

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais

PPGE3M

**Avaliação de Tensões Residuais pelo Método de
Difração de Raios – X em Revestimentos de Inconel 625
obtidos por HVOF**

Mariana Sgambaro De Lorenzi

Dissertação para Obtenção do Título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre
2015

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais

PPGE3M

MARIANA SGAMBARO DE LORENZI
Engenheira Metalúrgica

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2015

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Thomas G. R. Clarke

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Fabiano Dornelles Ramos (IFRS, Campus Caxias do Sul)

Dra. Joseane Ortiz Breitenbach Canterle (FAUFRGS)

Prof. Dr. Rafael Menezes Nunes (IFRS, Campus Caxias do Sul)

Prof. Dr. Carlos Péres Bergmann
Coordenador do PPGEM

Dedico este trabalho com muito amor e imensa saudades
às avós (Luisa e Ignês) e aos avôs (Wilson e Carlos),
que ao lado de Deus, guiam-me nesta estrada.

“Um homem precisa viajar para lugares que não conhece para quebrar essa arrogância que nos faz ver o mundo como o imaginamos, e não simplesmente como é ou pode ser. Que nos faz professores e doutores do que não vimos, quando deveríamos ser alunos, e simplesmente ir ver.”

Amyr Klink

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Thomas G. R. Clarke pelo recebimento, amizade e orientação neste trabalho;

A empresa Sulcromo pelo apoio, fornecimento e manufatura das amostras que foi de fundamental importância para realização deste trabalho, em especial ao diretor e proprietário Sr. Jorge e a coordenadora da qualidade Caroline De Bastiani;

A esta Universidade e a todos os colaboradores, professores e funcionários, do programa PPGE3M que criaram as possibilidades deste título se tornar uma vitória.

Aos colegas do LAMEF, em especial aos amigos Rafael Menezes Nunes, Letícia Pegoraro Leal, Tiago Coti, Ricardo Spinato e Aline Albaneze;

Ao Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF/UFRGS) e seus colaboradores pela realização do trabalho;

A minha família e a Deus que me providenciaram todo suporte e incentivo para a realização deste sonho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XIII
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVI
1.0 INTRODUÇÃO e objetivos	17
2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Aspersão Térmica	18
2.1.1 Aspersão Térmica por Chama Hipersônica (HVOF)	21
2.1.2 Revestimentos Aplicados por HVOF	24
2.2 Superliga à base de Níquel: Inconel 625	26
2.3 Revestimentos de Inconel 625 obtidos por HVOF	27
2.4 Tensões Residuais.....	28
2.5 Método de Difração de Raios – X	30
2.6 Corrosão de Ligas à Base de Níquel.....	35
2.6.1 Comportamento de Ligas à Base de Níquel em ambientes corrosivos.....	35
2.6.2 Corrosão em revestimentos de Níquel.....	36
3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
3.1 Substrato	37
3.2 Pós – Metálicos	38
3.3 Aspersão Térmica por Chama Hipersônica (HVOF).....	39
3.3.1 Processo Combustível Gasoso (HVOGF)	40
3.3.1 Processo Combustível Líquido (HVOLF)	41
3.4 Caracterização dos Revestimentos	43
3.4.1 Espessura de Camada	43
3.4.2 Dureza.....	43
3.4.3 Rugosidade	43
3.4.4 Microestrutura	44
3.4.5 Composição Química	44

3.4.6	Caracterização de Tensões Residuais por Difração de Raios – X.....	45
3.4.7	Molhabilidade.....	47
3.4.8	Névoa Salina.....	47
3.4.9	Potencial de Circuito Aberto e Polarização Potenciodinâmica	48
4.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1	Substrato	49
4.2	Pós – Metálicos.....	49
4.3	Caracterização dos Revestimentos.....	52
4.3.1	Espessura de Camada	52
4.3.2	Dureza.....	53
4.3.3	Rugosidade	54
4.3.4	Microestrutura	55
4.3.5	Composição Química	58
4.3.6	Caracterização de Tensões Residuais por Difração de Raios - X.....	61
4.3.7	Molhabilidade.....	66
4.3.8	Névoa Salina.....	67
4.3.9	Potencial de Circuito Aberto e Polarização.....	68
4.4	Discussão Geral	70
5.0	CONCLUSÕES	72
6.0	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	74
7.0	APÊNDICE	75
8.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Princípio da aspersão térmica. (Adaptado de METCO, 2015).....	18
Figura 2	Classificação dos processos de aspersão térmica conforme a fonte de calor utilizada. (Adaptado de FAUCHAIS et al, 2014).	19
Figura 3	Diagrama esquemático do processo de aspersão térmica a arco elétrico.....	19
Figura 4	Diagrama esquemático do processo de aspersão térmica a plasma.	20
Figura 5	Diagrama esquemático do processo de aspersão térmica a chama utilizando: (a) matéria – prima pó; (b) matéria – prima arame. (Adaptado de METCO, 2015).....	20
Figura 6	Esquema de pistolas de HVOF: (a) HVOGF; (b) HFOLF. (Adaptado de FREIRE, 2002).....	22
Figura 7	Camada típica de um revestimento aplicado por HVOF. (Adaptado de DAVIS, 2004).....	25
Figura 8	Representação dos Raios-X difratados pelos planos AA’ e BB’. (Adaptado de CALLISTER, 2007).	30
Figura 9	Os grãos de um metal em: a) Distância interplanar em um material não tensionado. b) Distâncias interplanares de grãos com diferentes orientações de um corpo tensionado. (Adaptado de CULLITY, 1956).	31
Figura 10	Variação das distâncias inter planares de um material tensionado. (Adaptado de CULLITY, 1956).	32
Figura 11	Porção de superfície de um material tensionado. (Adaptado de CULLITY, 1956).	32
Figura 12	Gráfico de $(2\theta_{\psi})$ em função $\Delta \text{sen}^2(\psi)$ fornecido diretamente pelo difratômetro. (Adaptado de TOTTEN, 2003).	34
Figura 13	Esquema dos dois tipos básicos de comportamentos eletroquímicos	36
Figura 14	Diagrama com as caracterizações dos materiais e dos revestimentos.....	37
Figura 15	Amostra aspergida com combustível gasoso pelo processo HVOGF.....	41
Figura 16	Amostra aspergida e retificada obtida pelo processo HVOGF.	41
Figura 17	Amostra aspergida com combustível líquido pelo processo HVOLF.....	42
Figura 18	Amostra aspergida e retificada obtida pelo processo HVOGF.	42
Figura 19	Avaliação de micro dureza no sentido longitudinal dos revestimentos pelo ensaio de micro dureza Vickers.	43

Figura 20	Método do centro de gravidade e análise dos picos de difração.....	45
Figura 21	Tela do software da medição do aparelho de difração de raios – x ilustrando a linearidade da medida de difração de raios –x.	46
Figura 22	Fixação da amostra para retirada de camada superficial por eletropolimento. Adaptado de Nunes (2008).....	47
Figura 23	Representação esquemática do ângulo de contato formado por uma gota de líquido sobre um sólido (Adaptado de HANSEN, 2013).....	47
Figura 24	Dispersão granulométrica para o pó - metálico diamalloy 1005.....	50
Figura 25	Dispersão granulométrica para o pó - metálico 1265F.	50
Figura 26	Micrografia da amostra ARCG (Camada aspergida e retificada de 170 µm) pelo processo de HVOGF.	52
Figura 27	Micrografia da amostra (Camada aspergida e retificada de 220 µm) pelo processo de HVOLF.....	53
Figura 28	Valores de micro dureza no sentido longitudinal para as amostras aspergidas ARCG e ARCL.	54
Figura 29	Micrografia da amostra ARCG do revestimento de Inconel 625 obtido por HVOGF (processo combustível gasoso).	56
Figura 30	Micrografia da amostra ARCL do revestimento de Inconel 625 obtido por HVOLF (processo combustível líquido).	56
Figura 31	Imagem da amostra ARCG obtida por microscopia eletrônica de varredura do revestimento de Inconel 625 obtido por HVOGF (processo combustível gasoso) indicando as áreas analisadas por EDS com os respectivos espectros obtidos em (a) contornos entre splats e (b) splat.	58
Figura 32	Imagem da inclusão de alumina na interface substrato / revestimento para a ARCG obtida por microscopia eletrônica de varredura indicando a área analisada por EDS com o respectivo espectro obtido da inclusão de alumina.	59
Figura 33	Imagem da amostra ARCL obtida por microscopia eletrônica de varredura do revestimento de Inconel 625 obtido por HVOLF (processo combustível líquido) indicando as áreas analisadas por EDS com os respectivos espectros obtidos em (a) contornos entre splats e (b) splat.	59
Figura 34	Imagem da inclusão de alumina na interface substrato / revestimento para a ARCL obtida por microscopia eletrônica de varredura indicando a área	

	analisada por EDS com o respectivo espectro obtido da inclusão de alumina.	60
Figura 35	Distribuição de tensões residuais de topo, nos sentidos longitudinal e transversal, em 05 pontos aleatórios da amostra para o aço ABNT 4140 jateado.	62
Figura 36	Distribuição de tensões residuais de topo, nos sentidos longitudinal e transversal, em 05 pontos aleatórios, para a amostra ARCG (substrato com camada aspergida e retificada de 170 µm pelo processo HVOGF).	63
Figura 37	Distribuição de tensões residuais de topo, nos sentidos longitudinal e transversal, em 05 pontos aleatórios, para amostra ARCL (substrato com camada aspergida e retificada de 220 µm pelo processo HVOLF).	64
Figura 38	Perfil de tensões residuais no sentido longitudinal para as amostras aspergidas e retificadas produzidas com os combustíveis: gasoso (ARCG) e líquido (ARCL).....	65
Figura 39	Perfil de tensões residuais no sentido transversal para as amostras aspergidas e retificadas produzidas com os combustíveis: gasoso (ARCG) e líquido (ARCL).....	65
Figura 40	Medida de molhabilidade de uma gota de água sobre as amostras (a) ARCL, (b) ACL, (c) ARCG e (d) ACG.....	66
Figura 41	As amostras ARCG e ARCL após 336 horas de exposição a nevoa salina. .	67
Figura 42	Monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) por 700s em água do mar sintética para as mostras ACG, ACL, ARCG e ARCL.....	68
Figura 43	Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para as amostras ACG, ACL, ARCG e ARCL em água do mar sintética.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Comparação entre os processos de aspersão térmica.	21
Tabela 2	Composição química da liga de Inconel 625 conforme a norma ASTM B446.	26
Tabela 3	Composição do aço SAE 4140 fornecida pelo fabricante no certificado de compra:	38
Tabela 4	Composição química do pó 1265 F fornecida pelo fabricante no certificado de compra:.....	38
Tabela 5	Composição química do pó diamalloy 1005 fornecida pelo fabricante no certificado de compra:.....	39
Tabela 6.	Parâmetros de obtenção do revestimento de Inconel 625 pelo processo HVOGF.	40
Tabela 7	Parâmetros de obtenção do revestimento de Inconel 625 pelo processo HVOLF.	41
Tabela 8	Composição química do substrato obtida por espectroscopia de emissão óptica.	49
Tabela 9	Composição química do pó diamalloy 1005 obtida por fluorescência de raios – X.....	49
Tabela 10	Composição química do pó 1265F obtida por fluorescência de raios – X..	50
Tabela 11	Distribuição granulométrica dos pós diamalloy 1005 e 1265F.....	51
Tabela 13	Valores de rugosidade para as amostras aspergidas antes e depois da usinagem de retificação plana.....	55
Tabela 14	Monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) e dados obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel nas curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras ACG, ACL, ARCG e ARCL.	69
Tabela 15	Valores de tensões residuais de topo, nos sentidos longitudinal e transversal, em 05 pontos aleatórios das amostras: jateada e aspergidas com inconel 625.	75
Tabela 16	Valores de tensões residuais de topo, nos sentidos longitudinal e transversal, para amostra ARCG (substrato com camada aspergida e retificada de 170 µm pelo processo HVOGF) em função da profundidade de camada aspergida... 75	75

Tabela 17	Perfil de tensões residuais de topo, nos sentidos longitudinal e transversal, para amostra ARCL (substrato com camada aspergida e retificada de 220 μm pelo processo HVOLF) em função da profundidade de camada aspergida.	75
-----------	--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	Âmpere
ACG	Amostra obtida com combustível gasoso
ACL	Amostra obtida com combustível líquido
ARCG	Amostra retificada obtida com combustível gasoso
ARCL	Amostra retificada obtida com combustível líquido
θ	Ângulo de difração
ψ	Ângulo de difração medido em relação à direção principal
HVOF	Aspersão térmica por chama supersônica
HVOGF	Aspersão térmica por chama supersônica produzida por combustível gasoso
HVOLF	Aspersão térmica por chama supersônica produzida por combustível líquido
cm	Centímetro
λ	Comprimento de onda do feixe de radiação incidente
ν	Coefficiente de Poisson
K	Constante do material
d	Distância inter planar
d_0	Distância inter planar em um material não tensionado
d_i	Distância inter planar em um material tensionado
°C	Graus célsius

m/s	Metros por segundo
mm	Milímetro
n	Número inteiro de ordem de difração
%	Percentual
Kg/ h	Quilograma por hora
Kw/Kg	Quilowatt por quilograma
σ_1	Tensão principal na direção 1
σ_2	Tensão principal na direção 2
σ_3	Tensão principal na direção 3
ε	Deformação
E	Módulo de Elasticidade de Young
XRD	Difração de raios – x
μm	Micrometro
gph	Galão por hora
scfh	Metros cúbicos por hora
V	Volt
s	Segundo

RESUMO

A aspersão térmica por chama hipersônica tem se destacado pelo método rápido e eficiente para aplicação de revestimentos com grandes vantagens como: tempo, custo e qualidade. Os revestimentos de Inconel 625 apresentam uma série de aplicações industriais principalmente nos segmentos industriais: químico e petroquímico. Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo avaliar as tensões residuais em revestimentos de Inconel 625 obtidos por aspersão térmica de chama hipersônica (HVOF) através do método de difração de raios – X. Os revestimentos de Inconel 625 sobre substrato de aço ABNT 4140 foram produzidos por aspersão térmica utilizando-se dois equipamentos com os seguintes combustíveis para produção da chama: um combustível gasoso, o propano e um combustível líquido, o querosene. Realizou-se a análise de topo, em pontos aleatórios, das amostras para quantificar as tensões residuais e, após, esta medida inicial obteve-se a construção de um perfil de tensões residuais através do método de remoção de camada, em média de 10 - 20 μm do revestimento de Inconel 625. Este trabalho também tem interesse em avaliar além das tensões residuais, se as características dos revestimentos de Inconel 625 também variam em função do combustível utilizado na aspersão térmica. A morfologia dos revestimentos obtidos foi analisada por microscopia óptica. A rugosidade dos revestimentos foi avaliada por trilha medida no rugosímetro. Foi avaliada a dureza através do perfil longitudinal pelo ensaio de micro dureza Vickers. A tendência da superfície a apresentar hidrofília ou hidrofobicidade foi avaliada pela molhabilidade através do método da gota séssil. A resistência a corrosão dos revestimentos foram avaliados pelos ensaios de névoa salina, monitoramento do potencial de circuito aberto e pelas curvas de polarização potenciodinâmica em água do mar sintética. Neste trabalho após os ensaios realizados para ambos os revestimentos obtidos por HVOF, utilizando-se duas fontes de combustível distintas, notam-se diferenças quanto ao perfil de tensões residuais, microestrutura, desempenho frente à corrosão, sendo que o processo com combustível líquido apresentou melhor desempenho.

Palavras chave: HVOF, Inconel 625, Tensões Residuais, Difração de Raios – X.

ABSTRACT

The thermal spray flame hypersonic has been highlighted by the rapid and efficient method for applying coatings with big advantages: time, cost and quality. Inconel 625 coatings have a number of industrial applications especially in industries: chemical and petrochemical. In this context, the current study aims to evaluate the residual stresses in Inconel 625 coatings obtained by thermal spray hypersonic flame (HVOF) through the X – ray diffraction method. The Inconel 625 coating on SAE 4140 steel substrate was produced by thermal spraying using two equipments with the following fuel flame production: a gaseous fuel, propane or a liquid fuel, kerosene. Was performed top consideration in random points, the samples to quantify residual stresses, and after this initial measurement was obtained building a profile of residual stresses by layer removal method, on average 10 - 20 μm of Inconel 625 coating. This work also has an interest in evaluating besides the residual stresses, the characteristics of Inconel 625 coatings also vary depending on the fuel used in thermal spraying. The morphology of the coatings obtained was analyzed by optical microscopy. The roughness of the coatings was evaluated by measuring the track roughness. The hardness was evaluated by the longitudinal profile by micro Vickers hardness test. The tendency of the surface to provide hydrophilicity or hydrophobicity was evaluated by the wettability by sessile drop method. The corrosion resistance of the coatings was evaluated by salt spray tests, monitoring the open circuit potential and the potentiodynamic polarization curves in synthetic sea water. In this work after the tests carried out for both coatings obtained by HVOF, using two sources of different fuel, are noticeable differences in the profile of residual stresses, microstructure performance against corrosion, being the process liquid fuel showed better performance.

Keywords: HVOF, Inconel 625, Residual Stress, X – Ray Diffraction.

1.0 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A técnica de aspersão térmica por chama hipersônica (HVOF) vem se destacando nos últimos anos. Esta técnica apresenta diversas vantagens em relação a outras técnicas de deposição de revestimentos tradicionais, como a obtenção de revestimentos de alta densidade, aderentes, com baixa porosidade. Isso se deve principalmente ao modo com que as partículas são aceleradas contra a superfície do substrato com elevadas energias cinéticas. (HONG et al, 2013).

Os revestimentos de Inconel 625 têm larga aplicação principalmente nos seguintes segmentos industriais: químico, petroquímico e tipográfico. Estes revestimentos operam, na maioria das vezes em condições severas de trabalho como meios corrosivos, altas temperaturas e pressões, em peças como hastes e porcas da árvore de natal, corpo de válvulas e mancais. (WIELAGE et al, 2006).

Neste contexto as técnicas para a manufatura por aspersão térmica estão sempre em evolução de equipamentos para que torne possível, cada vez mais, à deposição eficiente em tempo, custo e qualidade do revestimento final.

Neste trabalho foram aplicados e caracterizados revestimentos de Inconel 625 que foram obtidos pelo método mais moderno de aspersão térmica por chama hipersônica. A obtenção dos revestimentos de Inconel 625 foi realizada com dois equipamentos de terceira geração, um que utiliza para produção da chama de aspersão combustível gasoso (propano) e outro que utiliza combustível líquido (querosene). Realizou – se esta variação de parâmetro a fim de se investigar as propriedades dos revestimentos obtidos, como a presença e nível de tensões residuais, microestrutura e desempenho frente à corrosão.

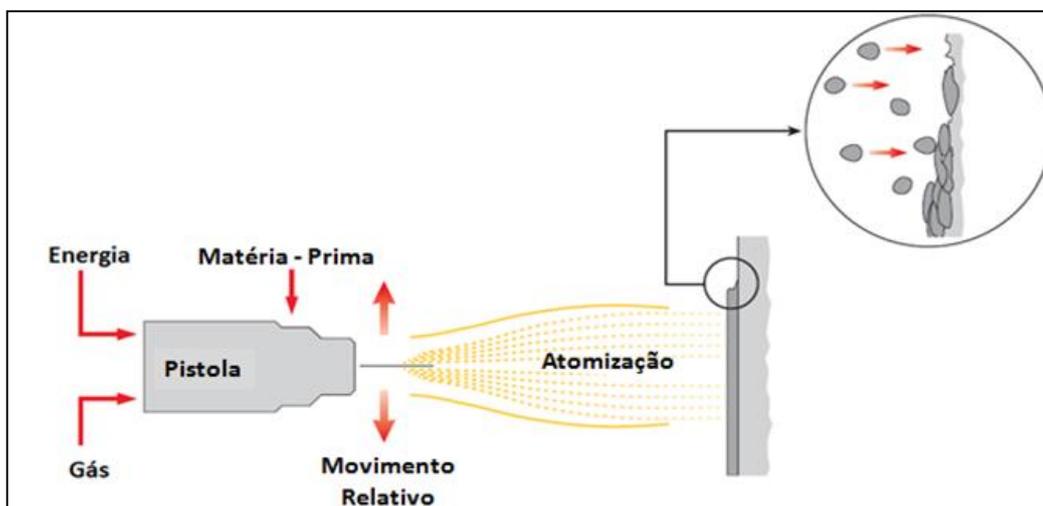
2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aspersão Térmica

A aspersão térmica é definida como um modo de aplicação de revestimentos através de um sistema de dispositivos que realizam o aquecimento das partículas deste revestimento e as projetam a alta velocidade sobre a superfície pré-tratada de um componente. (FAUCHAIS et al, 2014).

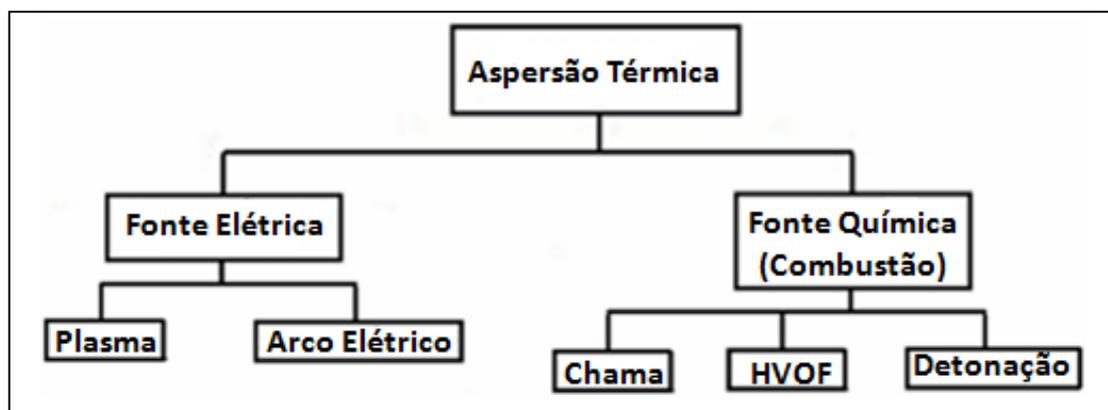
A matéria – prima para a formação do revestimento é aquecida por uma fonte térmica. Este material no estado fundido ou semi fundido é acelerado por um gás em uma superfície de um material, na superfície da peça, local no qual se solidifica formando uma camada. O princípio da técnica de aspersão térmica é ilustrado conforme a Figura 1.

Figura 1 Princípio da aspersão térmica. (Adaptado de METCO, 2015).



Os processos convencionais de aspersão térmica podem ser classificados conforme a fonte térmica empregada. A energia ou calor utilizados nestes processos são obtidos através de: combustão ou de energia elétrica. A liga do material que será depositada no processo poderá estar na forma de pó ou arame. (FAUCHAIS et al, 2014). A Figura 2 apresenta a classificação geral dos principais processos de aspersão térmica conforme a fonte de calor utilizada.

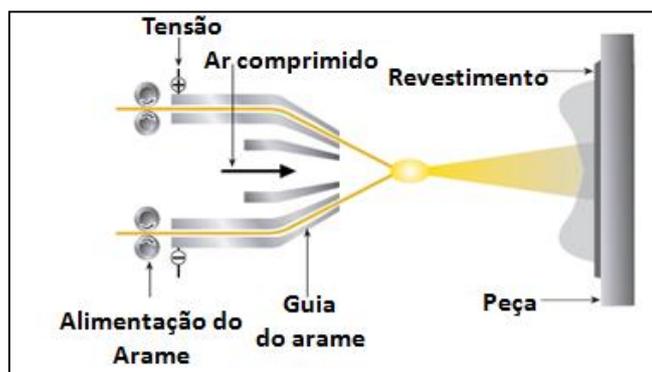
Figura 2 Classificação dos processos de aspersão térmica conforme a fonte de calor utilizada. (Adaptado de FAUCHAIS et al, 2014).



A aspersão térmica pode ser dividida nos seguintes processos: arco elétrico, plasma, chama, HVOF e detonação. (Adaptado de FAUCHAIS et al, 2014).

No processo a arco elétrico, dois eletrodos consumíveis conectados a altas correntes diretas são fundidos na pistola de aplicação com a energia do arco elétrico. O metal fundido é então atomizado e aspergido em direção ao substrato (FAUCHAIS et al, 2014). É um processo eficientemente energético porque toda a energia fornecida é usada para fundir o metal. Esse processo, ilustrado na Figura 3, também pode ser conduzido com gases inertes ou em câmara com atmosfera controlada (DAVIS, 2004).

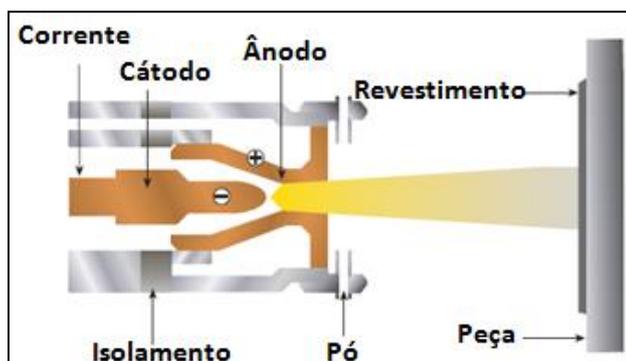
Figura 3 Diagrama esquemático do processo de aspersão térmica a arco elétrico. (Adaptado de METCO, 2015).



A aplicação a plasma atinge temperaturas da ordem de 6.000 a 8.000 °C, significativamente acima do ponto de fusão dos materiais utilizados. Para que o plasma seja criado, um gás inerte, tipicamente argônio, ou argônio combinado com hidrogênio é superaquecido por um arco de corrente direta (FAUCHAIS et al, 2014). Em seguida, a

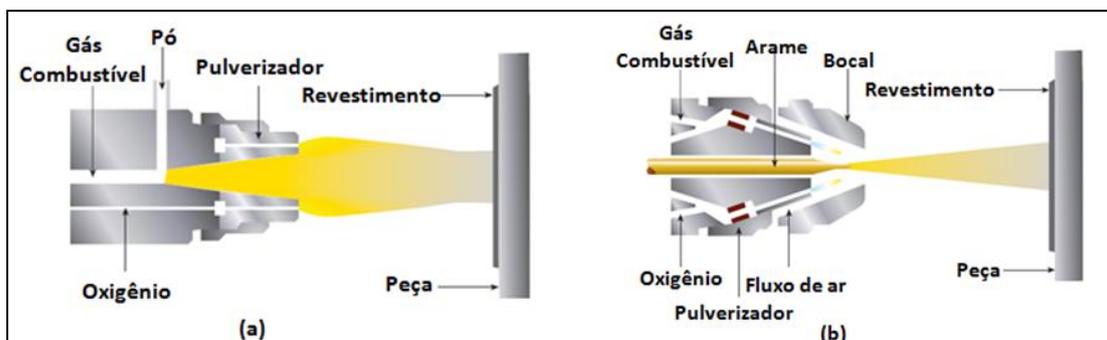
pistola de aplicação é alimentada pelo pó do revestimento e asperge por meio de um gás inerte acelerado contra o substrato, ilustrado pela Figura 4. Devido às altas temperaturas envolvidas nesse processo, o resfriamento tanto do substrato como do equipamento de aplicação devem ser previstos (DAVIS, 2004).

Figura 4 Diagrama esquemático do processo de aspersão térmica a plasma. (Adaptado de METCO, 2015).



O processo a chama pode ser em pó ou arames. Na aspersão por pó, o mesmo é alimentado dentro da chama do combustível, então fundido e carregado por um jato de ar até a peça. A velocidade da partícula é relativamente intermediária e a força de ligação do revestimento é geralmente menor que no processo com altas velocidades. A porosidade pode ser alta e a força coerciva baixa. A temperatura do substrato pode ser elevada devido à incidência direta da chama (FAUCHAIS et al, 2014). Na aspersão com arame, este é também fundido pelo combustível, atomizado e lançado contra o substrato pelo jato de ar gerando características bem semelhantes ao mesmo processo com pó. Os processos a chama, sendo a matéria prima – utilizada na obtenção do revestimento (pó ou arame) são ilustrados na Figura 5 (DAVIS, 2004).

Figura 5 Diagrama esquemático do processo de aspersão térmica a chama utilizando: (a) matéria – prima pó; (b) matéria – prima arame. (Adaptado de METCO, 2015).



O processo por detonação utiliza a energia da explosão de misturas de oxigênio-acetileno para aquecer e impelir materiais em pó para a superfície do substrato a ser revestido. O depósito resultante é extremamente duro, denso e bem aderente ao substrato. A pistola de detonação é diferente de outros equipamentos por combustão. Ela utiliza a energia das explosões intermitentes de uma mistura oxigênio-acetileno, ao invés de uma chama estacionária, para impulsionar o pó até o substrato (FAUCHAIS et al, 2014).

Os processos de aspersão térmica, conforme Scheneider et al (2006) apresentam variações conforme: o material a ser aplicado, ao método de aquecimento e a forma de aceleração das partículas em direção ao substrato.

As técnicas de aspersão térmica, segundo Berndt et al (2004) empregadas na obtenção do revestimento possuem diferentes qualidades de revestimentos obtidos, principalmente com relação ao teor de óxidos. A Tabela 1 apresenta uma comparação entre as características dos principais processos de aspersão térmica.

Tabela 1 Comparação entre os processos de aspersão térmica.

Processos	Temperatura da Chama (°C)	Velocidade da Partícula (m/s)	Teor de óxidos (%)	Aderência (1 – 10)	Taxa de Aspersão (Kg / h)	Energia (kW / kg)
Chama	2200 – 2800	30 – 180	4 – 6	3	7	25 – 100
Arco Elétrico	5600	240	0,5 – 3	6	16	4 – 6
HVOF	3100	610 – 1080	0,2	8	14	100 – 270
D – Gun	3900	910	0,1	6	1	100 – 270
Plasma	5600	240	0,5 – 1	6	5	30 – 80

Fonte: BERNDT et al 2004.

Os processos de aspersão térmica, conforme Davis (2004) apresentam diversas vantagens como: linhas industriais completamente automatizadas, possibilidade de aplicação de diversos materiais (metálicos, cerâmicos e poliméricos) e em geral, os revestimentos apresentam baixa porosidade, alta aderência e excelente acabamento.

2.1.1 Aspersão Térmica por Chama Hipersônica (HVOF)

O processo de aplicação por HVOF (*High Velocity Oxygen Fuel*) é um dos processos mais modernos de aspersão térmica. Esse processo segundo Guoqing et al (2013) tem sido usado para diversas aplicações avançadas de engenharia e tem se tornado muito popular,

dentro da indústria de aplicação de revestimento nas últimas duas décadas. Isto se deve ao fato de que as partículas do revestimento são aceleradas a altas velocidades e atingem o substrato com elevadas energias cinéticas em comparação as outras técnicas de aspersão térmica.

Na aspersão por HVOF, conforme Schneider et al (2006), as partículas fundidas ou não, são lançadas contra o substrato devido ao gradiente de pressão entre a parte interna e externa da câmara de combustão. Este gradiente é gerado pela combustão do combustível mais oxigênio na câmara de combustão, que possui um bocal de menor diâmetro para aumentar a velocidade de saída das partículas.

Zhang et al (2003) classifica o processo de HVOF, ilustrado na Figura 6, conforme os combustíveis utilizados (gasosos e líquidos) e, em função disto, utilizam diferentes pistolas para aspersão dividindo o processo em dois tipos:

- HVOGF (*High Velocity Oxygen Gas Fuel*): Processo HVOF no qual o combustível utilizado é gasoso, como por exemplo, propano, acetileno, propileno, hidrogênio ou gás natural;
- HVOLF (*High Velocity Oxygen Liquid Fuel*): Processo HVOF no qual o combustível utilizado é líquido, como por exemplo, querosene.

Figura 6 Esquema de pistolas de HVOF: (a) HVOGF; (b) HFOLF. (Adaptado de FREIRE, 2002).



Os estudos recentes de Guoqing et al (2013) e Hong et al (2013) a aspersão térmica hipersônica produz camadas densas com teores de óxidos baixos e valores de adesão significativamente maiores devido a sua alta velocidade e temperatura relativamente baixa, quando comparado aos outros processos de aspersão térmica, sendo particularmente adequado para revestimentos contendo elementos resistentes ao desgaste (ligas W-Co) e a corrosão (ligas Cr-Ni).

Segundo Irving (1993), os revestimentos obtidos por esta técnica têm sido utilizados em muitas aplicações industriais devido à possibilidade de se aplicar vários tipos de materiais desde polímeros até cerâmicos sem restrições dimensionais.

O processo é muito empregado onde há a necessidade de resistência ao desgaste, corrosão. Os revestimentos apresentam menor porosidade entre as lamelas, menor teor de óxidos, alta dureza, alta densidade associados e há um favorecimento do mecanismo de aderência metalúrgica ao substrato, fatores determinantes para o desempenho de revestimento nos equipamentos sujeitos a problemas de corrosão e desgaste (SCHIEFLER et al, 2004); (SIDHU et al, 2005).

Conforme Schwetzke et al (2002) existem três gerações de sistemas dentro do processo HVOF. Em sistemas da primeira e segunda geração – Jet Kote, Diamond Jet e Top Gun – a velocidade da chama pode chegar de 1800 a 2000 m/s com uma pressão na câmara de combustão de 3 a 5 bar (0,3 a 0,5 MPa); as partículas projetadas podem alcançar a velocidade de 450 m/s. Entre os gases de combustão incluem-se o propano, propileno, etileno, hidrogênio e no caso da pistola Top Gun, também o acetileno. Estes sistemas trabalham com potências de 80 kW e são capazes de depositar 2 a 3 kg/h de material. Essa potência pode ser atingida pela combustão de 3,0 m³/h de propano, 3,2 m³/h de propileno, 4,7 m³/h de etileno, 25,9 m³/h de hidrogênio ou 4,9 m³/h de acetileno.

A terceira geração – JP 5000, DJ 2600, DJ 2700, OSU Carbide Jet, Top Gun K – a pressão na câmara de combustão chega de 8 a 12 bar (0,8 a 1,2 MPa); somado a esta característica, o bico da pistola sofre uma expansão interna através de um “venturi” que provoca uma aceleração adicional do gás a saída do bico, com as partículas alcançando velocidades de 600 a 650 m/s. Com potência maior que a primeira e segunda gerações, 100 a 200 kW, a taxa de deposição aumenta para 10 kg/h. As pistolas JP 5000 e OSU Carbide Jet usam querosene como combustível, ao passo que a pistola DJ 2700 pode operar com vários hidrocarbonetos incluindo propano, propileno e etileno. Ambas DJ 2700 e DJ 2600 podem utilizar como gás de combustão o hidrogênio. Dependendo do sistema, diferentes taxas de oxigênio / combustível são usadas (ZHANG et al, 2008).

Segundo Kreye et al (1995), dentre as características de cada pistola, pode haver diferentes locais para a injeção do material a ser aspergido: na câmara de combustão, no bico (depois da câmara de combustão), radialmente ou axialmente. As temperaturas mais altas são alcançadas quando o pó é injetado diretamente dentro da câmara de combustão. São

alcançadas temperaturas menores quando o pó entra depois da expansão do gás ou depois da câmara de combustão. Temperaturas baixas podem ser atingidas com a injeção radial do pó, pois não cruzará a área mais quente da chama que é o centro.

A característica dos sistemas principal, segundo Davis (2004), é o tipo de combustível, ele determina a quantidade de energia introduzida, influenciando na fusão das partículas durante a aspersão e impondo a temperatura máxima da chama.

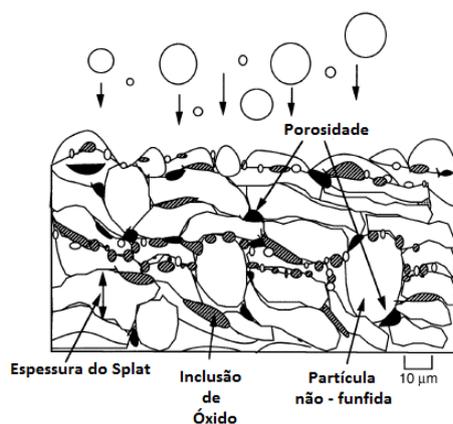
Para a obtenção de camadas com as propriedades desejadas Schwetzke et al (2002), informam que é preciso conhecer bem os parâmetros de aspersão, o projeto da pistola e as características do material a ser aspergido, pois existe uma forte dependência entre estes. Para cada camada aplicada com um tipo de aspersão e de pó, existe um ponto ótimo para os parâmetros de aspersão. Os sistemas de aspersão térmica HVOF diferem pelo projeto da pistola, localização da injeção de pó e do tipo de combustível, o que resulta em velocidades de partículas diferentes. Além disso, a pressão na câmara de combustão, fluxo de gases, taxa oxigênio / combustível e a taxa de alimentação de pó também influenciam a transferência de calor para as partículas. O material de aspersão determina parte das propriedades da camada pela morfologia do pó, distribuição granulométrica e sua composição, assim como a distância de aspersão (FREIRE, 2002).

2.1.2 Revestimentos Aplicados por HVOF

Os processos de HVOF, o pó deve possuir a mesma composição química do revestimento aplicado. Isso significa que durante a aplicação, não deve ocorrer vaporização seletiva no aquecimento do pó. Por outro lado, fundir ou tornar o pó em estado viscoso, deve ser realizado pelo aquecimento do mesmo para que o revestimento apresente microestrutura uniforme. O revestimento é o resultado do impacto das partículas aceleradas na superfície do substrato. Na Figura 7 pode-se visualizar esquematicamente a microestrutura típica dos revestimentos ao serem aspergidos contra o substrato.

As partículas, conforme Davis (2004) quando realizam o choque contra o substrato adquirem forma achatada, de panquecas, denominadas *splats*. Entre os sucessivos *splats* que vão se depositando, camada após camada, para a formação do revestimento, podemos ter entre estes espaços óxidos formados pelos elementos químicos do pó que se oxidam ao ar. Estes óxidos são formados devido ao chamado tempo de voo da partícula (distância entre o bico da pistola de aspersão até o substrato a ser depositado). Além da formação destes óxidos há a formação de porosidades e porosidades interconectadas nos espaços entre *splats*.

Figura 7 Camada típica de um revestimento aplicado por HVOF. (Adaptado de DAVIS, 2004)



As partículas semi fundidas aderem às imperfeições da superfície formando estrutura lamelar. Pode-se notar a existência de poros, partículas não fundidas e óxidos que podem ser controlados com variações nos parâmetros do processo (WHITERS et al, 2001); (ZHANG et al, 2003).

A aderência do revestimento está intimamente ligada com as características superficiais do substrato, visto que este deve ter um alto grau de limpeza, assim como rugosidade. A rugosidade é importante para que ocorra o ancoramento mecânico. São diversos os parâmetros que influenciam na qualidade do revestimento como morfologia inicial do pó, o tamanho e distribuição das partículas, dureza relativa entre o revestimento e o abrasivo, propriedades da matriz e sua fração volumétrica. O processo de aplicação que determina as características do revestimento tais como: fases, densidade, micro dureza, força de ligação e tensão residual (HONG et al, 2013).

A faixa estreita em distribuição de tamanho, geometria da partícula e redução química geram consideráveis custos no processo de fabricação do pó, no entanto, esse controle de processo resulta em melhor qualidade do revestimento. Essa característica tem grande influência na troca de calor entre as partículas e os gases de combustão, pois diferencia os pós pela área de troca de calor e capacidade de absorver a energia térmica. A morfologia dos pós é determinante também na maneira com que as partículas ao se chocarem com o substrato, se deformarão e irá aderir a ele, distribuindo homogeneamente as fases na formação da estrutura da camada aspergida (WIELAGE et al, 2006).

2.2 Superliga à base de Níquel: Inconel 625

A liga Inconel 625®, uma marca registrada pelo fabricante Huntington Alloy Corporation, é utilizada para aplicações que requerem alta resistência à corrosão e elevada resistência mecânica sem tratamento térmico. Esta liga apresenta excelente versatilidade de fabricação, sendo uma opção interessante para revestimentos superficiais de componentes de equipamentos sujeitos à corrosão em meio aquoso salino, como é o caso dos componentes para extração de petróleo offshore. A liga de Inconel 625 também suporta temperaturas de trabalho que variam desde valores negativos (para meios criogênicos) até 982°C (ASM, vol. 2, 1992).

A excelente resistência à corrosão em uma ampla gama de temperaturas e pressões é a principal razão para a sua ampla utilização na indústria química, petroquímica e tipográfica. A elevada resistência mecânica permite que seja aplicada, por exemplo, em recipientes com paredes mais finas ou tubos onde seja possível o revestimento com outros materiais, melhorando assim a transferência de calor e reduzindo o peso. Esta liga também pode estar presentes em algumas aplicações que requerem a combinação de resistência à tração e resistência à corrosão, como: na fabricação de tubos, vasos de reação, colunas de destilação, trocadores de calor, tubulações de transferência e válvulas (TANCRET et al, 2003); (RAMIREZ et al, 2004). A composição química da liga de Inconel 625 é ilustrada na Tabela 2.

Tabela 2 Composição química da liga de Inconel 625 conforme a norma ASTM B446.

Elemento	Composição (%)
Níquel	58
Cromo	20 – 23
Molibdênio	8 – 10
Silício	0,5 máximo
Carbono	0,1 máximo
Ferro	5,0 máximo
Nióbio	3,15 – 4,15
Manganês	0,5 máximo
Oxigênio	não especificado
Titânio	0,4 máximo
Alúmino	0,4 máximo

Fonte: ASM, vol. 2, 1992.

Esta composição química confere alta resistência à corrosão, em meios aquosos, devido à presença do Cromo e do Níquel. O elevado teor de Molibdênio confere maior resistência contra a corrosão em frestas e furos. O nióbio permite a estabilização da liga

durante a fabricação, prevenindo fratura inter granular. Além disso, a grande quantidade de Níquel elimina a possibilidade de fratura devido a íons de cloro (AZIZ, 2012).

2.3 Revestimentos de Inconel 625 obtidos por HVOF

Os revestimentos de inconel 625 produzidos por HVOF segundo Boundi et al (2005) e Bolelli et al (2008) tem sido utilizados em diversos componentes como: rolos tipográficos, componentes para máquinas de embagem (peças de injetoras), peças de bombas (corpo e mancais), máquinas hidráulicas (pistões e hastes) principalmente nas indústrias de papel e celulose, químicas e petroquímicas.

Wielage et al (2006) destacam as principais vantagens para a utilização destes revestimentos aspergidos por HVOF como:

- Alta densidade;
- Forte adesão ao substrato;
- Estabilidade química e limitação das transformações de fases, por exemplo, oxidação ou dissolução de elementos do revestimento no substrato;
- Alto nível de tensões residuais compressivas pode ser alcançado.

Dent et al (1999) constataram que formou-se microestrutura amorfa / nanocristalina estruturada no revestimento juntamente com a presença de óxidos de cromo e obtiveram boa resistência a corrosão em meio ácido;

Rodriguez et al (2003) observaram que quando menor o tamanho de pó aspergido maior resistência térmica e corrosiva era obtido tanto em meio ácido, como alcalino;

Zhao et al (2005) investigaram o mecanismo corrosivo em meio de cloretos e observaram que as mudanças de parâmetros no processo HVOF alteravam a porcentagem de poros e com isto melhorava o desempenho à corrosão;

Liu et al (2008) notaram que o menor tamanho de pó obtinham revestimentos mais resistentes a oxidação e a corrosão;

Sharma et al (2013) evidenciaram, além dos estudos corrosivos, a tribologia destes revestimentos aspergidos e notaram boa resistência ao desgaste.

Apesar destes estudos que concluíram, um mecanismo já bem conhecido destes revestimentos, as porosidades interconectadas, ainda não são bem compreendidos os motivos que levam a algumas falhas destes revestimentos.

O trabalho de Baskare et al (2010) trataram da performance a corrosão e relatam que decaí com a formação de células microgalvânicas, que se acreditam estar relacionadas com a microestrutura, interação entre as partículas não fundidas, porosidades e óxidos que são inerentes as camadas aspergidas, mas revelam a necessidade de maiores estudos neste campo.

As camadas aspergidas de inconel 625 pelos processos HVOGF (combustível gasoso) e HVOLF (combustível líquido) apresentam características distintas, principalmente devido a microestrutura, conforme Zhang et al (2003) ambos os revestimentos obtidos observaram-se três zonas distintas: regiões com partículas fundidas, parcialmente fundidas e núcleos não fundidos.

Zhang et al (2003) relatam que ambos processos (HVOGF e HVOLF) a principal fase de óxido presente foi Cr_2O_3 e relacionaram diretamente sua quantidade com a porcentagem de partículas fundidas. Neste estudo comparativo concluem que a proporção presente destas três zonas (fundida, parcialmente fundida e não fundida) foram dependentes de fatores como tamanho da partícula de pó, trajetória do pó na pistola de aspersão e a proporção da razão entre velocidade / temperatura na vazão dos gases.

No estudo Zhang et al (2003) também evidenciaram que os revestimentos obtidos por HVOLF, utilizando querosene líquido, apresentaram a menor presença de porosidades e de porosidades interconectadas obtendo melhor desempenho corrosivo na névoa salina e na polarização potenciodinâmica. Estes revestimentos chegaram a exibir densidades de correntes de corrosão 10 – 20 vezes mais baixas quando comparados aos depósitos aspergidos por HVOGF, sendo propileno o combustível gasoso empregado.

2.4 Tensões Residuais

As tensões residuais, por definição, são tensões internas que permanecem em um componente após a retirada de forças externas e/ou gradientes de temperatura. Essas tensões são originadas sempre que o componente sofre deformação plástica não-homogênea. Em geral, é o processo final de deformação que determina o estado de tensões residuais resultantes. Apesar disso, a superposição de distribuições de tensões é um raciocínio válido

quando se pensa no efeito que as tensões residuais têm sobre a resposta de um corpo a um sistema de tensões externo (BIING-HWA et al, 2007).

As tensões residuais podem surgir por três meios diferentes, os quais podem atuar de forma individual ou combinada, são eles:

- Carregamentos ou impactos mecânicos: podem surgir por meio de ensaios mecânicos (tração, compressão e torção), ou processos jateamento.
- Transformações metalúrgicas: fundição, forjamento, trefilação e extrusão;
- Efeitos térmicos: tratamentos térmicos como têmpera e processos de soldagem são os mais comuns.

Elas podem ser classificadas como macro ou micro tensões residuais. Em função da escala na qual se distribuem e seus efeitos podem ser benéficos ou prejudiciais ao componente, dependendo do sinal, magnitude e distribuição dessas tensões (MARTINS et al, 2004).

A classificação, segundo Lu (1996) mais comum das tensões residuais refere-se quanto à área de abrangência, sendo elas classificadas em tensões residuais macroscópicas, microscópicas e sub microscópicas conforme segue:

- Tensões Residuais Macroscópicas ou do Tipo I: são tensões que se estendem sobre grandes porções volumétricas quando comparadas com o tamanho de grão do material. Um padrão típico de tensões residuais longitudinais macroscópicas é encontrado em chapas finas soldadas. Nestas soldas se tem o valor máximo de tensão trativa no cordão de solda e ocorre uma redução desse valor na medida em que se afasta do cordão até que a tensão se torne compressiva, para manter o equilíbrio dos carregamentos internos.
- Tensões residuais Microscópicas ou do Tipo II: são as que mantêm uma distribuição uniforme ao longo de um grão ou de boa parte dele. Podem ocorrer em interfaces entre fases em partículas precipitadas e a matriz. Desenvolvem-se durante a deformação elastoplástica de um material policristalino com grãos aleatoriamente orientados e cuja resistência ao escoamento e ao encruamento dependem da orientação cristalográfica.
- Tensões Residuais Sub microscópicas ou do Tipo III ou micro tensões localizadas, abrangem distâncias inter atômicas, dentro de uma pequena porção de um grão. Ocorrem nos materiais metálicos sujeitos aos processos que produzam

descontinuidades na rede cristalina como: vazios, impurezas, falhas de empilhamento entre outros.

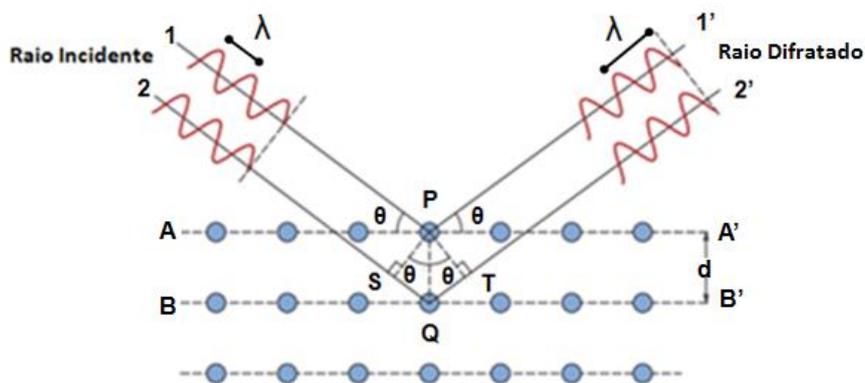
As tensões residuais podem atuar de forma benéfica ou maléfica nos componentes mecânicos, em geral tensões residuais compressivas na superfície são mais favoráveis, pois aumentam a vida em fadiga de um componente mecânico. O oposto ocorre com tensões residuais trativas, pois diminuem a vida em fadiga. As tensões residuais presentes em um material sempre estarão em equilíbrio, à soma das tensões totais trativas e compressivas no corpo sempre será nula. Assim, construindo-se uma curva das tensões trativas e compressivas presentes no material a soma das forças e momentos será zero. Na prática a determinação destas curvas é complexa, pois o estado de tensões apresentado no material é tridimensional (LU, 1996).

2.5 Método de Difração de Raios – X

O método de difração de raios – X é um método não - destrutivo e mede a deformação através da análise da estrutura cristalina do material metálico ou de algum parâmetro físico que sofra alteração em função do espaçamento inter planar do cristal (CULLITY, 1956).

Quando um material cristalino é irradiado por um feixe de raios – X monocromático com comprimento de onda λ , ocorre o espalhamento deste feixe pelos átomos que compõem o material. Um feixe difratado pode ser definido como um feixe composto de um grande número de raios espalhados interferindo-se mutuamente. Devido à distribuição regular dos átomos no material, as ondas espalhadas tendem a interferir entre si de modo similar à difração de luz visível, como é ilustrado na Figura 8.

Figura 8 Representação dos Raios-X difratados pelos planos AA' e BB'. (Adaptado de CALLISTER, 2007).



As intensidades destas ondas se somam segundo uma interferência construtiva, se a seguinte condição, conhecida como lei de Bragg (Equação 1), for satisfeita:

$$\eta * \lambda = 2 * d * \text{sen}(\theta) \quad (\text{Equação 1})$$

Na qual:

n = número inteiro conhecido por ordem de difração

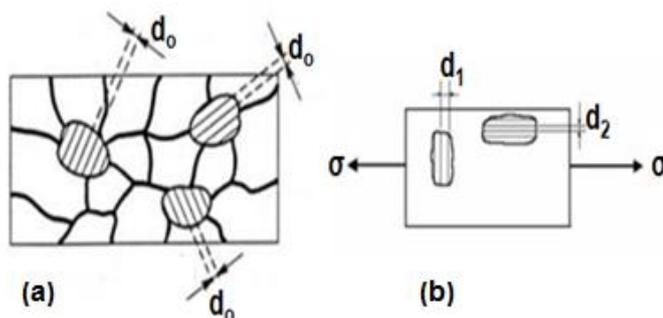
d = distância interplanar

λ = comprimento de onda do feixe incidente

θ = ângulo de difração correspondente.

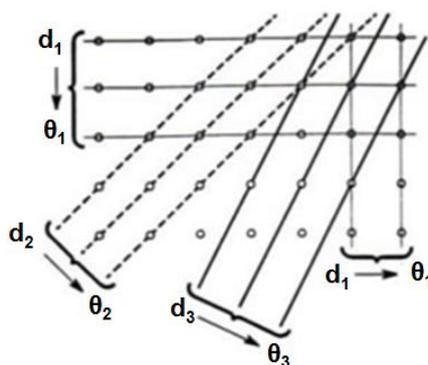
O método de medição e de cálculo mais conhecido é chamado de método do seno (2ψ). Tal método usa alguns pressupostos em relação à condição do material, e utiliza baixa energia de radiação, o que significa baixa penetração, de forma a reduzir os esforços necessários para se obter uma determinação precisa das tensões residuais. O pressuposto básico é que em um metal policristalino os cristais estão desordenados. Em tal material, com granulometria fina e isento de tensões, o espaço entre os planos cristalinos não varia com a orientação destes planos. Entretanto, quando tensionado, sendo esta tensão aplicada ou residual, o espaçamento inter planar se altera do seu valor livre de tensões para um novo, correspondente à magnitude dessas tensões. Esse efeito pode ser verificado na Figura 9. Se a tensão aplicada for trativa, as distâncias entre planos perpendiculares a estas aumentarão, enquanto que para os planos paralelos ao este campo de tensões, essas distâncias vão diminuir (CULLITY, 1956); (TOTTEN, 2003).

Figura 9 Os grãos de um metal em: a) Distância interplanar em um material não tensionado. b) Distâncias interplanares de grãos com diferentes orientações de um corpo tensionado. (Adaptado de CULLITY, 1956).



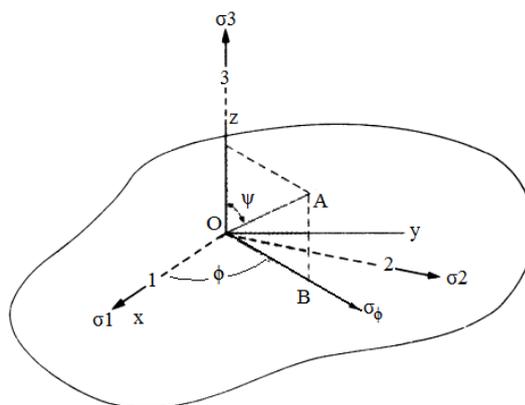
As distâncias mudam de acordo com a posição relativa entre o campo e o grão. Sob uma determinada tensão, portanto, os cristais sofrerão uma alteração no seu espaçamento, e, sendo λ constante, uma variação da distância entre planos provocada pela aplicação de uma tensão, provocará uma mudança no ângulo de difração, como mostra a Figura 10. Como a difração medida é proveniente somente dos cristais que se encontram perpendiculares à normal entre os feixes incidentes e refletidos, é possível verificar os picos de difração (CULLITY, 1956); (TOTTEN, 2003).

Figura 10 Variação das distâncias inter planares de um material tensionado. (Adaptado de CULLITY, 1956).



Considerando-se uma porção de superfície de metal tensionado, como a Figura 11, as direções 1, 2 e 3 são as principais, perpendiculares entre si e perpendiculares aos planos nos quais não há tensões de cisalhamento. As tensões atuantes nessas direções são σ_1 , σ_2 e σ_3 , respectivamente (CULLITY, 1956).

Figura 11 Porção de superfície de um material tensionado. (Adaptado de CULLITY, 1956).



Normalmente deseja-se medir a tensão em uma direção específica, a qual está a um ângulo da direção principal 1 e à Ψ de 3. Pelo fato de que a difração medida é proveniente somente dos cristais que se encontram perpendiculares à normal entre os feixes incidentes e

difratados, deve se variar o ângulo Ψ . A deformação em 0° corresponde à σ_3 . A teoria da elasticidade fornece a seguinte relação entre essas deformações (CULLITY, 1956):

$$\varepsilon_{\Psi} - \varepsilon_3 = (\sigma_{\phi} / E) * (1 + \vartheta) * \Delta \text{sen}^2 (\Psi) \quad (\text{Equação 2})$$

Na qual:

ϑ = Coeficiente de Poisson do material

E = Módulo de elasticidade do material

Sabe – se que:

$$\varepsilon = (\Delta d / d_o) = (d_i - d_o / d_o) \quad (\text{Equação 3})$$

Na qual d_i é o espaçamento dos planos refletidos e d_o é a distância inter planar da rede cristalina sem tensões.

Uma vez que a posição angular (2θ) do raio difratado é obtida diretamente com o difratômetro, é mais simples escrever a deformação (equação 3) em função de 2θ , no lugar de escrevê-la em função da distância entre planos. De acordo com a Figura 11, a distância entre os planos é um vetor oposto ao ângulo θ e, portanto, a equação torna-se igual a (CULLITY, 1956):

$$\varepsilon = (\Delta d / d_o) = (\text{sen} (\theta_{\Psi}) / \text{sen} (\theta)) - 1 \quad (\text{Equação 4})$$

Derivando a equação 4 tem-se:

$$\varepsilon = (\text{sen} (\theta_{\Psi}) / \text{sen} (\theta)) - 1 = -\text{cotan} (\theta) * [\Delta(2\theta) / 2] \quad (\text{Equação 5})$$

Sendo:

ε = deformação na direção perpendicular ao sistema de planos atômicos difratados;

$\Delta(2\theta)$ = variação do ângulo de difração devido à tensão aplicada em relação à difração na rede cristalina não tensionada.

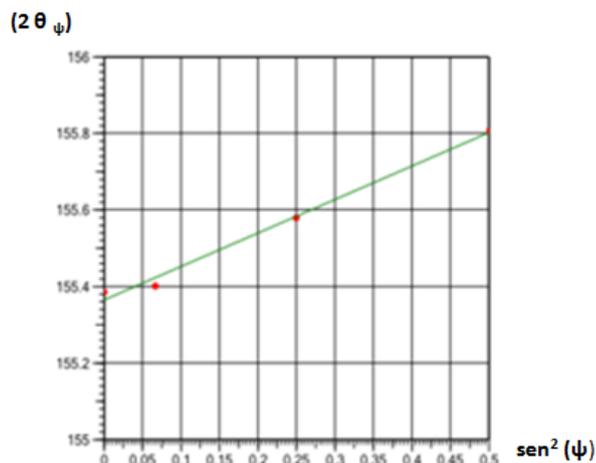
Unindo as equações 2 e 3 tem-se, portanto, que:

$$\sigma = [- E / 2 * (1 + \vartheta) * \text{cotan} (\theta_o) * [(\Delta(2\theta_{\Psi}) / \Delta \text{sen}^2 (\Psi))] \quad (\text{Equação 6})$$

Tendo o valor de $(2\theta_{\Psi})$, que é o ângulo entre os raios incidentes e refratados, é possível plotá-los em um gráfico em função do $\text{sen}^2 (\Psi)$ correspondente, o que fornece uma

reta, mostrado na Figura 12. A inclinação dessa reta (M) fornece o valor da parcela $[(\Delta(2\theta_\psi) / \Delta \text{sen}^2(\psi))]$ da equação 6.

Figura 12 Gráfico de $(2\theta_\psi)$ em função $\Delta \text{sen}^2(\psi)$ fornecido diretamente pelo difratômetro. (Adaptado de TOTTEN, 2003).



Baseado neste método, por fim tem-se que:

$$\sigma = K * M \quad (\text{Equação 7})$$

Onde:

$$K = - [E / 2 (1 + \nu)] * \cotan(\theta_0)$$

O termo K é, portanto uma constante do material. A área da superfície analisada depende do diâmetro do feixe de raios-X.

Os componentes das tensões residuais que efetivamente interessam são aqueles paralelos à superfície, pois interagem com as tensões mecânicas. Isso significa que, se a profundidade de penetração for pequena, usualmente alguns micrometros para XRD, a informação vem de uma porção de material na qual, do ponto de vista mecânico, as tensões na profundidade são iguais a zero (CULLITY, 1956); (TOTTEN, 2003).

A profundidade de penetração depende do ângulo de difração e do comprimento de onda utilizado, o qual depende do material do tubo de Raios-X utilizado. Os materiais mais comuns dos quais são feitos esses tubos são cromo (para aços ferríticos, perlíticos, bainíticos ou martensíticos), cobre (para ligas a base de alumínio, magnésio, titânio e níquel), e manganês (para aços austeníticos). Quanto maior o ângulo de difração, maior o

deslocamento do pico de tensão, portanto, a precisão das medidas aumenta com o aumento dos ângulos de difração. Por essa razão, a radiação é escolhida de forma a tornar possível a determinação da difração com elevada intensidade e grandes ângulos (CULLITY, 1956); (TOTTEN, 2003).

2.6 Corrosão de Ligas à Base de Níquel

O níquel e as ligas a base de níquel desempenham uma importância vital na indústria moderna, isto, devido, principalmente, a sua capacidade de resistir a uma ampla variedade de severas condições de operações. Estas ligas apresentam boa resposta em ambientes corrosivos, altas temperaturas, elevadas solicitações mecânicas e inclusive em combinações destes fatores (AZIZ, 2012).

O níquel apresenta boa resistência à corrosão em ambiente atmosférico, em águas naturais, em ácidos não oxidantes e uma excelente resistência à corrosão em meios alcalinos, desempenhando, desta forma, um grande papel tanto como elemento de liga, em sua forma pura, quanto como base no desenvolvimento de ligas e revestimentos (AZIZ, 2012).

Adições de cromo conferem um aumento na resistência a meios oxidantes, como ácido nítrico (HNO_3) e crômico (H_2CrO_4), e é responsável, também, pelo acréscimo da resistência a oxidação a elevadas temperaturas e da resistência ao ataque por H_3PO_4 e gases sulfurosos. Embora sejam produzidas ligas com até 50% de Cr, as adições mais comuns estão na faixa de 15 a 30% (AZIZ, 2012).

O alumínio e o titânio, freqüentemente utilizados em pequenas quantidades, têm o propósito de proporcionarem desoxidação e retenção do carbono e/ou nitrogênio presentes na liga. O alumínio também é utilizado devido a sua capacidade de formar filmes de alumina fortemente aderidos a altas temperaturas, o que proporciona uma elevada resistência à oxidação (AZIZ, 2012).

2.6.1 Comportamento de Ligas à Base de Níquel em ambientes corrosivos

O níquel e as suas ligas, assim como o aço inoxidável, oferecem uma ampla resistência à corrosão. Entretanto, o níquel é capaz de acomodar maiores quantidades de elementos de liga, principalmente cromo, molibdênio e tungstênio, em solução sólida do que o ferro, tornando possível a sua utilização em ambientes mais severos do que o aço inoxidável (AZIZ, 2012).

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis e das ligas a base de níquel é devida principalmente à presença de cromo. O cromo em solução sólida, em quantidades superiores a 12%, é responsável pela formação de uma película extremamente fina na superfície do metal. O óxido impermeável e insolúvel em meios corrosivos oxidantes é o principal responsável pelas características de resistência à oxidação destes aços (AZIZ, 2012).

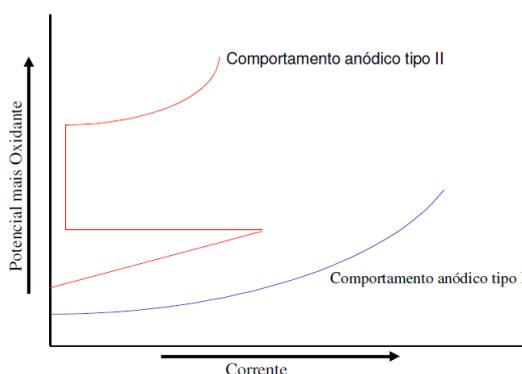
As ligas a base de níquel são utilizadas para resistirem à corrosão e a altas temperaturas em variadas aplicações comerciais, que demandam resistência aos mecanismos de corrosão aquosa, como corrosão uniforme, ataque localizado, ou resistência à oxidação a temperaturas elevadas. Muitas ligas têm sido desenvolvidas para resistirem a estas e a outras formas de ataque, e frequentemente têm encontrado aplicações em áreas e processos diversos daqueles para os quais foram desenvolvidas (AZIZ, 2012).

2.6.2 Corrosão em revestimentos de Níquel

A resposta eletroquímica de um metal em um eletrólito seja um assunto vasto e complexo, muitos dos fenômenos de corrosão observados para as ligas a base de níquel, podem ser qualitativamente compreendidos na Figura 13 e são de dois tipos:

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

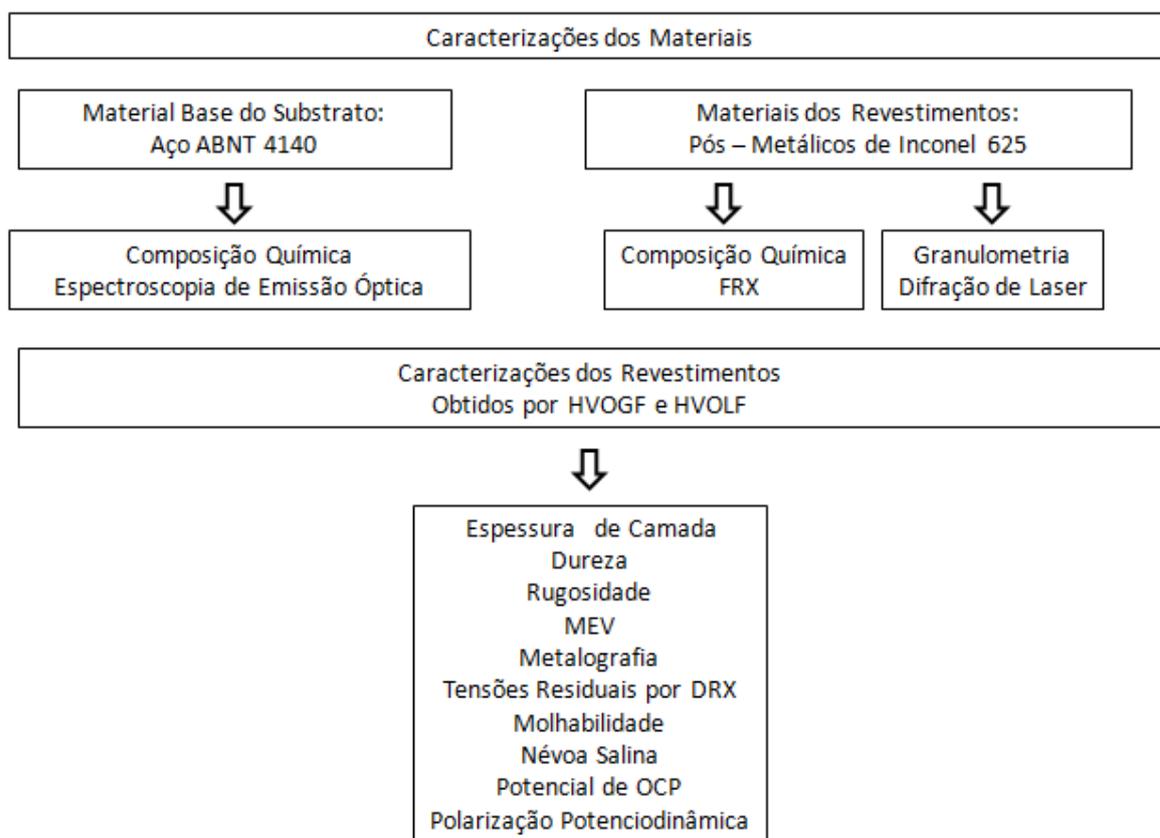
Figura 13 Esquema dos dois tipos básicos de comportamentos eletroquímicos exibidos por ligas a base de níquel. (Adaptado de AZIZ, 2012).



3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental utilizado para a realização deste trabalho é apresentado na Figura 14.

Figura 14 Diagrama com as caracterizações dos materiais e dos revestimentos.



3.1 Substrato

O aço ABNT 4140 foi o substrato utilizado para deposição dos revestimentos de Inconel 625 por HVOF. A geometria das amostras manufaturadas foram quatro chapas com largura de 120 mm, comprimento de 270 mm e espessura de 13 mm.

O aço ABNT 4140 é um aço construção mecânica, conforme certificado de venda e rastreabilidade, é produzido pela Villares Metals, cuja designação do fabricante é VL40FO, sendo composto principalmente pelos seguintes elementos químicos: carbono, silício,

manganês, cromo e molibdênio. É um aço de média temperabilidade, que atinge valores intermediários de dureza, resistência mecânica e tenacidade após beneficiamento.

As aplicações típicas são a fabricação de peças para as indústrias de exploração de petróleo, automotiva, siderúrgica e bens de capital, exemplos: hastes e porcas para a árvore de natal (ferramenta de perfuração de plataformas de óleo e gás), virabrequins, bielas, cabeçotes, rolos de laminação e lingotamento contínuo, eixos para turbinas e geradores hidráulicos.

A composição química do aço ABNT 4140, além do certificado do fornecedor, ilustrado na Tabela 3, realizou – se ensaio para a determinação desta no Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS (LAMEF – UFRGS) por espectrometria de emissão óptica com equipamento da marca Spectrolab.

Tabela 3 Composição do aço SAE 4140 fornecida pelo fabricante no certificado de compra:

Elemento Químico	C	Mn	Si	Cr	Mo	Ni
Composição Fornecedor	0,38 – 0,43	0,75 – 0,90	0,15 – 0,30	0,90 – 1,10	0,15 – 0,25	0,08 máx.
Norma ABNT	0,38 – 0,43	0,75 – 1,00	0,15 – 0,35	0,80 – 1,10	0,15 – 0,25	0,01 máx.

3.2 Pós – Metálicos

A matéria – prima para a obtenção dos revestimentos de inconel 625 por HVOF são dois tipos de pós – metálicos à base de níquel, de composição química similar a liga de Inconel 625 e foram importados pela empresa Sulcromo Revestimentos Industriais dos seguintes fabricantes:

- Praxair Taffa (Estados Unidos): Pó com designação 1265F, produzido pelo processo de atomização, com morfologia esférica, granulometria entre (53 ± 22) μm e composição química dada pela Tabela 4 fornecida pelo certificado de compra do fabricante.

Tabela 4 Composição química do pó 1265 F fornecida pelo fabricante no certificado de compra:

Elemento Químico	Cr	Mo	Nb + Ta	Ni
Composição (%)	21,5	9,0	3,7	65,8

- Sulzer Metco (Suíça): Pó com designação diamalloy 1005, produzido pelo processo de atomização, com morfologia esférica, granulometria entre (45 ± 11) μm e

composição química dada pela Tabela 5 fornecida pelo certificado de compra do fabricante.

Tabela 5 Composição química do pó diamalloy 1005 fornecida pelo fabricante no certificado de compra:

Elemento Químico	Cr	Mo	Fe	Ni
Composição (%)	21,5	8,5	3,0	67

Foram utilizados dois pós metálicos em função da sua granulometria para aplicação pelo processo por chama hipersônica, pois a chama produzida pelo combustível gasoso necessita de pó mais leve, de menor granulometria propiciando o transporte de forma contínua até a superfície a ser revestida.

Os pós 1265F e diamalloy 1005 foram analisados quanto ao tamanho de partícula, através do equipamento CILAS 1180 do Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFRGS (LACER – UFRGS). Este equipamento fornece a distribuição de tamanhos das partículas, dos pós através de padrões de difração de laser dos diferenciados tamanhos e superfícies das partículas.

A análise da composição química dos pós 1265F e diamalloy 1005 foi realizada através de fluorescência de raios - X com equipamento FRX da Niton XL3t Thermo Scientific do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais da UFRGS (LACOR – UFRGS). Neste processo de medida a energia da radiação de fluorescência identifica o elemento, enquanto sua intensidade permite que seja medida sua concentração na amostra analisada mediante uma prévia calibragem com padrões de emissão dos componentes estimados presentes na liga, no caso foi usado o padrão para a liga de Inconel 625.

3.3 Aspersão Térmica por Chama Hipersônica (HVOF)

Os revestimentos de Inconel 625 foram obtidos através da técnica de aspersão térmica hipersônica (HVOF) sobre o substrado de aço ABNT 4140 através da utilização de dois equipamentos de HVOF, que serão classificados conforme o combustível utilizado, gasoso (HVOGF) e líquido (HVOLF). A manufatura destes revestimentos que envolvem as etapas a seguir foram realizados na empresa Sulcromo Revestimentos Industriais em São Leopoldo.

O substrato aço ABNT 4140 para ambos o processos de aspersão HVOF foram preparados da seguinte forma:

- Pré –aquecimento na temperatura de 100 °C que auxilia na remoção de óleos e graxas;
- Jateamento de 15 minutos com óxido de alumínio branco grão 30 com granulometria entre 0,85 – 0,50 mm, com pressão 0,5 MPa, distância 50 cm e ângulo de 90°;
- Obtenção dos revestimentos por HVOF com dois equipamentos distintos:
 1. Equipamento DJ 2700 da marca Sulzer Metco com combustível gasoso (propano), que utilizou o pó diamalloy 1005 e obteve-se uma camada de 270 μm ;
 2. Equipamento JP 8000 da marca Praxair Taffa com combustível líquido (querosene), utilizou o pó 1265F e obteve-se uma camada de 320 μm .
- Acabamento dos revestimentos foi através de retífica plana da marca Sulmecânica com velocidade de corte de 170 rpm durante 1 hora e 40 minutos na qual foi retirado dos revestimentos 100 μm .

3.3.1 Processo Combustível Gasoso (HVOGF)

O revestimento de Inconel 625 obtido neste processo, que aplicou pó diamalloy 1005, utilizou o equipamento DJ 2700 da marca Sulzer Metco que opera com combustível gasoso, o propano com uma pistola da marca Sulzer modelo 2700 DJHE refrigerada à água. Os parâmetros para a obtenção do revestimento estão listados na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros de obtenção do revestimento de Inconel 625 pelo processo HVOGF.

Pó	Diamalloy 1005
Pressão de propano	90 psi
Fluxo de propano	200 scfh
Pressão de oxigênio	170 psi
Fluxo de oxigênio	700 scfh
Distância de aspersão	9 ”

As amostras obtidas por este revestimento são ilustradas na Figura 15 e na Figura 16 e serão identificadas como:

- Amostra ACG: Amostra aspergida com combustível gasoso, com camada aspergida de 270 μm utilizando o equipamento DJ 2700 e o pó diamalloy 1005;

- Amostra ARCG: Amostra aspergida com combustível gasoso e retificada, com parâmetros idênticos à amostra ACG, com camada final de 170 μm .

Figura 15 Amostra aspergida com combustível gasoso pelo processo HVOGF.

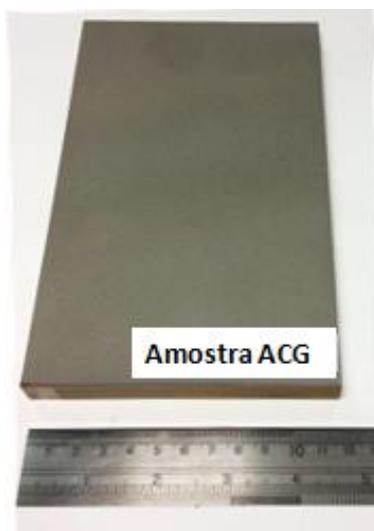


Figura 16 Amostra aspergida e retificada obtida pelo processo HVOGF.



3.3.1 Processo Combustível Líquido (HVOLF)

O revestimento de inonel 625 obtido neste processo , que aplicou pó 1265F, utilizou o equipamento JP 8000 da marca Praxair Tafa que opera com combustível líquido, o querosene com uma pistola da marca Tafa modelo 5220 refrigerada à água. Os parâmetros para a obtenção do revestimento estão listados na Tabela 7.

Tabela 7 Parâmetros de obtenção do revestimento de Inonel 625 pelo processo HVOLF.

Pó	1265 F
Pressão de querosene	127 psi
Fluxo de querosene	6,0 gph
Pressão de oxigênio	138 psi
Fluxo de oxigênio	1850 scfh
Distância de aspersão	15 ''

As amostras obtidas por este revestimento são ilustradas na Figura 17 e na

Figura 18 e foram identificadas como:

- Amostra ACL: Amostra aspergida com combustível líquido, com camada aspergida de 320 μm utilizando o equipamento JP 8000 e o pó 1265F;
- Amostra ARCL: Amostra aspergida com combustível líquido e retificada, com parâmetros idênticos à amostra ACL, com camada final de 220 μm .

Figura 17 Amostra aspergida com combustível líquido pelo processo HVOLF.



Figura 18 Amostra aspergida e retificada obtida pelo processo HVOGF.



3.4 Caracterização dos Revestimentos

3.4.1 Espessura de Camada

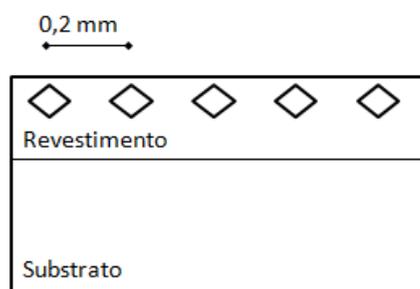
A espessura dos revestimentos de Inconel 625 foi obtida com a utilização do equipamento Politest modelo 1000 FS e foi realizada conforme a norma ISO 2178, na empresa Sulcromo Revestimentos Industriais. O princípio do equipamento é o método magnético que realiza a medida da espessura de revestimentos não magnéticos em substratos magnéticos por alteração de campo eletromagnético induzido.

A espessura de camada também foi verificada pelas imagens de microscopia óptica realizadas no Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS (LAMEF – UFRGS) e seguiram a preparação informada no item 3.4.5 deste trabalho.

3.4.2 Dureza

Os ensaios de dureza dos revestimentos de Inconel 625 foram realizados no Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS (LAMEF – UFRGS) utilizando o equipamento durômetro da marca Instron modelo Tukon 2100B. Este equipamento fornece a medida de micro dureza Vickers automaticamente. As medidas foram realizadas ao longo da secção longitudinal da superfície dos revestimentos conforme ilustra a Figura 19. As medições utilizaram um indentador Vickers com força de 0,3 Kgf por 10 segundos com espaçamentos de 0,2 mm com a diagonal maior de indentação paralela a camada aspergida.

Figura 19 Avaliação de micro dureza no sentido longitudinal dos revestimentos pelo ensaio de micro dureza Vickers.



3.4.3 Rugosidade

A rugosidade das superfícies revestidas foi caracterizada pelo equipamento rugosímetro da marca Mitutoyo modelo SJ500 no Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS (LAMEF – UFRGS). O comprimento do percurso analisado foi de 17,5 mm nos

sentidos longitudinal e transversal a partir das linhas médias centrais das amostras. A medida permite quantificar as seguintes rugosidades: Ra (média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média dentro do percurso de medição), Ry (distância vertical entre o pico mais alto e o vale mais profundo no comprimento de avaliação) e Rt (rugosidade total dada pelo módulo das medidas anteriores).

3.4.4 Microestrutura

A avaliação da microestrutura dos depósitos de inconel 625 foram realizadas através de análise metalográfica que foram realizadas no Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS (LAMEF – UFRGS). As amostras foram preparadas da seguinte forma:

- Colagem de chapa de alumínio sobre os revestimentos para evitar danos no procedimento de corte;
- Após a colagem com cola aradilte deixou as amostras prensadas em morsas para garantir a adesão da chapa de alumínio as revestimentos e aguardou-se 24 horas para a realização do corte;
- O corte das amostras foi realizado com corte refrigerado utilizando – se disco abrasivo de alumina;
- Após o corte foram realizado o embutimento na Embutidora Panpress 30M das amostras em resina termofixa (baquelite) e lixadas em lixas de carbeto de silício seguindo a sequencia granulométrica de # 320, #420, #600 e #1200. O lixamento deu-se de forma gradual sendo rotacionadas as amostras em 90° para a retiradas de sulcos das lixas de granulometrias inferiores.
- Após a etapa de lixamento realizou-se o polimento na politriz DP -10 Pananbra automática com pano para pasta de alumina 1 µm.

As amostras após a etapa de preparação citada foram levadas ao microscópio óptico com software de análise de imagens integrado para registro fotográfico e avaliação da microestrutura dos revestimentos.

3.4.5 Composição Química

A composição química das fases presentes foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca Shimadzu e modelo SSY – 550 Superscan com

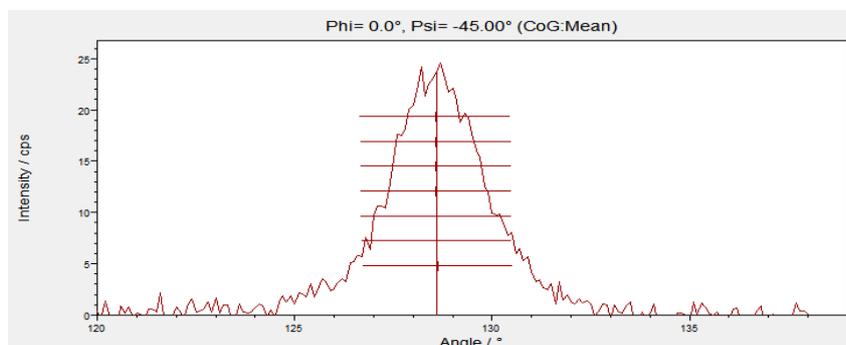
equipamento de Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS) acoplado e foram realizadas no Laboratório de Metalurgia da UFRGS (LAMEF – UFRGS).

3.4.6 Caracterização de Tensões Residuais por Difração de Raios – X

A caracterização de tensões residuais utilizando a método difração de raios –x foi realizada em um difratômetro ψ (modo de inclinação lateral) marca GE modelo Seifert Charon XRD M – Research Edition, equipado com tubo de raios-X de Cr-K α com abertura primária de 2 mm de diâmetro e um detector linear de 20° marca GE modelo Meteor 1D no Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS (LAMEF – UFRGS).

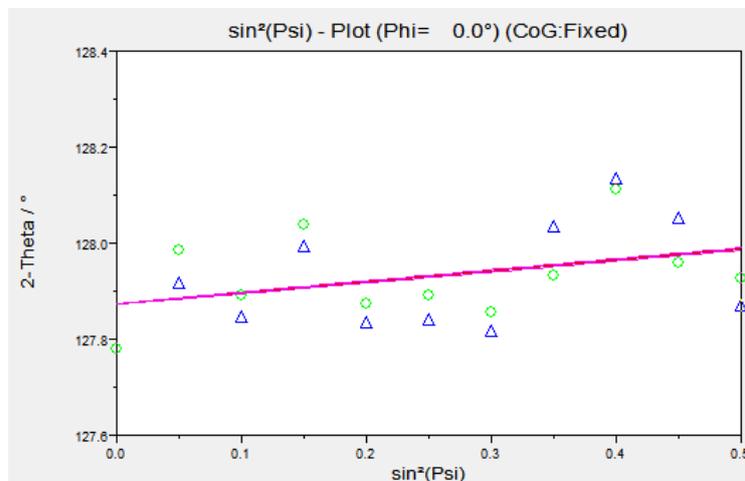
As linhas de difração {220} de uma liga cromo-níquel foram registradas para 21 ângulos de inclinação na faixa de $45^\circ < \psi < -45^\circ$, a faixa nos ângulos 2Theta utilizados foram 120-139° e passo de 0,1° com 40s de tempo de passo. A partir da medição dos picos de difração a análise da radiação de fundo (Background) foi realizada a partir de uma função B-Spline e a posição central do pico difração foi realizada utilizando o método de centro de gravidade considerando 80% da altura máxima do pico, 20% da intensidade da base em passos de 10%, conforme Figura 20.

Figura 20 Método do centro de gravidade e análise dos picos de difração.



As tensões residuais foram calculadas usando o método de $\sin^2 \psi$ com módulo de elasticidade de 207 GPa e coeficiente de Poisson de 0.28 utilizando o software GE Analyze, conforme a Figura 21. O objetivo desta análise é a quantificação e distribuição das tensões residuais ao longo da amostra padrão. Observa-se na Figura 21 que a análise dos níveis de tensões residuais é linear em relação ao \sin^2 do ângulo ψ , este comportamento é um bom indicativo de uma medição adequada e que o material tem uma microestrutura homogênea sem a presença de textura.

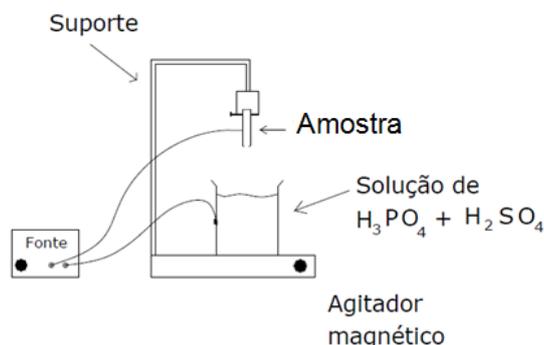
Figura 21 Tela do software da medição do aparelho de difração de raios – x ilustrando a linearidade da medida de difração de raios –x.



O método de difração de raios- x apresenta como característica baixa penetração do feixe na amostra, o que torna vantajoso o método para análise de espessuras de camadas micrométricas. Logo, para a realização do perfil de tensões residuais dos revestimentos, foram realizadas entre os intervalos de medição de DRX a remoção de camadas através do eletropolimento que também foi feito no Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS (LAMEF – UFRGS).

O método de eletropolimento para a retirada, em média de 10 – 20 μm do revestimento para a realização da nova medida de DRX foi feito da forma ilustrada na Figura 22. Primeiro isolou-se com fita a área para realização da dissolução da superfície de interesse nas amostras. O arranjo utilizado foi uma célula de vidro a dois eletrodos, sendo o ânodo a amostra e o cátodo uma chapa de chumbo. Estes eletrodos foram conectados a uma fonte de potência de corrente e aplicou-se uma corrente de 1A e tensão de 12 V em um tempo que variou de 1 – 5 minutos para remoção de diferentes profundidades superficiais das amostras. Utilizou-se solução ácida de composição 80% H_2SO_4 e 20% de H_2PO_4 em cuba de vidro. O controle da espessura foi realizado com medida utilizando o paquímetro. Esta medida de espessura foi realizada antes e depois do eletropolimento.

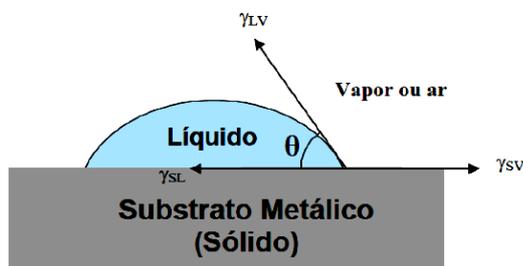
Figura 22 Fixação da amostra para retirada de camada superficial por eletropolimento. Adaptado de Nunes (2008).



3.4.7 Molhabilidade

A molhabilidade superficial dos revestimentos foi determinada pela medida do ângulo de contato através do método de queda da gota sésnil, o equipamento foi desenvolvido pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER – UFRGS). O ângulo de contato (θ) é uma medida quantitativa da molhabilidade de um sólido por um líquido e foi determinado por um programa de análise de imagens. É definido geometricamente com o ângulo formado pelo líquido entre as três fronteiras de estados físicos, onde líquido, gás e a superfície sólida se interceptam em função da tensão superficial (γ) conforme ilustrado na Figura 23. A molhabilidade expressa duas tendências muito importantes superficiais como: a reatividade da superfície se é mais reativa ou não em contato com o eletrólito e também avalia a energia de interface, muito importante quando há necessidade da união de outros componentes na peça durante a manufatura do produto final.

Figura 23 Representação esquemática do ângulo de contato formado por uma gota de líquido sobre um sólido (Adaptado de HANSEN, 2013).



3.4.8 Névoa Salina

Os revestimentos foram submetidos ao ensaio de corrosão acelerada conhecido também como névoa salina ou salt spray. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais da UFRGS (LACOR – UFRGS) no câmara

de marca Bass e modelo USC. As amostras primeiramente foram isoladas com um verniz (as áreas sem revestimento) e foram colocadas no interior da câmara em um ângulo de 45° para permitir melhor interação da névoa com as espécies seguindo a norma ABNT 8095. As condições de ensaio são 100% de umidade com solução de água do mar sintética na temperatura de 40°. O tempo total de ensaio foi 336 horas (14 dias) e foram verificado se haviam sinais de corrosão a cada 24 horas de ensaio.

3.4.9 Potencial de Circuito Aberto e Polarização Potenciodinâmica

A caracterização eletroquímica dos revestimentos para a avaliação quanto à corrosão dos revestimentos foram realizadas polarizações potenciodinâmicas em um potenciostato da marca AUTOLAB no Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS (LAMEF – UFRGS). Foi utilizada uma célula de vidro com três eletrodos: eletrodo de trabalho (as amostras), eletrodo de referência (calomelano saturado) e o contra – eletrodo (platina). Os ensaios foram realizados conforme a norma ASTM D1141 – 90, em meio naturalmente aerado, sem agitação e à temperatura ambiente com eletrólito de água do mar sintética.

A caracterização eletroquímica foi realizada em duas etapas:

- Monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) por 700 s;
- Polarização Potenciodinâmica com os seguintes parâmetros: intervalo de varredura de -1500 mV até +1500 mV acima do OCP, com velocidade de varredura de 5 mV/s com área exposta de 1 cm².

Os dados obtidos pelas curvas potenciodinâmicas foram tratados pelo software Nova 1.10 da Autolab para a obtenção do potencial de corrosão (E_{corr}), da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) através da extrapolação das retas de Tafel no trecho linear das curvas. O software do equipamento também fornece uma estimativa da taxa de corrosão anual dos revestimentos baseando-se, para tal cálculo, a Lei de Faraday com os parâmetros obtidos pela extrapolação das retas de Tafel.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Substrato

A composição química do aço ABNT 4140, obtida por espectroscopia de emissão óptica, é ilustrada na Tabela 8. A composição química do substrato aço ABNT 4140 foi atendida conforme fornecida pelo fabricante no certificado de compra que é apresentada na tabela 3 e também atende a especificação de composição química para aço construção mecânica segundo a norma ABNT 4140.

Tabela 8 Composição química do substrato obtida por espectroscopia de emissão óptica.

Elemento Químico	Composição (%)
C	0,41
Mn	0,88
Si	0,27
Cr	1,21
Mo	0,19
Ni	0,037
S	0,024
P	0,019
Al	0,67
Fe	96,14

4.2 Pós – Metálicos

A composição química dos pós – metálicos, diamalloy 1005 e 1265F utilizados para manufatura dos revestimentos de inconel obtidas por fluorescência de raios – X são apresentadas na Tabela 9 e na Tabela 10.

Tabela 9 Composição química do pó diamalloy 1005 obtida por fluorescência de raios – X.

Elemento Químico	Composição (%)
Ni	66,11
Cr	21,12
Mo	8,92
Fe	3,41

Tabela 10 Composição química do pó 1265F obtida por fluorescência de raios – X.

Elemento Químico	Composição (%)
Ni	65,11
Cr	22,10
Mo	8,71
Nb	3,67
Ta	0,24

A composição química obtida nas medidas de fluorescência de raios – X conferem com a fornecida pelos fabricantes no certificado de compra e também atende a especificação de composição química para liga de Inconel 625 segundo a norma ASTM B446 e demonstraram que não houve contaminação dos pós – metálicos aspergidos.

A distribuição granulométrica para os pós diamalloy 1005 e 1265F são ilustradas na Figura 24 e na Figura 25. A Tabela 11 mostra, comparativamente, os valores de diâmetro a 10%, 50%, 90% e o diâmetro médio dos dois pós utilizados.

Figura 24 Dispersão granulométrica para o pó - metálico diamalloy 1005.

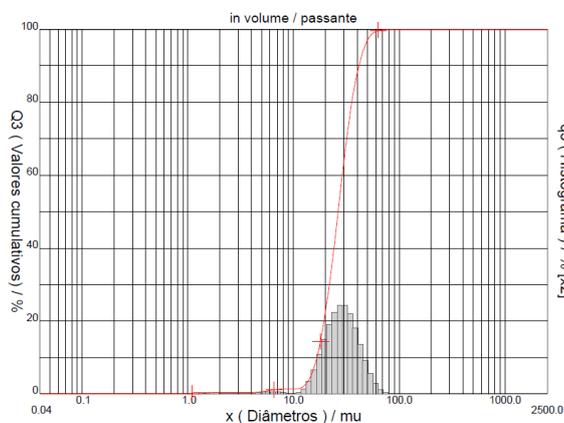


Figura 25 Dispersão granulométrica para o pó - metálico 1265F.

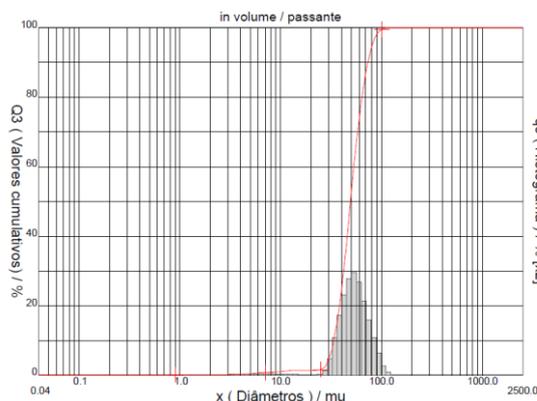


Tabela 11 Distribuição granulométrica dos pós diamalloy 1005 e 1265F.

	Diamalloy 1005	1265F
Diâmetro a 10% (μ)	16,63	33,57
Diâmetro a 50% (μ)	26,49	49,23
Diâmetro a 90% (μ)	41,57	73,05
Diâmetro médio (μ)	27,91	51,32

O tamanho da partícula médio ideal é entre 5 – 55 μ m para a aplicação pelo processo de HVOF, conforme Fauchais et al (2014), pois assim ocorre um bom escoamento das partículas no interior da pistola, com garantia de não entupimento da mesma, e também assegura-se a fusão ou amolecimento das partículas durante o processo de aquecimento. Uma vez que partículas maiores possuem área superficiais maiores.

Conforme resultados exibidos na Tabela 11, apesar de existir alguma heterogeneidade na distribuição granulométrica dos pós, ainda assim o diâmetro médio dos pós diamalloy 1005 e 1265F estão dentro da faixa aceitável, não comprometendo a fluidez dos pós dentro da pistola e garantindo a deposição contínua sem interrupção de parada do processo de aspersão.

Além da questão da fluidez, o tamanho das partículas influenciam a propriedades importantes dos revestimentos, como a diminuição de porosidades. Sendo assim, o fato da granulometria do pó diamalloy 1005 ser menor do que do pó 1265F pode resultar em alguma vantagem deste revestimento no critério porosidade, mas devem ser levadas em consideração nesta avaliação os parâmetros de HVOF utilizados para cada deposição.

Zhang et al (2003) realizaram um estudo comparativo do processo HVOGF, utilizando como combustível propileno e HVOLF, utilizando como combustível querosene para revestimentos de inconel 625. No processo HVOGF utilizaram pó de diâmetro médio de $45 \pm 15 \mu$ m do fabricante Cogne e no processo HVOLF utilizaram pó de diâmetro médio $63 \pm 15 \mu$ m do fabricante Praxair. Relatam que os revestimentos obtidos com o pó de granulometria $45 \pm 15 \mu$ m apresentaram maior porcentagem de partículas completamente fundidas.

4.3 Caracterização dos Revestimentos

4.3.1 Espessura de Camada

A espessura de camada medida por inspetor da empresa Sulcromo através do método magnético fornecendo os seguintes valores para a espessura de camada para as amostras:

- Amostra ARCG: espessura de camada de 170 μm (processo HVOGF);
- Amostra ARCL: espessura de camada de 220 μm (processo HVOLF).

A espessura de camada também foi verificada através de micrografias e são apresentadas na Figura 26 e na Figura 27.

Figura 26 Micrografia da amostra ARCG (Camada aspergida e retificada de 170 μm) pelo processo de HVOGF.

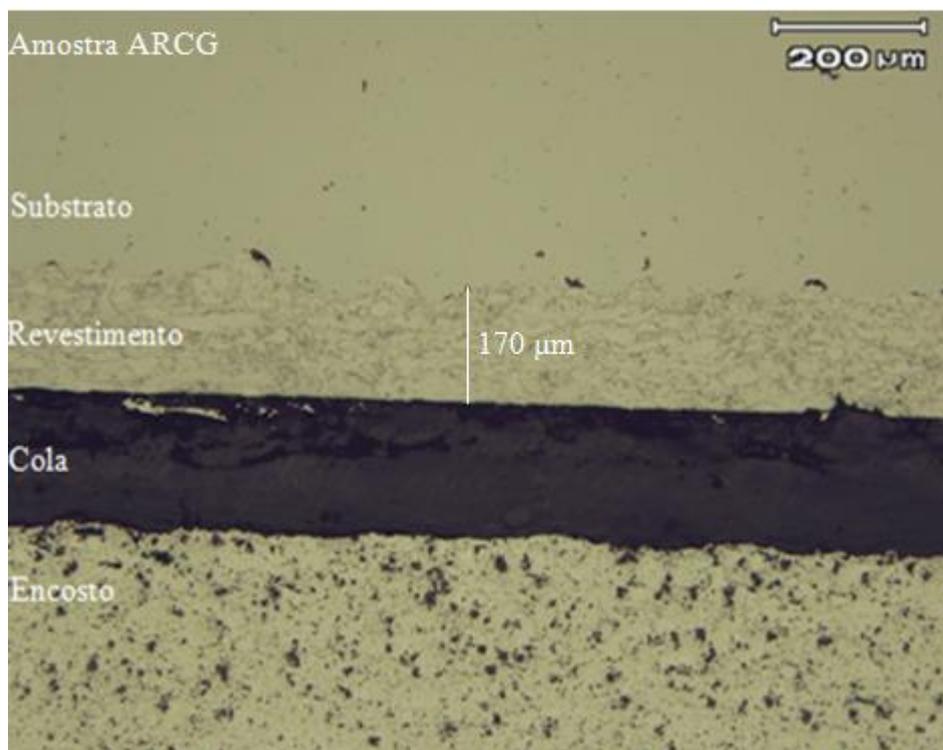
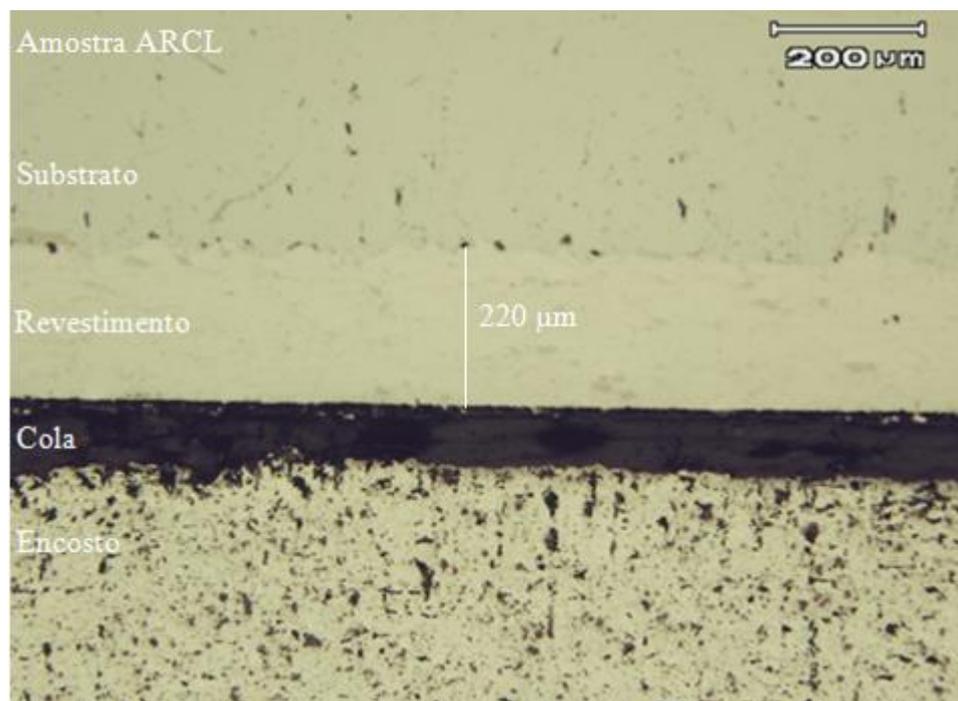


Figura 27 Micrografia da amostra (Camada aspergida e retificada de 220 μm) pelo processo de HVOLF.



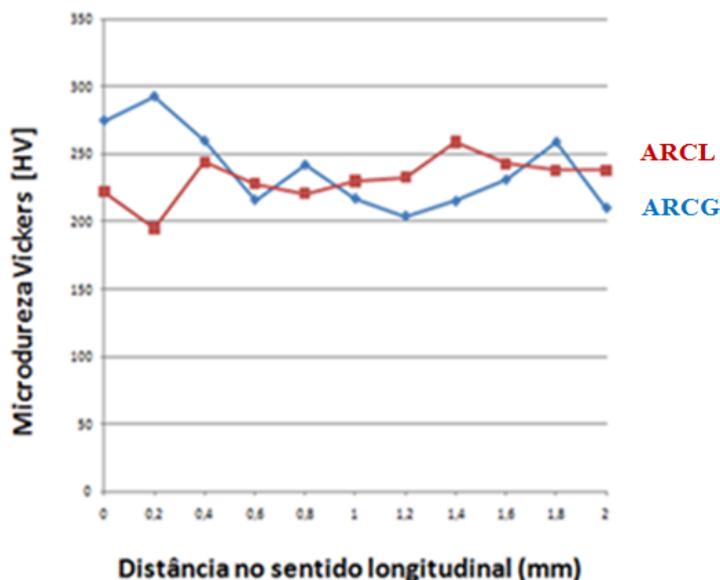
As micrografias das amostras aspergidas demonstram que ambos revestimentos das amostras ACG e ACL cumpriram a espessura de camada medida com o inspetor da fábrica. Tal fato demonstra que os parâmetros escolhidos para aspersão térmica tanto no processo HVOGF como no processo HVOLF para deposição de Inconel 625 foram satisfeitos para obtenção da espessura final desejada.

A amostra ACL apresenta, quando analisada a interface aço / revestimento, um depósito mais plano, sem consideráveis protuberâncias para o substrato. A preparação do substrato foi igual para ambas amostras isto é um indício, de que talvez o processo HVOGF de combustível gasoso, da amostra CA 017, possa ter provocado uma aparente segregação do pó em forma destas protuberâncias apresentadas, fato também apresentado por Zhang et al (2003).

4.3.2 Dureza

Os valores de micro dureza no sentido longitudinal para as amostras aspergidas ARCG e ARCL são ilustradas na Figura 28.

Figura 28 Valores de micro dureza no sentido longitudinal para as amostras aspergidas ARCG e ARCL.



A partir dos resultados observa-se que ambos os revestimentos apresentam valores de dureza inseridos em uma faixa de 200 – 250 HV. Estes valores de dureza segundo Fauchais et al (2014) estão associados à formação de óxidos durante o processo de aspersão térmica.

Comparando-se as medidas de dureza no sentido longitudinal dos dois revestimentos aspergidos pode – se verificar que a amostra ACG, obtida pelo processo HVOGF, com combustível gasoso, apresenta um perfil mais heterogêneo e isso se deve, possivelmente, pelo fato deste revestimento apresentar maiores irregularidades como poros, porosidades interconectadas e partículas não fundidas, isto também foi uma hipótese assumida por Zhang et al (2003).

4.3.3 Rugosidade

Os valores de rugosidade das amostras, exibidos na

Tabela 12, foram obtidos para os revestimentos aspergidos na sua forma acabada, com usinagem de retificação, que são as amostras referenciadas neste trabalho como ACG e ACL. Estas amostras também foram submetidas às medidas de rugosidade após a usinagem de retificação e foram denominadas ARCG e ARCL.

Tabela 12 Valores de rugosidade para as amostras aspergidas antes e depois da usinagem de retificação plana.

Amostra	ACG		ARCG		ACL		ARCL	
	L	T	L	T	L	T	L	T
Sentido (L / T) Rugosidade (μm)								
Ra	11,68	7,30	0,47	0,30	11,44	12,48	0,55	0,26
Rz	69,77	50,00	4,37	2,73	72,84	57,22	4,44	2,79
Rt	87,32	61,84	9,71	7,31	88,75	70,20	5,90	5,00

De maneira geral, nota-se que, as amostras apenas aspergidas ACG e ACL, obtiveram rugosidades semelhantes, tanto no sentido longitudinal como transversal. Este comportamento também foi seguido quando comparamos as amostras retificadas ARCG e ARCL, com parâmetros iguais de retífica plana. Neste caso, observa-se claramente que não houve influência pelo método de realização do depósito de inconel 625, pois tanto o processo de aspersão térmica com combustível gasoso (HVOGF), como o processo que emprega combustível líquido (HVOLF) apresentam rugosidades similares na camada aspergida.

Os componentes de engenharia, de maneira geral, preferidos são os que tenham melhor acabamento superficial possível (menor valor de rugosidade), para que se tenham menores valores de atrito e desgaste. Outro fato importante, a se considerar também, uma superfície com maior rugosidade, apresenta maior área superficial podendo favorecer o processo de corrosão.

4.3.4 Microestrutura

A microestrutura dos revestimentos aspergidos é apresentada nas micrografias ilustradas na Figura 29 e na Figura 30.

Figura 29 Micrografia da amostra ARCG do revestimento de Inconel 625 obtido por HVOGF (processo combustível gasoso).

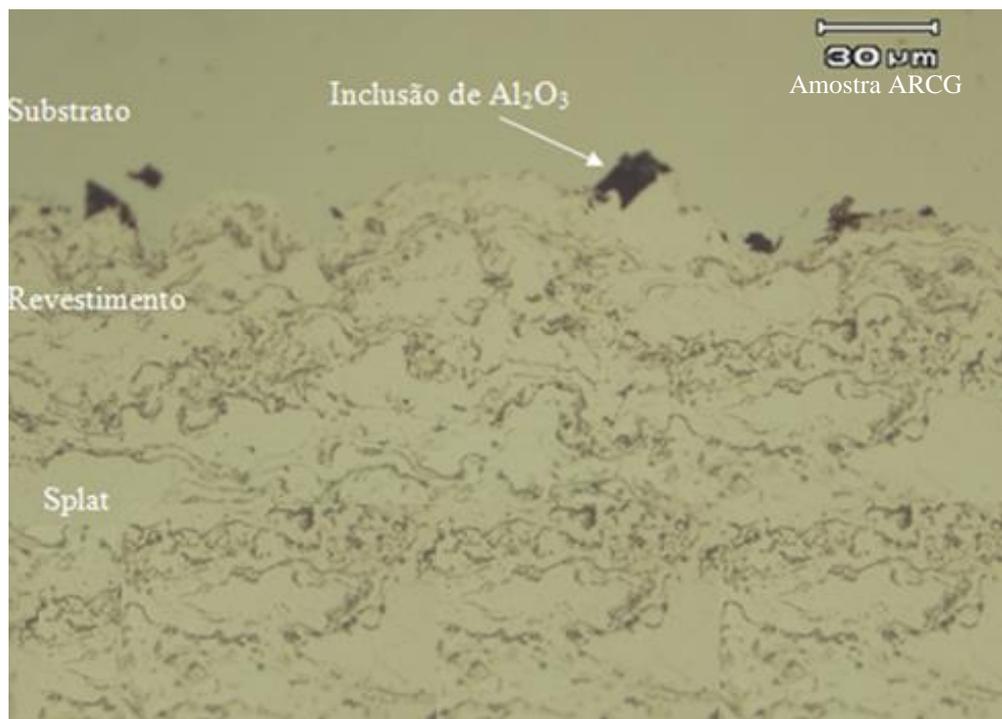
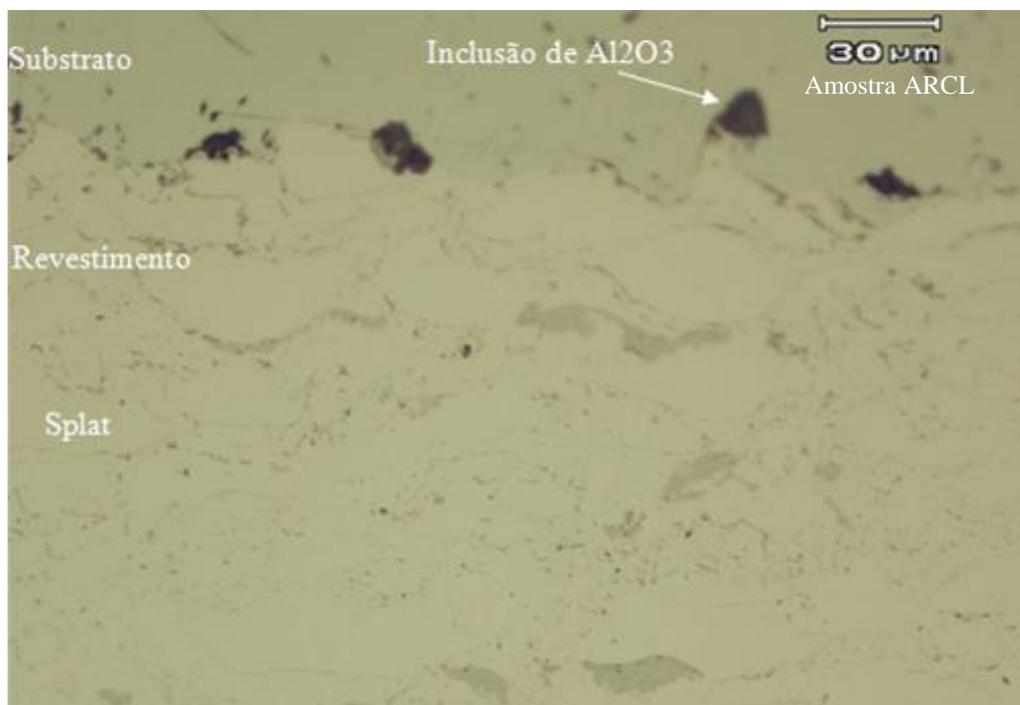


Figura 30 Micrografia da amostra ARCL do revestimento de Inconel 625 obtido por HVOLF (processo combustível líquido).



A análise das micrografias ilustradas para os revestimentos aspergidos de inconel 625 revela grandes heterogeneidades. Notamos que o revestimento de inconel, da amostra ARCG, produzido por HVOGF revela uma microestrutura com maior população de partículas no contornos entre splats. Nesses contornos dos splats, provavelmente, estas

partículas são óxidos, porosidades e porosidades interconectadas. Já na amostra ARCL o revestimento de Inconel 625, produzido por HVOLF, não é evidenciado esta concentração de partículas nos contornos dos splats.

Conforme Zhang et al (2003) o processo HVOGF utiliza tamanho de partículas menores do pó de inconel 625 e isto garante a maior fusão do pó no revestimento. Também devido a este fato, há maior oxidação das partículas do revestimento revelando maior formação de óxidos.

No processo HVOLF, Zhang et al (2003) revelam que há uma maior porcentagem de partículas não fundidas, provavelmente, as áreas mais escuras da micrografia apresentada para amostra ARCL produzida por este processo.

A única similaridade encontrada para ambos os revestimentos aspergidos foi a presença na interface revestimento / substrato, segundo Fauchais et al (2014), de inclusões de alumina (Al_2O_3) devido o processo de jateamento com óxido de alumínio branco como pré – tratamento para o depósito de inconel 625 a ser confirmado por microscopia eletrônica de varredura.

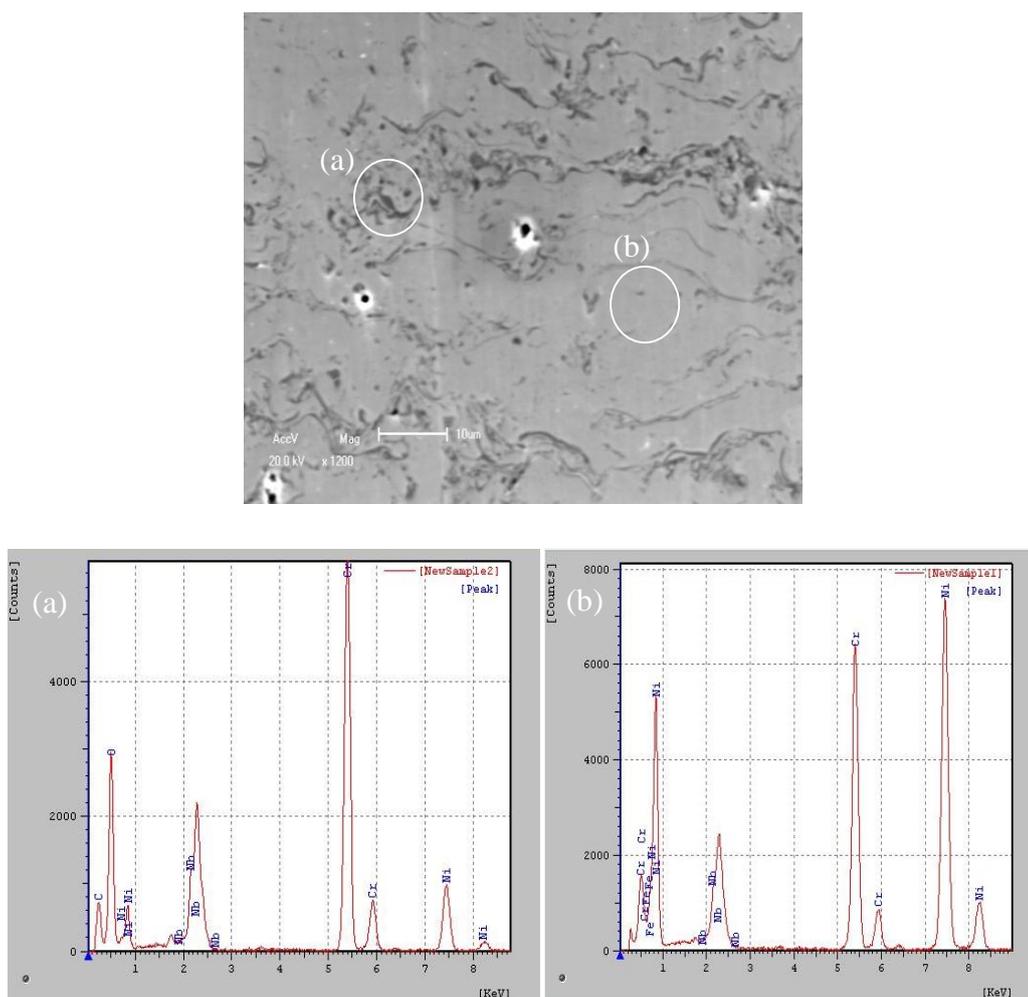
Baskare et al (2010) realizaram estudo, com a técnica de espectroscopia de raio $-x$, da formação das fases em revestimentos de Inconel 625 depositados por aspersão térmica e constataram que o filme passivo formado tem preferencialmente as seguintes fases de óxidos: cromo (Cr_2O_3), níquel (NiO), molibdênio (MoO_2 / MoO_3) e nióbio (NbO / Nb_2O_5). Essas fases provavelmente devem ser as fases encontradas nos filmes formados neste trabalho.

As composições dos elementos químicos que compõe estas fases apresentadas nas microestruturas para os revestimentos de Inconel 625 foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura e são discutidas no item seguinte deste trabalho.

4.3.5 Composição Química

A Figura 31 e a Figura 32 apresentam as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com os respectivos espectros obtidos por EDS.

Figura 31 Imagem da amostra ARCG obtida por microscopia eletrônica de varredura do revestimento de Inconel 625 obtido por HVOGF (processo combustível gasoso) indicando as áreas analisadas por EDS com os respectivos espectros obtidos em (a) contornos entre splats e (b) splat.

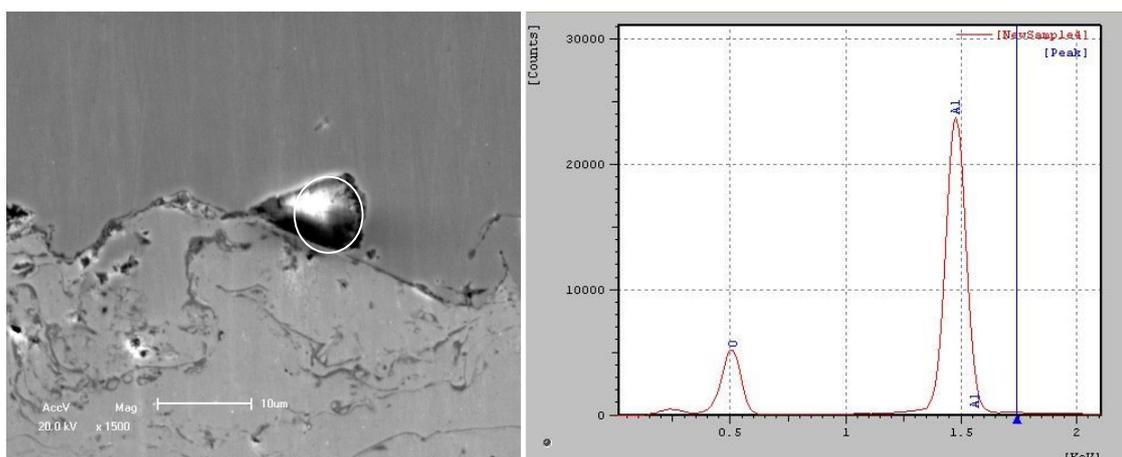


Observa-se para a análise por EDS da microscopia eletrônica de varredura das áreas indicadas que:

Na área (a) nos contornos entre splats há presença de níquel, cromo, nióbio e oxigênio mostrando que nestes espaços há presença de óxidos formados por estes elementos e porosidades.

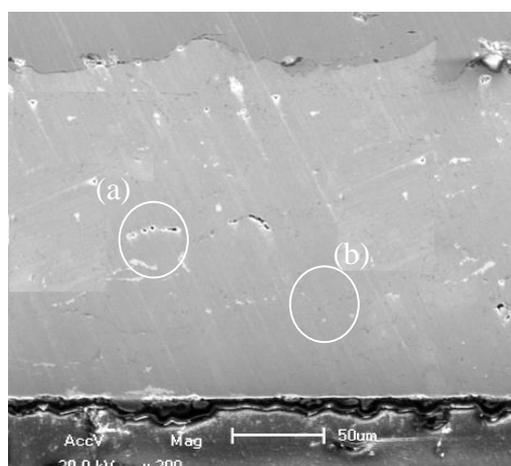
Já na área (b) nos splats observa-se apenas estes elementos constituintes do revestimento aplicado e não é identificado há presença de oxigênio. Confirmando a análise descrita na microestrutura apresentada no item 4.3.4 deste trabalho.

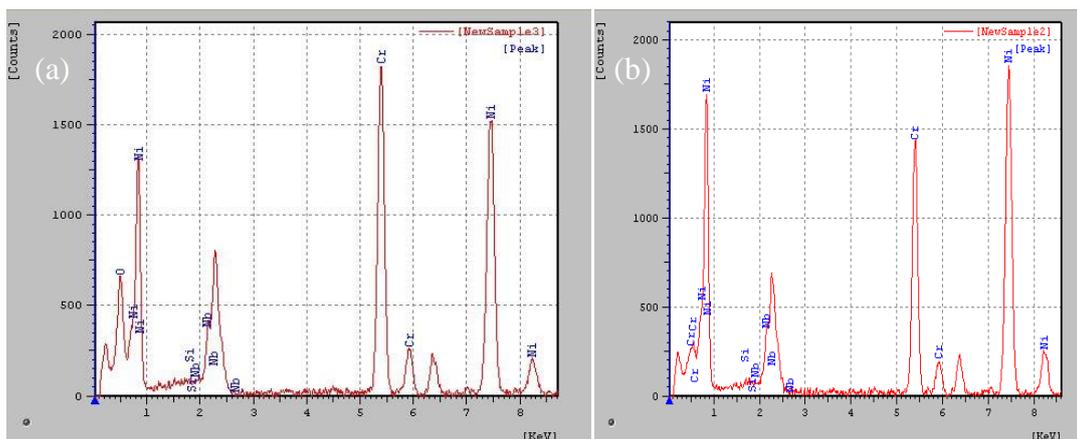
Figura 32 Imagem da inclusão de alumina na interface substrato / revestimento para a ARCG obtida por microscopia eletrônica de varredura indicando a área analisada por EDS com o respectivo espectro obtido da inclusão de alumina.



Na área indicada confirma-se pelo espectro de EDS apresentado que realmente trata-se de uma inclusão de alumina entre a interface substrato / revestimento que se deve ao processo de pré-tratamento por jateamento com óxido de alumínio para a aplicação do revestimento por HVOGF. Confirmando a análise descrita na microestrutura apresentada no item 4.3.4 deste trabalho.

Figura 33 Imagem da amostra ARCL obtida por microscopia eletrônica de varredura do revestimento de Inconel 625 obtido por HVOLF (processo combustível líquido) indicando as áreas analisadas por EDS com os respectivos espectros obtidos em (a) contornos entre splats e (b) splat.



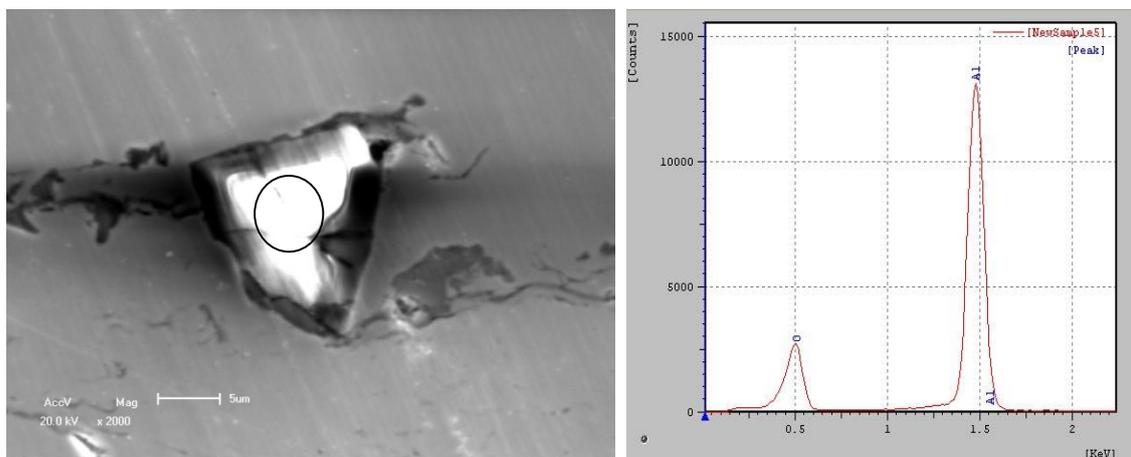


Observa-se para a análise por EDS da microscopia eletrônica de varredura das áreas indicadas que:

Na área (a) nos contornos entre splats há presença de níquel, cromo, nióbio e oxigênio mostrando que nestes espaços há presença de óxidos formados por estes elementos e porosidades.

Já na área (b) nos splats observam-se apenas estes elementos constituintes do revestimento aplicado e não é identificado há presença de oxigênio. Confirmando a análise descrita na microestrutura apresentada no item 4.3.4.

Figura 34 Imagem da inclusão de alumina na interface substrato / revestimento para a ARCL obtida por microscopia eletrônica de varredura indicando a área analisada por EDS com o respectivo espectro obtido da inclusão de alumina.



Na área indicada confirma-se pelo espectro de EDS apresentado que realmente trata-se de uma inclusão de alumina entre a interface substrato / revestimento que se deve ao

processo de pré-tratamento por jateamento com óxido de alumínio para a aplicação do revestimento por HVOGF. Confirmando a análise descrita na microestrutura apresentada no item 4.3.4 deste trabalho.

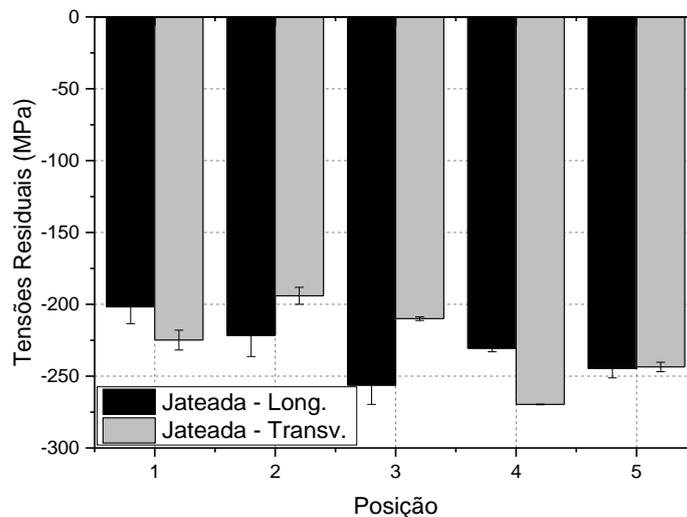
4.3.6 Caracterização de Tensões Residuais por Difração de Raios - X

Foram realizadas medições de tensões residuais nas superfícies (topo), em sentido longitudinal e transversal, com e sem remoção de camadas das amostras:

- Aço SAE 4140 Jateado (substrato pré-tratado para obtenção dos revestimentos);
- ACG (substrato com camada aspergida e retificada de 170 μm pelo processo HVOGF);
- ACL (substrato com camada aspergida e retificada de 220 μm pelo processo HVOLF);

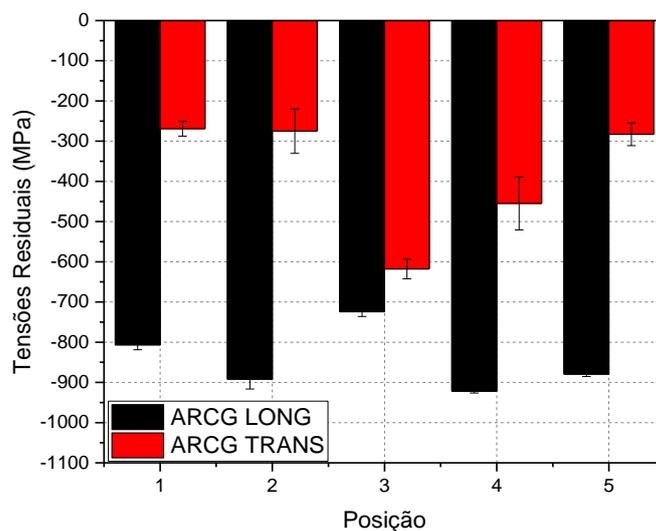
A Figura 35 mostra a distribuição de tensões residuais superficiais da amostra jateada. As tensões residuais longitudinais e transversais apresentam um comportamento compressivo com tensões residuais médias de -231 MPa com desvio padrão de 18 MPa para as tensões residuais longitudinais e -228 MPa com desvio padrão de 26 MPa para o sentido transversal, a distribuição de tensões residuais gerada no jateamento apresenta-se homogêneo considerando-se que o processo de jateamento tem como objetivos apenas a alteração da rugosidade de superfície para uma melhor aderência do revestimento. A partir da análise dos dados experimentais, pode-se observar que o FWHM apresenta um valor médio de $3,61^\circ$ com um desvio padrão de $0,07^\circ$ para o sentido longitudinal e $3,66^\circ$ com um desvio padrão de $0,07^\circ$ para o sentido transversal. Assim, a partir da distribuição de nos dois sentidos pode-se considerar que as tensões residuais em ambos os sentidos apresentam-se de forma homogênea, pois segundo Nunes (2012) diferenças de até 50 MPa nas tensões residuais e $0,1^\circ$ no FWHM não são consideradas significativas em processos industriais.

Figura 35 Distribuição de tensões residuais de topo, nos sentidos longitudinal e transversal, em 05 pontos aleatórios da amostra para o aço ABNT 4140 jateado.



Na Figura 36 são apresentadas a distribuição de tensões residuais em 5 pontos distintos da amostra com substrato com camada aspergida de 170 μm pelo processo HVOGF. As tensões residuais longitudinais superficiais caracterizadas por DRX apresentam um comportamento compressivo, a partir dos valores obtidos nas medições calculou-se um valor médio de -844 MPa com um desvio padrão de 71 MPa, o FWHM apresenta um valor médio de $3,67^\circ$ e desvio padrão de $0,07^\circ$. As tensões residuais superficiais transversais apresentam um comportamento compressivo ao longo de todos 5 pontos caracterizados na amostra, entretanto, o valor médio é de -379 MPa com desvio padrão de 137 MPa, o FWHM no sentido transversal apresenta um valor médio de $2,86^\circ$ com desvio padrão de $0,05^\circ$ o que é indicativo de uma distribuição de tensões residuais de segunda ordem nos pontos medidos. Entretanto, não se pode considerar a distribuição de tensões residuais no sentido transversal como homogêneas, pois existe uma diferença significativa entre os pontos medidos na superfície da amostra. Comparando-se os valores de tensões residuais longitudinais e transversais observa-se uma diferença significativa nas tensões induzidas nos dois diferentes sentidos. Observando-se o processo de retifica plana como acabamento do revestimento, evidenciou-se que no sentido de retificação que existe uma geração e redistribuição de tensões residuais em um sentido preferencial em relação à amostra. Sabendo-se o sentido de translação da ferramenta (rebolo da retífica plana) foi o sentido longitudinal em relação amostra assim espera-se uma geração de tensões residuais mais compressivas no sentido longitudinal, o que de fato ocorreu nas medições realizadas.

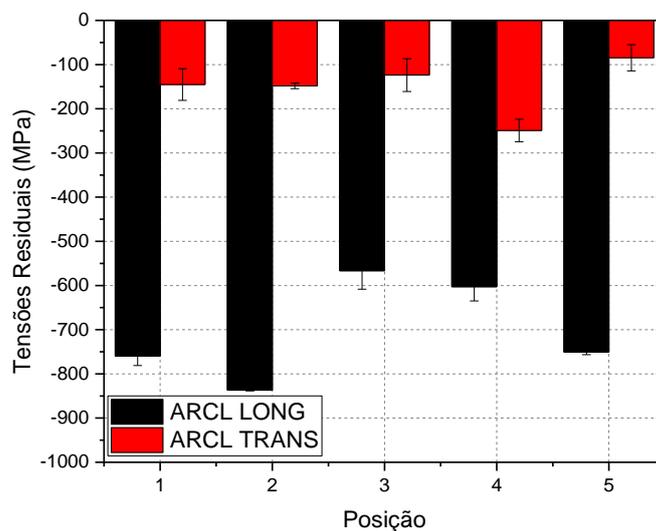
Figura 36 Distribuição de tensões residuais de topo, nos sentidos longitudinal e transversal, em 05 pontos aleatórios, para a amostra ARCG (substrato com camada aspergida e retificada de 170 μm pelo processo HVOGF).



A Figura 37 apresenta a distribuição de tensões residuais superficiais caracterizados por DRX nos sentidos longitudinal e transversal na amostra ARCL, substrato com camada aspergida de 220 μm pelo processo HVOLF. As tensões residuais longitudinais apresentam um comportamento compressivo ao longo da amostra nos pontos caracterizados. A partir da análise dos dados obtidos determinou-se o valor médio de -703 MPa com desvio padrão de 102 MPa, para o FWHM no sentido longitudinal observa-se o valor médio de $2,64^\circ$ com desvio padrão de $0,09^\circ$. No sentido transversal as tensões residuais apresentam um comportamento compressivo com valor médio de -150 MPa e desvio padrão de 54MPa. A partir da análise do FWHM observa-se o valor médio de $2,66^\circ$ com desvio padrão de $0,1^\circ$. Comparando-se as tensões residuais induzidas no revestimento ARCL nota-se claramente uma diferença significativa nas tensões longitudinais e transversais assim como observado na amostra ARGL. Desta forma, considerando-se que a amostra foi submetida ao mesmo processo de retífica plana aplicada a amostra ARGL com os mesmos parâmetros de processo, nota-se que a geração de tensões residuais superficiais está diretamente ligada ao processo de retífica. A diferença de valores de tensões residuais entre o sentido longitudinal e transversal, conforme Ceglias (2012) é evidenciada devido a direção de usinagem. As amostras aspergidas receberam como acabamento usinagem de retificação plana, logo no sentido longitudinal evidenciam-se que a retífica inseriu um alto nível de tensões residuais compressivas na superfície o que torna, possivelmente, eficiente os revestimentos de inonel

625 aspergidos bloqueadores para nucleação de trincas, mas entretanto deve-se realizar maior investigação destes revestimentos em ensaios de fadiga.

Figura 37 Distribuição de tensões residuais de topo, nos sentidos longitudinal e transversal, em 05 pontos aleatórios, para amostra ARCL (substrato com camada aspergida e retificada de 220 μm pelo processo HVOLF).



Os perfis de tensões residuais para as amostras ARCG e ARCL são ilustrados na Figura 38 e na

Figura 39. No sentido longitudinal e transversal as tensões residuais apresentam um comportamento compressivo ao longo do perfil caracterizado para ambas amostras. Entretanto, para a amostra ARCG há um decaimento acentuado nos níveis de tensões residuais em uma profundidade de 0,02 mm em relação à superfície. Após a profundidade de 0,02 mm as tensões tendem a valores compressivos e relativamente baixos, próximos a 100 MPa. Já para a amostra ARCL foi observado também grande heterogeneidade nas distribuições de tensões residuais próximas a superfície da amostra comparando-se o sentido longitudinal e transversal. Para ambos os sentidos, as tensões apresentam um comportamento compressivo com diferenças muito significativas nos níveis de tensões residuais superficiais. Entretanto, os níveis de tensões tendem a valores próximos, entre 150 MPa em ambos sentidos em profundidades distâncias em relação à superfície superiores a 0,01 mm. Este comportamento evidencia de forma marcante a influência no processo de retificação plana na geração e nova distribuição de tensões residuais no sentido longitudinal das amostras.

Figura 38 Perfil de tensões residuais no sentido longitudinal para as amostras aspergidas e retificadas produzidas com os combustíveis: gasoso (ARCG) e líquido (ARCL).

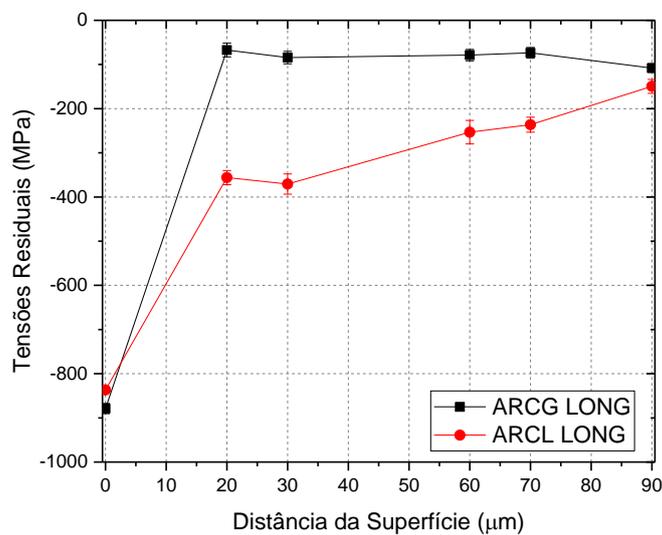
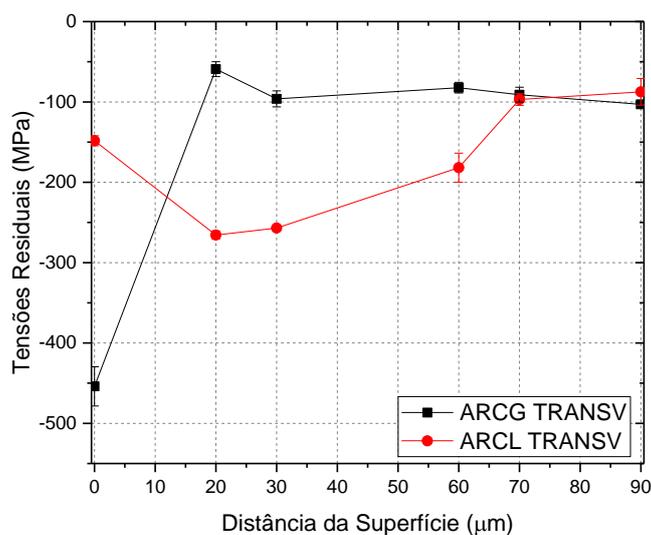


Figura 39 Perfil de tensões residuais no sentido transversal para as amostras aspergidas e retificadas produzidas com os combustíveis: gasoso (ARCG) e líquido (ARCL).



4.3.7 Molhabilidade

A molhabilidade da gota sésil de água, que demonstra a tendência de uma superfície ser ser hidrofílica ou hidrofóbica, é ilustrada na Figura 40 e ângulo de contato desta gota é apresentado na

Tabela 12.

Figura 40 Medida de molhabilidade de uma gota de água sobre as amostras (a) ARCL, (b) ACL, (c) ARCG e (d) ACG.

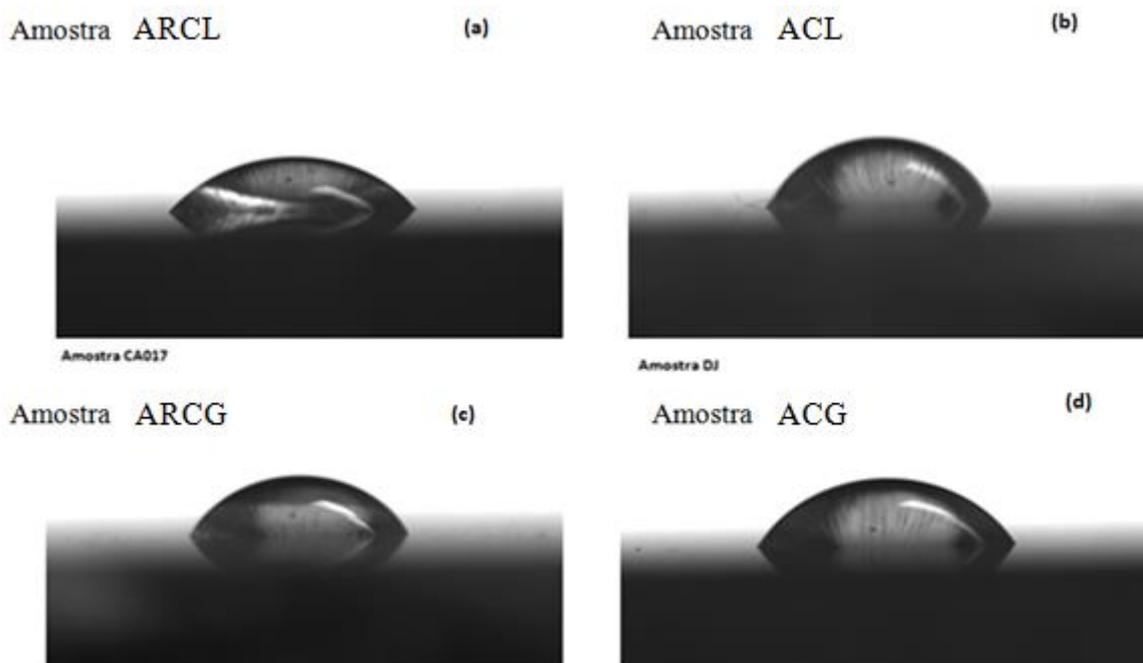


Tabela 12 Valores de rugosidade para as amostras aspergidas antes e depois da usinagem de retificação plana.

Amostra	Ângulo de Contato (°)
ACG	67,5 ± 0,8
ACL	74,2 ± 0,7
ARCG	54,5 ± 1,2
ARGL	50,3 ± 1,3

A molhabilidade está relacionada ao tamanho das estruturas e à energia de superfície. Logo, quanto maior a rugosidade (até certo limite, pois daí a água começa a enxergar

somente microestruturas), maior o ângulo de contato e menor a molhabilidade. Neste critério de avaliação ângulos de contato menores que 90° a superfície é classificada como hidrofílica, e para ângulos de contato maiores que 90° são ditas hidrofóbicas.

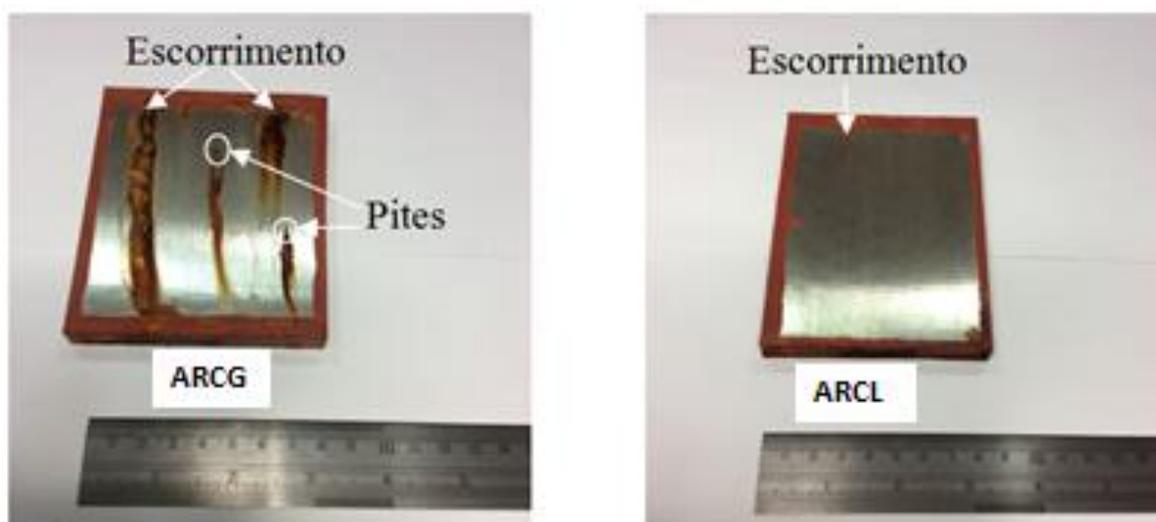
As amostras ACG e ACL, que não receberam como acabamento a usinagem de retificação plana, e apresentam maiores valores de rugosidade e maiores ângulo de contato, quando comparadas as amostras ARCG e ARCL que receberam este acabamento.

Nota-se que o único fator a alterar a molhabilidade foi a retificação plana, que mudou a rugosidade. O processo de deposição do Inconel 625 das amostras ACG e ARCG pelo combustível gasoso (HVOGF) e das amostras ACL e ARCL pelo combustível líquido (HVOLF) não alterou significativamente a energia de superfície e todas as quatro amostras apresentaram – se hidrofílicas exibindo ângulos de contato menores que 90° .

4.3.8 Névoa Salina

O ensaio acelerado de névoa salina foi realizado no total de 336 horas (14 dias) e os resultados para as amostras ARCG e ARCL são ilustrados na Figura 41.

Figura 41 As amostras ARCG e ARCL após 336 horas de exposição a nevoa salina.



O ensaio foi monitorado a cada 24 horas de exposição a 100% de umidade produzida por solução sintética de água do mar. Os primeiros dois pontos de corrosão vermelha se revelaram na amostra ARCG após 312 horas de ensaio, enquanto que não houve nenhum sinal de corrosão da amostra ARCL. Analisando as imagens também podemos avaliar que o verniz isolante rompe, deixando expostas áreas do substrato causando pontos de

escorrimento, comum nestes ensaios, mas ressalta-se que não são considerados pontos de corrosão vermelha.

Os pites de corrosão do revestimento de Inconel 625 da amostra ARCG possivelmente estão relacionados à microestrutura obtida devido ao processo gasoso (HVOGF). Conforme já mencionado, neste depósito houve uma grande concentração de óxidos e porosidades que possam ter levado a nucleação destes pites. Estudos de Ahmed et al (2010) também relatam tal fato de possíveis falhas de revestimento de inconel 625 devido a defeitos como poros. Já estudos de Baskare et al (2010) relacionam a causa de pites de corrosão em revestimentos de Inconel, além de porosidades, a formação de óxidos de níquel que não possuem boa proteção anti corrosiva pela fraca aderência ao substrato, se dissolvendo ao longo do tempo em contato com a umidade do meio. Zhang et al (2003) defende que nos revestimentos aspergidos de Inconel 625 por HVOGF, como o da amostra CA 017, possam ter falhado devido a segregação de cromo na hora da solidificação das partículas de splat sobre o substrato, criando áreas mais ricas em cromo, como os contornos destas.

4.3.9 Potencial de Circuito Aberto e Polarização

As técnicas eletroquímicas para monitorar o comportamento frente à corrosão dos revestimentos de Inconel 625 aspergidos para as amostras ACG, ACL, ARCG e ARCL foram: monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) e a polarização potenciodinâmica. Os resultados obtidos são ilustrados na Figura 42, na Figura 43 e na Tabela 13.

Figura 42 Monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) por 700s em água do mar sintética para as mostras ACG, ACL, ARCG e ARCL.

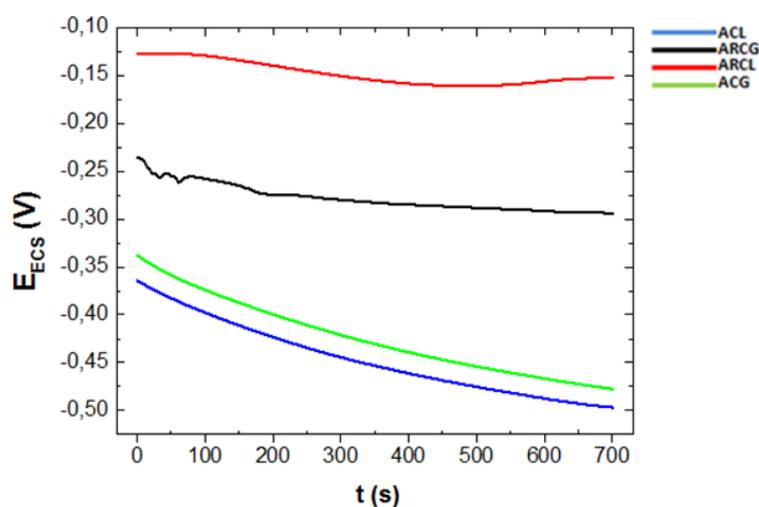


Figura 43 Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para as amostras ACG, ACL, ARCG e ARCL em água do mar sintética.

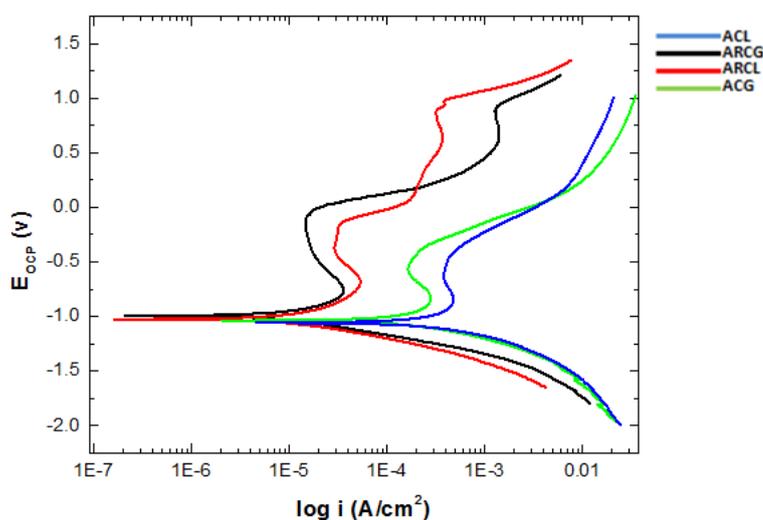


Tabela 13 Monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) e dados obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel nas curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras ACG, ACL, ARCG e ARCL.

Amostra	OCP [V]	E_{corr} [V]	I_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	$t_{x_{\text{corr}}}$ [mm/ano]
ACG	- 0,478	- 1,049	45,67	0,53
ACL	- 0,497	- 1,069	91,27	1,06
ARCG	- 0,294	- 1,009	5,64	0,065
ARCL	- 0,151	-1,025	3,65	0,042

Os potenciais mais negativos indicam que a amostra é mais reativa (menos nobre) neste eletrólito (água do mar sintética) enquanto que potenciais menos negativos indicam que a amostra é menos reativa (mais nobre) ao meio exposto. Analisando – se o monitoramento do potencial de circuito aberto para as amostras aspergidas pelo processo com combustível gasoso (HVOGF): ACG e ARCG e para as amostras aspergidas pelo processo com combustível líquido (HVOLF): ACL e ARCL, notam-se:

- Entre as amostras produzidas por HVOGF, o revestimento de Inconel 625 da amostra ARCG (retificada) mostra comportamento bem mais nobre e menos reativo do que a amostra ACG que não recebeu este acabamento;

- Entre as amostras produzidas por HVOLF, o revestimento de Inconel 625 da amostra ARCL (retificada) mostra comportamento bem mais nobre e menos reativo do que a amostra ACL que não recebeu este acabamento.
- Já se comparando todas as amostras, a menor reatividade e maior nobreza do revestimento de inconel 625 seguem a ordem:
ARCL – ARCG – ACG – ACL (pior desempenho frente à corrosão).

As análises das curvas de polarização potenciodinâmica confirmam o comportamento frente ao monitoramento do OCP. No qual, a amostra ARCL continua sendo a melhor com relação ao desempenho à corrosão, pois apresenta o menor i_{corr} , como também, estimado pelo software, a menor taxa de corrosão anual e foi produzida pelo processo HVOLF.

Com relação ainda as curvas de polarização potenciodinâmica observam-se que na camada transpassiva de todas as amostras após certo aumento deste potencial, são atacadas por pites de corrosão. Conforme Zhang et al (2003) e Ahmed et al (2010) o mecanismo de formação destes pites deve-se aos defeitos dos revestimentos como poros, poros interconectados e óxidos, que se formam preferencialmente na camada entre os espaços dos splats. Nestas zonas há segregação de cromo formando pilhas micro galvânicas, um mecanismo ainda não compreendido totalmente.

Nesta análise eletroquímica verifica-se que o processo de retificação plana melhora significativamente o desempenho frente à corrosão, uma vez que, diminui a rugosidade superficial diminuindo assim sítios preferenciais para alojamento do eletrólito.

Outro efeito benéfico com relação ao desempenho frente à corrosão pode estar associado à retífica plana é a inserção de elevados níveis de tensões residuais compressivas no sentido longitudinal.

4.4 Discussão Geral

A partir do desenvolvimento deste trabalho foi viável a análise dos níveis de tensões residuais em revestimentos de Inconel 625 aplicados por aspensão térmica hipersônica em substrato de aço ABNT 4140.

Nos resultados obtidos fica evidente a influência do processo de retificação plana no acabamento destes revestimentos. Nota – se para as amostras retificadas melhor desempenho nas tensões residuais de topo e no perfil e nas medidas eletroquímicas.

O comportamento e a distribuição dos perfis de tensões residuais são distintos com relação ao combustível utilizado. No caso do emprego do combustível líquido (querosene) os perfis de tensões residuais da amostra ARCL apresentam heterogeneidades prévias do material pela análise do FWHM.

O combustível utilizado gasoso (propano) ou líquido (querosene) utilizado para produção da chama no processo de aspersão térmica para a deposição dos revestimentos de Inconel 625 não influi nos seguintes aspectos: rugosidade do depósito e na molhabilidade. Ambos revestimentos apresentaram rugosidades semelhantes e comportamento hidrofílico.

A microestrutura mostra – se bem distinta para cada tipo de combustível utilizado, principalmente nos espaços entre *splats*. O processo de deposição com o combustível gasoso apresenta uma maior população de partículas (óxidos, porosidades e porosidades interconectadas) entre *splats*. Acredita-se, que devido estas partículas ocasionam a falha da amostra produzida pelo combustível gasoso (ARCG) na névoa salina. Também estas amostras apresentaram um perfil de micro dureza e uma interface entre o revestimento / substrato mais heterogênea.

5.0 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho foi possível concluir que:

- Foi possível o estudo das tensões residuais em revestimentos de Inconel 625 obtidos por aspersão térmica hipersônica (HVOF) pelo método de difração de raios – x;
- Os valores de tensões residuais dos revestimentos de Inconel 625 em todas as amostras apresentam tensões residuais compressivas;
- A usinagem de retificação plana como forma de acabamento das amostras aspergidas (ARCG e ARCL) com Inconel 625 insere altos níveis de tensões residuais compressivas no sentido longitudinal, mesmo sentido da retífica plana.
- A distribuição granulométrica dos pós de Inconel 625 utilizado para a deposição do revestimento de Inconel 625 por HVOF ficaram na faixa de tamanho e de composição química aceitável. Isto garantiu a qualidade na formação do revestimento apresentado boa fluidez na pistola de aspersão.
- A espessura da camada foi atendida mostrando a eficiência dos parâmetros combustíveis utilizados na aspersão dos revestimentos de Inconel 625.
- As rugosidades dos depósitos mostraram – se, no sentido longitudinal e transversal, similares, demonstrando que o combustível utilizado no processo de HVOF não altera esta característica do depósito;
- A interface substrato / revestimento apresentou inclusões de alumina, para todas as amostras, devido ao processo de pré – tratamento por jateamento, mas isto não prejudicou a aderência dos revestimentos.
- Todas as amostras dos revestimentos de Inconel 625 mostraram-se hidrofílicas, apresentando ângulos de contato menores que 90° , mostrando que o tipo de combustível utilizado para produção da chama de HVOF não influi na energia de interface do revestimento.
- Com relação à técnica de aspersão térmica para deposição do revestimento de Inconel 625 que utilizou combustível líquido (querosene) ao invés de combustível gasoso (propano) obteve-se desempenho superior listados a seguir:

- Maiores valores de tensões residuais compressivas no perfil longitudinal;
- Perfil longitudinal mais homogêneo de micro dureza;
- O depósito aspergido apresenta menor população de partículas nos espaços entre *splats*, que são locais preferenciais para defeitos como: porosidades, porosidades interconectadas e óxidos.
- Não apresentou sinais de corrosão vermelha na névoa salina, mesmo após 336 horas de ensaio;
- Nas medidas eletroquímicas demonstra comportamento mais nobre e menos ativo no monitoramento do potencial de circuito aberto, confirmando este comportamento também nas medidas de polarização potenciodinâmica.

6.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o comportamento dos revestimentos em corpos de prova submetidos a ensaios mecânicos de tração e fadiga;
- Avaliar o desgaste dos revestimentos a seco e com meio de cloretos em ensaios de tribocorrosão;
- Manufaturar corpos de prova soldados com revestimento de inconel 625 para avaliação das tensões residuais e dos perfis destas com relação aos mesmo revestimentos de Inconel 625 obtidos por HVOF;
- Avaliação da composição química pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios – x para identificação das fases formadas nos revestimentos;
- Realização de manufatura de revestimentos de Inconel 625 pelas principais técnicas de aspensão térmica para estudos comparativos de propriedades obtidas por diferentes técnicas de deposição.

7.0 APÊNDICE

Tabela 14 Valores de tensões residuais de topo, nos sentidos longitudinal e transversal, em 05 pontos aleatórios das amostras: jateada e aspergidas com inconel 625.

Tensões Residuais de Topo [MPa]						
Sentido da Medida	Longitudinal			Transversal		
Ponto	Jateada	ARCG	ARCL	Jateada	ARCG	ARCL
0	- 201,8	- 806,1	- 759,7	- 224,9	- 269,2	- 145,0
1	- 221,6	- 892,0	- 836,8	- 194,1	-275, 0	- 148, 3
2	-256,3	- 724,3	- 566,6	- 210,0	- 617,9	- 123,7
3	-230,6	- 921,8	- 602,6	- 269,7	- 454,9	- 249, 1
4	-244,7	- 879,3	-750,6	- 243,6	- 282,8	- 84,6

Tabela 15 Valores de tensões residuais de topo, nos sentidos longitudinal e transversal, para amostra ARCG (substrato com camada aspergida e retificada de 170 μm pelo processo HVOGF) em função da profundidade de camada aspergida.

Perfil de Tensão Residual de Topo para Amostra ARCG				
Espessura Inicial (mm)	Espessura Final (mm)	Diferença (Δe) (mm)	TR Longitudinal [MPa]	TR Transversal [MPa]
12,43	12,43	0, 00	- 724,3	- 617,9
12,43	12,41	0,02	- 67,3	- 59,2
12,43	12,40	0,03	-84,4	- 96,2
12,43	12,37	0,06	-78,8	-82,3
12,43	12,36	0,07	-73,5	-91,0
12,43	12,34	0,09	-108,0	- 103,0

Tabela 16 Perfil de tensões residuais de topo, nos sentidos longitudinal e transversal, para amostra ARCL (substrato com camada aspergida e retificada de 220 μm pelo processo HVOLF) em função da profundidade de camada aspergida.

Perfil de Tensão Residual Superficial de Topo para Amostra ARCL				
Espessura Inicial (mm)	Espessura Final (mm)	Diferença (Δe) (mm)	TR Longitudinal [MPa]	TR Transversal [MPa]
12,12	12,12	0,00	- 836,8	- 148,3
12,12	12,11	0,01	- 356,0	- 265,6
12,12	12,10	0,02	- 370,7	- 256,9
12,13	12,09	0,04	- 253,3	- 181,8
12,13	12,08	0,05	- 236,3	- 97,0
12,14	12,05	0,09	-149,5	-87,4

Os valores negativos expressam tensões residuais compressivas, enquanto que os valores positivos expressam tensões residuais trativas. Observa-se que em todas as amostras medidas jateada, ARCG e ARCL obteve-se apenas valores de tensões residuais compressivas.

Comparando-se a amostra jateada com as amostras aspergidas ARCG e ARCL nota-se que foram inseridas um alto níveis de tensões residuais compressivas principalmente no sentido longitudinal. Observa-se justamente entre os revestimentos aspergidos que há uma diferença de valores significantes entre os sentidos longitudinal e transversal na medida de topo das tensões residuais. A diferença de valores de tensões residuais entre o sentido longitudinal e transversal, conforme Ceglias (2012) é evidenciada devido a direção de usinagem. As amostras aspergidas receberam como acabamento usinagem de retificação plana, logo no sentido longitudinal evidenciam-se que a retífica inseriu um alto nível de tensões residuais compressivas na superfície o que torna, possivelmente, eficiente os revestimentos de Inconel 625 aspergidos bloqueadores para nucleação de trincas, mas entretanto deve-se realizar maior investigação destes revestimentos em ensaios de fadiga.

Com relação ao perfil de tensões residuais dos revestimentos aspergidos observa-se que após a primeira remoção de camadas, em ambos, há um significativo decréscimo dos valores de tensões residuais compressivas, evidenciando a influência da usinagem de retífica plana como muito benéfica, pois inseriu altos valores de tensões residuais compressivas.

O perfil de tensões residuais da amostra aspergida ARCL apresenta valores consideravelmente maiores com relação a amostra aspergida ARCG evidenciando que o processo HVOLF, com combustível líquido (querosene), possivelmente acelerou as partículas sobre o substrato com maior energia cinética inserindo assim um maior nível de tensões compressivas no perfil, infelizmente não foram encontrados estudos prévios na literatura para comparação.

8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, N.; BASKARE, M. S.; MCCARTNEY, D. G.; VOISEY, K. T. **The Effects of Microstructural Features on the Performance Gap in Corrosion Resistance Between Bulk and HVOF Sprayed Inconel 625**. *Surface and Coating Technology*, v. 204, pp. 2294 – 2301. 2010.

ASM HANDBOOK, **Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials**. v. 02, p. 1363 – 1403, ASM International, 1992.

AZIZ, I. **Corrosion of Nickel-Base Alloys**. In: ASM Handbook; Corrosion. 2012.

BASKARE, M. S.; VOISEY, K. T.; MCCARTNEY, D. G. **X-ray photoelectron Spectroscopy Study of the Passive Films Formed on HVOF and Wrought Inconel 625**. *Applied Surface Science*, v. 257, pp. 786 – 794. 2010.

BERNDT, C.; BERNECKI, C. **Handbook of Thermal Spray Technology**. ed. ASM International, 2004. 345 p.

BIING-HWA, Y.; TZENG, H.J.; HUANG, F.Y.; LIN, Y.C.; CHOW, H.M. **Finishing effects of spiral polishing method on micro lapping surface**. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, v. 47, pp. 920-926. 2007.

BOLELLI, G.; LUSVARGHI, L.; GIOVANARDI, R. **A Comparison Between the Corrosion Resistances of some HVOF – Sprayed Metal Alloy Coatings**. *Surface and Coating Technology*, v. 202, pp. 4793 – 4809. 2008.

BOUNDI, A. A.; HASHMI, M. S. J.; YILBAS, B. S. **ESEM Evaluation of Inconel 625 Thermal Spray Coating (HVOF) onto Stainless Steel and Carbon Steels Post Brine Exposure after Tensile Test**. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 173, pp. 44 – 52. 2005.

CALLISTER, William D, Jr. **Materials Science and Engineering: An introduction**. 7 ed. Nova York: John Wiley & Sons, 2007.

CEGLIAS, R.B. **Análise de Tensões Residuais em Tubo de Aço API 5L X70**. Dissertação de Mestrado IME – Instituto Militar de Engenharia. 132 p. 2012.

CULLITY, B. D. **Elements of X-rays diffraction**. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1956.

DAVIS, J. R. **Handbook of Thermal Spray Technology**. ed. ASM International, 2004. 345 p.

DENT, A. H.; HARRIS, S. J.; MCCARTNEY, D. G. **The Corrosion Behaviour of HVOF Sprayed Nickel – Based Amorphous / Nanocrystalline Coatings**. *Journal of Thermal Spray Technology*, v. 83 A, pp. 399 – 404. 1999.

FAUCHAIS, P. L.; HEBERLEIN, J. V. R.; BOULOS, M. I. **Thermal Spray Fundamentals – From Powder to Part**. ed. Springer, 2014. 1587 p.

FREIRE, F. **Avaliação de Revestimentos Aplicados por Aspersão Térmica para Proteção Contra o Desgaste de Ponteiros de Risers**. Dissertação de Mestrado, UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina. Abril, 2002. 64p.

GUOQING, C.; XUESONG, F.; YANHUI, W.; SHAN, L.; WENLONG, Z.; **Microstructure and Wear Properties of Nickel-Based Surfacing Deposited by Plasma Transferred Arc Welding**. *Surface and Coatings Technology*, v. 228, pp.276–282. 2013.

HANSEN F. K. **The Measurement of Surface Energy of Polymer by Means of Contact Angle of Liquids on Solid Surfaces**, Internet: http://folk.uio.no/fhansen/surface_energy.pdf. Acesso em 06/06/2015.

HONG, S.; WU, Y.; LI, G.; WANG, B.; GAO W.; YING, G.; **Microstructural Characteristics of High – Velocity Oxygen – Fuel (HVOF) Sprayed Nickel – Based Alloy Coatings**. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 581, pp. 398 – 403. 2013.

HOU, Q. Y., HUANG, Z. Y., SHI, N., GAO, J. S. **Effects of Molybdenum on the Microstructure and Wear Resistance of Nickel-Based Hardfacing Alloys Investigated using Rietveld Method**. *Journal of Materials Processing Technology*, v.209, pp.2767–2772. 2009.

IRVING, R., KNIGHT, R. and SMITH, R. W. **The HVOF Process - the Hottest Topic in the Thermal Spray Industry**. *Welding Journal*, July, p. 25-30. 1993.

KREYE, H. SCHWETZKE, R ZIMMERMANN, S. **High Velocity Oxy-Fuel Flame Spraying Process and Coating Characteristics**. Thermal Spray Conference, Japan, 1995.

LI, L.; YING L.; WANG F. **Corrosion Behaviour of Ni – Based Superalloy Coating in 3,5% NaCl Solution**. *Eletrochimica Acta*, v. 52, pp. 2453 – 2462. 2008.

LIMA, C.R.C; TREVISAN, R.E. **Aspersão térmica – Fundamentos e Aplicações**. Artliber Editora – São Paulo, 2001. 148p.

LU, J. **Handbook of Measurement of Residual Stress**, França, SEM, Inc. Senlis. 1996.

MARTINS, C. O. D.; STROHAECKER, T. R.; ROCHA, A. S.; HIRSCH, T. K. **Comparação entre Técnicas de Análise de Tensões Residuais em Anéis de Rolamento do Aço ABNT 52100**. *Revista Matéria*, v. 9, n. 1, pp. 20 – 28. 2004.

METCO, Oerlikon. **An Introduction to Thermal Spray**. ed. 5, 2014. 24 p. Disponível em < <http://www.oerlikon.com/metco/en/>>. Acesso em 30/10/2015.

NUNES, R. M. **Avaliação de Tensões Residuais no Processo de Trefilação Combinada do Aço AISI 1048 visando Minimizar as Distorções Pós Porcessamento**. Dissertação de Mestrado, UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 124 p. 2008.

NUNES, R. M. **Estudo de Distorção de Barras Cilíndricas de Aço ABNT 1045 em uma Rota de Fabricação Envolvendo Trefilação Combinada e Têmpera por Indução**. Tese de Doutorado, UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 195 p. 2008.

RAMIREZ, A. J., LIPPOLD, J. C. b. **High Temperature Behavior Of Ni-Base Weld Metal Part II - Insight Into The Mechanism For Ductility Dip Cracking**. Materials Science and Engineering A. v. 380. pp. 245-258, 2004.

RODRIGUEZ, J.; MARTIN, A.; FERNANDEZ, J. **An Experimental Study of Wear Performance of NiCrBSi Thermal Spray Coatings**. Wear. v. 254. pp. 950 – 955. 2003.

SCHNEIDER, K. E. et al. **Thermal Spraying for Power Generation Components**. ed. Weinheim: Wiley, 2006.

SCHWETZKE, R. KREYE, H. **High Velocity Oxy-Fuel of Tungsten Carbide - Based Coatings**. Surface & Coatings Technology, 2002.

SCHIEFLER, M.O.F. **Estudo Microestrutural e Eletroquímico de Revestimentos Metálicos Depositados por Aspersão Térmica**. Tese de Doutorado, POSMEC – Universidade Federal de Santa Catarina. 313p. 2004.

SHARMA, P.; MAJUMDAR, J.D. **Trends in Thermal and Cold Spray Technology**. Metallurgical and Materials Transactions. v. 44 A. pp. 372 – 380. 2013.

SIDHU, T.S. PRAKASH, S. AGRAWAL, R.D. **Hot Corrosion Studies of HVOF sprayed Cr₃C₂-NiCr and Ni-20Cr Coatings on Nickel-Based Superalloy at 900°C**. Surface & Coatings Technology, 2005.

TANCRET F., BHADSHIA, H. K. D. H., MACKAY D. J. C. **Design Of A Creep Resistant Nickel Base Superalloy For Power Plant Applications Part 1 – Mechanical Properties Modeling**. Materials Science and Technology. v19. pp. 283-290, 2003.

TOTTEN, G; HOWES, M; INOUE, T. **Handbook of Residual Stress and Deformation of Steel**. Ohio: ASM International, 2003.

THORPE, M. L. **Thermal Spray – Advanced Materials and Process**. v.143, n. 5, p. 50-61. 1993.

WIELAGE, B.; WANK, A.; GRUND, T.; RUPPRECHT, C.; REISEL, G.; FRIESEN, E. **Development and Trends in HVOF Spraying Technology**. Surface and Coating Technology, v. 201, pp. 2032 – 2037. 2006.

WITHERS, P.J; BHADSHIA, H. K. D. H. Residual stress Part 1- Measurement techniques. **Materials Science and Technology**, v. 17, n. 4, p. 355-365, 2001.

ZHAO, W.M.; ZANG,W.; DONG, L.X.; YUAN,K.; XUE, J. **Corrosion Mechanism of NiCrBSi Coatings**. Surface and Coatings Technology, v. 190, pp. 293 – 298. 2005.

ZHANG, D.; HARRIS, S. J.; MCCARTNEY, D. G. **Microstructure Formation and Corrosion Behaviour in HVOF – Sprayed Inconel 625 Coatings**. Materials Science and Engineering, v. A344, pp. 45 – 56. 2003.

ZHANG, D.; HARRIS, S. J.; MCCARTNEY, D. G. **Characterization of Microstructure and Surface Properties of Hybrid Coatings of WC–CoCr prepared by Laser Heat treatment and High Velocity Oxygen Fuel Spraying**. Materials Characterization, v. 59, pp. 1412 – 1418. 2008.