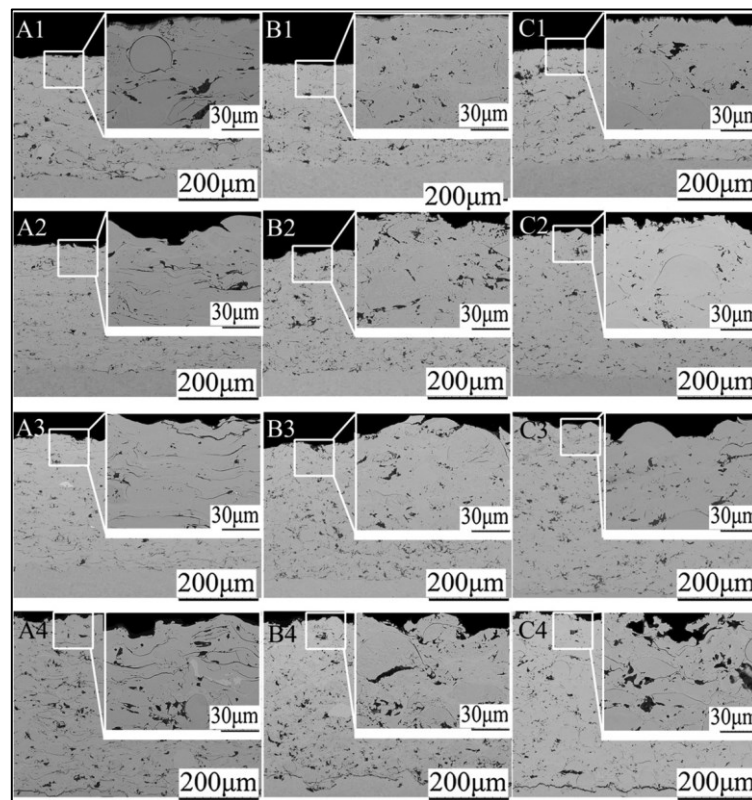
Nos resultados da análise de corrosão, os revestimentos APS com maior quantidade de caminhos de difusão para elementos formadores da camada passiva, como Cr^{2+} ou Al^{3+} , não conseguiram melhor desempenho do que os revestimentos densos de HVAF. A presença de locais catódicos (Ni) adjacente a locais anódicos (Al ou Cr) nos revestimentos NiCr e NiAl aumentou os efeitos de corrosão. A presença de Cr nos revestimentos NiCr produziu uma melhor passivação, comparado à presença de Al nos revestimentos NiAl (SADEGHIMERESHT et al., 2016).

Os autores concluíram que o comportamento sob corrosão dos revestimentos produzidos por diferentes técnicas pode ser explicado em termos das diferenças microestruturais. No caso de APS e HVOF, as microfissuras e os defeitos interlamelares foram responsáveis pela penetração rápida de eletrólitos nos revestimentos, enquanto a microestrutura densa do revestimento HVAF aumentou sua resistência à corrosão.

Sadeghimeresht et al. (2017) estudaram as características microestruturais e o comportamento à corrosão de revestimentos à base de Fe depositados por HVOF (M3), com os bocais 3L2G, 4L2 e 3L2G, e HVOF (DJ2600). Três composições de pós à base de Fe foram utilizados, Fe30Cr11Ni, Fe28Cr17Ni4Mo1,8C e Fe10Cr5Mo2C, e dois tamanhos de partícula, $-36+20\ \mu\text{m}$ e $-53+20\ \mu\text{m}$. Os substratos utilizados foram aço baixo carbono (0,10%-C, 0,03%-Si, 1,5%-Mn, 0,02%-P, 0,01%-S, 0,2%-V, 0,15%-Ti, em peso). As amostras foram nomeadas com letras (A, B e C) e números (1 (3L2G), 2 (4L2) e 3 (3L2G) para revestimentos HVOF e 4 para revestimento HVOF). Os revestimentos de número 1 e 4 com tamanho de partícula de $-53+20\ \mu\text{m}$, e os revestimentos 2 e 3, de $-36+20\ \mu\text{m}$.

A Fotografia 8 apresenta a morfologia dos revestimentos aspergidos.

Fotografia 8 – Seções transversais apresentando a microestrutura dos revestimentos termicamente aspergidos.



Fonte: Adaptado de Sadeghimeresht et al. (2017).

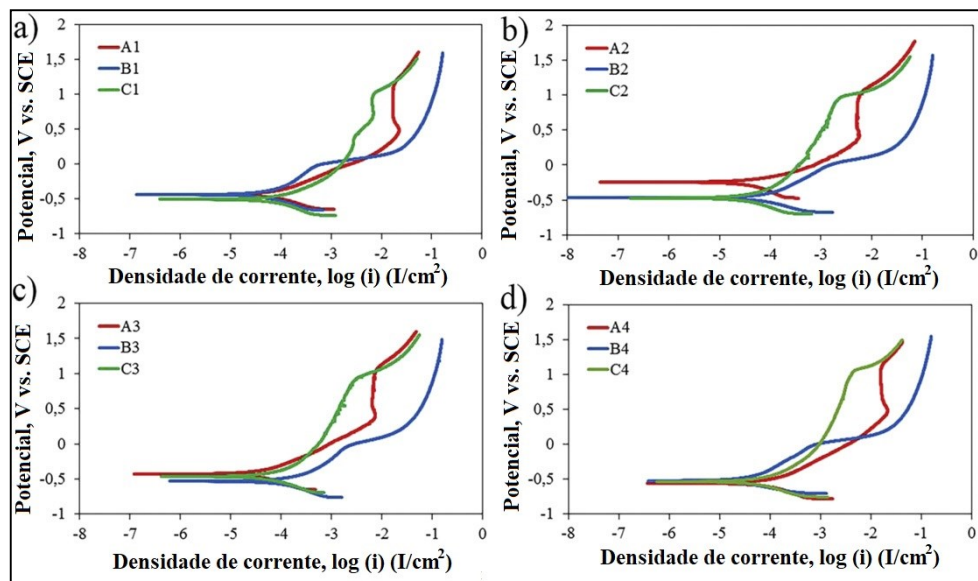
Os ensaios de corrosão foram realizados por um sistema OCP e por medições de polarização, em uma solução de 3,5% de NaCl. O sistema OCP foi observado por 3 h para medir o potencial de cada revestimento, e os testes de polarização foram realizados para avaliar os mecanismos de corrosão e a habilidade dos revestimentos para passivação. Antes de cada

teste de polarização, as amostras foram imersas por 1 h no sistema OCP para alcançar estado estável (SADEGHIMERESHT et al., 2017).

Os resultados indicam que todos os revestimentos apresentam algum tipo de microestrutura lamelar (Fotografia 8), mais visível nos revestimentos de série 3 (A3, B3 e C3), o que indica que o menor tamanho de partícula ($-36 + 20 \mu\text{m}$) usado no processo HVAF gera maior coesão (SADEGHIMERESHT et al., 2017).

Na série 4 (HVOF), foi observado que o tamanho e quantidade dos poros foi maior do que nas séries depositadas por HVAF, e os poros na região da interface substrato/revestimento levam a uma menor adesão dos revestimentos. Os revestimentos HVAF, com maiores velocidades e menores temperaturas, apresentaram um significativo efeito *peening* nas partículas previamente depositadas, promovendo maior compactação das camadas depositadas. A série 1 (HVAF) apresentou maior presença de partículas não fundidas, provando que as partículas grossieras usadas no processo HVAF não absorvem energia o suficiente, enquanto que os revestimentos HVOF não indicaram a presença de partículas não fundidas. A rugosidade da superfície é importante para proteção contra corrosão, já que uma rugosidade menor leva a uma menor área de superfície exposta à corrosão, o que pode levar a uma menor susceptibilidade à corrosão geral e localizada (SADEGHIMERESHT et al., 2017). O Gráfico 8 apresenta as curvas de polarização das amostras em solução de 3,5% NaCl a 25°C.

Gráfico 8 – Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras. Todas as amostras foram imersas em solução 3,5% de NaCl à 25°C (a uma taxa de varredura de 0,2mV/s).



Fonte: Adaptado de Sadeghimeresht et al. (2017).

Os revestimentos HVOF (A4, B4 e C4), seguido pelos HVAF de série 1 (A1, B1 e C3) indicaram maior susceptibilidade à corrosão localizada e uniforme, comparado aos revestimentos HVAF de série 2 e 3, que possuíram uma superfície de menor rugosidade. A porosidade é outro fator importante que pode afetar o comportamento à corrosão dos revestimentos aspergidos, Gráfico 8, sendo menor nos revestimentos HVAF com menor tamanho de partícula (SADEGHIMERESHT et al., 2017).

A espessura dos revestimentos também é uma maneira de reduzir a taxa de penetração dos íons corrosivos por meio dos defeitos dos revestimentos, de forma que revestimentos mais finos permitem que os eletrólitos cheguem mais rápido ao substrato por meio dos defeitos do revestimento. As espessuras de todos os revestimentos ficaram na ordem de 300 - 400 μm para reduzir a contribuição à corrosão (SADEGHIMERESHT et al., 2017).

Os revestimentos HVAF, no geral, apresentaram melhores resultados de resistência à corrosão, porém os revestimentos HVAF depositados com maior tamanho de partícula (-53+20 μm), considerado impróprio para o processo HVAF, tiveram resultados piores que os revestimentos HVAF de tamanho de partícula menor (-36+20 μm), e também piores do que os revestimentos HVOF utilizando o tamanho maior de partícula (-53+20 μm) (SADEGHIMERESHT et al., 2017).

Os autores concluíram que os revestimentos de HVAF que possuem médio nível de Cr, como elemento formador da camada passiva, e menor tamanho de partícula, podem ser eficientes como uma barreira protetora e podem manter as excelentes propriedades de corrosão para controlar a corrosão localizada.

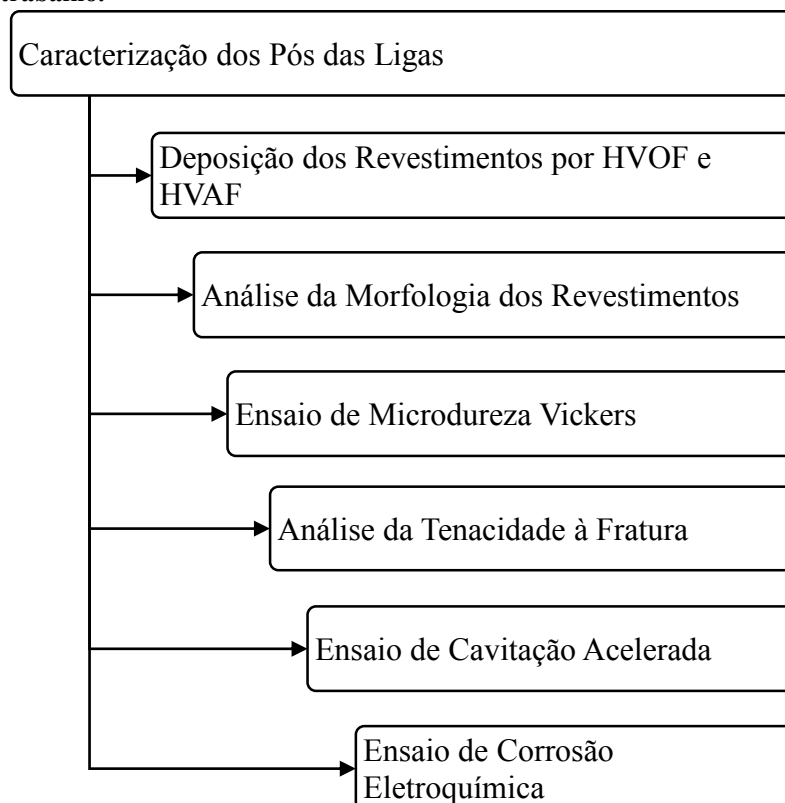
3 METODOLOGIA

Esta pesquisa é de natureza aplicada, com abordagem quantitativa-qualitativa e de caráter exploratório, que utiliza procedimentos de forma experimental.

Neste capítulo, são descritos os procedimentos metodológicos utilizados para a preparação das ligas experimentais à base de Ferro para a deposição pelos processos de aspersão térmica HVOF e HVAF. Também são descritos os métodos de caracterização da morfologia e propriedades mecânicas, além dos métodos de preparação e de realização dos ensaios de cavitação acelerada e de corrosão eletroquímica para determinação da resistência à corrosão dos revestimentos aspergidos.

As etapas aplicadas durante a metodologia para alcançar os objetivos deste trabalho são descritas na Figura 9.

Figura 9 – Etapas da metodologia realizadas para atingir o objetivo do trabalho.



Fonte: Autoria própria.

A influência dos processos de deposição por aspersão térmica HVOF e HVAF sobre a morfologia e resistência à corrosão e cavitação de revestimentos FeMnCrSi foi estudada a partir da deposição de duas diferentes ligas, sendo que em uma delas foi adicionado o elemento Níquel

e em outra liga o elemento Boro. Esta escolha partiu do princípio de avaliar ligas com a adição de Ni, e maior nível de dureza, com a adição de Boro, propiciando, assim, uma melhor percepção das possíveis modificações induzidas pela variação da composição química.

Com relação ao estudo da influência da composição química, estudou-se diferentes ligas desenvolvidas no projeto de pesquisa intitulado “Desenvolvimento de ligas resistentes à cavitação e novos procedimentos de reparo de trincas e regiões cavitadas de rotores de aço ASTM A743 CA6NM, para deposição por soldagem a plasma e MIG (*Metal Inert Gas*) e aspersão térmica” realizado em cooperação com os Institutos LACTEC e Universidade Federal do Paraná, entre os anos de 2011 e 2015. A partir do conhecimento obtido neste projeto, selecionou-se quatro ligas a serem depositadas no presente trabalho de mestrado. Durante o Congresso Internacional de Aspersão Térmica, ITSC 2015, foi oportunizado um trabalho de Cooperação com a Universidade West, em Trollhättan, Suécia, para a deposição destas ligas utilizando-se o processo de deposição por HVOF, que tem a possibilidade de reduzir a oxidação e obter maiores velocidades de projeção de partículas que o processo HVOF.

3.1 DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS POR HVOF E HVAF

A deposição dos revestimentos pelos processos de aspersão térmica HVOF e HVAF foi realizada seguindo-se as etapas de: seleção e preparação das ligas utilizadas, confecção e preparação da superfície dos substratos e, em seguida, deposição dos revestimentos.

3.1.1 Seleção e Preparação das Ligas Utilizadas

Quatro ligas à base de Ferro foram escolhidas para análise: as ligas L1, L2, L3 e L4, possuindo em sua composição química Ferro (Fe), Cromo (Cr), Silício (Si), Manganês (Mn), Níquel (Ni), Nitrogênio (N) e Boro (B). As ligas selecionadas são descritas na Tabela 2, onde é possível observar seus componentes químicos. As ligas diferem principalmente pela adição de Boro (ligas L1 e L2) e pela presença de Níquel (liga L3). A liga 316L, de composição 66,17%-Fe, 0,03%-C, 17%-Cr, 12%-Ni, 2,3%-Si, 2,5%-Mo, foi utilizada neste trabalho como referência para comparação de seu desempenho em relação às ligas estudadas.

Tabela 2 – Composição Química das ligas L1, L2, L3 e L4.

Ligas	%Fe	%C	%Cr	%Mn	%N	%Ni	%Si	%B
L1	Balanço	0,1-0,2	14-16	14-16	0,25-0,35	--	3-3,5	0,5
L2	Balanço	0,1-0,2	14-16	14-16	0,25-0,35	--	3-3,5	0,2
L3	Balanço	0,1-0,2	12-13	18-20	--	5-6	3,5-4,5	--
L4	Balanço	0,1-0,2	14-16	14-16	0,25-0,35	--	3-3,5	--

Fonte: Pukasiewicz et al. (2016).

As ligas desenvolvidas foram atomizadas em equipamento que realiza a atomização sob gás inerte (Argônio) na Universidade Tecnológica de Clausthal, em Clausthal-Zellerfeld, na Alemanha.

Previamente às deposições, os pós foram submetidos a processo de secagem em estufa a 110 °C, pelo período de 24 horas, garantindo a secagem uniforme de todo o volume das partículas.

3.1.2 Caracterização dos Pós Atomizados

Os pós das ligas atomizados foram caracterizados quanto a sua morfologia em Microscópio Eletrônico de Varredura (TESCAN VEGA 3), para avaliação da morfologia esférica resultante do processo de atomização. A análise da quantidade de fases presente nos pós foi feita por meio de difração por raios-X (DRX, Shimadzu SDX 6000) com alvo de Cobre e comprimento de onda $K\alpha$ de 1,54 nm, tensão de trabalho de 40 kV e corrente de 20 mA. Uma velocidade de escaneamento de 1°/min foi utilizada e passo de 0.02°. Os volumes das fases austenita γ -Fe e martensita α' -Fe ou ferrita δ -Fe foram avaliados utilizando as equações seguintes, por meio das medições das intensidades das linhas de difração $(111)_\gamma$ e $(110)_{\alpha'}$ (LEEM et al., 2001):

$$V_\gamma + V_{\alpha'} = 1 \quad (11)$$

$$V_\gamma = \frac{1.4 I_\gamma}{I_{\alpha'} + 1.4 I_\gamma} \quad (12)$$

onde V_γ e $V_{\alpha'}$ são as frações em volume das fases γ -Fe e α' -Fe ou δ -Fe, respectivamente, e I_γ e $I_{\alpha'}$ são as intensidades dos picos $(111)_\gamma$ e $(110)_{\alpha'}$, respectivamente.

3.1.3 Confeção e Preparação da Superfície dos Substratos

Para a deposição dos revestimentos, foram confeccionados corpos de prova em aço carbono SAE 1020, de composição química 99,11%-Fe, 0,2%-C, 0,6%-Mn, 0,05%-S, 0,04%-P dimensões aproximadas de 30x75x6 mm (Largura x Comprimento x Espessura). As superfícies dos substratos foram preparadas por jateamento abrasivo com óxido de alumínio branco e parâmetros apresentados na Tabela 3, seguindo a Norma Petrobras 2568.

Tabela 3 – Parâmetros de Jateamento Abrasivo.

Parâmetro	Valor
Abrasivo	Óxido de Alumínio Branco
Método	Jato por pressão
Pressão do Ar (kPa)	551,6 a 620,53
Distância de Jateamento (mm)	120-150
Granulometria (mesh)	36
Rugosidade R_a (μm)	4

Fonte: Adaptado de Pukasiewicz et al. (2012).

3.1.4 Deposição dos Revestimentos

A deposição dos revestimentos por HVOF foi realizada em parceria com a empresa Revesteel Metalização, situada na cidade de Pinhais, Paraná, utilizando-se sistema de aspersão denominado Diamond Jet – DJ2700, fabricado pela METCO, com combustível a gás, o propileno. Esse sistema é composto por uma unidade de suprimento de gás, uma unidade de medição de fluxo, unidade de alimentação do pó e a pistola de aspersão. Os parâmetros utilizados são descritos na Tabela 4. A granulometria do pó utilizada para a deposição HVOF é de $-45 \mu\text{m}$. As ligas depositadas pelo processo HVOF foram as ligas L1 e L3. Estas ligas diferem entre si principalmente pela adição de Boro na liga L1 e pela presença de Ni na liga L3.

Tabela 4 – Parâmetros de deposição dos revestimentos por HVOF.

Parâmetro	Valor
Tipo de pistola	DJ 2700
Pressão de Oxigênio (MPa)	1,034
Fluxo de Oxigênio (l/min)	265,4
Pressão de Propileno (MPa)	0,689
Fluxo de Propileno (l/min)	71,4
Fluxo de gás de arraste (l/min)	60,0
Pressão de ar (MPa)	0,517
Vazão de ar (l/min)	317,0
Taxa de alimentação do pó (g/min)	45,0
Velocidade de deposição (m/s)	1,26
Distância de aspersão (mm)	200,0

Fonte: Adaptado de Sucharski et al. (2015).

A deposição dos revestimentos por HVAF foi realizada em parceria com a University West situada na cidade de Trollhättan, Suécia, utilizando-se equipamento de aspersão HVAF M3 da UNIQUECOAT. A granulometria do pó utilizado nas deposições HVAF foi de -36 μm . Os parâmetros de deposição são descritos na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros deposição dos revestimentos por HVAF.

Parâmetro	Valor
Tipo de Pistola	M3
Pressão de ar (MPa)	11,3
Fluxo de Propano (l/min)	(1) 97,0 (2) 95,0
Fluxo de gás de arraste (l/min)	50,0
Taxa de alimentação do pó (g/min)	90,0
Distância de aspersão (mm)	300,0

Fonte: Adaptado de Silveira et al. (2017)

A Tabela 6 traz as informações sobre a nomenclatura das amostras obtidas pelos processos HVOF e HVAF.

Tabela 6 – Nomenclatura dos diferentes revestimentos produzidos por HVAF e HVOF para este estudo.

Nomenclatura da amostra	Liga utilizada na deposição	Processo de aspersão
HVAF1	L1	HVAF
HVAF2	L2	HVAF
HVAF3	L3	HVAF
HVAF4	L4	HVAF
HVOF1	L1	HVOF
HVOF3	L3	HVOF

Fonte: Autoria própria.

Este trabalho está separado em duas partes. A primeira parte compara a resistência à corrosão e cavitação de revestimentos com a mesma composição química, porém depositados por diferentes processos de aspersão térmica, HVAF e HVOF. As amostras utilizadas para tal estudo foram as amostras HVAF1, HVAF3, HVOF1 e HVOF3. A caracterização destas amostras, determinação de sua morfologia, propriedades mecânicas, resistência à corrosão e cavitação e análises dos mecanismos de perda de massa para cada tipo de desgaste são tratados na primeira parte dos resultados deste trabalho.

A segunda parte deste trabalho realiza uma comparação da influência da composição química das amostras na resistência à corrosão e cavitação dos revestimentos, todos depositados pelo mesmo processo de aspersão térmica HVAF, utilizando os mesmos parâmetros de deposição. Para isso, foram analisadas as amostras HVAF1 a HVAF4. Essa segunda parte do

trabalho traz então a caracterização destas amostras, determinação de sua morfologia, propriedades mecânicas, resistência à corrosão e cavitação e análises dos mecanismos de perda de massa para cada tipo de desgaste, sendo então apresentados na segunda parte dos resultados deste trabalho.

A seguir, são descritos os procedimentos utilizados para cada uma das análises realizadas nas amostras deste trabalho.

3.2 ANÁLISE DA MORFOLOGIA DOS REVESTIMENTOS

A análise da morfologia dos revestimentos tem como objetivo determinar a morfologia das lamelas e a microestrutura dos revestimentos aspergidos por HVOF e HVAF, além de determinar a presença de defeitos nos revestimentos, tais como poros, óxidos e partículas não deformadas.

3.2.1 Preparação dos Corpos-de-prova

Para a análise da morfologia dos revestimentos, os corpos-de-prova foram cortados na transversal para embutimento em baquelite e posterior preparação metalográfica. Os mesmos corpos-de-prova foram posteriormente utilizados para realização de ensaio de dureza em microescala Vickers. Os ensaios e procedimentos aqui descritos foram realizados no Laboratório de Preparação Metalográfica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Ponta Grossa.

O corte transversal das amostras foi realizado em cortadeira de precisão Buehler ISOMET 4000, com disco abrasivo especial para corte de revestimentos aspergidos termicamente. Em seguida, as amostras foram embutidas a quente utilizando baquelite em embutidora Buehler SimpliMet XPS1. Posteriormente ao embutimento, as amostras passaram por processo de lixamento e polimento em uma Politriz Automática Buehler Vector. Para o lixamento, foram utilizados discos diamantados de 55 μm (Buehler, Apex DGD Purple) e discos diamantados de 8 μm (Buehler, Apex DGD Blue), com aplicação de 30 N de carga. O polimento foi realizado com suspensão de diamante policristalina (Buehler, MetaDi Supreme) de 3 μm e 0,1 μm e suspensão de sílica coloidal de 0,04 μm (Buehler, MasterMet), rotação de 200 rpm. Esse processo foi realizado até a obtenção de uma superfície uniforme e livre de riscos.

3.2.2 Análise da Morfologia e Presença de Defeitos no Revestimento

A análise da quantidade de fases (austenita, martensita e ferrita delta) presentes nos revestimentos foi feita nas amostras por meio de difração por raios-X (DRX, Shimadzu SDX 6000), pelo mesmo processo utilizado antes nos pós das ligas.

A seção transversal das amostras foi analisada com o auxílio de microscópio Ótico Zeiss A2.m e microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo TESCAN VEGA 3, equipamentos estes localizados no Laboratório de Preparação Metalográfica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Ponta Grossa.

Para a análise em microscópio ótico, foram utilizadas as lentes de aumento de 200x e 500x, por meio do *software* AxioVision SE 64 da Zeiss. Foi analisada a presença de defeitos, tais como poros e óxidos, entre as lamelas do revestimento aspergido, assim como a morfologia dos revestimentos aspergidos.

Para a obtenção das porcentagens de cada fase (óxido, metal e poros) presente no revestimento, as amostras foram analisadas em imagens em preto e branco, a um aumento de 500x, utilizando-se da técnica B da norma ASTM E2109-01 (2014). Cada fase então foi separada utilizando o *software* entre as fases de poros, óxidos e metal, de acordo com a sua tonalidade, assim sendo os poros de tonalidade mais escura, os óxidos de tonalidade acinzentada e as lamelas de metal aspergido de tom mais claro entre as três fases. Com o cálculo da área ocupada por cada uma das faixas de tons, é possível obter-se a porcentagem de cada fase no revestimento. Tal análise foi realizada em cinco diferentes pontos de cada revestimento.

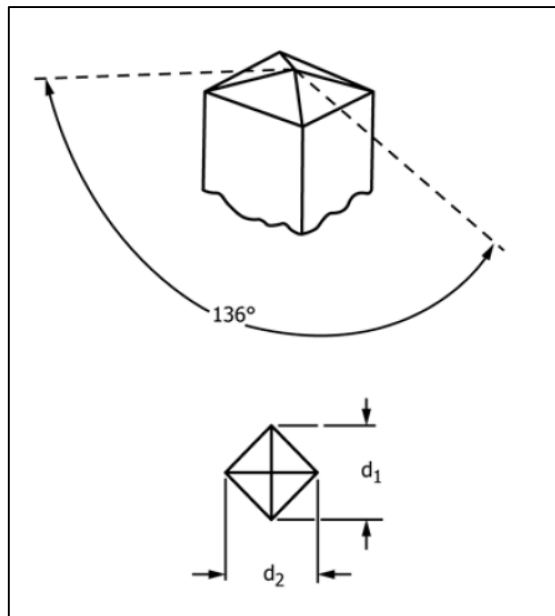
3.3 ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS

O ensaio de dureza por micropenetração Vickers tem como objetivo determinar as propriedades mecânicas do revestimento por meio da determinação da dureza deste. Para o ensaio de dureza de micropenetração Vickers, foram utilizados os mesmos corpos-de-prova fabricados para a análise de morfologia dos revestimentos.

O ensaio de dureza de micropenetração Vickers foi realizado em Durômetro de Microescala Shimadzu HMV-G20 *Series*, segundo norma ASTM E384-11 (2011) - *Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials*, para durezas Vickers com diferentes cargas, de 100 a 300 gf (gramas-força) e indentador de pirâmide de diamante de base quadrada,

com ângulo de 136° entre as faces opostas, como ilustrado na Figura 10. O equipamento utilizado está localizado no Laboratório de Preparação Metalográfica da UTFPR, Campus Ponta Grossa.

Figura 10 – Indentador utilizado no ensaio de microdureza Vickers.



Fonte: Adaptado de ASTM E384-11 (2011).

Para o ensaio de dureza Vickers, em prática, as cargas de ensaio são em gramas-força e as diagonais do penetrador são em micrometros. O valor da dureza Vickers é calculado da seguinte forma, como mostram as Equações:

$$HV = 1.000 \times 10^3 \times F/A_S = 2.000 \times 10^3 \times F \sin(\alpha/2)/d^2 \quad (13)$$

ou

$$HV = 1854,4 \times F/d^2 \quad (14)$$

onde:

F = força aplicada (gf)

A_S = área superficial da penetração (μm^2)

d = comprimento principal da diagonal da penetração (μm) e

α = ângulo facial do penetrador (136°).

As seguintes etapas foram seguidas para a realização do ensaio:

a) Posicionamento da amostra de corte transversal embutida em baquelite no microdurômetro. Centralização da amostra na interface entre substrato e revestimento, com o

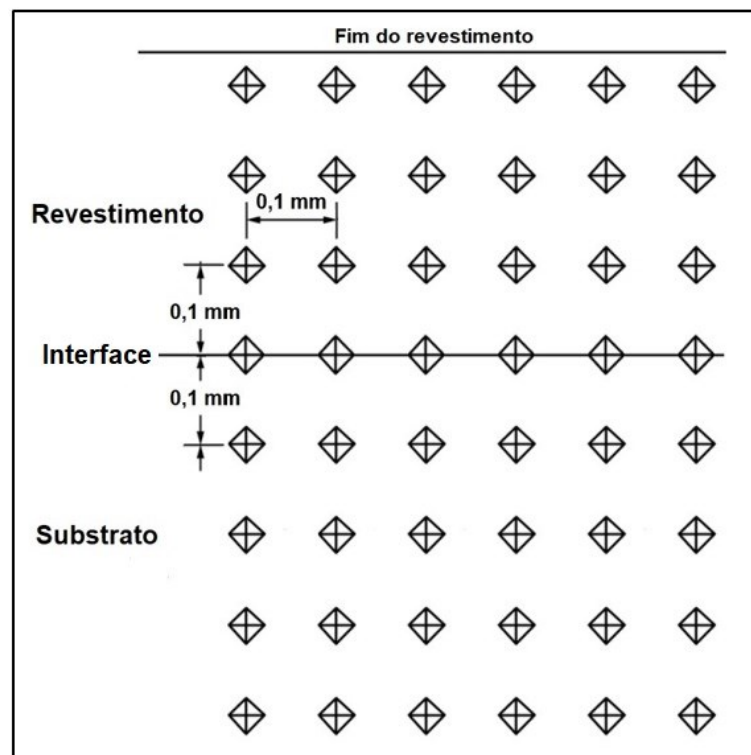
uso da lente do equipamento para a primeira penetração (distância 0 mm da linha de fusão). A partir das medidas das diagonais da penetração, obtém-se o valor da dureza;

b) Posicionamento do penetrador a uma distância de 0,1 mm da interface, em direção ao revestimento, e novamente mede-se o valor da dureza. Esse processo é repetido até que se chegue ao fim do revestimento, próximo a sua superfície superior;

c) Posicionamento novamente sobre a interface, e então se movimenta o penetrador a 0,1 mm em direção ao metal base, repetindo-se o processo de obtenção dos valores de dureza, até aproximadamente uma distância de 0,4 ou 0,5 mm da linha de fusão.

A Figura 11 demonstra como foram feitas as indentações para os ensaios de dureza.

Figura 11 – Representação esquemática das indentações do ensaio de dureza Vickers.



Fonte: Autoria própria.

Todas as etapas foram realizadas em cada amostra em seis diferentes posições, para obter-se uma média de valores da amostra. Os valores médios de dureza foram então coletados, e um gráfico de dureza Vickers (HV) versus a distância da interface foi então gerado.

3.4 ANÁLISE DA TENACIDADE À FRATURA

O ensaio de tenacidade à fratura tem o objetivo de determinar esta propriedade dos revestimentos, relacionando-a com a energia necessária para a propagação de uma trinca no material, levando finalmente a sua ruptura.

A tenacidade à fratura K_{IC} , medida em $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, foi medida por testes de microdureza Vickers nas amostras de seção transversal utilizadas para determinação da morfologia do revestimento. Foram realizadas cinco indentações em cada revestimento, utilizando-se o Durômetro de Microescala Shimadzu HMV-G20 *Series* e uma carga de 19,61 N (2000 gf). A determinação da tenacidade à fratura foi realizada segundo a Equação de Evans e Wilshaw (EVANS, WILSHAW, 1976):

$$K_{IC} = 0,079 \left(\frac{F}{a^{3/2}} \right) \log \left(\frac{4,5a}{c} \right) \quad (15)$$

onde F é a força aplicada (mN), a é a metade da diagonal da indentação (μm) e c é o comprimento da trinca medido do centro da indentação (μm). Esta equação é válida para o intervalo $0,6 \leq c/a \leq 4,5$ (VARIS et al., 2014).

Os ensaios de tenacidade à fratura foram realizados nos revestimentos com a intenção de determinar a influência do processo de aspersão térmica de alta velocidade e da composição química dos revestimentos sobre sua tenacidade à fratura, bem como correlacionar esta propriedade com a resistência à cavitação dos revestimentos.

3.5 ENSAIO DE CAVITAÇÃO ACELERADA

O ensaio de cavitação acelerada tem como objetivo determinar a resistência dos revestimentos ao processo erosivo de cavitação, pela análise da taxa de perda de massa destes revestimentos. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Preparação Metalográfica da UTFPR, Campus Ponta Grossa. Para esse ensaio, são aqui descritos inicialmente a preparação das amostras e, então, a realização do ensaio.

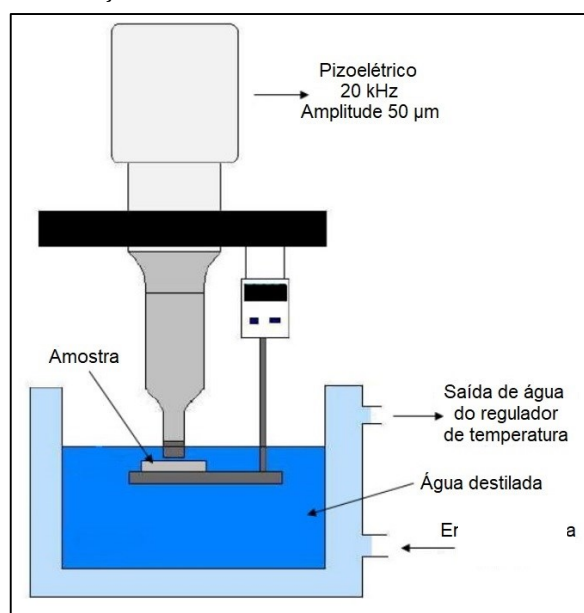
3.5.1 Preparação das Amostras para o Ensaio de Cavitação

Para os ensaios de cavitação acelerada, foram fabricados corpos-de-prova com corte transversal de amostras de largura aproximada de 25 mm e utilização da superfície superior do revestimento para realização dos ensaios de cavitação. A área da amostra a ser submetida à cavitação é de 275,70 mm². As amostras para o ensaio de cavitação foram cortadas utilizando-se cortadeira de precisão Buehler ISOMET 4000 com disco abrasivo para corte de ligas ferrosas. Os corpos-de-prova então foram submetidos a processo de lixamento e polimento, de forma idêntica à das amostras embutidas para análise da morfologia do revestimento.

3.5.2 Os Ensaio de Cavitação

O ensaio de cavitação foi realizado seguindo a norma ASTM G32-16 (2016) - *Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus*. A norma ASTM G32-16 (ASTM, 2016) especifica a frequência de vibração, ($20 \pm 0,5$) kHz, e amplitude, de ($50 \pm 0,5\%$) μm pico-a-pico, e a forma e tamanho do recipiente, de maneira a minimizar variações entre diferentes testes e laboratórios devido à interação acústica entre o transdutor e o recipiente. Para a realização dos ensaios de cavitação, foi utilizado modo indireto e as amostras foram colocadas a uma distância de 500 μm da ponta no sonotrodo. O ensaio utilizado foi modificado para o método indireto, conforme ilustrado na Figura 12, em equipamento de ensaio ultrasônico Qsonica modelo Q700.

Figura 12 – Representação esquemática do ensaio de cavitação acelerada.



Fonte: Adaptado de Pukasiewicz (2008).

Para o ensaio foi utilizada água destilada, com temperatura controlada em $(20 \pm 1) ^\circ\text{C}$ por Banho Termostático Digital MQBMP-01, da Metroquímica, como pode ser observado na Fotografia 9. As amostras foram imersas a uma profundidade de 12,5 mm durante os ensaios.

Fotografia 9 – Equipamento de ensaio de cavitação ultrassônica.



Fonte: Autoria própria.

Os ensaios foram realizados em um total de 4 horas, ou 240 minutos, iniciando-se em 1 minuto e em seguida com o dobro deste intervalo, e assim continuamente até o intervalo de 30 minutos (intervalos de 1, 2, 4, 8, 15 e 30 minutos), que foi então repetido até chegar ao valor final de 240 minutos de ensaio.

As amostras cavitadas foram submetidas a medição de massa antes do início dos ensaios, e entre cada intervalo de ensaio, para a determinação da perda de massa acumulada do processo. Para uma determinação mais exata da massa das amostras, foi realizada limpeza destas por ultrassom antes da pesagem, em equipamento da marca Thornton, modelo T7, por aproximadamente 5 minutos, para a retirada de partículas de material sobre a superfície e contornos das amostras.

A pesagem das amostras foi então realizada após a limpeza e secagem das mesmas em balança analítica Shimadzu modelo AUX 220, de capacidade de 220 g e de precisão de 0,1 mg, para a verificação da perda de massa devido ao ensaio de cavitação.

Os resultados foram dispostos na forma de gráficos de perda acumulada de massa versus tempo de exposição e também na forma de taxa de erosão das amostras.

Após os ensaios de cavitação, foi realizada a análise da quantidade de fase (austenita, martensita α' e ϵ e ferrita delta presente nos revestimentos por meio de difração por raios-X (DRX, Shimadzu SDX 6000), pelo mesmo processo utilizado antes nos pós das ligas. Esse

resultado foi então comparado com as fases presentes nas regiões não cavitadas, para determinação das transformações de fase ocorridas durante o processo de cavitação, e possivelmente endurecimento por deformação das amostras.

3.6 ENSAIO DE CORROSÃO ELETROQUÍMICA

O ensaio de corrosão eletroquímica objetivou a determinação do potencial de corrosão, densidade de corrosão, resistência de polarização e posterior cálculo da taxa anual de corrosão dos revestimentos, como forma de avaliar a resistência destes à corrosão. Também foi realizado o estudo da susceptibilidade dos revestimentos à corrosão localizada, por meio da determinação do potencial de *pitting* dos revestimentos.

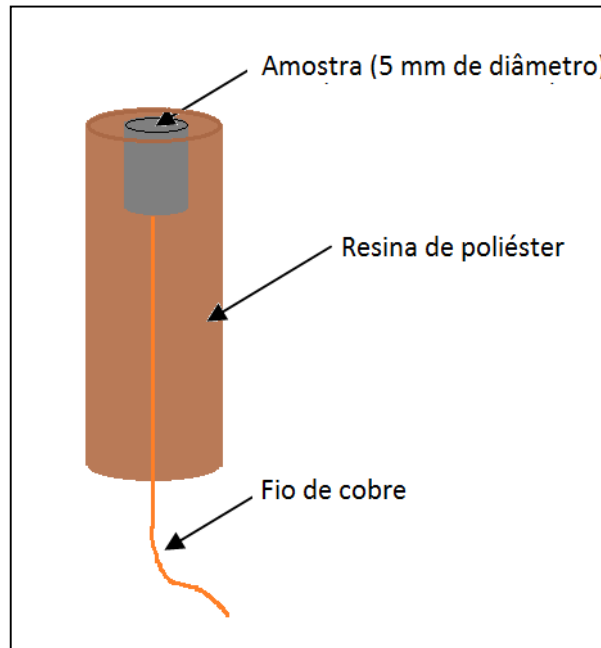
3.6.1 Preparação dos Corpos-de-prova

Para a realização dos ensaios de corrosão, são necessários corpos-de-prova cilíndricos, feitos com as amostras embutidas com resina poliéster a frio. Para o corte das amostras, foi utilizado equipamento de Eletro Erosão ENGEMAQ NC40A, com eletrodo de cobre, localizado no Laboratório de Usinagem da UTFPR, Campus Ponta Grossa.

As amostras foram cortadas com 5 mm de diâmetro e comprimento variando entre 4,5 a 7,5 mm. Não houve alívio de tensões após o corte das amostras. Após o corte, as amostras foram então brazadas com estanho a fios de cobre de aproximadamente 20 mm, de forma a criar o contato elétrico necessário ao ensaio de corrosão.

Após brazagem com fios de cobre aos corpos-de-prova, estes foram então embutidos a frio com resina de poliéster no Laboratório de Preparação Metalográfica da UTFPR, Campus Ponta Grossa, para formar o corpo-de-prova como mostrado na Figura 13 a seguir.

Figura 13 – Esquema do corpo-de-prova para ensaio de corrosão eletroquímica.



Fonte: Autoria própria.

Após as amostras serem embutidas, os corpos-de-prova passaram por processo de lixamento com lixa de 1200 mesh e polimento com suspensão de diamante policristalina (Buehler, MetaDi Supreme) de 3 μm e 0,1 μm , até se obter uma superfície metálica uniforme e livre de riscos para o ensaio de corrosão.

3.6.2 Os Ensaios de Corrosão

Os ensaios de corrosão foram realizados com dois objetivos: determinar a taxa anual de corrosão dos revestimentos, e sua susceptibilidade à corrosão localizada. Para isso, são descritos aqui os métodos e normas seguidos para realização destes ensaios.

3.6.2.1 Ensaio para determinação da taxa de corrosão

O ensaio de corrosão eletroquímica foi realizado segundo as Normas ASTM G59-97 (2003) - *Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements* e ASTM G102-89 (1999) - *Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and related Information from Electrochemical Measurements*. Os equipamentos utilizados foram um Potenciostato Autolab PGSTAT 30 e termostato Brookfield, modelo TC 501,

localizados no Laboratório de Caracterizações Térmicas e Elétricas da Universidade Estadual de Ponta Grossa, e um Potenciostato Autolab M204 FRA32M, Fotografia 10, e Banho Termostático Digital MQBMP-01 da Metroquímica, localizados no Laboratório de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, em Ponta Grossa.

Fotografia 10 – Potenciostato Autolab M204 FRA32M para ensaios de corrosão.



Fonte: Autoria própria.

Esse ensaio foi realizado com o intuito de determinar a densidade de corrente de corrosão, a resistência de polarização e a taxa de corrosão anual dos revestimentos. O ensaio foi realizado em solução de 3,5% (em peso) de NaCl, procedência Reagen p. a., à temperatura de $(25 \pm 0,5)$ °C. As amostras foram utilizadas como eletrodo de trabalho; um eletrodo de calomelano foi utilizado como eletrodo de referência e, como contra-eletrodo, um fio de platina de $6,28 \text{ cm}^2$ de área geométrica.

O ensaio foi efetuado em uma célula eletroquímica contendo os três eletrodos mergulhados na solução de NaCl, em condição estacionária. A temperatura da solução foi mantida constante pela passagem de água por uma câmara, em torno da célula eletroquímica, que foi mantida a $(25 \pm 0,5)$ °C por um termostato Brookfield, modelo TC 501.

As amostras foram imersas no eletrólito (solução de NaCl) em potencial de circuito aberto por 55 minutos antes das polarizações eletroquímicas. Dessa forma, o potencial de corrosão E_{corr} , foi o potencial obtido ao fim dos 55 minutos de imersão das amostras.

Logo após, sem retirar o eletrodo da solução, foi efetuada a polarização linear de ± 20 mV (micropolarização) em torno de E_{corr} , partindo de potenciais mais catódicos que E_{corr} em direção a potenciais mais anódicos que E_{corr} , a uma velocidade de varredura de 1 mV/s, de

forma a determinar a resistência de polarização R_p . Finalmente, foram realizadas as polarizações catódicas e anódicas de ± 150 mV em torno de E_{corr} (macropolarização), pela mesma sistemática de varredura de potenciais que da micropolarização, o que permitiu a determinação dos coeficientes de Tafel anódico (b_a) e catódico (b_c).

A densidade de corrente de corrosão i_{corr} então foi calculada por:

$$i_{corr} = \frac{I_{corr}}{A} \quad (16)$$

onde A é a área exposta do espécime em cm^2 e I_{corr} é a corrente total de corrosão definida por:

$$I_{corr} = 10^6 \frac{B}{R_p} \quad (17)$$

onde B é o coeficiente de Stern-Geary, sendo que R_p está em ohm, I_{corr} em μA , e B está em V.

O coeficiente de Stern-Geary, B , é definido por:

$$B = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)} \quad (18)$$

onde b_a e b_c estão em V.

A taxa de corrosão, TC , em mm/ano foi determinada então por:

$$TC = 3,27 \times 10^{-3} \frac{i_{corr} EW}{\rho} \quad (19)$$

onde ρ é a densidade do material corroído, em g/cm^3 , i_{corr} em $\mu\text{A/cm}^2$, e EW é o peso equivalente da espécie corroída, sendo determinado para ligas por:

$$EW = \frac{1}{\sum \frac{n_i f_i}{W_i}} \quad (20)$$

onde W_i é o peso atômico do i^{th} elemento da liga, e n_i o número de valência do i^{th} elemento da liga e f_i a fração mássica do i^{th} elemento da liga.

3.6.2.2 Ensaio para determinação da susceptibilidade à corrosão localizada

Este ensaio seguiu a Norma ASTM G61-86 (2014) – *Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys*. Os equipamentos utilizados foram um Potenciostato Autolab PGSTAT 30 localizado no Laboratório de Caracterizações Térmicas e Elétricas da Universidade Estadual de Ponta Grossa, e um Potenciostato Autolab M204

FRA32M, localizado no Laboratório de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, em Ponta Grossa.

Esse ensaio foi realizado com o intuito de determinar a susceptibilidade dos revestimentos à corrosão localizada, mais especificamente a corrosão por *pitting*. O ensaio foi realizado em solução de 3,5% de NaCl à temperatura de $(25 \pm 0,5)$ °C, com as amostras dos revestimentos como eletrodo de trabalho, um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e fio de platina como contra-eletrodo.

O ensaio foi efetuado em uma célula eletroquímica contendo os três eletrodos mergulhados na solução de NaCl, em condição estacionária. A temperatura da solução foi mantida a $(25 \pm 0,5)$ °C. As amostras foram imersas no eletrólito (solução de NaCl) em potencial de circuito aberto por 55 minutos antes das polarizações eletroquímicas.

Logo após, sem retirar o eletrodo da solução, foram realizadas as polarizações catódicas e anódicas, de -150 mV até +1,0 V em torno de E_{corr} . Uma curva de polarização do potencial versus log da densidade de corrente é gerada na direção anódica. Os dados obtidos por meio da curva são utilizados na determinação do potencial de *pitting* e na comparação da resistência à corrosão por *pitting* dos materiais testados.

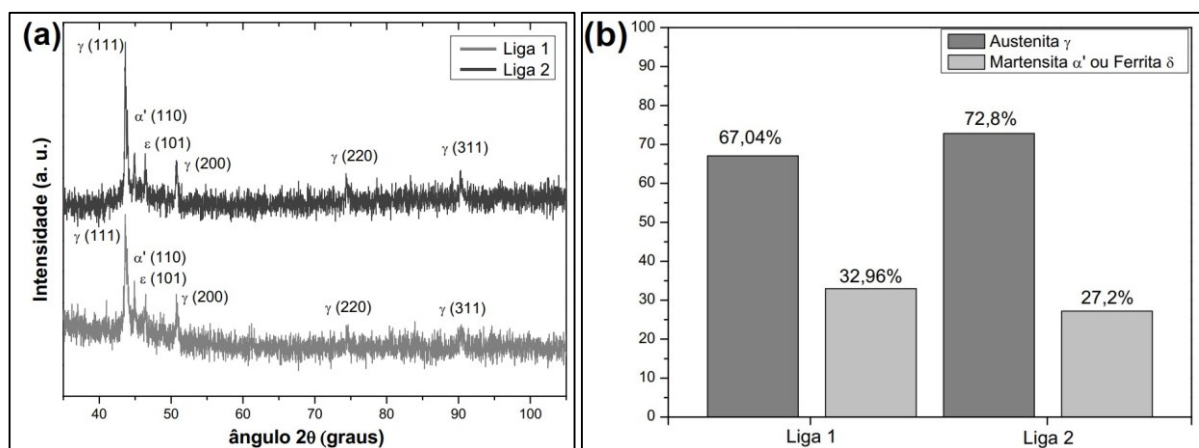
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados os resultados alcançados por meio da realização das caracterizações descritas no capítulo anterior. São tratados, inicialmente, os resultados e discussão do estudo da influência dos processos de deposição por aspersão térmica HVOF e HVAF sobre a morfologia, propriedades e resistência à cavitação e corrosão de revestimentos FeMnCrSi. Posteriormente, são apresentados e discutidos os resultados do estudo da influência da composição química dos revestimentos FeMnCrSi depositados por HVAF sobre a morfologia, propriedades e resistência à cavitação e corrosão dos revestimentos.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

Os pós metálicos atomizados foram analisados por difração de raios-X (DRX) e o volume das fases austenita γ -Fe e martensita α' -Fe ou ferrita δ -Fe foi obtido pelas equações (11) e (12). A Figuras 14 traz os difratogramas e fração em volume das fases encontradas nos pós das ligas 1 e 2.

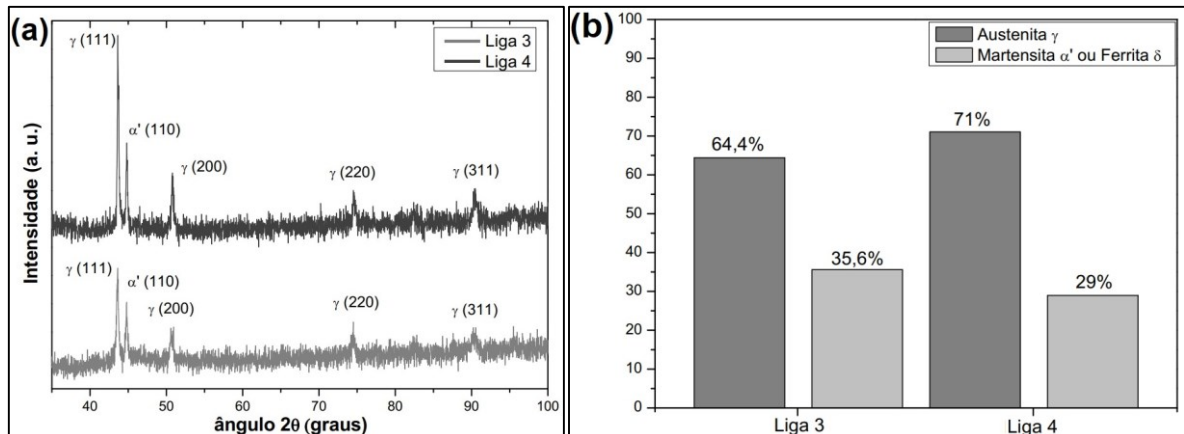
Figura 14 – (a) Difratogramas dos pós e (b) análise do volume das fases presentes nos pós das ligas 1 e 2.



Fonte: Autoria própria.

Os difratogramas das ligas 1 e 2, Figura 14 (a), apresentaram a presença das fases austenita γ (CFC) e martensita α' (CCC) ou ferrita δ (CCC). A Figura 14 (b) apresenta a fração em volume das fases, calculada pelas equações (11) e (12). A Figura 15 traz os difratogramas e frações em volume de fases dos pós das ligas 3 e 4.

Figura 15 – (a) Difratogramas dos pós e (b) análise do volume das fases presentes nos pós das ligas 3 e 4.



Fonte: Autoria própria.

Pela análise das Figuras 14 e 15, o pó da liga 2 apresentou a maior quantidade de austenita γ dentre as ligas (72,8%), seguido pela liga 4 (71%), liga 1 (67,04%) e liga 3 (64,4%). Todos os pós das ligas apresentaram maior quantidade de austenita γ do que martensita α' e/ou ferrita δ . Ferrita δ é formada possivelmente devido ao rápido resfriamento de partículas menores durante o processo de atomização, o que pode suprimir a formação da fase γ -Fe, e a estrutura primária δ -Fe pode ser retida até a temperatura ambiente (ZAMBON et al., 1998). A formação de α' -Fe pode ocorrer também devido à transformação γ -Fe \rightarrow α' -Fe ser facilitada pela composição química do material, composta por elementos (Ni, Mn, Si) que estabilizam a austenita e também facilitam a transformação martensítica (DUNNE, 2012). A diferenciação entre as fases δ -Fe e α' -Fe é, porém, impossível, devido à mesma estrutura (CCC) das duas fases, levando a padrões iguais no difratograma DRX.

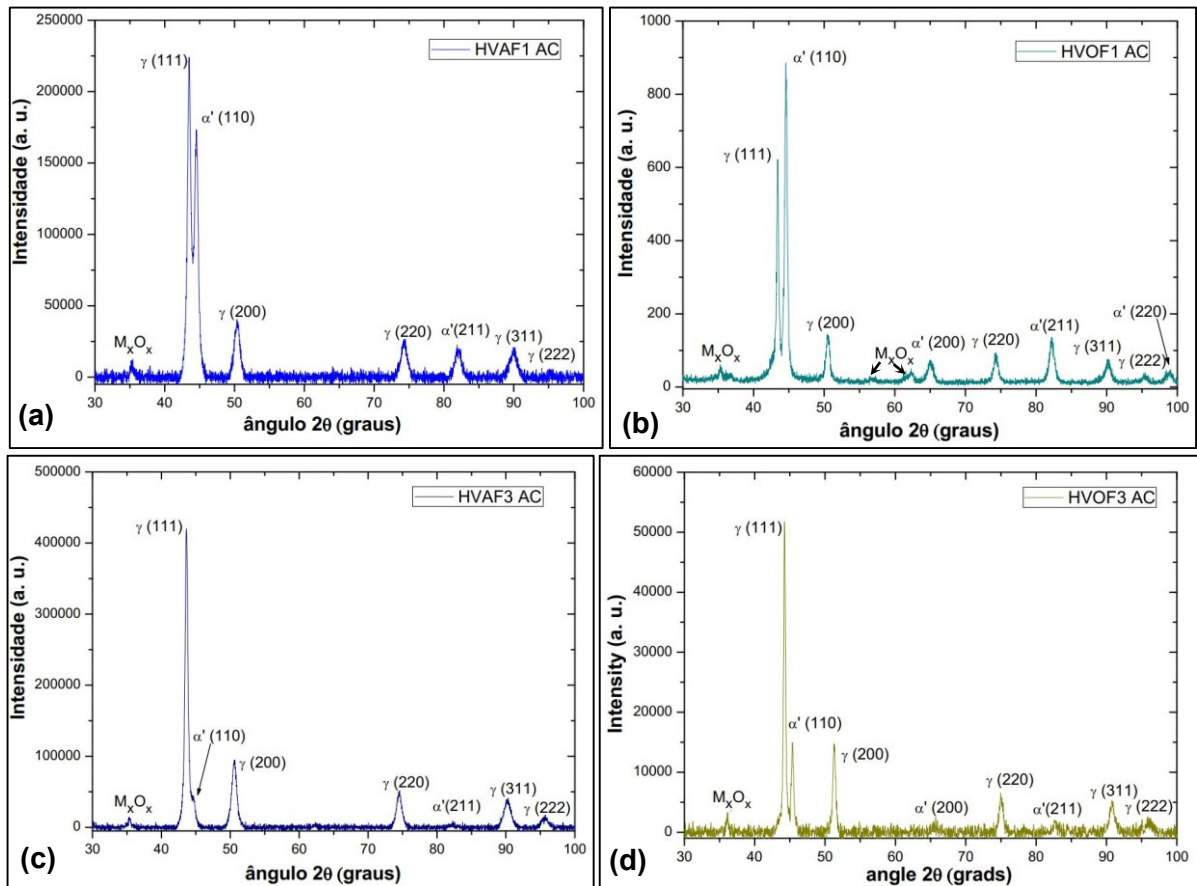
4.2 INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE ASPERSÃO TÉRMICA A CHAMA DE ALTA VELOCIDADE

Nesta seção, são tratados os resultados relacionados ao estudo da influência do tipo de processo de aspersão térmica, HVOF e HVAF, sobre a morfologia do revestimento, suas propriedades mecânicas e resistência à cavitação, à corrosão e sua susceptibilidade à corrosão localizada.

4.2.1 Análise da Morfologia dos Revestimentos HVOF e HVAF

O estudo da quantidade de fases presentes nos revestimentos foi realizado nas amostras por meio de difração por raios-X, onde foi avaliado o volume das fases por meio das equações (11) e (12). Os difratogramas dos revestimentos HVAF e HVOF são apresentados na Figura 16.

Figura 16 – Difratogramas dos revestimentos (a) HVAF1, (b) HVOF1, (c) HVAF3 e (d) HVOF3.

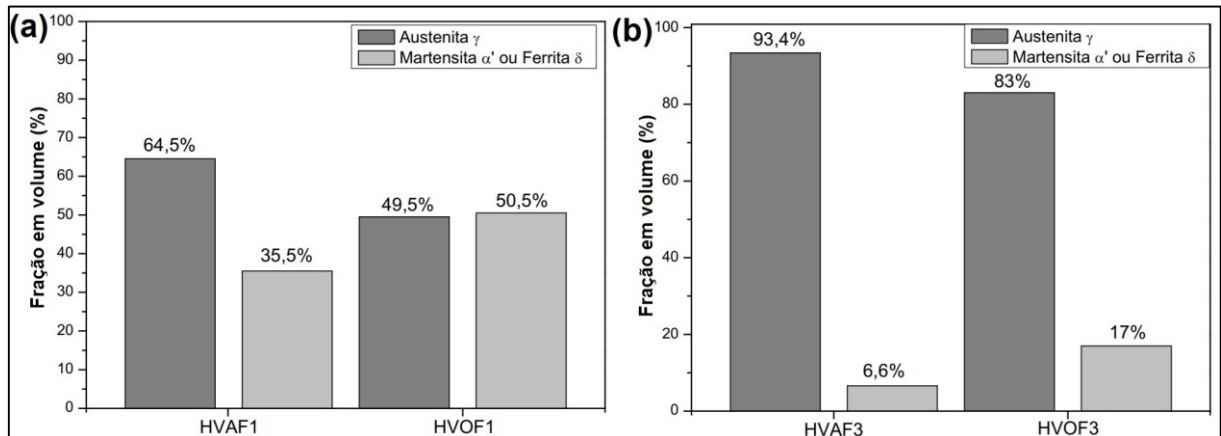


Fonte: Autoria própria

Os picos de pequena intensidade existentes em $35,6^\circ$, $56,8^\circ$ e $62,4^\circ$ (Figura 17b) não são de estrutura CCC ou CFC e, provavelmente, descrevem a presença dos seguintes óxidos: α - Fe_2O_3 (Hematita) em $35,6^\circ$ (MORRIS, 1981), e Mn_3O_4 (Óxido de Manganês) em $56,8^\circ$ (Padrão Referência de DRX 00-013-0162).

As frações volumétricas das fases são apresentadas na Figura 17.

Figura 17 – Fração em volume das fases encontradas nos revestimentos (a) HVAF1 e HVOF1, (b) HVAF3 e HVOF3.



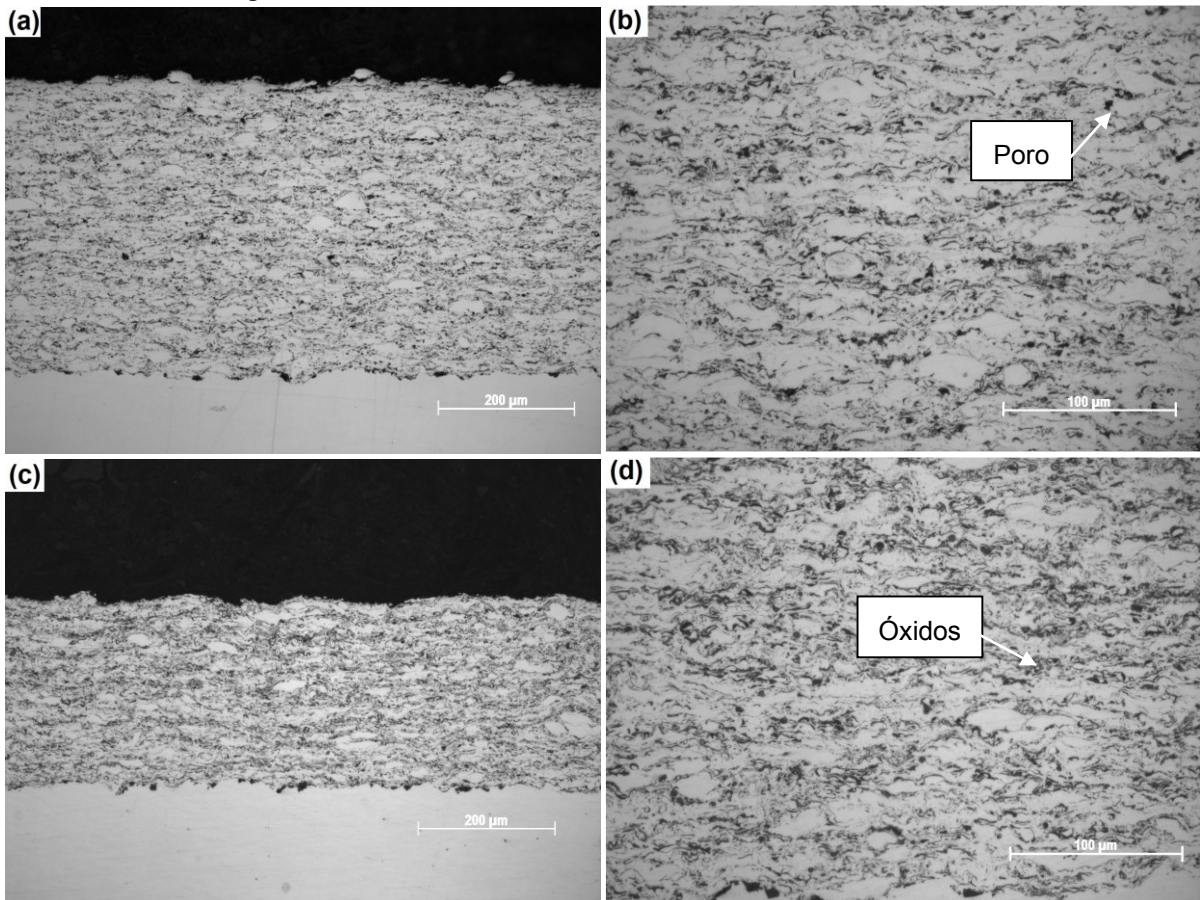
Fonte: Autoria própria.

Pela análise das Figuras 16 e 17, percebe-se que os revestimentos depositados tiveram grande variação das quantidades das fases austenita γ e martensita α' e/ou ferrita δ . O processo HVAF possui temperatura menor do que o processo HVOF, o que pode explicar a diferença na quantidade da fase ferrita δ , formada principalmente durante o rápido resfriamento e retenção dessa estrutura até a temperatura ambiente (ZAMBON et al., 1998). Para a liga 1 a fase austenita teve uma fração inferior no processo HVOF (49,5%) comparado à mesma liga depositada pelo processo HVAF (64,5%).

Já para a liga 3, houve uma maior diferença da quantidade das fases, sendo que, no processo HVAF, formou-se 93,4% de austenita, contra 83% no processo HVOF. Ambos os resultados indicaram muito pouca retenção de ferrita δ até a temperatura ambiente. A liga 3 possui um maior teor de Níquel (5-6%) comparado à liga 1 (0%), o que possivelmente auxiliou a estabilização da austenita, porém sem facilitar a transformação γ -Fe \rightarrow α' -Fe neste caso.

A caracterização da morfologia dos revestimentos foi realizada por imagens obtidas em Microscópio Ótico e Microscópio Eletrônico de Varredura, onde foi avaliada a presença de defeitos tais como poros e óxidos entre as lamelas do revestimento aspergido, assim como a morfologia dos revestimentos aspergidos. A Fotografia 11 traz as imagens em microscópio ótico dos revestimentos HVAF1 e HVAF3, apresentando sua estrutura lamelar e presença de poros e óxidos nos mesmos.

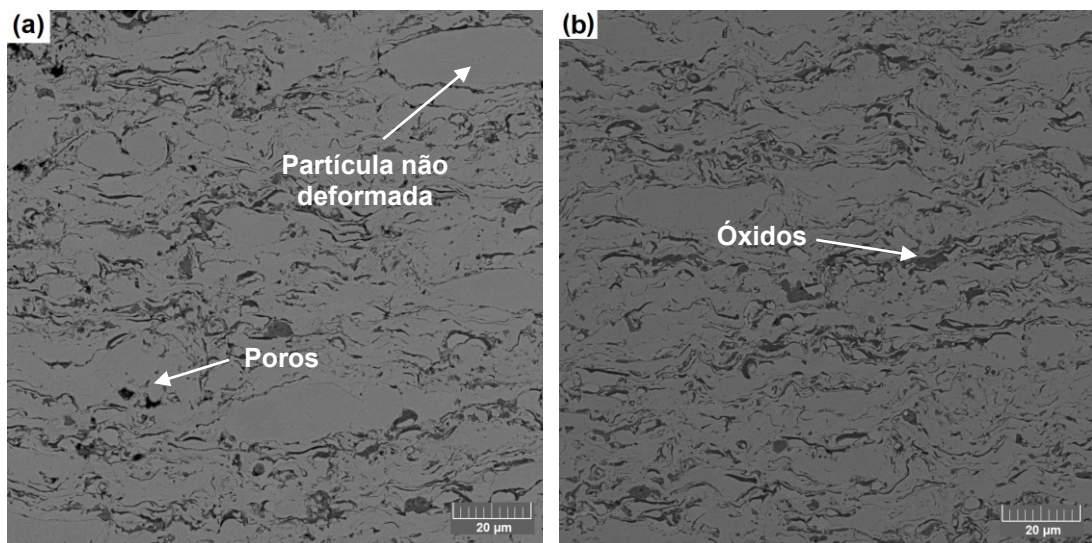
Fotografia 11 – Seções transversais apresentando a microestrutura dos revestimentos (a, b) HVAF1, (c, d) HVAF3, em Microscópio Ótico.



Fonte: Autoria própria.

A Fotografia 12 traz as imagens em MEV dos revestimentos HVAF1 e HVAF3.

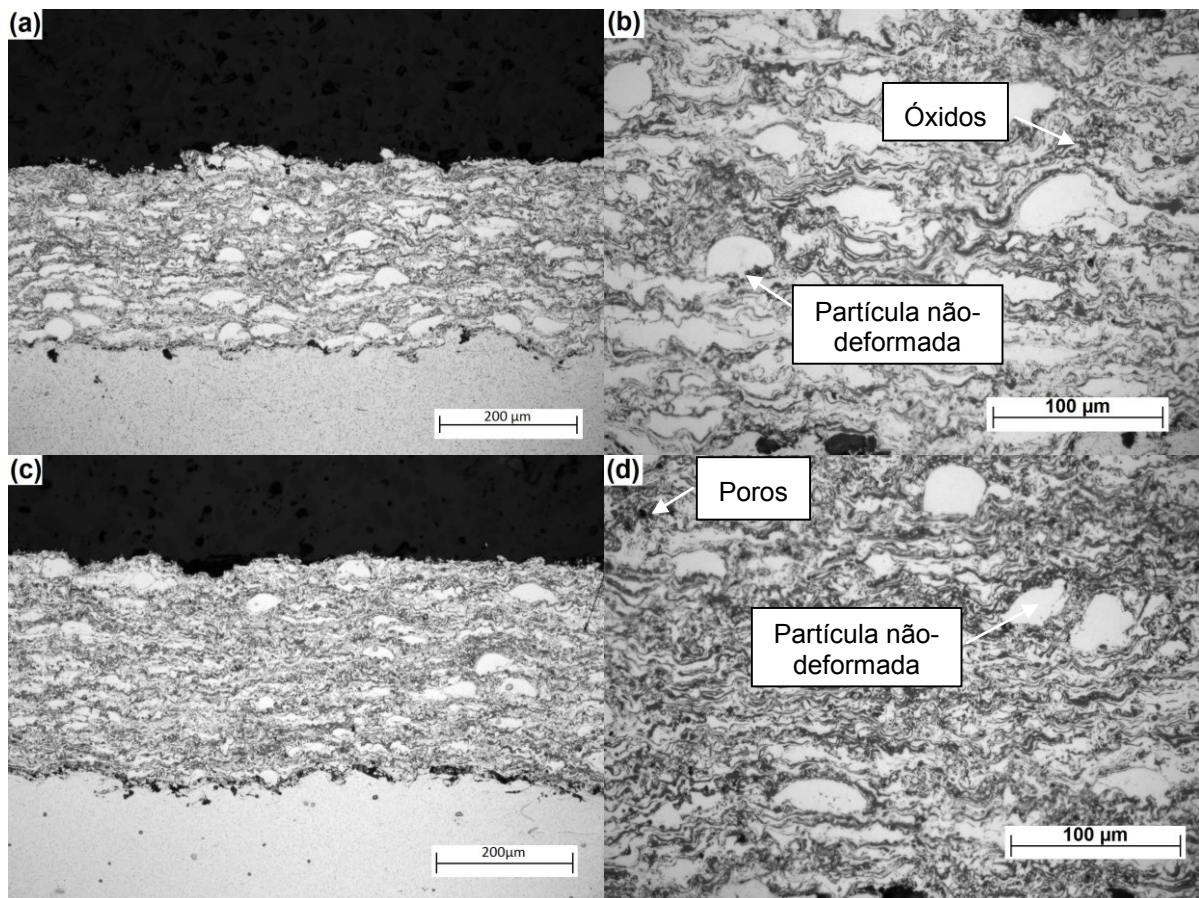
Fotografia 12 – Seções transversais apresentando a microestrutura dos revestimentos (a, b) HVAF1, (c, d) HVAF3, em MEV.



Fonte: Autoria própria.

A análise das Fotografias 11 e 12 indica que os revestimentos apresentaram estrutura lamelar, com baixa presença de poros, indicando uma boa cobertura da superfície pelas partículas aspergidas. Algumas partículas não deformadas podem ser observadas, como na Fotografia 12 (a). A Fotografia 13 traz as imagens em microscópio óptico dos revestimentos HVOF1 e HVOF3.

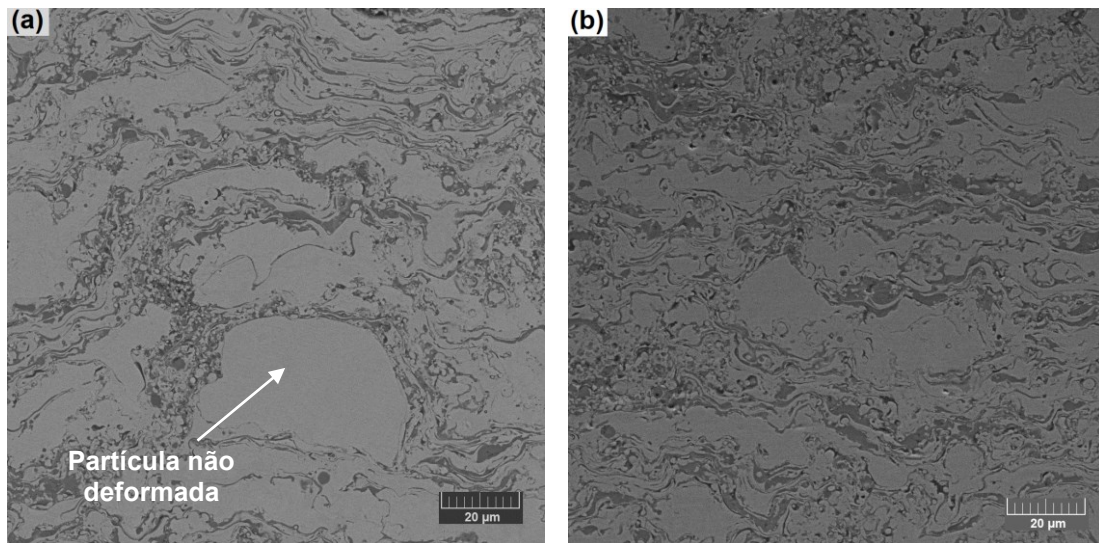
Fotografia 13 – Seções transversais apresentando a microestrutura dos revestimentos (a, b) HVOF1, (c, d) HVOF3, em Microscópio Óptico.



Fonte: Autoria própria.

A Fotografia 13 indica uma maior presença de óxidos e partículas não deformadas nos revestimentos HVOF em relação aos revestimentos HVAF. A Fotografia 14 traz as imagens em MEV dos revestimentos HVOF1 e HVOF3 em um aumento de 1000x.

Fotografia 14 – Seções transversais apresentando a microestrutura dos revestimentos (a, b) HVOF1, (c, d) HVOF3, em MEV.



Fonte: Autoria própria

O processo HVAF, ao apresentar velocidades de partículas (até 1300 m/s) muito superiores ao processo HVOF (até 600 m/s), explica a aparência mais densa e menor quantidade de partículas não deformadas neste revestimento, como observado anteriormente por Sadeghimeresht et al. (2016). Além disso, a granulometria do pó utilizado no processo HVAF (-36 µm) é inferior ao utilizado no processo HVOF (-45 µm), o que resulta em uma maior temperatura das partículas e, conseqüentemente, maior deformação destas no processo de deposição.

A maior presença de óxidos nos revestimentos HVOF pode ser explicado pelo uso de oxigênio como gás de transporte para este processo, enquanto que o processo HVAF utiliza ar comprimido, levando a uma temperatura de processo e menor oxidação das partículas e do revestimento aspergido, devido à limitação da alteração térmica das partículas (BOLELLI et al. 2014; VERSTAK, BARANOVSKI, 2003; JACOBS, HYLAND, BONTE, 1998). A Tabela 7 a seguir confirma a menor oxidação dos revestimentos HVAF, além de indicar a quantidade de poros dos revestimentos.

Tabela 7 – Porosidade e óxidos dos revestimentos HVOF e HVAF.

Amostra	Porosidade (% de área)	Óxidos (% de área)
HVAF1	0,14 ± 0,08	16,14 ± 2,1
HVAF3	0,09 ± 0,03	18,60 ± 1,8
HVOF1	0,10 ± 0,10	29,5 ± 3,9
HVOF3	0,14 ± 0,09	27,9 ± 7,0
316L HVOF	0,43 ± 0,27	12,6 ± 3,5

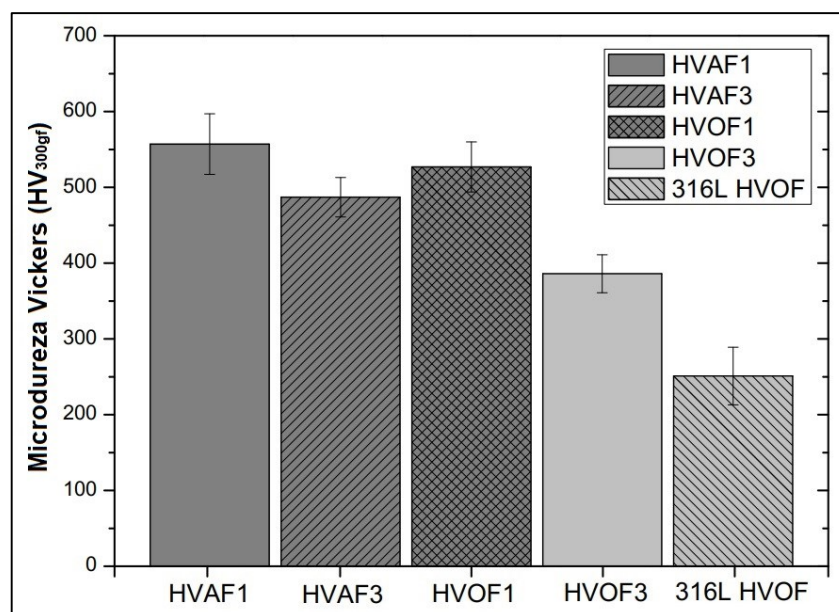
Fonte: Autoria própria.

A porosidade dos revestimentos apresentada na Tabela 7 é considerada baixa, mesmo para padrões HVOF e HVOF, e indica que os revestimentos estudados apresentaram boa cobertura da superfície ao apresentarem baixos valores de porosidade, inferior ao revestimento 316L. O aumento da molhabilidade pela adição de Boro e Níquel já foi observada anteriormente (PUKASIEWICZ, VAZ, SUCHARSKI, 2015). Isto pode ser explicado pela maior deformação das partículas pela redução da temperatura de fusão por meio da adição de Boro (AMUSHAHI, ASHRAFIZADEH, SHAMANIAN, 2010), e pela redução da espessura dos óxidos com a adição de Níquel (PUKASIEWICZ, CAPRA, PAREDES, 2011).

4.2.2 Análise da Microdureza Vickers dos Revestimentos HVOF e HVOF

A microdureza dos revestimentos foi analisada nos revestimentos depositados por diferentes processos de aspersão térmica, para determinar a influência do processo sobre as propriedades mecânicas dos revestimentos. O Gráfico 9 apresenta os resultados de microdureza Vickers dos revestimentos HVOF e HVOF.

Gráfico 9 – Gráfico em barras apresentando a microdureza Vickers dos revestimentos HVOF e HVOF.



Fonte: Autoria própria.

A análise do Gráfico 9 sugere que os revestimentos HVOF apresentaram dureza superior à dos revestimentos com mesma composição química depositados pelo processo HVOF, como também observado por Kumar et al. (2016). Este resultado pode ser relacionado com a quantidade de óxidos dos revestimentos, já que os testes de microdureza sofrem

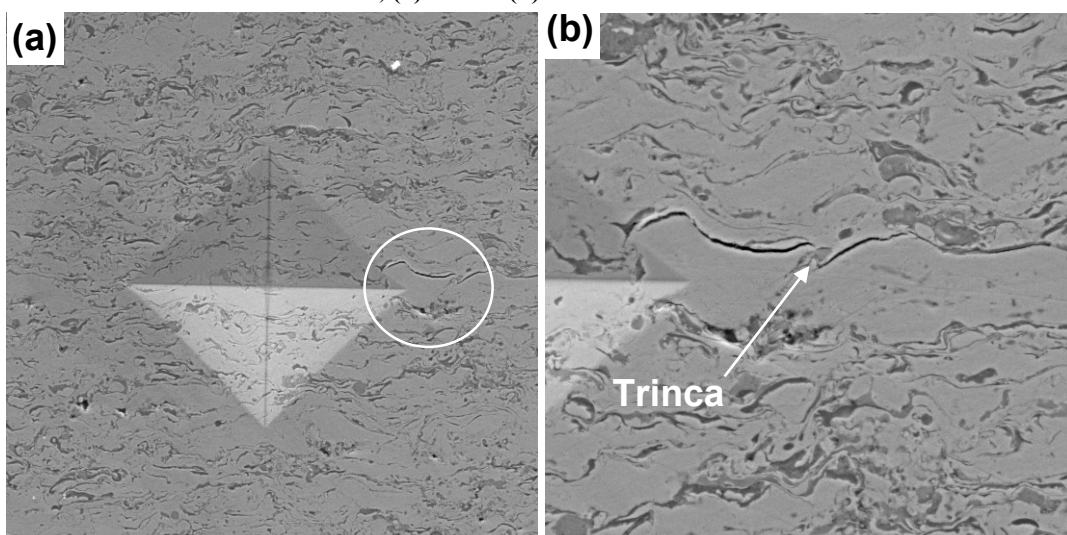
influência das propriedades interlamelares e coesão entre lamelas (BOLELLI et al., 2012; BOLELLI et al., 2015; NOHAVA, 2010). A menor quantidade de óxidos dos revestimentos HVAF levou a uma maior ligação entre as partículas do revestimento, aumentando assim a dureza destes. Além disso o processo HVAF possui maiores velocidades do que o HVOF (Kumar et al., 2016), o que gera um maior efeito de martelamento, ou *peening*, aumentando o trabalho frio e as discordâncias nas lamelas, resultando em uma maior dureza (TOTEMEIER, 2005). Dentre as amostras depositadas pelo mesmo processo de aspersão, a maior dureza se relaciona principalmente à adição de Boro (YUPING et al., 2007) na Liga 1.

4.2.3 Análise da Tenacidade à Fratura dos Revestimentos HVOF e HVAF

A análise de tenacidade à fratura foi realizada nas amostras transversais por meio de microdureza Vickers com carga de 2000 gf. A diagonal da indentação é então medida e também as trincas formadas no revestimento a partir da indentação e, com o uso da Equação (15), foi possível calcular a tenacidade à fratura dos revestimentos HVOF e HVAF estudados.

A Fotografia 15 a seguir apresenta a indentação da amostra HVOF1 para o ensaio de tenacidade à fratura.

Fotografia 15 – Seção transversal apresentando a indentação para o ensaio de tenacidade à fratura no revestimento HVAF3, (a) 800x e (b) detalhe a 2000x.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 8 a seguir traz os resultados do ensaio de tenacidade à fratura dos revestimentos HVOF e HVAF estudados. Todas as medidas foram realizadas a uma mesma distância da interface e o fim dos revestimentos.

Tabela 8 – Tenacidade à fratura (K_{IC}) dos revestimentos HVOF e HVOF.

Amostra	Tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
HVOF1	$2,86 \pm 0,05$
HVOF3	$2,75 \pm 0,26$
HVOF1	$2,44 \pm 0,24$
HVOF3	$2,65 \pm 0,15$

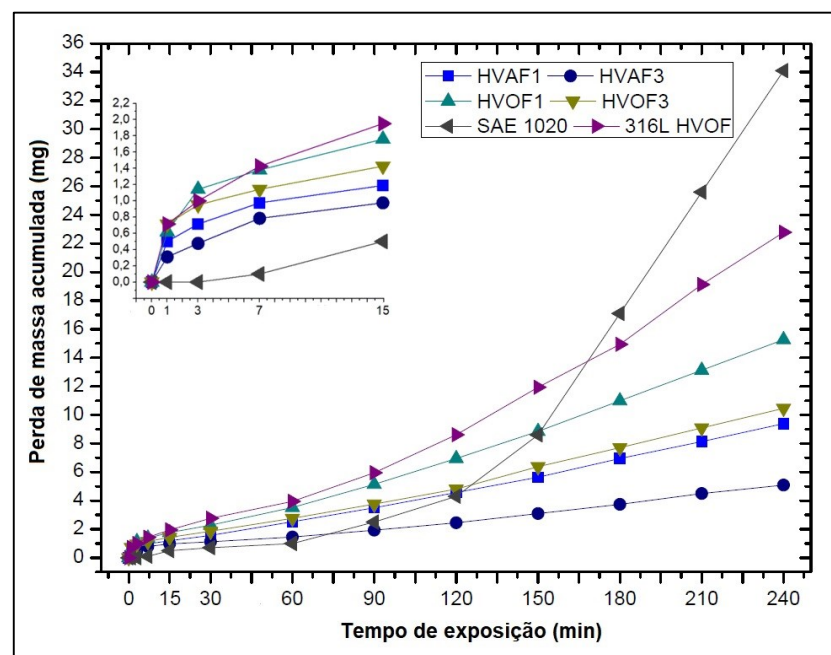
Fonte: Autoria própria.

Os resultados apresentados na Tabela 8 sugerem que, em comparação aos revestimentos depositados por HVOF, os revestimentos HVOF possuem valores levemente superiores de tenacidade à fratura. Varis et al. (2014) correlacionou a tenacidade à fratura dos revestimentos às propriedades de coesão entre lamelas, indicando a interconexão entre as partículas do revestimento, como também observado por Lamana et al. (2018). O resultado assim sugere que os revestimentos HVOF possuem coesão entre partículas levemente superior aos revestimentos HVOF.

4.2.4 Análise da Resistência à Cavitação dos Revestimentos HVOF e HVOF

A resistência à cavitação dos revestimentos foi analisada nas amostras previamente lixadas e polidas. As curvas de perda de massa acumulada dos revestimentos HVOF e HVOF são apresentadas no Gráfico 10.

Gráfico 10 – Curvas de perda de massa acumulada dos revestimentos HVOF e HVOF.



Fonte: Autoria própria.

Os revestimentos aspergidos por HVOF e HVAF não apresentaram período de incubação como observado pela literatura (TAILLON et al., 2016), sofrendo perda de massa desde o início do ensaio, como pode ser observado no detalhe do Gráfico 10.

O substrato 1020 é um aço *bulk*, tendo apresentado um período de incubação aproximado de 120 minutos nestes ensaios, muito semelhante ao observado por Taillon et al. (2016).

As amostras de HVOF apresentaram uma maior perda inicial de massa, devido a um maior teor de óxidos, sendo que tais defeitos são locais preferenciais para a perda de massa, providenciando menor coesão entre as camadas do revestimento. O dano de cavitação aparenta iniciar também na proximidade da porosidade do revestimento, como observado anteriormente por Kumar et al. (2016). A Tabela 9 apresenta a taxa de cavitação dos revestimentos, em mg/h.

Tabela 9 – Taxa de perda de massa dos revestimentos HVOF e HVAF

Amostra	Taxa de perda de massa (mg/h)
HVAF1 (90 min)	4,96
HVAF3 (90 min)	2,66
HVOF1 (90 min)	8,52
HVOF3 (90 min)	5,64
SAE 1020 (120 min)	14,9
316L HVOF (90 min)	11,68

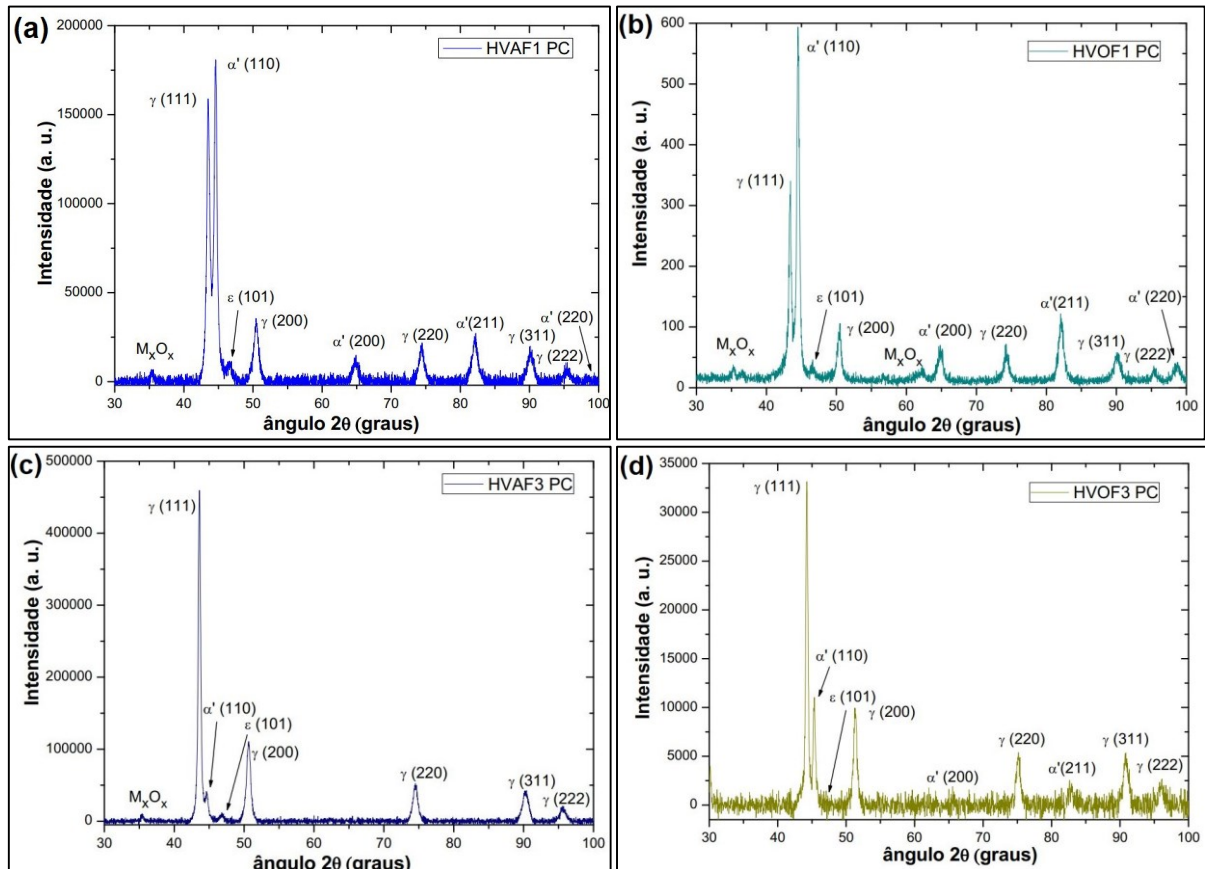
Fonte: Autoria própria

Os resultados apresentados na Tabela 9 indicam que os revestimentos HVAF apresentaram taxas de perda de massa inferiores às dos revestimentos HVOF de mesma composição química.

A Liga 1 apresentou taxas de 4,96 mg/h e 8,52 mg/h para os revestimentos depositados por HVAF e HVOF, respectivamente, e a Liga 3 apresentou taxas de 2,66 mg/h e 5,64 mg/h para os respectivos revestimentos HVAF e HVOF. O revestimento 316L HVOF apresentou a mais alta taxa de cavitação, com um valor de 11,68 mg/h, inferior somente à do substrato 1020, com 14,9 mg/h.

As amostras submetidas ao processo de cavitação foram analisadas quanto à presença de fases por difração de raios-X, e o resultado é apresentado na Figura 18.

Figura 18 – Difratogramas dos revestimentos (a) HVAF1, (b) HVOF1, (c) HVAF3 e (d) HVOF3, após ensaios de cavitação.



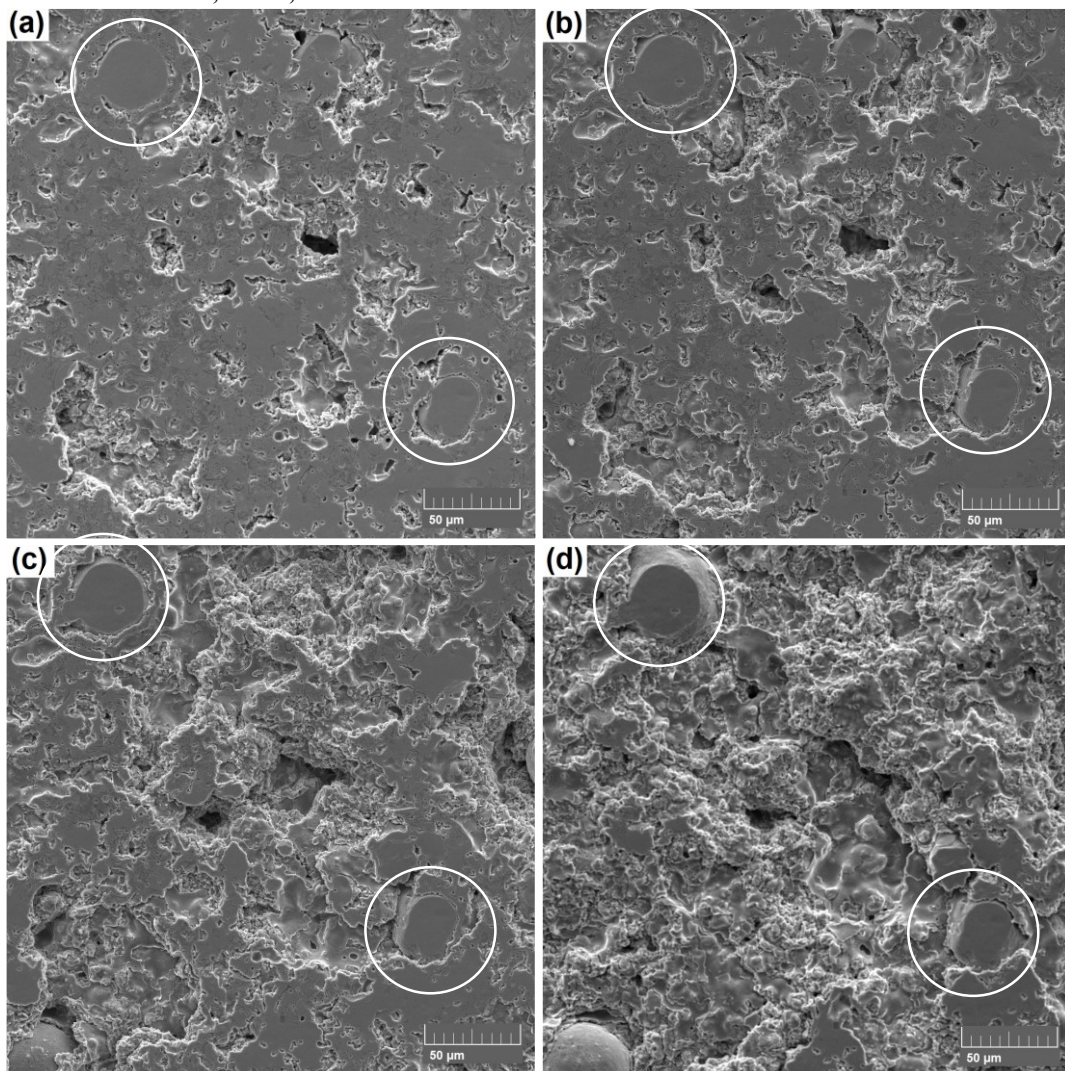
Fonte: Autoria própria.

A análise dos difratogramas indica a presença da fase martensita induzida por deformação (ϵ -Fe). A transformação $\gamma \rightarrow \epsilon$ ocorreu devido a intensa deformação da superfície devido ao processo de cavitação. Essa transformação e o aumento de dureza resultantes do processo de trabalho a frio durante a cavitação têm um efeito positivo na resistência à cavitação dos revestimentos, absorvendo a energia da implosão das bolhas (WANG, ZHU, 2003).

Durante o processo de cavitação, ocorre absorção de energia pela fase metálica, e o dano por cavitação pode ser absorvido principalmente pela coesão entre as lamelas ou também pela transformação de fase.

A Fotografia 16 ilustra o avanço do dano por cavitação na amostra HVOF1, tomando como pontos de referência duas partículas não deformadas, contornadas em branco.

Fotografia 16 – Imagem da superfície das amostras apresentando a evolução do dano por cavitação na amostra HVOF1 após (a) 15 minutos, (b) 30 minutos, (c) 60 minutos, (d) 120 minutos de ensaio, MEV, 500x.

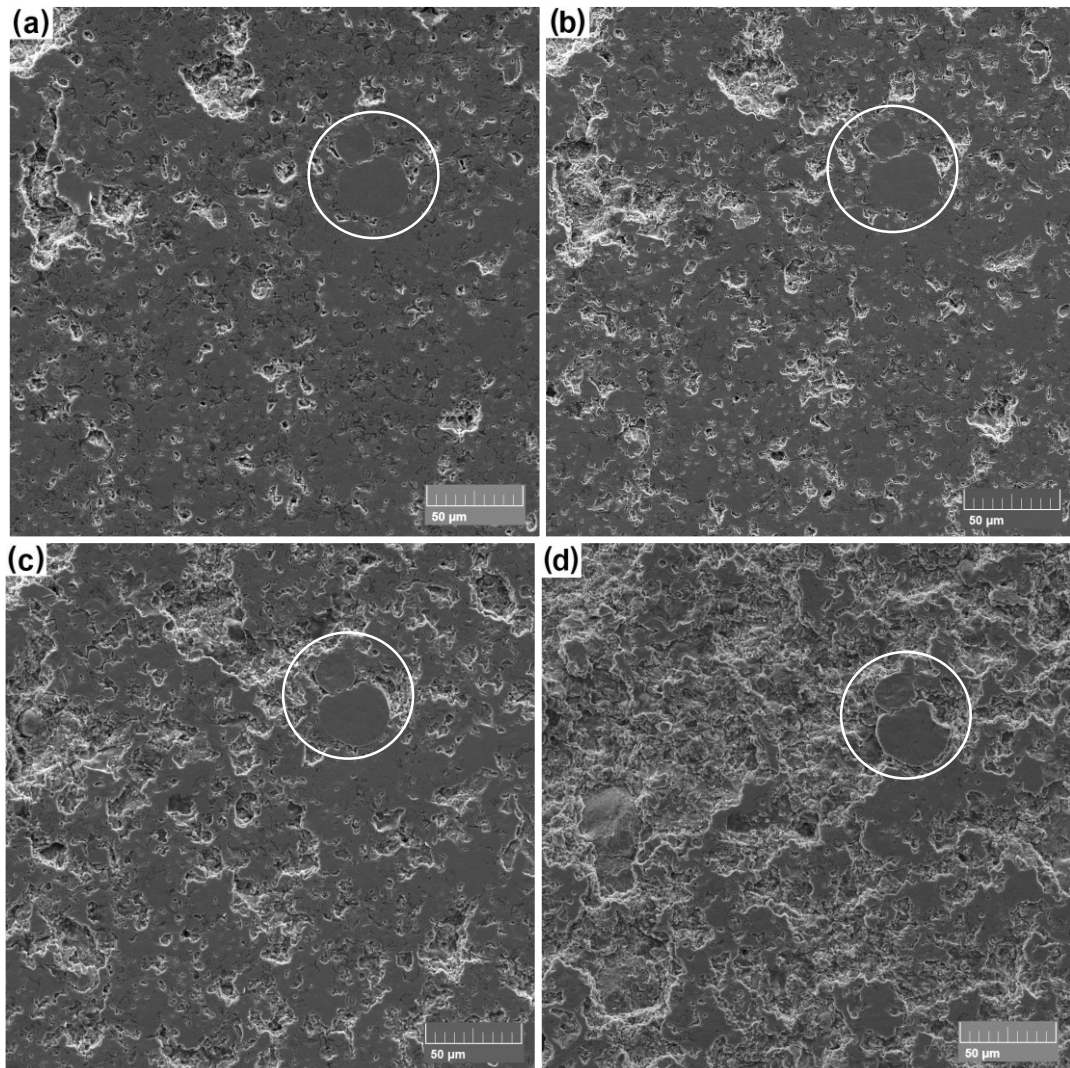


Fonte: Autoria própria.

É possível perceber que, em 15 minutos de ensaio, já aparecem regiões bem desgastadas, e o avanço se torna maior a partir dos 60 minutos de ensaio; em 120 minutos, boa parte da superfície antes existente foi totalmente arrancada. O desgaste aparenta iniciar na proximidade de poros e óxidos, o que ajuda a explicar a maior perda de massa desta amostra, que apresentou oxidação de 29,5% em seu revestimento.

A Fotografia 17 apresenta o avanço da perda de massa na amostra com a menor perda de massa, amostra HVAF3.

Fotografia 17 – Imagem da superfície das amostras apresentando a evolução do dano por cavitação na amostra HVAF3 após (a) 15 minutos, (b) 30 minutos, (c) 60 minutos, (d) 120 minutos de ensaio, MEV, 500x.



Fonte: Autoria própria.

Na análise da Fotografia 17, percebe-se que, em 15 minutos de ensaio, esta amostra apresenta menos desgaste do que a HVOF1. Novamente, o desgaste aumenta a partir de 60 minutos e, em 120 minutos, é possível perceber que houve menos desgaste em toda a amostra.

O processo HVAF possui velocidades de partícula mais altas do que o processo HVOF, o que leva a um aumento das propriedades coesivas das camadas aspergidas (KUMAR et al., 2016; PUKASIEWICZ et al., 2017), o que, em conjunto com a menor oxidação do revestimento, ocasiona uma melhor resistência à cavitação. Os consequentes efeito *peening* e trabalho a frio das partículas (comprovado pelos difratogramas das amostras na Figura 18), devido às mais altas velocidades, também têm influência na resistência à cavitação dos

revestimentos, por aumentar o ancoramento das partículas e conseqüentemente a resistência destes ao dano por cavitação.

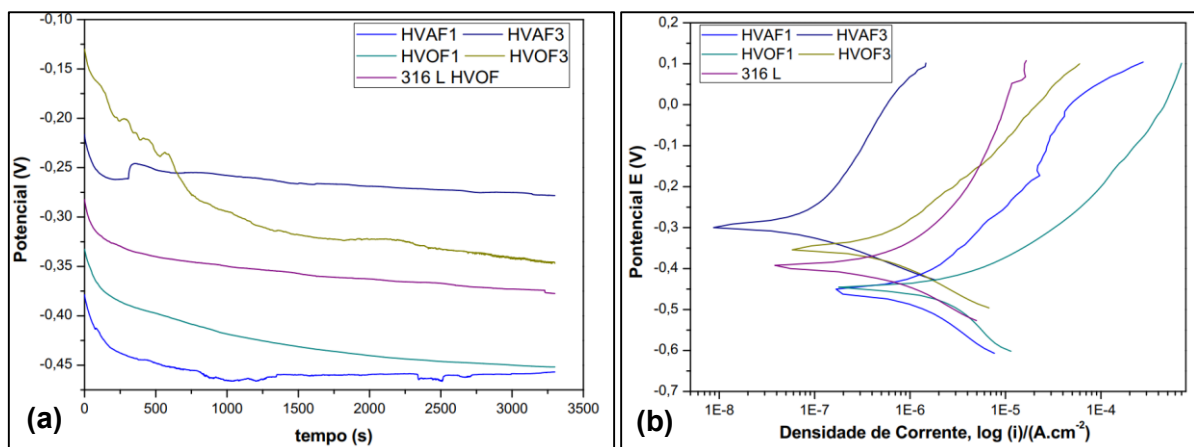
4.2.5 Análise da Resistência à Corrosão dos Revestimentos HVOF e HVOF

A resistência à corrosão dos revestimentos foi analisada por dois ensaios, com o objetivo de analisar a taxa anual de corrosão e a susceptibilidade dos revestimentos à corrosão localizada. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterizações Térmicas e Elétricas da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Os resultados dessas duas análises são apresentados a seguir.

4.2.5.1 Análise da taxa de corrosão dos revestimentos HVOF e HVOF

Por meio das medidas de potencial de circuito aberto (OCP), Gráfico 11 (a), foram obtidos os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) dos revestimentos. Por meio das curvas de polarização, Gráfico 11 (b), foram obtidos os valores de resistência de polarização (R_p) e coeficientes de Tafel anódico (b_a) e catódico (b_c).

Gráfico 11 – Curvas de (a) potencial de circuito aberto e (b) polarização dos revestimentos HVOF e HVOF.



Fonte: Autoria própria.

Por meio das Equações (16) a (20), foram então calculados a densidade de corrente de corrosão e, finalmente, foram obtidos os valores da taxa anual de corrosão dos revestimentos. Tais resultados são apresentados na Tabela 10, assim como os valores de densidade de corrosão, resistência de polarização, coeficientes de Tafel anódico e catódico.

Tabela 10 – Potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), resistência de polarização (R_p), coeficientes de Tafel anódico (b_a) e catódico (b_c) e taxa anual de corrosão (TC) dos revestimentos HVAF e HVOF.

Amostra	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (V)	b_a (V)	b_c (V)	R_p ($\text{k}\Omega$)	TC (mm/ano)
HVAF1	0,270±0,096	-0,208±0,08	0,193±0,02	0,087±0,005	516,0±148	0,0028±0,001
HVOF1	11,95±4,13	-0,424±0,034	0,140±0,02	0,187±0,054	15,13±2,9	0,126±0,044
HVAF3	0,124±0,04	-0,185±0,03	0,185±0,04	0,084±0,005	1074,82±235	0,0014±0,0004
HVOF3	4,05±1,29	-0,354±0,022	0,176±0,049	0,133±0,014	44,23±16,9	0,045±0,014
316L HVOF	3,014±0,611	-0,369±0,012	0,233±0,003	0,140±0,005	65,47±14,4	0,0368±0,074

Fonte: Autoria própria.

Os valores de potencial de corrosão são mais anódicos para os revestimentos HVAF, com valores de -0,208 V e -0,185 V para as amostras HVAF1 e HVAF3, respectivamente. Já as amostras HVOF1 e HVOF3 apresentaram valores de potencial de corrosão inferiores ou mais catódicos, de -0,424 V e -0,354 V para as amostras HVOF1 e HVOF3, respectivamente. Os valores indicam maior diferença entre os resultados de técnicas de aspensão térmica diferentes do que entre as ligas estudadas.

As amostras HVAF1 e HVAF3 apresentaram os maiores valores de resistência de polarização, 516,0 $\text{k}\Omega$ e 1074,82 $\text{k}\Omega$, respectivamente, comparado às amostras HVOF1 e HVOF3, com valores de 15,13 $\text{k}\Omega$ e 44,23 $\text{k}\Omega$, respectivamente. Altos valores de R_p resultam em baixos valores de densidade de corrente de corrosão, como para as amostras HVAF1 e HVAF3, com valores de 0,270 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e 0,124 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente, contra os valores de 11,95 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e 4,05 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para as amostras HVOF1 e HVOF3.

Com valores de 0,0028 mm/ano e 0,0014 mm/ano para as amostras HVAF1 e HVAF3, respectivamente, os revestimentos HVAF apresentaram valores inferiores de taxa de corrosão anual, em comparação aos revestimentos HVOF. Estes últimos apresentaram taxas anuais de corrosão de 0,126 mm/ano e 0,045 mm/ano, para os revestimentos HVOF1 e HVOF3, respectivamente. O revestimento 316L HVOF apresentou valores intermediários dentre os revestimentos HVAF e HVOF, e uma taxa anual de 0,0368 mm/ano.

Guo et al. (2011) estudaram a relação entre os óxidos e a corrosão dos revestimentos. Foi observado que uma maior quantidade de óxidos (principalmente óxidos à base de Ferro) entre as partículas semi-fundidas dos revestimentos HVOF aumentam o processo corrosivo do mesmo. Esses óxidos metálicos são locais preferenciais para a corrosão microgalvânica e *microcrevice*, facilitando a penetração dos íons de cloreto por meio dos poros entre lamelas, criando uma maior corrosão interna dos revestimentos (GUO et al., 2011; GIL, STAIA, 2002).

A melhor resistência à corrosão dos revestimentos HVAF foi confirmada pelos valores inferiores de taxa de corrosão e maiores valores de potenciais de corrosão. Esse comportamento

pode ser relacionado à menor quantidade de óxidos dos revestimentos HVOF em relação aos HVOF (16,14% e 18,60 % contra 29,5% e 27,9%, para as ligas 1 e 3, respectivamente). O revestimento 316L HVOF apresentou a menor quantidade de óxidos, o que explica sua melhor resistência dentre os revestimentos HVOF.

4.2.5.2 Análise da susceptibilidade à corrosão localizada dos revestimentos HVOF e HVOF

A análise da susceptibilidade à corrosão localizada foi realizada por meio de medições de polarização potenciodinâmica, e por meio de polarizações catódicas e anódicas, variando de -150 mV até +1,0 mV em torno de E_{corr} , foi possível determinar o potencial de *pitting* dos revestimentos estudados. A Equação (6) foi utilizada para o cálculo do número equivalente de resistência ao *pitting*, que determina a resistência da liga à corrosão por *pitting*.

$$PREN = \% Cr + 3,3[\%Mo + 0,5(\%W)] + 16(\%N) \quad (6)$$

$$PREN_{Liga\ 1} = 16 + 3,3 \times 0 + 16 \times 0,3 = 20,8$$

$$PREN_{Liga\ 3} = 13 + 3,3 \times 0 + 16 \times 0 = 13$$

$$PREN_{316L} = 17 + 3,3 \times 2,5 + 16 \times 0 = 25,25$$

A Tabela 11 apresenta os potenciais *pitting* dos revestimentos, calculados a partir das curvas de polarização.

Tabela 11 – Potencial de *pitting* dos revestimentos HVOF e HVOF.

Amostra	PREN	Potencial de <i>pitting</i> , E_{pite} (V)
HVOF1	20,8	0,14
HVOF3	13	0,07
316L HVOF	25,25	0,21

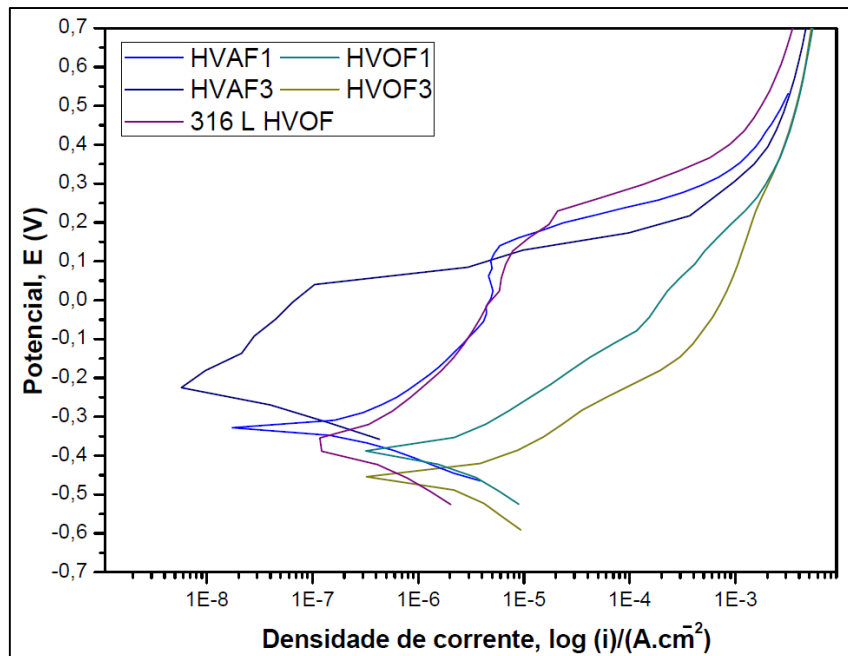
Fonte: Autoria própria.

A aplicação da Equação (6) determinou os números PREN de 20,8 para a liga 1, 13 para a liga 3 e 25,25 para a liga 316L. Isso indica que a liga 3 possui maior susceptibilidade à corrosão localizada, seguida pela liga 1.

Essa diferença está principalmente na porcentagem de Cr e N na liga 1. A liga 316L apresentou o maior número de PREN, indicando que dentre as três ligas é a mais resistente à corrosão localizada, o que é associado à maior porcentagem de Cr e pela presença de Mo nesta

liga. Essa classificação foi confirmada pelo resultado apresentado na Tabela 11 obtido pelas curvas de polarização apresentadas no Gráfico 12.

Gráfico 12 – Curvas de polarização dos revestimentos HVAF e HVOF para determinação do potencial de *pitting*.

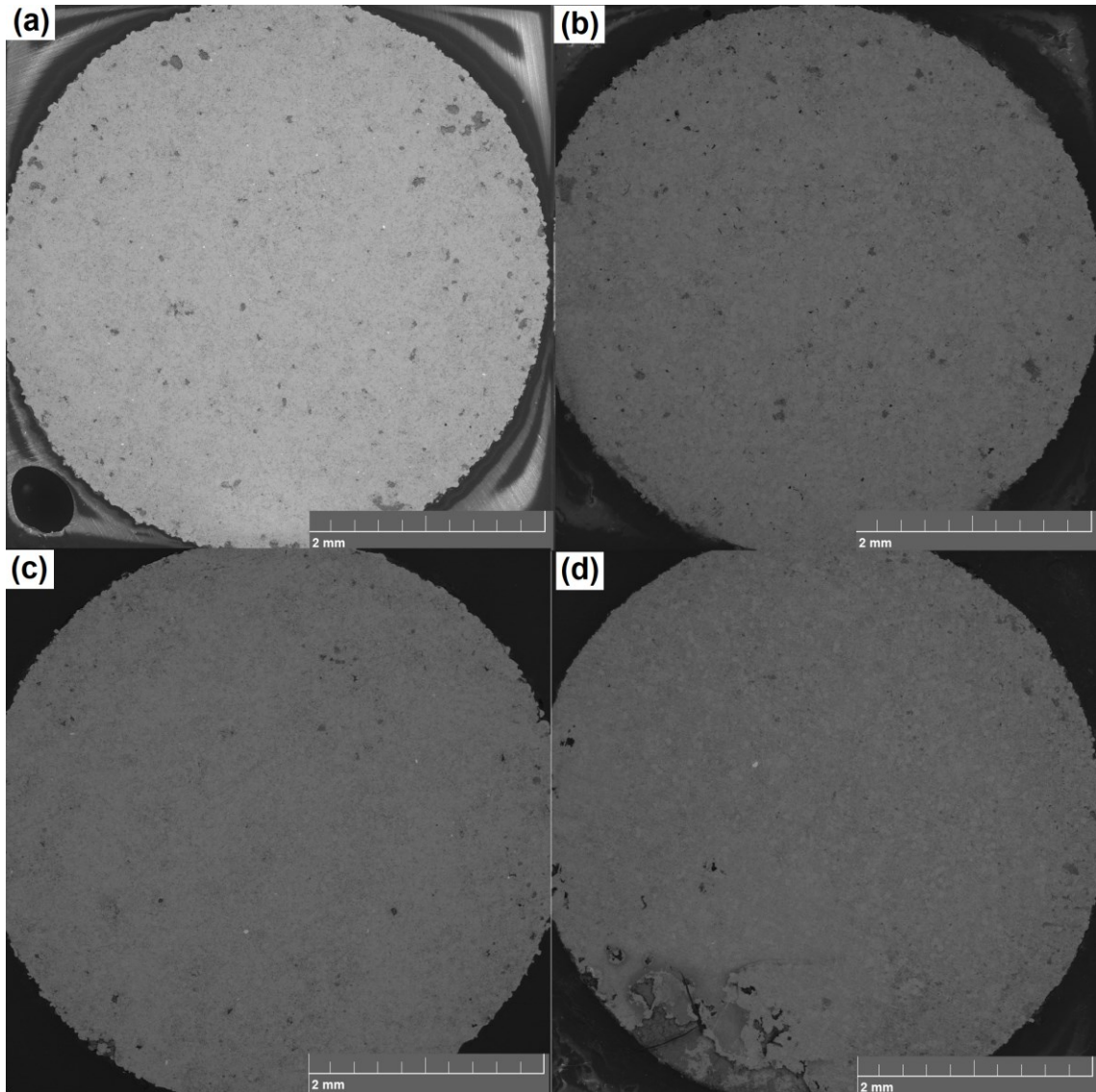


Fonte: Autoria própria.

O potencial de *pitting* dos revestimentos foi de 0,21 V para a amostra 316L HVOF, de 0,14 V para a amostra HVAF1 e de 0,07 V para a amostra HVAF3. O potencial de *pitting* dos revestimentos HVOF1 e HVOF3 não foi possível ser determinado, e esses revestimentos sofreram *pitting* quase imediato ao entrarem na região de polarização anódica da curva. A Fotografia 18 apresenta as imagens em MEV das superfícies das amostras após o *pitting*.

A microestrutura dos revestimentos influencia diretamente sua resistência à corrosão localizada. Dessa forma, a quantidade de óxidos influencia diretamente a resistência da liga, já que os óxidos se tornam caminhos de difusão para os íons de cloreto, facilitando a entrada e difusão destes no revestimento.

Fotografia 18 – Superfícies dos revestimentos após *pitting* das amostras (a) HVAF1, (b) HVOF1, (c) HVAF3, (d) HVOF3, MEV, 30x.



Fonte: Autoria própria.

Dentre as amostras estudadas, as amostras HVOF1 e HVOF3 (Fotografias 18b e 18d) apresentaram maior quantidade de óxidos, o que pode explicar o seu comportamento de *pitting*. Já os revestimentos HVAF1 e HVAF3 (Fotografias 18a e 18c) apresentaram mais baixos valores de oxidação, o que dificulta a entrada e difusão dos íons de cloreto, e dessa forma aumenta sua resistência à corrosão localizada. Além disso, um menor valor de PREN para a liga 3, devido a um menor conteúdo de Cromo, justifica o maior ataque à superfície da amostra HVOF3 (Fotografia 18d).

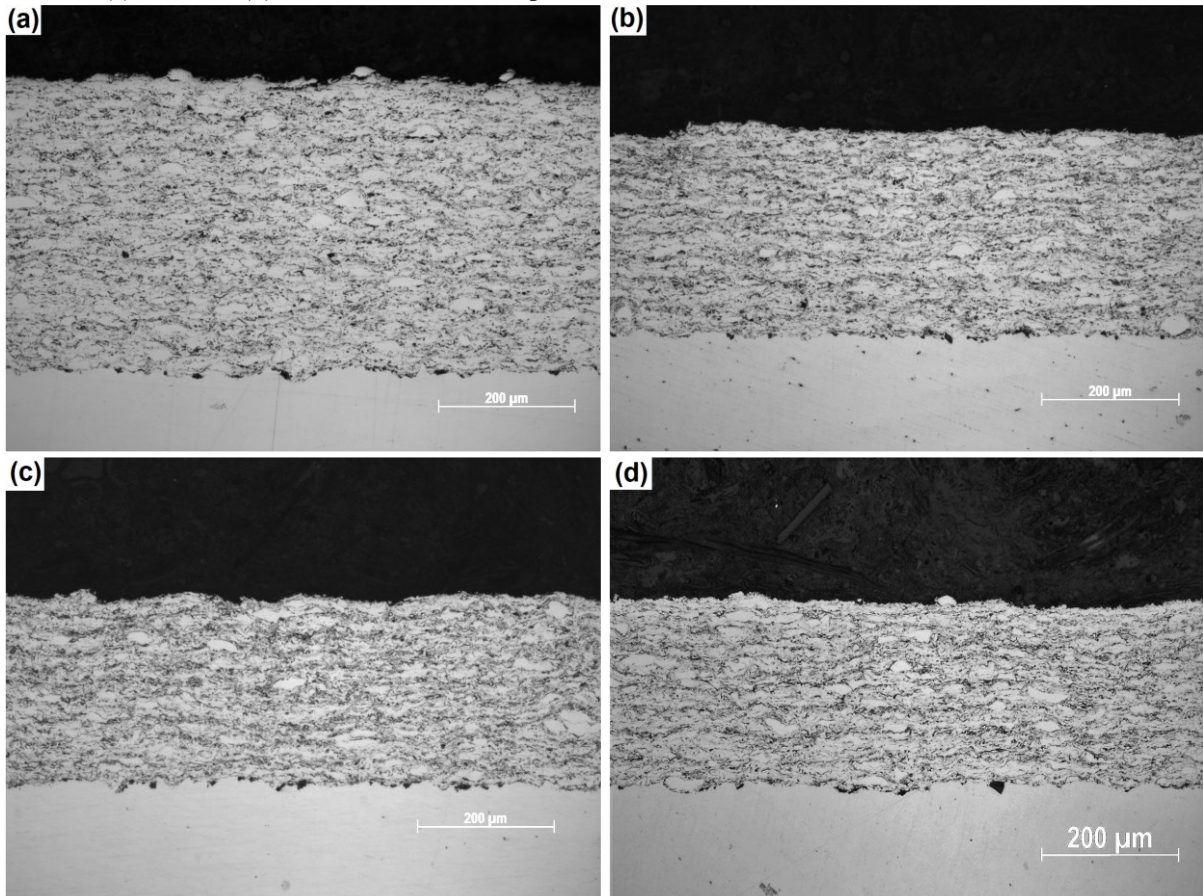
4.3 INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO REVESTIMENTO HVAF

Nesta seção, são tratados os resultados relacionados ao estudo da influência da composição química dos revestimentos HVAF1 (16%-Cr, 0,5%-B), HVAF2 (16%-Cr, 0,2%-B), HVAF3 (13%-Cr, 6%-Ni) e HVAF4 (16%-Cr) sobre a morfologia do revestimento, suas propriedades mecânicas e resistência à cavitação, à corrosão e sua susceptibilidade à corrosão localizada.

4.3.1 Análise da Morfologia dos Revestimentos HVAF

A análise dos revestimentos foi realizada por meio de imagens obtidas por microscopia ótica e MEV. Foi analisada a morfologia dos revestimentos, assim como a presença de defeitos tais como poros e óxidos entre as lamelas dos revestimentos aspergidos. A Fotografia 19 apresenta as seções transversais dos revestimentos das amostras HVAF.

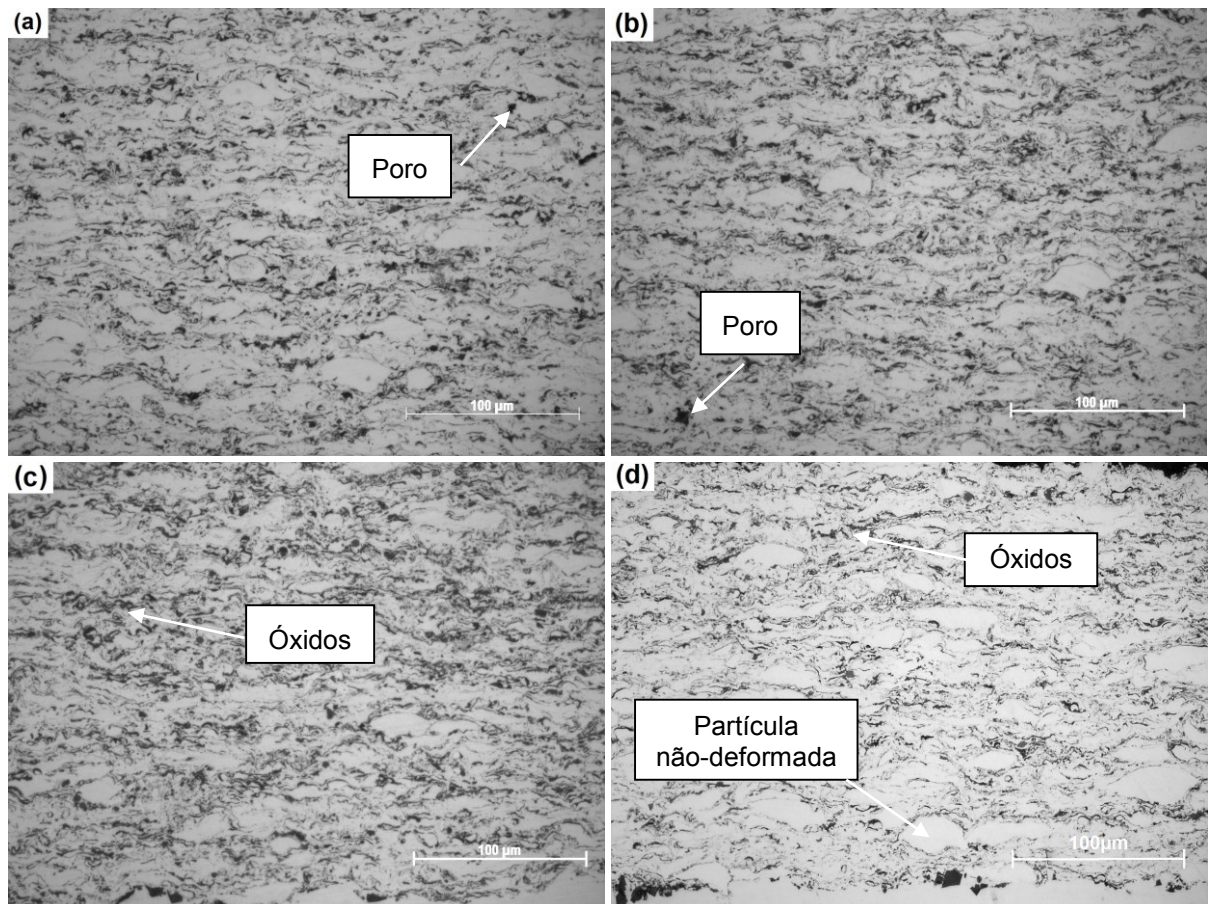
Fotografia 19 – Seções transversais apresentando a microestrutura dos revestimentos: (a) HVAF1, (b) HVAF2, (c) HVAF3, (d) HVAF4, em Microscópio Ótico, 200x.



Fonte: Autoria própria.

A Fotografia 20 traz as seções transversais dos revestimentos das amostras HVAF, apresentando defeitos tais como poros, óxidos e partículas não deformadas nos revestimentos das amostras.

Fotografia 20 – Seções transversais apresentando a microestrutura dos revestimentos: (a) HVAF1, (b) HVAF2, (c) HVAF3, (d) HVAF4, em Microscópio Ótico, 500x.

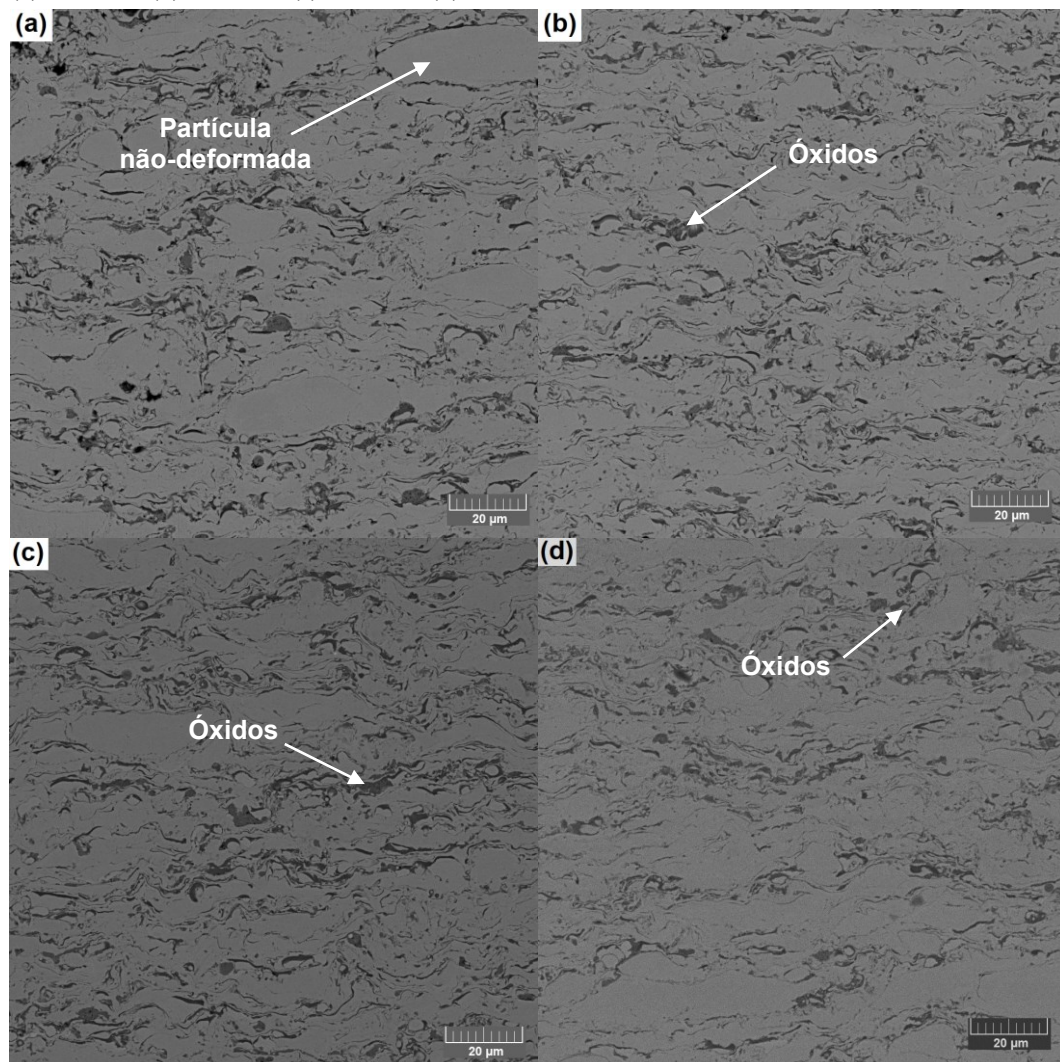


Fonte: Autoria própria.

Os revestimentos apresentaram boa formação de estrutura lamelar, e pequenas quantidades de poros, como pode ser observado na Fotografia 20.

A Fotografia 21 apresenta a morfologia dos revestimentos HVAF obtidas em MEV em um aumento de 1000x, para melhor visualização da morfologia dos revestimentos.

Fotografia 21 – Seções transversais apresentando a morfologia dos revestimentos aspergidos: (a) HVAF1, (b) HVAF2, (c) HVAF3, (d) HVAF4, em MEV, 1000x.



Fonte: Autoria própria.

Os revestimentos HVAF apresentaram pouca presença de partículas não-deformadas. A amostra HVAF3 apresentou maior deformação das partículas em seu revestimento, o que pode ser explicado pela adição de Níquel, relacionada a um aumento da molhabilidade das partículas (PUKASIEWICZ et al., 2011). A baixa porosidade dos revestimentos (abaixo de 0,2%) indica boa formação do revestimento e elevada densidade. A Tabela 12 a seguir apresenta a porosidade e quantidade de óxidos dos revestimentos HVAF.

Tabela 12 – Porosidade e óxidos e dos revestimentos HVAF.

Amostra	Porosidade (% de área)	Óxidos (% de área)
HVAF1	0,14 ± 0,08	16,14 ± 2,05
HVAF2	0,15 ± 0,07	17,00 ± 1,86
HVAF3	0,09 ± 0,03	18,60 ± 1,76
HVAF4	0,09 ± 0,06	11,33 ± 3,24

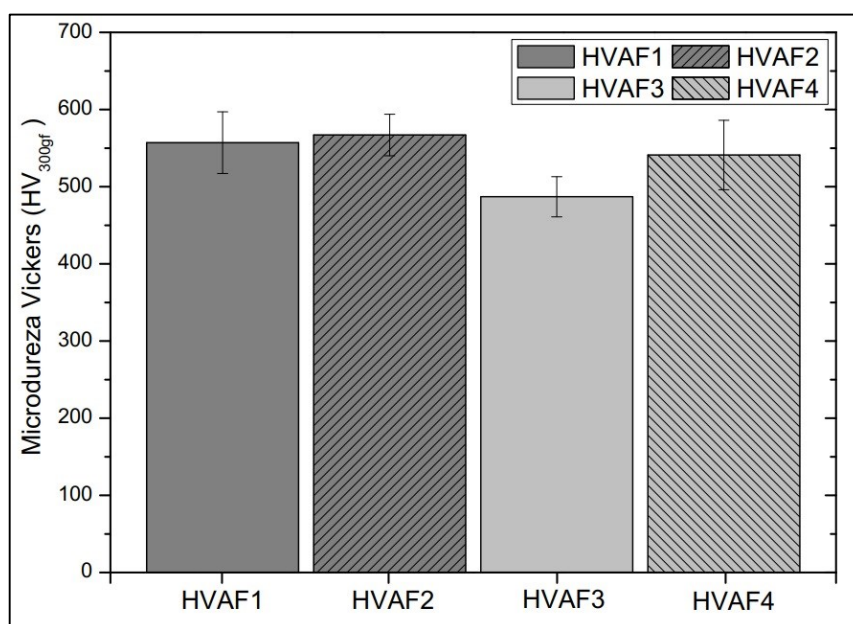
Fonte: Autoria própria.

A adição de Boro e Níquel tende a diminuir a porosidade dos revestimentos, como observado por Pukasiewicz et al. (2015); porém, neste trabalho, o revestimento HVAF4 (sem adição de Boro ou Níquel) também apresentou baixa porosidade. Os revestimentos HVAF apresentaram também, baixa quantidade de óxidos (inferior à 20%). A adição de Níquel reduziu a incidência de oxidação em revestimentos HVOF em trabalho de Pukasiewicz et al. (2015), resultado diferente do obtido neste trabalho, onde a amostra com adição de Níquel (HVAF3) apresentou o maior teor de óxidos dentre as amostras, de forma que este fenômeno deverá ser melhor estudado. O revestimento HVAF4 apresentou a mais baixa oxidação, inferior à dos revestimentos com adição de Boro e Níquel.

4.3.2 Análise da Microdureza Vickers dos Revestimentos HVAF

A dureza dos revestimentos foi analisada por meio da técnica de microdureza Vickers com carga de 300 gf nas amostras depositadas por HVAF, com variação da composição química, para determinar a influência da composição da liga sobre as propriedades mecânicas dos revestimentos. O Gráfico 13 a seguir apresenta os resultados de microdureza Vickers dos revestimentos HVAF.

Gráfico 13 – Gráfico em barras apresentando a microdureza Vickers dos revestimentos HVAF.



Fonte: Autoria própria.

A dureza dos revestimentos pode ser relacionada à quantidade de óxidos destes. O revestimento HVAF4, que possui a menor quantidade de óxidos, aparenta apresentar dureza

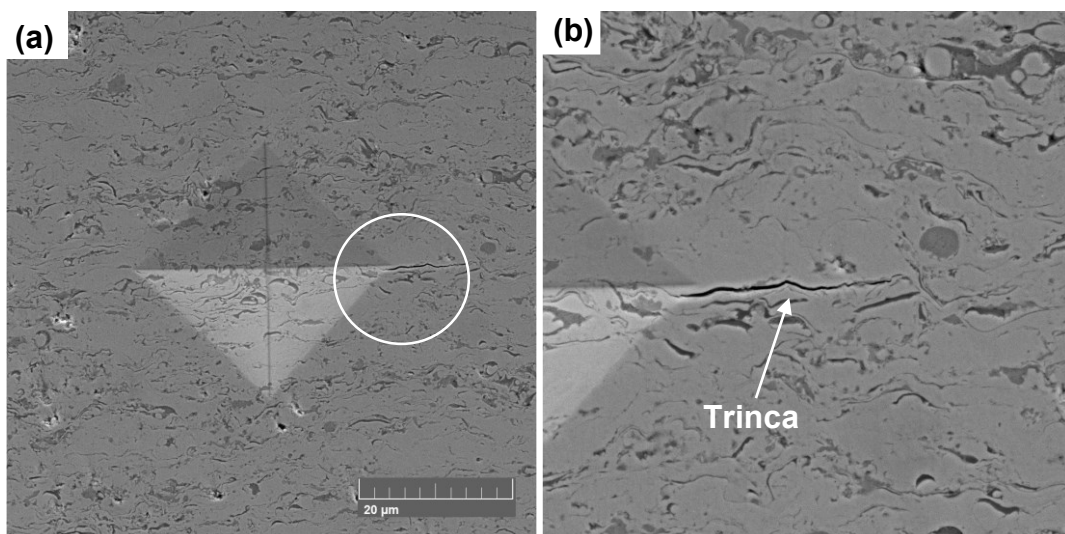
semelhante à dos revestimentos HVAF1 e HVAF2. O aumento da dureza com a menor quantidade de óxidos está relacionado a uma maior interligação entre partículas do revestimento (BOLELLI et al., 2012; BOLELLI et al., 2015; NOHAVA, 2010).

A maior dureza aparente dos revestimentos HVAF1 e HVAF2 pode ser relacionada à adição de Boro a estas ligas, resultado já obtido anteriormente pela literatura (YUPING et. al., 2007; KOGA et al., 2017). O revestimento HVAF3, além de não possuir adição de Boro, também não possui Nitrogênio como elemento intersticial. A maior adição de Níquel e redução de adição de Cromo também contribuem para a aparente redução da dureza deste revestimento. Não somente, este revestimento apresentou a maior oxidação dentre os revestimentos, o que pode ter resultado em menor ligação entre as partículas do revestimento, levando a uma redução da dureza.

4.3.3 Análise da Tenacidade à Fratura dos Revestimentos HVAF

A análise de tenacidade à fratura foi realizada nas amostras transversais dos revestimentos HVAF por meio de microdureza Vickers com carga de 2000 gf. Com o uso da Equação (15) foi possível calcular a tenacidade à fratura dos revestimentos HVAF estudados. A Fotografia 22 apresenta a indentação da amostra HVAF2 para o ensaio de tenacidade à fratura e a trinca resultante deste.

Fotografia 22 – Seção transversal apresentando a indentação para o ensaio de tenacidade à fratura no revestimento HVAF2, (a) 800x, (b) detalhe a 2000x.



Fonte: Autoria própria.

Os resultados dos ensaios de tenacidade à fratura são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Tenacidade à fratura (K_{IC}) dos revestimentos HVAF estudados.

Amostra	Tenacidade à fratura ($MPa.m^{1/2}$)
HVAF1	$2,86 \pm 0,05$
HVAF2	$2,93 \pm 0,31$
HVAF3	$2,75 \pm 0,26$
HVAF4	$2,86 \pm 0,27$

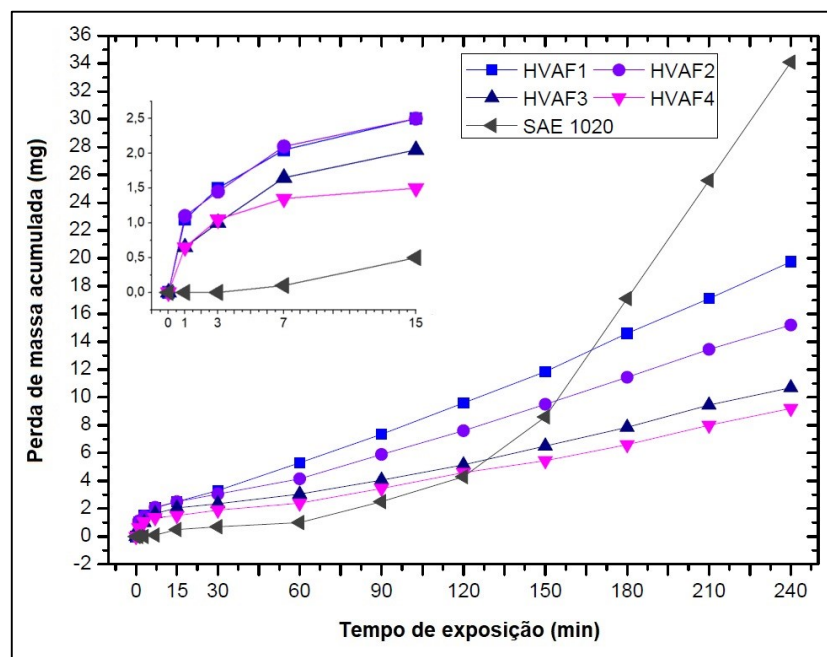
Fonte: Autoria própria.

Os resultados mostrados na Tabela 13 indicam um valor de tenacidade à fratura muito semelhante para todas as amostras HVAF, indicando boas propriedades de coesão entre as lamelas dos substratos, como observado anteriormente (VARIS et al. 2014; LAMANA et al. 2018).

4.3.4 Análise da Resistência à Cavitação dos Revestimentos HVAF

Os ensaios de cavitação dos revestimentos HVAF foram realizados com o intuito de analisar a influência da composição química das ligas depositadas por HVAF sobre a resistência à cavitação dos revestimentos. Como resultado, obteve-se as curvas de perda de massa acumulada, observadas no Gráfico 14.

Gráfico 14 – Curvas de perda de massa acumulada dos revestimentos HVAF.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 14 apresenta os resultados de taxa de perda de massa acumulada por cavitação dos revestimentos estudados, em mg/h.

Tabela 14 – Taxa de perda de massa por cavitação dos revestimentos HVAF estudados.

Amostra	Taxa de perda de massa (mg/h)
HVAF1 (90 min)	4,96
HVAF2 (90 min)	3,72
HVAF3 (90 min)	2,66
HVAF4 (90 min)	2,3
SAE 1020 (120 min)	14,9

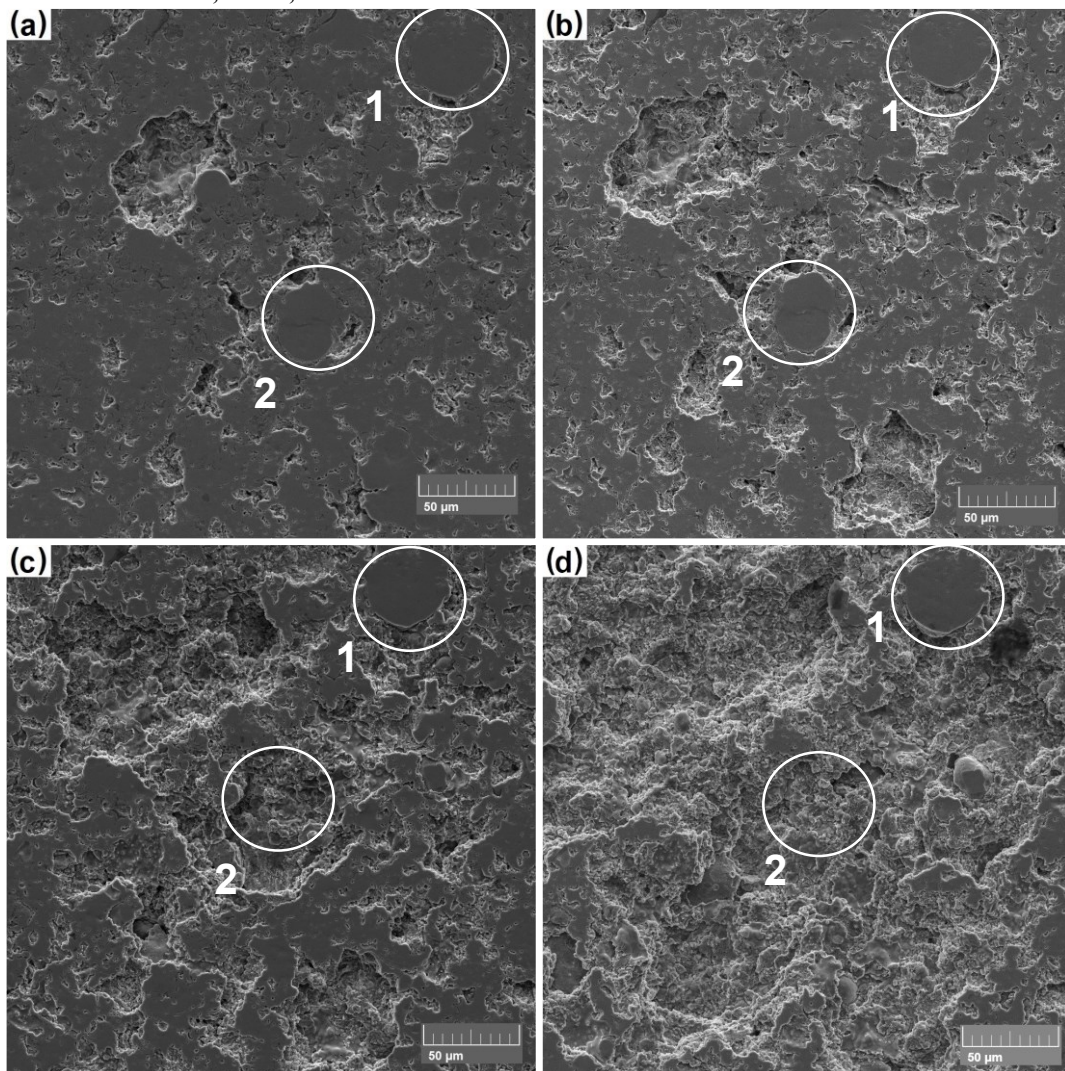
Fonte: Autoria própria.

A análise das curvas de perda de massa acumulada e da Tabela 16, indica que os revestimentos HVAF não apresentaram período de incubação (TAILLON et al., 2016), perdendo massa desde o início do ensaio. O substrato SAE 1020 apresentou período de incubação, por ser um aço *bulk* (TAILLON et al., 2016), o qual que se estendeu até aproximadamente 120 minutos de ensaio. Durante o período de incubação não ocorre perda significativa de massa, o que é interessante do ponto de vista da cavitação. Porém, a perda de massa tende a ser maior com o decorrer do ensaio, de forma superior à dos revestimentos aspergidos que não possuem o período de incubação.

O revestimento com melhor resistência à cavitação foi o revestimento HVAF4, com taxa de cavitação de 2,3 mg/h que também apresentou a menor quantidade de óxidos dentre os revestimentos. Em seguida o revestimento HVAF3 apresentou 2,66 mg/h de taxa de cavitação, seguido pelo revestimento HVAF2, com 3,72 mg/h e o revestimento HVAF1, com 4,96 mg/h. A adição de Boro (revestimentos HVAF1 e HVAF2) não foi benéfica à resistência à cavitação, de forma que apresentou, dentre os revestimentos HVAF, o pior desempenho durante o ensaio de cavitação. Todos os revestimentos apresentaram resistência superior à do substrato, que obteve taxa de cavitação de 14,9 mg/h.

A Fotografia 22 apresenta o revestimento HVAF1 durante os ensaios de cavitação, ilustrando o progresso do desgaste por cavitação, tomando como pontos de referência duas partículas não deformadas, indicadas em branco.

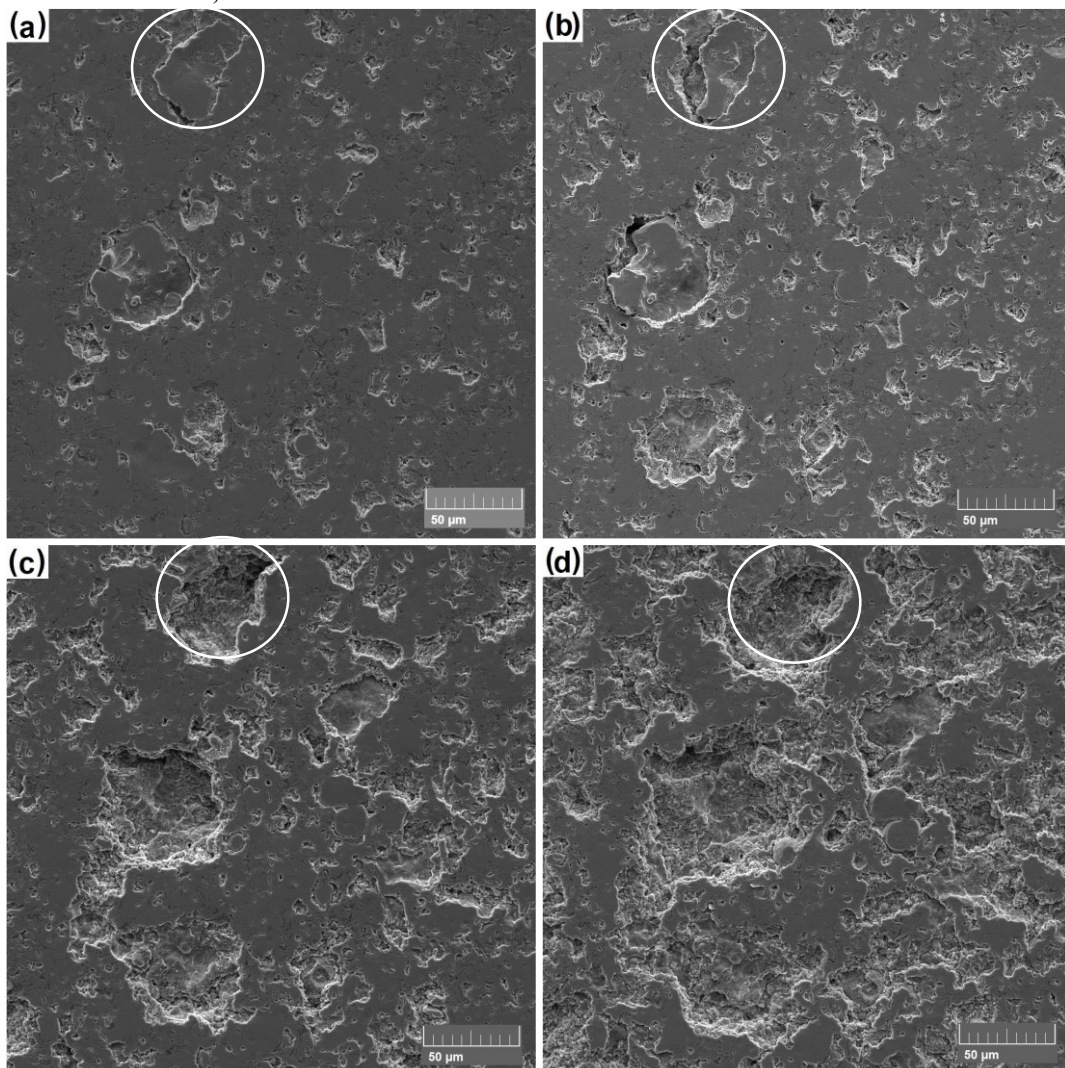
Fotografia 23 – Imagem da superfície das amostras apresentando a evolução do dano por cavitação na amostra HVAF1 após (a) 15 minutos, (b) 30 minutos, (c) 60 minutos, (d) 120 minutos de ensaio, MEV, 500x.



Fonte: Autoria própria.

A Fotografia 23 ilustra o mecanismo de perda de massa do revestimento HVAF1, que sofreu a maior taxa de perda de massa acumulada dentre os revestimentos HVAF. É possível observar um desgaste contínuo da superfície durante todo o ensaio. O dano por cavitação parece iniciar nas regiões de menor dureza, como óxidos e poros, circundando as partículas metálicas indicadas em branco. Com o decorrer do ensaio, tais partículas tendem a ser arrancadas totalmente do revestimento, como ilustrado pela região 2, que desaparece entre 30 e 60 minutos de ensaio (Figura 23c e 23d). Com 120 minutos de ensaio, a superfície da amostra se torna quase irreconhecível, apresentando um grande desgaste da superfície. Como comparação, a Fotografia 24 traz o revestimento HVAF4 durante os ensaios de cavitação.

Fotografia 24 – Imagem da superfície das amostras apresentando a evolução do dano por cavitação na amostra HVAF4 após (a) 15 minutos, (b) 30 minutos, (c) 60 minutos, (d) 120 minutos de ensaio, 500x.



Fonte: Autoria própria.

Na Fotografia 24 pode-se acompanhar uma região da superfície indicada em branco, que também é arrancada totalmente da superfície com o decorrer do ensaio. O desgaste da superfície inicia-se na proximidade de óxidos, circundando partículas metálicas (observar avanço do desgaste na partícula entre 15 e 30 minutos). Mas, no geral, a superfície da amostra é menos desgastada e, ao fim de 120 minutos, vê-se uma clara diferença de desgaste comparado à Fotografia 23 (d), sendo que a amostra HVAF1 apresentou taxa de cavitação superior à da amostra HVAF4. Comparando-se as Fotografias 23 e 24, é possível verificar um menor desgaste da superfície da amostra HVAF4, que apresentou menos da metade da taxa de cavitação da amostra HVAF1.

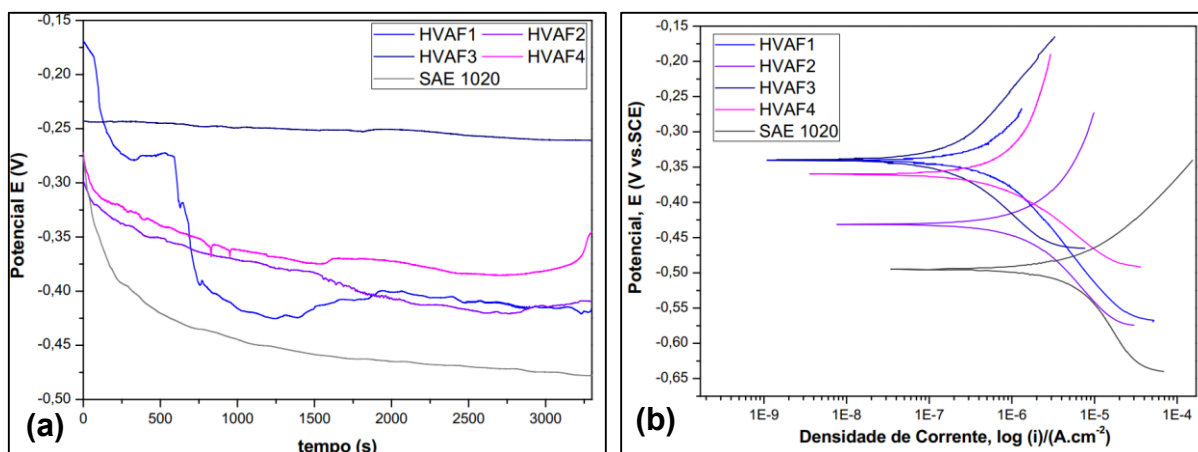
4.3.5 Análise da Resistência à Corrosão dos Revestimentos HVAF

A resistência à corrosão dos revestimentos HVAF foi analisada por dois ensaios, realizados no Laboratório de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, com o objetivo de analisar a taxa anual de corrosão e a susceptibilidade dos revestimentos à corrosão localizada. Os resultados dessas duas análises são apresentados a seguir.

4.3.5.1 Análise da taxa de corrosão dos revestimentos HVAF

A análise da taxa de corrosão dos revestimentos HVAF foi realizada por meio da técnica de polarização potenciodinâmica. Por meio das medidas de potencial de circuito aberto (OCP), Gráfico 15 (a), foram obtidos os valores de potencial de corrosão dos revestimentos. Por meio das curvas de polarização, apresentadas no Gráfico 15 (b), foram obtidos os valores de resistência de polarização e os coeficientes de Tafel anódico e catódico.

Gráfico 15 – Curvas de (a) potencial de circuito aberto e (b) polarização dos revestimentos HVAF.



Fonte: Autoria própria.

Por meio das Equações (16) a (20), foram então calculados a densidade de corrente de corrosão e finalmente foram obtidos os valores de taxa anual de corrosão dos revestimentos. Tais resultados apresentados na Tabela 15, assim como os valores de densidade de corrosão, resistência de polarização, coeficientes de Tafel anódico e catódico.

Tabela 15 – Potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), resistência de polarização (R_p), coeficientes de Tafel anódico (b_a) e catódico (b_c) e taxa anual de corrosão (TC) dos revestimentos HVAF estudados.

Amostra	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (V)	b_a (V)	b_c (V)	R_p ($\text{k}\Omega$)	TC (mm/ano)
HVAF1	0,184±0,088	-0,362±0,038	0,084±0,01	0,057±0,014	477,8±265	0,002±0,0009
HVAF2	0,390±0,323	-0,346±0,059	0,083±0,003	0,066±0,006	299,7±166	0,0042±0,003
HVAF3	0,095±0,02	-0,269±0,05	0,067±0,018	0,062±0,007	790,9±294,3	0,001±0,0002
HVAF4	0,209±0,144	-0,308±0,04	0,073±0,025	0,058±0,007	420,35±178	0,0023±0,0016
SAE 1020	3,958±0,045	-0,508±0,039	0,053±0,004	0,109±0,012	20,5±4,6	0,045±0,01

Fonte: Autoria própria.

A análise da Tabela 15 indica que todos os revestimentos HVAF apresentaram melhor comportamento à corrosão quando comparados ao substrato SAE 1020, que apresentou o potencial de corrosão mais catódico, ou mais negativo, de -0,508 V, a mais baixa resistência de polarização, de 20,5 k Ω , a mais alta densidade de corrente de corrosão, de 3,958 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, e, consequente maior taxa anual de corrosão, de 0,045 mm/ano.

Dentre os revestimentos HVAF, o revestimento HVAF3 apresentou o potencial de corrosão mais anódico, de -0,269 V, a mais alta resistência de polarização, de 790,9 k Ω , a mais baixa densidade de corrente de corrosão, de 0,095 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e consequente menor taxa anual de corrosão, de 0,001 mm/ano. A presença de Cromo nos revestimentos protege os revestimentos ao agir como uma barreira no ambiente corrosivo, porém o nível de proteção não se modifica a composições de Cromo acima de 10% (SADEGHIMERESHT et al., 2017). Como todos os revestimentos estão nesta faixa de adição de Cromo (acima de 10%), a maior resistência do revestimento HVAF3 pode ser explicada pela presença de Níquel, não presente nas outras ligas, o que influencia positivamente a resistência à corrosão do revestimento (BOBZIN et al., 2016). Sadeghimeresht et al. (2017) perceberam que uma microestrutura mais uniforme, com menores defeitos superficiais, como óxidos entre lamelas e poros, teve maior influência na resistência à corrosão dos revestimentos do que o conteúdo de Cromo das ligas.

Os revestimentos com adição de Boro, HVAF1 e HVAF2, apresentaram resultados piores de resistência à corrosão, com taxas anuais de corrosão de 0,002 mm/ano e 0,0042 mm/ano, respectivamente. O revestimento HVAF4 apresentou a segunda melhor taxa de corrosão anual, de 0,0023 mm/ano. Isso pode ser explicado pela menor presença de óxidos neste revestimento, já que óxidos aumentam o processo corrosivo, pois permitem a formação de microcélulas galvânicas e, portanto, a corrosão microgalvânica, além de serem locais de fácil infiltração de elementos corrosivos (SADEGHIMERESHT et al., 2016; CAMPO et al., 2009; CARBONERAS et al., 2010; LEKATOU et al., 2008), tendo influência negativa sobre a resistência à corrosão.

4.3.5.2 Análise da susceptibilidade à corrosão localizada dos revestimentos HVAF

A análise da susceptibilidade à corrosão localizada dos revestimentos HVAF foi realizada por meio de medições de polarização potenciodinâmica, e por meio de polarizações catódicas e anódicas, variando de -150 mV até +1,0 mV em torno de E_{corr} , foi possível determinar o potencial de *pitting* dos revestimentos estudados. A Equação (6) foi utilizada para o cálculo do número equivalente de resistência ao *pitting*, que determina a resistência da liga à corrosão por *pitting*, como apresentado a seguir.

$$PREN_{\text{Liga } 1} = 16 + 3,3 \times 0 + 16 \times 0,3 = 20,8$$

$$PREN_{\text{Liga } 2} = 16 + 3,3 \times 0 + 16 \times 0,3 = 20,8$$

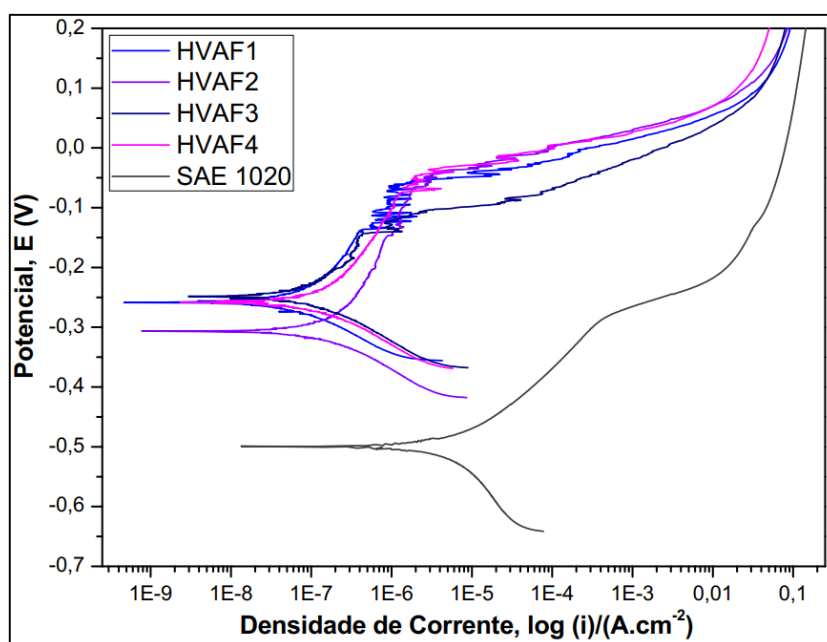
$$PREN_{\text{Liga } 3} = 13 + 3,3 \times 0 + 16 \times 0 = 13$$

$$PREN_{\text{Liga } 4} = 16 + 3,3 \times 0 + 16 \times 0,3 = 20,8$$

$$PREN_{1020} = 0 + 3,3 \times 0 + 16 \times 0 = 0,0$$

Como as ligas 1, 2 e 3 apresentaram o mesmo número PREN de 20,8, sua resistência à corrosão localizada irá depender principalmente da microestrutura dos revestimentos. O revestimento HVAF3, com PREN de 13, terá possivelmente pior resistência à corrosão localizada. Já o substrato SAE 1020 apresentou um número de PREN de 0,0 o que indica muito pouca resistência à corrosão localizada. A seguir, são apresentadas as curvas de polarização dos revestimentos HVAF utilizadas na determinação dos potenciais de *pitting*.

Gráfico 16 – Curvas de polarização dos revestimentos HVAF para determinação do potencial de *pitting*.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 16 apresenta os potenciais de *pitting* dos revestimentos, obtidos por meio das curvas apresentadas no Gráfico 16.

Tabela 16 – Potencial de *pitting* dos revestimentos HVAF estudados

Amostra	PREN	Potencial de <i>pitting</i>, E_{pite} (V)
HVAF1	20,8	-0,062
HVAF2	20,8	-0,053
HVAF3	13,0	-0,110
HVAF4	20,8	-0,042
SAE 1020	0,0	-0,284

Fonte: Autoria própria

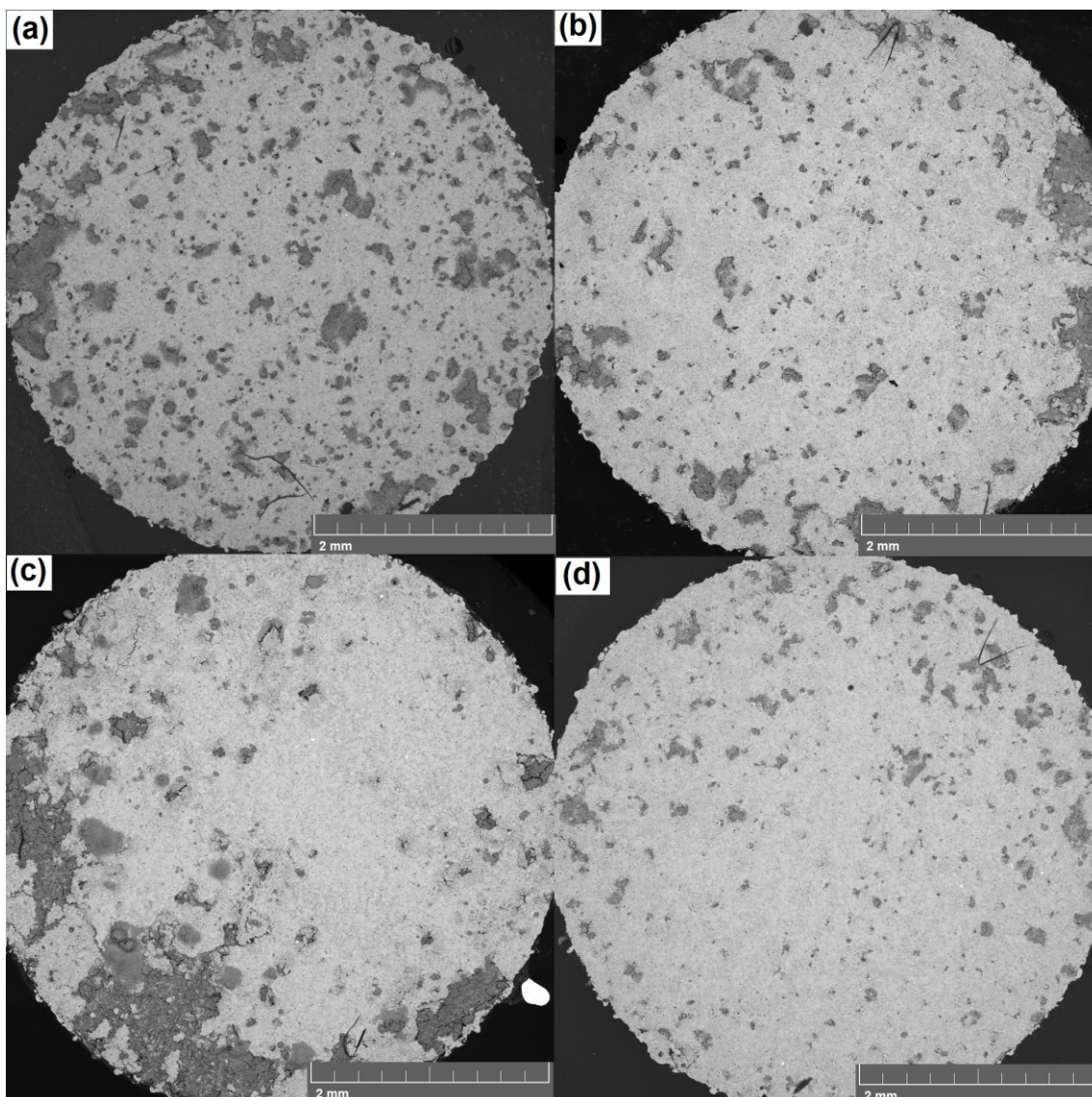
Como esperado, o substrato 1020 apresentou o pior resultado de potencial de *pitting*, de -0,284 V. O revestimento HVAF3, com o mais baixo número de PREN dentre os revestimentos, apresentou um potencial de *pitting* de -0,110 V, confirmando sua pior resistência à corrosão localizada, o que pode ser explicado por possuir a maior quantidade de óxidos em seu revestimento e por possuir menor concentração de Cromo em sua composição química, já que o Cromo influencia positivamente à resistência dos revestimentos à corrosão por *pitting* (FRANKEL, 2003).

O revestimento HVAF4, com a menor quantidade de óxidos, foi o que se comportou melhor e apresentou menor valor de potencial de *pitting*, indicando que a quantidade dos óxidos do revestimento é muito importante na resistência à corrosão localizada dos revestimentos, por um caminho para a penetração dos íons de cloreto por meio dos poros entre lamelas, criando uma maior corrosão interna dos revestimentos (GUO et al., 2011; GIL, STAIA, 2002).

Por fim, os revestimentos HVAF1 e HVAF2, de valores iguais de PREN e valores muito próximos de quantidade de óxidos, apresentaram valores de potencial de *pitting* semelhante, de -0,062 V e -0,053 V, respectivamente.

A Fotografia 24 ilustra o resultado do processo de *pitting* sobre a superfície dos revestimentos estudados.

Fotografia 25 – Superfícies dos revestimentos após *pitting* das amostras (a) HVAF1, (b) HVAF2, (c) HVAF3, (d) HVAF4, MEV, 30x.

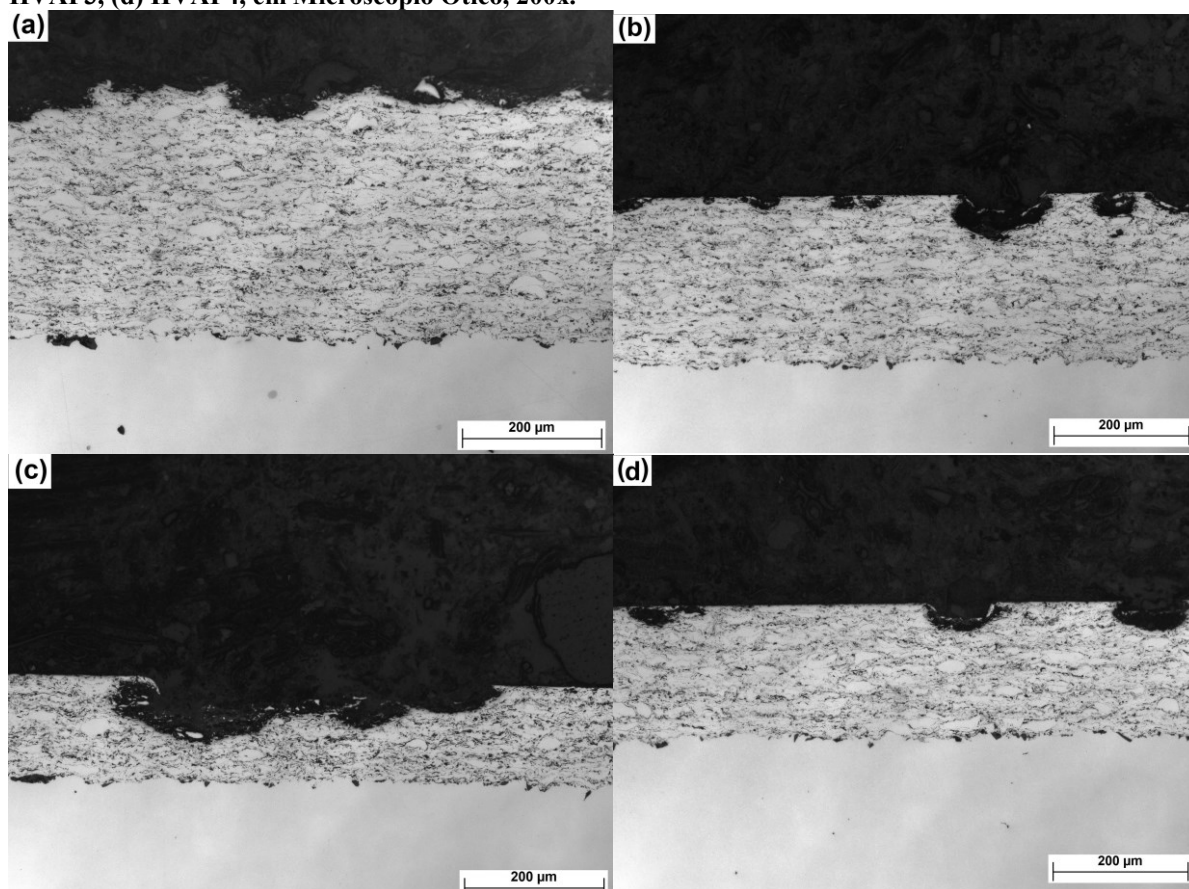


Fonte: Autoria própria.

O revestimento HVAF4, com maior potencial de *pitting*, sofreu menor corrosão localizada, como pode ser visto na Fotografia 24 (d). A amostra HVAF3, de menor potencial de *pitting* dentre os revestimentos, sofreu muito mais dano à sua superfície, e grandes crateras podem ser vistas na Fotografia 24 (c). Isto ocorreu nesta liga pela sua menor composição química de Cromo, em comparação às outras três ligas estudadas, o que indica que, mesmo uma pequena diferença de composição química, pode influenciar drasticamente a resistência do revestimento à corrosão localizada.

Os cortes transversais das amostras após o ensaio de corrosão localizada são apresentados na Fotografia 25.

Fotografia 26 – Seções transversais dos revestimentos após *pitting* das amostras (a) HVAF1, (b) HVAF2, (c) HVAF3, (d) HVAF4, em Microscópio Ótico, 200x.

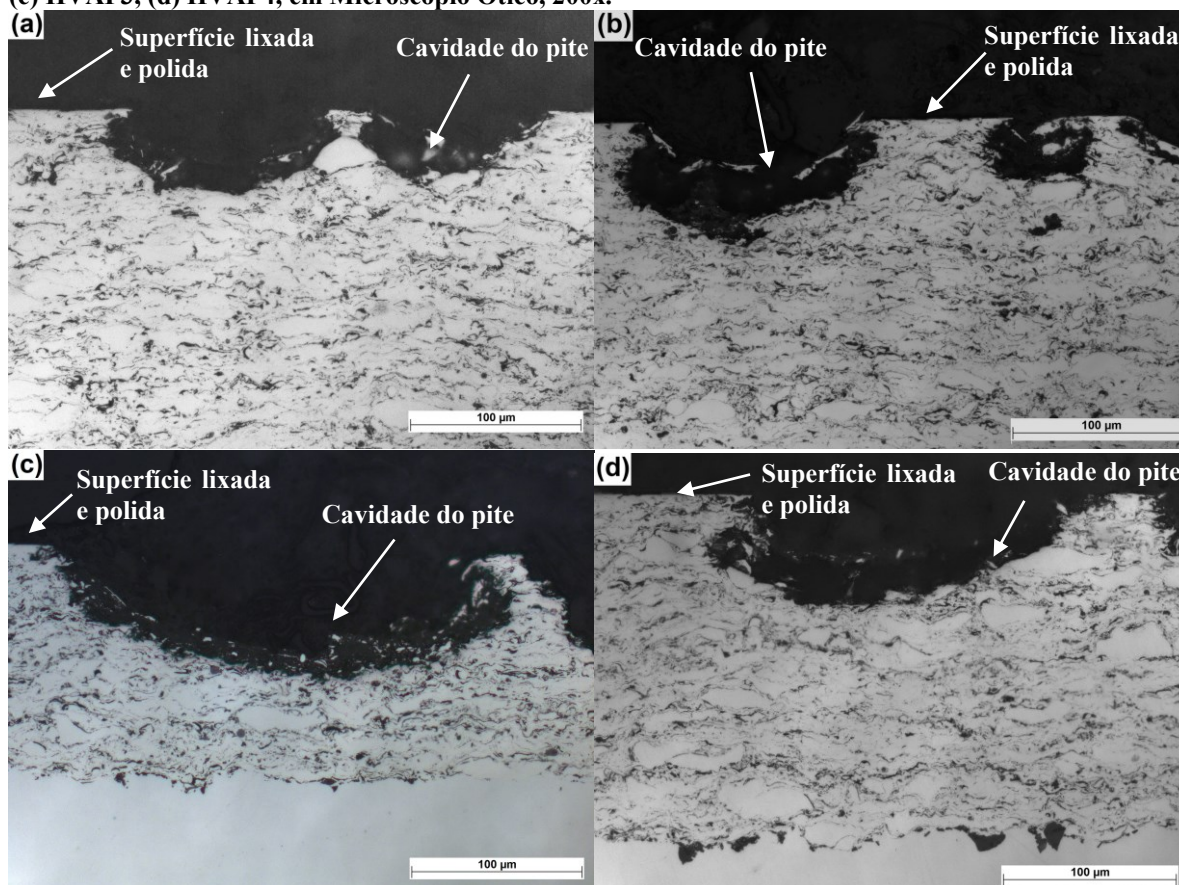


Fonte: Autoria própria.

A Fotografia 25 possibilita uma melhor visualização da profundidade alcançada pela corrosão localizada nas amostras. A amostra que sofreu maior dano, Fotografia 25 (c), foi a HVAF3, mostrando que a formação de *pitting* passou da metade da espessura do revestimento em algumas regiões. Já as amostras mais resistentes, em especial amostra HVAF4 (Fotografia 25 d), sofreu *pitting*, porém menos intensamente, com menos crateras formadas em sua superfície, e não chegando a uma profundidade tão elevada.

A Fotografia 26 apresenta, em maior detalhe, a formação de pite nas superfícies das amostras.

Fotografia 27 – Seções transversais dos revestimentos após *pitting* das amostras (a) HVAF1, (b) HVAF2, (c) HVAF3, (d) HVAF4, em Microscópio Ótico, 200x.



Fonte: Autoria própria.

A Fotografia 26 torna possível observar a formação das cavidades de pites. Todas as amostras sofreram processo de *pitting*, porém a amostra HVAF3, com a menor composição química de Cromo, apresentou as maiores cavidades de pite (Fotografia 26c). As amostras HVAF1, HVAF2 e HVAF4 se apresentam com cavidades de pite menores, pois, nestas ligas, há maior adição de Cromo e melhora da resistência à corrosão localizada. A dissolução rápida do metal ocorre devido ao processo de enriquecimento local de cátions metálicos e da espécie anódica, criando um ambiente de cloreto ácido que impede que o metal sofra repassivação, promovendo uma propagação contínua do pite. Os ensaios foram realizados até $(E_{\text{corr}}+1,0)$ V, de forma que o processo foi paralisado antes que o pite alcançasse o substrato das amostras.

5 CONCLUSÕES

A influência do processo de aspersão térmica sobre a morfologia, óxidos, porosidade, dureza, tenacidade à fratura e resistência à corrosão e cavitação foi estudada neste trabalho. Observou-se que o uso de oxigênio como comburente no processo HVOF promoveu um aumento da oxidação dos revestimentos, enquanto que o processo HVAF, que utiliza ar-comprimado, apresentou revestimentos com menor teor de óxidos. Além disso, foi observada uma menor quantidade de óxidos formados entre as partículas do revestimento, aumentando sua dureza e tenacidade à fratura. Adicionalmente, as maiores velocidades do processo HVAF promoveram maior efeito de martelamento, ou *peening*, e trabalho a frio dos revestimentos, resultando em maior dureza.

A resistência à cavitação também foi influenciada pelas propriedades coesivas dos revestimentos, de forma que as maiores velocidades do processo HVAF proporcionaram melhor resistência à cavitação destes revestimentos. Ao mesmo tempo, um maior trabalho a frio e consequente formação de martensita induzida por deformação (ϵ), absorvendo a energia da implosão de bolhas, influenciou a melhor resistência dos revestimentos HVAF.

Em relação à corrosão, a quantidade de óxidos e poros dos revestimentos foi crucial em sua resistência ao processo corrosivo, já que óxidos metálicos são locais preferenciais para a corrosão microgalvânica, ao facilitar a penetração dos íons de cloreto por meio dos poros, levando a uma maior corrosão interna dos revestimentos. Dessa maneira, os revestimentos HVOF apresentaram resistência à corrosão inferior aos revestimentos HVAF. O mesmo comportamento foi observado para a corrosão localizada.

A influência da composição química dos revestimentos sobre a morfologia, propriedades mecânicas e resistência à corrosão e à cavitação foi analisada. A amostra sem adição de Boro e Níquel (HVAF4) apresentou os menores valores de oxidação e porosidade em seu revestimento, o que influenciou positivamente sua dureza. As amostras com adição de Boro apresentaram maior dureza dentre os revestimentos.

A resistência à cavitação dos revestimentos foi positivamente influenciada pela menor oxidação destes, pois o desgaste da superfície iniciou-se na proximidade dos óxidos. A adição de Boro não foi benéfica na resistência à cavitação dos revestimentos, apesar de proporcionar um aumento de dureza.

A resistência à corrosão dos revestimentos foi influenciada pela composição química, de forma que a presença de Níquel na amostra HVAF3 proporcionou uma maior resistência

dentre os revestimentos. A amostra HVAF4, que apresentou a menor quantidade de óxidos, exibiu a segunda melhor resistência à corrosão, já que óxidos auxiliam o processo de penetração de elementos corrosivo no material.

A corrosão localizada teve direta influência da composição química, já que o elemento Cromo leva a uma maior resistência dos revestimentos ao processo de *pitting*, de forma que o revestimento HVAF3, com o menor teor de Cromo, foi o mais atingido pelo processo de *pitting*. Além da composição, a quantidade de óxidos foi determinante na maior resistência da amostra HVAF4 à corrosão localizada que, com um maior potencial de *pitting*, foi o revestimento com menos dano em sua superfície.

REFERÊNCIAS

ALLAIN, S., CHATEAU, J.P., BOUAZIZ, O., MIGOT, S., GUELTON, N. Correlations Between the Calculated Stacking Fault Energy and the Plasticity Mechanisms in Fe-Mn-C alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 387-389, p. 158-162, 2004.

AMUSHAHI, M. H.; ASHRAFIZADEH, F.; SHAMANIAN, M. Characterization of boride-rich hardfacing on carbon steel by arc spray and GMAW processes. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 2723-2728, 2010.

ASTM INTERNATIONAL, E2109-2014, **Standard Test Methods for Determining Area Percentage Porosity in Thermal Sprayed Coatings**, West Conshohocken, PA, 2014.

ASTM INTERNATIONAL, E384-11, **Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials**, West Conshohocken, PA, 2011.

ASTM INTERNACIONAL, G32-16. **Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus**, West Conshohocken, PA, 2016.

ASTM INTERNACIONAL, G59-97. **Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements**, West Conshohocken, PA, 2014.

ASTM INTERNACIONAL, G61-86. **Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys**, West Conshohocken, PA, 2014.

ASTM INTERNACIONAL, G102-89. **Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and related Information from Electrochemical Measurements**, West Conshohocken, PA, 2015.

BARANOVSKI, V.; VERSTAK, A. High-Velocity Thermal Spray Apparatus and Method of Forming Materials. US 6245390, 10 set. 1999, 12 jun. 2001.

BELASHCHENKO, V. E.; BARANOVSKI, V. E. Thermal Spray Systems. US 5932293, 29 mar. 1996, 3 ago. 1999.

BERGER, L. M.; PUSCHMANN, R.; SPATZIER, J.; MATTHEWS, S. Potential of HVOF spray processes. **Thermal Spray Bulletin**, v. 6, p. 16-20, 2013.

BOBZIN, K.; ÖTE, M.; LINKE, T. F.; MALIK, K. M. Wear and Corrosion Resistance of Fe-Based Coatings Reinforced by TiC Particles for Application in Hydraulic Systems. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 25, p. 365-374, 2016.

BOLELLI, G.; BERGER, L.-M.; BÖRNER, T.; KOIVULUOTO, H.; LUSVARGHI, L.; LYPHOUT, C.; MARKOCSAN, N.; MATIKAINEN, V.; NYLÉN, P.; SASSATELLI, P.; TRACHE, R.; VUORISTO, P. Tribology of HVOF and HVOF-sprayed WC-10Co4Cr Hardmetal Coatings: A Comparative Assessment. **Surface & Coating Technology**, v. 265, p. 125-144, 2015.

BOLELLI, G.; BONFERRONI, B.; LAURILA, J.; LUSVARGHI, L.; MILANTI, A.; NIEMI, K.; VUORISTO, P. Micromechanical properties and sliding wear behaviour of HVOF-sprayed Fe-based alloy coatings. **Wear**, v. 276–277, p. 29-47, 2012.

BOLELLI, G.; BÖRNER, T.; MILANTI, A.; LUSVARGHI, L.; LAURILA, J.; KOIVULUOTO, H.; NIEMI, K.; VUORISTO, P. Tribological behavior of HVOF- and HVOF-sprayed composite coatings based on Fe-Alloy + WC–12% Co. **Surface & Coatings Technology**, v. 248, p. 104-112, 2014.

BOY, J. H. et al. **Cavitation and Erosion Resistant Thermal Spray Coatings, Construction Productivity Advancement Research (CPAR) PROGRAM**, Technical Report n° 97/118, Ejército EUA, jul.1997, 146p.

BRENNEN, C. E. **Fundamentals of Multiphase Flows**. Pasadena: Cambridge University Press, 2005.

BROWNING, J. A. Highly concentrated supersonic liquified material flame spray method and apparatus, US 4416421, 28 jul. 1981, 22 nov. 1983.

BROWNING, J. A. Maximum Combustion Energy Conversion Air Fuel Internal Burner, US 5120582, 16 jan. 1991, 9 jun. 1992.

BROWNING, J. A. Thermal Spray Method Utilizing In-Transit Powder Particle Temperatures Below Their melting point, US 5271965, 6 ago. 1991, 21 dez. 1993.

CAMPO, M.; CARBONERAS, M.; LÓPEZ, M. D.; TORRES, B.; RODRIGO, P.; OTERO, E.; RAMS, J. Corrosion resistance of thermally sprayed Al and Al/SiC coatings on Mg. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 20-21, p. 3224-3230, 2009.

CARBONERAS, M.; LÓPEZ, M. D.; RODRIGO, P.; CAMPO, M.; TORRES, B.; OTERO, E.; RAMS, J. Corrosion Behaviour of Thermally Sprayed Al and Al/SiCp Composite Coatings on ZE41 Magnesium Alloy in Chloride Medium. **Corrosion Science**, v. 52, n. 3, p. 761-768, 2010.

CHAHINE, G. L.; FRANC, J-P; KARIMI, A. Laboratory Testing Methods of Cavitation Erosion. In: KIM, K-H.; CHAHINE, G.; FRANC, J-P.; KARIMI, A. **Advanced Experimental and Numerical Techniques for Cavitation Erosion Prediction**. Springer, p. 21-35 2014.

CHENG, F. T.; LO, K. H.; MAN, H. C. NiTi cladding on stainless steel by TIG surfacing process Part I. Cavitation erosion behavior. **Surface and Coatings Technology**, v. 172, p. 308-315, 2003.

DUNNE, D. Shape memory in ferrous alloys. In: E. Pereloma, D. Edmonds. **Phase Transformations in Steel (Diffusionless Transformations, High Strength Steels, Modeling and Advanced Analytical Techniques)**, Woodhead Publishing, v. 2, p. 83-125, 2012.

ESCALER, X.; EGUSQUIZA, E.; FARHAT, M.; AVELLAN, F.; COUSSIRAT, M. Detection of cavitation in hydraulic turbines. **Mechanical Systems and Signal Processing**, v. 20, p. 983-1007, 2006.

ESPITIA, L. A.; TORO, A. Cavitation Resistance, Microstructure and Surface Topography of Materials Used for Hydraulic Components. **Tribology International**, Medellín, v. 43, p. 2037-2045, maio 2010.

EVANS, A.G.; WILSHAW, T.R. Quasi-Static Solid Particle Damage in Brittle Solid. I. Observations Analysis and Implications. **Acta Metallurgica**, v. 24, p. 939-956, 1976.

FRANKEL, G.S. Pitting Corrosion. In: **Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Vol 13A, ASM Handbook**, ASM International, p. 236–241, 2003.

FRITZ, J. D. Effects of Metallurgical Variables on the Corrosion of Stainless Steels, In: **Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Vol 13A, ASM Handbook**, ASM International, 2003, p. 266-274.

GARFIAS-MESIAS, L. F.; SKYES, J. M, TUCK, C. D. S. The effect of phase compositions on the pitting corrosion of 25 Cr duplex stainless steel in chloride solutions. **Corrosion Science**, v. 38, p. 1319-1330, 1996.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2011, 360 p.

GIL, L. STAIA, M. H. Influence of HVOF parameters on the corrosion resistance of NiWCrBSi coatings. **Thin Solid Films**, v. 420-421, p. 446-454, 2002.

GUO, W.; WU, Y.; ZHANG, J.; HONG, S.; LI, G.; YING, G.; GUO, J.; QIN, Y. Fabrication and characterization of thermal-sprayed Fe-based amorphous/nanocrystalline composite coatings: an overview. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 23, p. 1157-1180, 2014.

GUO, R.Q.; ZHANG, C.; CHEN, Q.; YANG, Y.; LI, N.; LIU, L. Study of structure and corrosion resistance of Fe-based amorphous coatings prepared by HVAF and HVOF. **Corrosion Science**, v. 53, p. 2351–2356, 2011.

GUO, W.; ZHANG, J.; WU, Y.; HONG, S.; QIN, Y. Fabrication and characterization of Fe-based amorphous coatings prepared by high-velocity arc spraying. **Materials and Design**, v. 78, p. 118-124, 2015.

GUO, R. Q; ZHANG, C.; YANG, Y.; PENG, Y.; LIU, L. Corrosion and wear resistance of a Fe-based amorphous coating in underground environment. **Intermetallics**, v. 30, p. 94-99, 2012.

HANSSON, I.; MØRCH, K. A. The dynamics of cavity clusters in ultrasonic (vibratory) cavitation erosion. **Journal of Applied Physics**, v. 51, n. 9, p. 4651-4658, 1980.

HEATHCOCK, C. J.; PROTHEROE, B.E.; BALL, A. Cavitation Erosion of Stainless Steels. **Wear**, v. 81 (2), p. 311–327, 1982.

HONG, S.; WU, Y.; ZHANG, J.; ZHENG, Y.; ZHENG, Y.; LIN, J. Synergistic effect of ultrasonic cavitation erosion and corrosion of WC–CoCr and FeCrSiBMn coatings prepared by HVOF spraying. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 31, p. 563-569, 2016.

HVAF - High Velocity Air-Fuel. Disponível em:

<http://www.hvaf.com/HVAF_vs_HVOF_Comparison.html>. Acesso em: 20 jun. 2016.

JACOBS, L.; HYLAND, M. M.; BONTE, M. de. Comparative Study of WC-Cermet Coatings Sprayed via the HVOF and HVAF Process. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 7, p. 213-218, 1998.

JAFARZADEH, K.; VALEFI, Z.; GHAVIDEL, B. The effect of plasma spray parameters on the cavitation erosion of Al₂O₃-TiO₂ coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 7, p. 1850-1855, 2010.

KANG, D. H.; LEE, H. W. Study of the correlation between pitting corrosion and the component ratio of the dual phase in duplex stainless steel welds. **Corrosion Science**, v. 74, p. 396-407, 2013.

KERMETICO. Sistemas y tecnologías de recubrimientos HVAF de Kermetico. Disponível em: <http://kermetico.com/portoguese_hvaf_sistema>. Acesso em: 19 jul. 2017.

KIM, J. H.; NA, K. S.; KIM, G. G.; YOON, C. S.; KIM, S. J. Effect of manganese on the cavitation erosion resistance of iron-chromium-carbon-silicon alloys for replacing cobalt-base Stellite. **Journal of Nuclear Materials**, v. 352, p. 85-89, 2006.

KIM, J-H.; LEE, M.-H. A Study on Cavitation Erosion and Corrosion Behavior of Al-, Zn-, Cu-, and Fe-Based Coatings Prepared by Arc Spraying. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 19, p. 1224-1230, 2010.

KJOLLE, A. **Hydropower in Norway: Mechanical Equipment**, Technical Report, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, 2001.

KNAPP, R.T.; HOLLANDER, A. Laboratory investigations of the mechanism of cavitation. **Transactions of the ASME**, v. 70, p. 419-435, 1948.

KOGA, G.Y.; SCHULZ, R.; SAVOIE, S.; NASCIMENTO, A.R.C.; DROLET, Y.; BOLFARINI, C.; KIMINAMI, C. S.; BOTTA, W. J. Microstructure and wear behavior of Fe-based amorphous HVOF coatings produced from commercial precursors. **Surface & Coatings Technology**, v. 309, p. 938-944, 2017.

KOUTSKY, J. High velocity oxy-fuel spraying. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 157-158, p. 557-560, 2004.

KREPSKI, V. V. **Thermal spray coating applications in the chemical process industries**. St. Louis: Materials Technology Institute, p. 252 p, 1993.

KUMAR, P.; SAINI, R. P. Study of cavitation in hydro turbines—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 374-383, 2010.

KUMAR, R. K.; KAMARAJ, M.; SEETHARAMU, S.; PRAMOD, T.; SAMPATHKUMARAN, P. Effect of Spray Particle Velocity on Cavitation Erosion Resistance Characteristics of HVOF and HVAF Processed 86WC-10Co4Cr Hydro Turbine Coatings. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 25(6), p. 1217-1230, 2016.

KUSHNER, B.; NOVINSKI, E. Thermal Spray Coatings. **Friction, lubrication and wear technology**, v. 18, p. 829-833, 1992.

KWOK, C. T.; CHENG, F. T.; MAN, H. C. Synergistic effect of cavitation erosion and corrosion of various engineering alloys in 3.5% NaCl solution. **Materials Science and Engineering A**, v. 290, p. 145-154, 2000.

LAMANA, M. S.; PUKASIEWICZ, A. G. M.; SAMPAT, S. Influence of cobalt content and HVOF deposition process on the cavitation erosion resistance of WC-Co coatings. **Wear**, v. 398-399, p. 209-219, 2018.

LEEM, D-S; LEE, Y-D; JUN, J-H; CHOI, C-S. Amount of retained austenite at room temperature after reverse transformation of martensite to austenite in an Fe-13%Cr-7%Ni-3%Si martensitic stainless steel. **Scripta Materialia**, v. 45, p. 767-772, 2001.

LEKATOU, A.; ZOIS, D.; GRIMANELIS, d. Corrosion Properties of HVOF Cermet Coatings with Bond Coats in an Aqueous Chloride Environment. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 16, p. 5700-5705, 2008.

LI, D.G.; WANG, J. D D.; CHEN, R., LIANG, P. Ultrasonic cavitation erosion of Ti in 0.35% NaCl solution with bubbling oxygen and nitrogen. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 26, p. 99–110, 2015.

LIMA, Carlos Camello; TREVISAN, Roseana. **Aspersão térmica: fundamentos e aplicações**. 2. ed. rev. e ampl. São Paulo: Artliber, 2007. 152 p.

LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. **Welding metallurgy and weldability of stainless steels**. New Jersey – USA: Wiley-Interscience – John Wiley & Sons, Inc., Publications. 2005

LIU, S.; SUN, D.; FAN, Z.; YU, H.Y.; MENG, H.M. The influence of HVOF powder feedstock characteristics on the sliding wear behaviour of WC–NiCr coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, p. 4893-4900, 2008.

MARANHO, O. **Aspersão Térmica de Ferro fundido branco multicomponente**. 2006. 188 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

MARANHO, O.; RODRIGUES, D.; BOCCALINI, M. Jr.; SINATORA, A. Influence of parameters of the HVOF thermal spray process on the properties of multicomponent white cast iron coatings. **Surface and Coating Technology**, v. 15, p. 3494-3500, jan. 2008.

MARCH, P. A. Evaluating the relative resistance of materials to cavitation erosion: a comparison of cavitating jet results and vibratory results. In: ASME CAVITATION AND MULTIPHASE FLOW FORUM, 1987, Cincinnati, 1987, p. 14–17.

MARIANO, C.; PAREDES, R. S. C.; JUNIOR, A. F. F. Desenvolvimento de Revestimentos de Nióbio Resistentes a Elevadas Temperaturas Depositados por Aspersão Térmica. In: Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 4., 2007, Campinas. **Anais eletrônicos**. Disponível em:

<http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_2_4_0305-1.pdf>. Acesso em: 19 jun. 2016.

MILANTI, A.; MATIKAINEN, V.; KOIVULUOTO, H.; BOLELLI, G.; LUSVARGHI, L.; VUORISTO, P. Effect of spraying parameters on the microstructural and corrosion properties of HVAF-sprayed Fe–Cr–Ni–B–C coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 277, p. 81–90, 2015.

MILANTI, A.; KOIVULUOTO, H.; VUORISTO, P.; BOLELLI, G.; BOZZA, F.; LUSVARGHI, L. Microstructural Characteristics and Tribological Behavior of HVOF-Sprayed Novel Fe-Based Alloy Coatings. **Coatings**, v. 4, p. 98-120, 2014.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Energia no Bloco dos BRICS. **Departamento de Informações e Estudos Energéticos – DIE/MME**, 27 nov. 2017. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/documents/1138787/0/BRICS+-+Energia+em+2016.pdf/0ab1f00a-17e2-4989-ac2b-892192a548e8>>. Acesso em: 7 jan. 2018.

MORAES, Sandra Regina de. **Síntese e Caracterização da Mistura de Polianilina em Diferentes Matrizes Poliméricas para Proteção Contra a Corrosão de Ligas Metálicas**. 2005. 145f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2005.

MORRIS, M. C.; MURDIE, H. F.; EVANS, E. H.; PARETZKIN, B.; PARKER, H. S.; PANAGIOTOPOULOS, N. C. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns Section 18: Data for 58 Substances, National Bureau of Standards, v. 25, p. 37, 1981.

NEVILLE, A.; MCDOUGALL, B. A. B. Erosion- and cavitation-corrosion of titanium and its alloys. **Wear**, v. 250, p. 726–735, 2001.

NOHAVA, J.; BONFERRONI, B.; BOLELLI, G.; LUSVARGHI, L. Interesting Aspects of Indentation and Scratch Methods for Characterization of Thermally-Sprayed Coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 205, p. 1127-1131, 2010.

NORMA PETROBRAS 2568. Soldagem - **Revestimentos Metálicos por Aspersão Térmica**. Rev. B, Brasil. 48 p. 05/2011.

OERLIKON METCO. **High Velocity Oxy-Fuel (HVOF) Solutions**. v. 7. Disponível em: <<https://www.oerlikon.com/metco/en/products-services/coating-equipment/thermal-spray/systems/hvof/diamond-jet/>>. Acesso em: 19 jul. 2017.

PAGOTTO, J. F. **Métodos de Proteção Contra a Corrosão de Ligas Metálicas**. 2013. 173 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo e Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, São Carlos, 2013.

PARK, M.; KIM, K.; SHIN, G.; YUN, J.; SHIN, M.; KIM, S. Effects of Ni and Mn on the Cavitation erosion resistance of Fe–Cr–C–Ni/Mn austenitic alloys. **Tribology Letters**, v. 52, p. 477–484, 2013.

PAWLOWSKI, Lech. **The science and engineering of thermal spray coatings**. 2nd ed. Chichester, ENG; Hoboken, NJ: J. Wiley, 2008.

PERREN, R. A.; SUTER, T. A.; SOLENTHALER, C.; GULLO, G.; UGGOWITZER, P. J.; BÖHNI, H.; SPEIDEL, M. O. Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means of a new microelectrochemical method II. Influence of properties. **Corrosion Science**, v. 43, p. 727-745, 2001.

PUKASIEWICZ, Anderson Geraldo Marena. **Desenvolvimento de revestimentos Fe-Mn-Cr-Si-Ni resistentes à cavitação depositadas por aspersão ASP**. 2008. 192 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

PUKASIEWICZ, A.G.M.; BOER, H. E. de; SUCHARSKI, G. B.; VAZ, R. F.; PROCOPIAK, L. A. J. The influence of HVOF spraying parameters on the microstructure, residual stress and cavitation resistance of FeMnCrSi coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 327, p. 158-166, 2017.

PUKASIEWICZ, A. G. M.; CAPRA, A. R.; PAREDES, R.S.C. Development of Arc Thermally Sprayed Fe-Mn-Cr-Si Coatings Against Cavitation Erosion. In: Proceedings of International Thermal Spray Conference ITSC 2011, Hamburg, 2011

PUKASIEWICZ, A. G. M.; OLIVEIRA, F. R. de; CAPRA, A. R.; PAREDES, R. S. C. Influência da refusão por plasma na microestrutura de um revestimento Fe-Mn-Cr-Si depositado por aspersão térmica arco elétrico sobre aço inoxidável ASTM A743-CA6NM. **Soldagem e Inspeção**, São Paulo, v.17, n.1, p. 65-75, jan./mar. 2012.

PUKASIEWICZ, Anderson Geraldo Marena; PAREDES, Ramón Sigifredo Cortés; PROCOPIAK, L. A.; VAZ, R. F.; CAPRA, A. R. **Liga Ferrosa contendo Manganês, Cromo, Silício e Boro com elevada resistência à cavitação e componente sujeito à erosão por cavitação contendo o mesmo**. BR102016029054, 12 dez. 2016.

PUKASIEWICZ, A. G. M.; VAZ, R. F.; SUCHARSKI, G. B. **Chemical Composition Influence on the FeMnCrSi Alloy Microstructure Deposited by HVOF**. In: Proceedings of International Thermal Spray Conference ITSC 2015, Long Beach, 2015.

RAJASEKARAN, B.; MAUER, G.; VABEN, R.; RÖTTGER, A.; WEBER, S.; THEISEN, W. Development of cold work tool steel based-MMC coating using HVOF spraying and its HIP densification behavior. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 3858-3863, 2010.

RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hemus, 1988. 339p.

SADEGHIMERESHT, E.; MARKOCSAN, N.; NYLÉN, P. A Comparative Study on Ni-Based Coatings Prepared by HVAF, HVOF, and APS Methods for Corrosion Protection Applications. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 25(8), p. 1604-1616, 2016.

SADEGHIMERESHT, E.; MARKOCSAN, N.; NYLÉN, P. Microstructural characteristics and corrosion behavior of HVAF- and HVOF-sprayed Fe-based coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 318, p. 365-373, 2017.

SADEGHIMERESHT, E.; MARKOCSAN, N.; NYLÉN, P. A Comparative Study of Corrosion Resistance for HVAF-Sprayed Fe- and Co-Based Coatings. **Coatings**, v. 6, n. 16, 2016.

- SANTOS, Daniella C. dos. **Estudo da formação de sigma e sua influência no potencial de pite em solução 0,6M cloreto de sódio do aço UNS S31803 envelhecido a 850 e 900°C.** 2010. 205 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, 2010.
- SEDLÁČEK, V. **Metallic surfaces, films, and coatings.** Elsevier Science Publishers. Amsterdã, 1992
- SIDHU, T.S.; AGRAWAL, R. D.; PRAKASH, S. Hot corrosion of some superalloys and role of high-velocity oxy-fuel spray coatings—a review. **Surface & Coatings Technology**, v. 198, p. 441-446, 2005.
- SILVEIRA, L. L.; PUKASIEWICZ, A. G. M.; BJÖRKLUND, S.; NYLÉN, P.; ZARA, A. J. Comparative Study of the Corrosion and Cavitation Resistance of HVOF and HVOF FeCrMnSiNi and FeCrMnSiB Coatings. In: INTERNATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 2017, Düsseldorf. **Anais eletrônicos...**, 2017. USB.
- SINGH, R.; KUMAR, M.; KUMAR, D.; MISHRA, S. K. Erosion and Corrosion Behavior of Laser Cladded Stainless Steels with Tungsten Carbide. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 21 (11), p. 2274-2282, 2012.
- SINGH, R.; TIWARI, S.K.; MISHRA, S.K. Cavitation Erosion in Hydraulic Turbine Components and Mitigation by Coatings: Current Status and Future Needs. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 21 (7), p. 1539-1551, 2012.
- SOBOLEV, V.V.; GUILHERMANY, J. M. Investigation of coating porosity formation during high velocity oxy-fuel (HVOF) spraying. **Materials Letters**, v. 18, p. 304-308, 1994.
- SOBOLEV, V. V.; GUILMANY, J.M.; NUTTING, J. **High velocity oxy-fuel spraying: Theory, Structure-property Relationships and Applications.** London: Maney Publishing, 397 p, 2004.
- STERN, M.; GEARY, A. L. Electrochemical Polarization, I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 104, n.1, p. 56-63.
- SUCHARSKI, Gustavo Bavaresco. **Estudo da erosão por cavitação sobre diferentes morfologias de revestimentos de FeMnCrSiB aplicados por aspersão térmica chama FS e HVOF com tratamento de shot peening.** 2016. 144 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.
- SUCHARSKI, G. B.; PUKASIEWICZ, A. G. M.; VÁZ, R. F.; PAREDES, R. S. C. Optimization of the Deposition Parameters of HVOF FeMnCrSi+Ni+B Thermally Sprayed Coatings. **Soldagem & Inspeção**, 2015, 20(2), p 238-252
- SULZERMETCO. DIAMALLOY® 1003 Austenitic Stainless Steel: Technical Bulletin #10-402, 2000.
- TAILLON, G.; POUGOUM, F.; LAVIGNE, S.; TON-THAT, L.; SCHULZ, R.; BOUSSER, E.; SAVOIE, S.; MARTINU, L.; KLEMBERG-SAPIEHA, J-E. Cavitation erosion

mechanisms in stainless steels and in composite metal–ceramic HVOF coatings. **Wear**, v. 364-365, p. 201-210, 2016.

TAKIMI, Antonio S. **Obtenção de Superligas de NiCrAlY Nanoestruturadas por Moagem de Alta Energia e sua Aplicação por Aspersão Térmica Hipersônica (HVOF)**. 2004. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

TOTEMEIER, T. C. Effect of High-Velocity Oxygen-Fuel Thermal Spraying on the Physical and Mechanical Properties of Type 316 Stainless Steel. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 14, n. 14, p. 369-372, 2005.

VARIS, T.; SUHONEN, T.; GHABCHI, A.; VALAREZO, A.; SAMPATH, S.; LIU, X.; HANNULA, S. P. Formation mechanisms, structure, and properties of HVOF-sprayed WC-CoCr coatings: An approach toward process maps. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 23 (6), p. 1009-1018, 2014.

VERSTAK, A.; BARANOVSKI, V. **Activated combustion HVAF: New development in solid particle spray technology**, In: O. O. Popoola, N.B. Dahotre, S. Midea, H. Kopech (Eds.), Proceedings of the 1st ASM International Surface Engineering Congress, Materials Park, 2003.

WANG, Q.; ZHANG, S.; CHENG, Y.; XIANG, J.; ZHAO, X.; YANG, G. Wear and corrosion performance of WC–10Co4Cr coatings deposited by different HVOF and HVAF spraying processes. **Surface & Coatings Technology**, v. 218, p. 127-136, 2013.

WANG, Z.; ZHU, J. Effect of Phase Transformation on Cavitation Erosion Resistance of Some Ferrous Alloys, **Materials Science and Engineering: A**, v. 358, n. 1-2, p. 273-278, 2003

WIELAGE, B.; WANK, A.; POKMURSKA, H.; GRUND, T.; RUPPRECHT, C.; REISEL, G.; FRIESEN, E. Development and trends in HVOF spraying technology. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 2032-2037, 2006.

WOLYNEC, Stephan. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003.

YUN, J. Y.; SHIN, G. S.; PARK, M. C.; LEE, H. S.; KANG, W. S.; KIM, S. J. Effect of strain-induced ϵ and α' -martensitic transformation on cavitation erosion resistance in austenitic Fe- Cr- C- MnFe–Cr–C–Mnti alloys. **Wear**, v. 338-339, p. 379-384, 2015.

YUPING, W., PINGHUA, L., CHENGLIN, C., ZEHUA, W., MING, C., JUNHUA, H. Cavitation Erosion Characteristics of a Fe-Cr-Si-B-Mn Coating Fabricated by (HVOF) Thermal Spray. **Materials Letters**, v. 61, p. 1867-1872, 2007.

ZAMBON, A.; BADANI, B.; ECKLER, K.; GÄRTNER, F.; NORMAN, A. F.; GREER, A. L.; HERLACH, D. M.; RAMOUS, E. Microstructure and Phase Selection in Containerless Processing of Fe-Ni Droplets. **Acta Materialia**, v. 46 (13), p. 4657-4670, 1998.

ZENG, Z.; SAKODA, N.; TAJIRI, T.; KURODA, S. Structure and corrosion behavior of 316L stainless steel coatings formed by HVAF spraying with and without sealing. **Surface & Coating Technology**, v. 203, p. 284-290, 2008.

ZHAO, W-M.; WANG, Y.; DONG, L-X.; WU, K-Y.; XUE, J. Corrosion mechanism of NiCrBSi coatings deposited by HVOF. **Surface & Coatings Technology**, v. 190, p. 293-298, 2005.

ZHENG, Z. B.; ZHENG, Y. G.; SUN, W. H.; WANG, J. Q. Erosion–corrosion of HVOF-sprayed Fe-based amorphous metallic coating under impingement by a sand-containing NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 76, p. 337-347, 2013.

ZHOU, Z.; WANG, L.; WANG, F. C.; ZHANG, H. F.; LIU, Y. B.; XU, S. H. Formation and corrosion behavior of Fe-based amorphous metallic coatings by HVOF thermal spraying. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 563-570, 2009.