

**REGINA PAULA GARCIA SANTOS**

**MICROABRASÃO-CORROSÃO DE REVESTIMENTOS  
DE INCONEL 625 DEPOSITADOS POR PLASMA PÓ  
(PTAP)**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

2018

REGINA PAULA GARCIA SANTOS

**MICROABRASÃO-CORROSÃO DE REVESTIMENTOS DE INCONEL  
625 DEPOSITADOS POR PLASMA PÓ (PTAP)**

**TESE** apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de **DOUTORA EM ENGENHARIA MECÂNICA**.

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação.

Orientador: Prof. Henara Lillian Costa, PhD

**Uberlândia – MG**

**2018**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

S237m     Santos, Regina Paula Garcia, 1977-  
2018       Microabrasão-corrosão de revestimentos de Inconel 625  
             depositados por plasma pó (PTAP) / Regina Paula Garcia Santos. -  
             2018.  
             178 f. : il.

             Orientadora: Henara Lillian Costa.  
             Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa  
de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.  
             Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.774>  
             Inclui bibliografia.

             1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Corrosão e anticorrosivos -  
             Teses. 3. Ligas de níquel - Teses. I. Costa, Henara Lillian. II.  
             Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em  
             Engenharia Mecânica. III. Título.

---

CDU: 621



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
MECÂNICA



**ALUNA:** Regina Paula Garcia Santos

**NÚMERO DE MATRÍCULA:** 11413EMC011

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:** Materiais e Processos de Fabricação

**LINHA DE PESQUISA:** Tribologia e Materiais

**PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA:** NÍVEL DOUTORADO

**TÍTULO DA TESE:**

**“Microabrasão-Corrosão de Revestimentos de Inconel 625 depositados por Plasma Pó (PTAP)”**

**ORIENTADORA:** Profa. Dra. Henara Lillian Costa Murray

A Tese foi **APROVADA** em reunião pública, realizada no Anfiteatro do Bloco 5S, Campus Santa Mônica, em 02 de fevereiro de 2018, às 09:00 horas, com a seguinte Banca Examinadora:

NOME	ASSINATURA
Profa. Dra. Henara Lillian Costa Murray (orientadora)	FURG
Prof. Dr. Washington Martins da Silva Júnior	UFU
Profa. Dra. Sheila Cristina Canobre	UFU
Profa. Dra. Maria Cristina Moré Farias	USC
Prof. Dr. André Paulo Tschipschin	USP

Uberlândia, 02 de fevereiro de 2018



## **AGRADECIMENTOS**

A minha orientadora, amiga e parceira para todas as horas e momentos tanto de aprendizado acadêmico quanto para a jornada da vida.

Ao co-orientador Temístocles de Sousa Luz pelo aprendizado e pela disponibilidade.

Aos meus pais Anésio e Maria Eurípedes, por todo o incentivo e dedicação depositados sobre mim.

Aos professores Washington Martins da Silva Júnior, José Daniel Biasoli de Mello e Alberto Raslan pela excelente orientação, atenção e amizade.

À técnica do Laboratório de Ensino em Materiais, Ângela Maria da Silva Andrade pela indispensável dedicação, atenção e competência.

A todos os colegas do Laboratório de Tribologia e Materiais que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

À Universidade Federal de Uberlândia e à Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, pela oportunidade de realizar este curso.

Aos Laboratórios Multiusuários de Microscopia das Faculdade de Engenharia Química e do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Ao Grupo de Propriedades Magnéticas e Estruturais dos Sólidos GPMES.

Aos técnicos da oficina de usinagem da Universidade Federal de Uberlândia.

ÀCAPES, ao CNPq e à FAPEMIG pelo apoio financeiro.

SANTOS, R.P.G., **Microabrasão Corrosão de Revestimentos de Inconel 625 depositados por Plasma Pó (PTAP)**, 2018. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

## RESUMO

Devido ao seu elevado custo, o Inconel 625 é comumente depositado em substratos mais baratos por meio de diferentes técnicas, sendo uma alternativa economicamente viável. Neste trabalho, o processo PTAP (Plasma Transferred Arc – Powder) foi utilizado para depositar Inconel 625 sobre substratos de aço carbono. A parametrização do processo resultou em depósitos espessos ( $> 3$  mm). Corrente, velocidade de soldagem e taxa de alimentação foram variados dentro de uma faixa estreita para identificar um envelope operacional de parâmetros dentro do qual fosse possível produzir depósitos de elevada qualidade do ponto de vista macro e microestrutural. Análises macrográficas permitiram a medição das características geométricas dos cordões. Foram identificados dois grupos, um com diluição menor ( $<6\%$ ) e outro com maior ( $7,5-11,9\%$ ). Perfis de microdureza e análise por MEV-EDX e difração de raios-X permitiram caracterizar a microestrutura dos depósitos, os quais exibiram microestruturas dendríticas. Microsegregação de Nb nas regiões interdendríticas resultou na formação de fases eutéticas constituídas de uma matriz de níquel e cromo e partículas de segunda fase ricas em Nb e Mo. Para avaliar a resistência à abrasão dos depósitos produzidos, utilizou-se um microabrasômetro de esfera fixa, com esfera de zircônia e rugosidade controlada ( $R_a$  entre  $0,32$  e  $0,38$   $\mu\text{m}$ ) com solução de concentração de  $20\%$  de  $\text{SiO}_2$ . As condições tribológicas utilizadas nos ensaios de microabrasão resultaram em mecanismos de desgaste mistos, com predominância de deslizamento, mas também com rolamento de partículas. Não foram observadas diferenças na resistência à microabrasão em função da diluição dos depósitos. Na avaliação a resistência à corrosão, foram utilizados testes potenciodinâmicos com soluções  $3,5\%$   $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaCl} + \text{FeCl}_3$  e de  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ . A solução com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se mostrou mais agressiva que as demais, sendo possível identificar variações na densidade de corrente entre os dois grupos com diferentes diluições, ao passo que não se identificou diferenças significativas quanto às demais variáveis eletroquímicas. Os ensaios de microabrasão-corrosão utilizaram as mesmas soluções dos ensaios de corrosão, às quais foram adicionadas abrasivos. Os coeficientes de desgaste sob condições de microabrasão-corrosão foram mais elevados que em condições de abrasão pura, evidenciando uma sinergia positiva entre abrasão e corrosão. Por outro lado, houve redução do coeficiente de atrito para as três diferentes lamelas testadas, sugerindo que os produtos da corrosão formam um filme de coeficiente de atrito relativamente baixo. Além disso, para a lama contendo a solução mais agressiva ( $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ), houve um pequeno efeito da diluição dos depósitos nas variáveis eletroquímicas medidas, sendo que as amostras com maior diluição apresentaram uma densidade de corrente uma ordem de grandeza maior que o grupo de menor diluição (o que caracteriza a menor resistência à corrosão desse grupo).

SANTOS, R.P.G., **Microabrasion-Corrosion of Inconel 625 Coatings deposited by Plasma Powder (PTAP)**, 2018. PhD Thesis, Federal University of Uberlândia, Uberlândia.

## ABSTRACT

Due to its high cost, deposition of Inconel 625 onto cheaper substrates by different techniques can be an economically viable alternative. In this work, PTAP (Plasma Transferred Arc – Powder) was used to deposit Inconel 625 onto carbon steel substrates. Parameterization of the process resulted in thick deposits ( $> 3$  mm). Current, welding speed and powder feed rate were varied within a narrow range to identify an operational envelope within which good deposits could be produced, their quality was assessed both in terms of adequate macro and microstructure. Macrographic analysis allowed the measurement of the geometric characteristics of the beads. Two groups were identified, one with lower dilution ( $<6\%$ ) and another with greater dilution (7.5 to 11.9%). Microhardness profiles SEM-EDX analysis and X-ray diffraction characterized the microstructure of the deposits, which exhibited dendritic microstructures. Microsegregation of Nb in the interdendritic regions resulted in the formation of eutectic phases constituted of a Ni-Cr matrix and second-phase particles rich in Nb and Mo. A fixed-sphere microabrasometer was employed to assess the abrasion resistance of the deposits, using a zirconia ball with controlled roughness ( $R_a$  between 0.32 and 0.38  $\mu\text{m}$ ) and a slurry with a concentration of 20% of  $\text{SiO}_2$  particles. The tribological conditions used in the microabrasion tests resulted in mixed wear mechanisms, involving predominantly sliding but also rolling of the abrasive particles. No effect of the dilution of the deposits on their abrasion resistance was found. To evaluate their corrosion resistance, potentiodynamic tests were carried out using 3.5% NaCl, NaCl +  $\text{FeCl}_3$  and NaCl +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions. The  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution showed to be the most aggressive, for which it was possible to identify variations in current density between the groups with different dilutions, whereas no significant differences were identified for the other electrochemical variables. For the microabrasion-corrosion, the slurries contained  $\text{SiO}_2$  particles added to the same solutions used in the corrosion tests. The wear coefficients measured under microabrasion-corrosion conditions were higher than under pure microabrasion conditions, evidencing a positive synergy between microabrasion and corrosion. On the other hand, the friction coefficients reduced when compared with pure microabrasion for all the slurries tested, suggesting that the corrosion products form a film with relatively low friction coefficient. Besides, for the slurry containing the most aggressive solution (NaCl +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), there was a small effect of dilution on the electrochemical variables, where the deposits with higher dilution showed a current density greater than the group with the lowest dilution (which characterizes the lower corrosion resistance of this group).

---

Key words: PTAP, Inconel 625, Microabrasion, Corrosion and Tribocorrosion.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Características do cordão de solda, <i>L</i> (largura), <i>R</i> (reforço), <i>P</i> (penetração), <i>AMA</i> (área adicionada pelo metal de adição), <i>AMB</i> (área fundida do metal de base). ....	8
Figura 2.2: Variação do teor de Fe a partir da interface. Adaptado (GLYNN, 2007). ....	9
Figura 2.3: Representação esquemática de uma tocha para o processo PTAP e de alguns parâmetros operacionais. ....	10
Figura 2.4: (a) Dinâmica da partícula em função da carga e da fração volumétrica de abrasivos distintos no fluido em um teste de microabrasão, (a) diamante com uma partícula de $\varnothing = \pm 3,0 \mu\text{m}$ e (b) SiC com $\varnothing = \pm 4,25 \mu\text{m}$ (adaptado de (TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999)). ....	23
Figura 2.5: Valores de volume de desgaste em função de concentração de abrasivo e carga aplicada, após 30 m de deslizamento para ensaios microabrasivos (SiC com uma partícula de $\varnothing = \pm 4,25 \mu\text{m}$ ) (TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999). ....	24
Figura 2.7: Comportamento da corrente para um ensaio microabrasivo corrosivo. Adaptado de (THAKARE et al., 2009). ....	34
Figura 2-8: Desenho esquemático do equipamento adaptado para realização de ensaios de microabrasão corrosão. Adaptado de (THAKARE et al., 2009). ....	35
Figura 3-1: Inconel 625 em pó (imagem MEV). ....	37
Figura 3.2: Preparação de amostras: (a) corte na secção transversal; (b) corte na direção longitudinal. ....	39
Figura 3.3: Figura esquemática dos perfis de microdureza. ....	41
Figura 3.4: Célula eletroquímica - “Flat Cell”, modelo EL-FLAT 3 <sup>®</sup> do fabricante BioLogic montada para ensaio de corrosão potenciodinâmica des aerado. ....	43
Figura 3.5: Amostra em preparação para ensaio de corrosão com (a) o fio preso na parte de trás e (b) selada com esmalte base e cera. ....	45
Figura 3.6: Ensaio de corrosão parcialmente submerso (a) amostra com o tubo para o direcionamento do eletrólito, (b) esquema na cuba. ....	46
Figura 3.7: Desenho esquemático do equipamento de microabrasão-corrosão desenvolvido no LTM (SANTOS et al., 2015). ....	47
Figura 3.8: Montagem da cuba para o ensaio de microabrasão-corrosão potenciodinâmico. ....	48

Figura 4.1: Exemplos de macrografias dos depósitos sob diferentes condições de soldagem: (a) A1; (b) A2; (c) A3; (d) A4; (e) A5; (f) A6; (g) A7; (h) A8; (i) A9; (j) A10; (k) A11; (l) A12. ....	51
Figura 4.2: Efeito da interação entre a corrente de soldagem e taxa de alimentação do pó sobre o reforço, usando análise ANOVA. ....	53
Figura 4.3: Efeito da interação entre a corrente de soldagem e a velocidade de soldagem ( $V_s$ ) sobre o reforço, usando análise ANOVA. ....	54
Figura 4.4: Efeito da interação a taxa de alimentação a velocidade de soldagem sobre a o reforço, usando análise ANOVA. ....	55
Figura 4.5: Efeito da interação da corrente e da taxa de alimentação e da velocidade de soldagem sobre a o reforço, usando análise ANOVA. ....	56
Figura 4.6: Efeito da corrente de soldagem sobre a largura do depósito, usando análise ANOVA. ....	58
Figura 4.7: Efeito da interação entre a corrente de soldagem e taxa de alimentação do pó sobre a largura, usando análise ANOVA. ....	59
Figura 4.8: Efeito da interação entre a corrente de soldagem e a velocidade de soldagem sobre a largura, usando análise ANOVA. ....	59
Figura 4.9: Efeito da interação entre a velocidade de soldagem e a taxa de alimentação sobre a largura, usando análise ANOVA. ....	60
Figura 4.10: Efeito da interação entre a corrente a velocidade de soldagem e a taxa de alimentação sobre a largura, usando análise ANOVA. ....	61
Figura 4.11: Efeito da corrente de soldagem sobre o índice de convexidade, usando análise ANOVA. ....	63
Figura 4.12: Efeito da interação entre a corrente de soldagem e taxa de alimentação sobre o índice de convexidade, usando análise ANOVA. ....	63
Figura 4.13: Efeito da interação entre a corrente e a velocidade de soldagem sobre o índice de convexidade, usando análise ANOVA. ....	64
Figura 4.14: Efeito da interação entre a corrente, a velocidade de soldagem e a taxa de alimentação sobre o índice de convexidade, usando análise ANOVA. ....	65
Figura 4.15: Efeito da corrente sobre a diluição, usando análise ANOVA. ....	66
Figura 4.16: Efeito da velocidade de soldagem sobre a diluição, usando análise ANOVA. ...	68
Figura 4.17: Efeito da interação entre a corrente e a taxa de alimentação sobre a diluição, usando análise ANOVA. ....	69

- Figura 4.18: Efeito da interação entre a taxa de alimentação e a velocidade de soldagem sobre a diluição, usando análise ANOVA..... 70
- Figura 4.19: Efeito da interação entre a corrente, a taxa de alimentação e a velocidade de soldagem sobre a diluição, usando análise ANOVA..... 71
- Figura 4.20: Micrografias via MO do revestimento de Inconel 625 depositado por PTA para as seguintes amostras: (a) A1 a 0,5 mm, (b) A1 a 1,5 mm; (c) A11 a 0,5 mm, (d) A11 a 1,5 mm, grupo de menor diluição; (e) A2 a 0,5 mm, (f) A2 a 1,5 mm, (g) A7 a 0,5 mm e (h) A7 a 1,5 mm, grupo de maior diluição. .... 74
- Figura 4.21: Micrografias via MEV do revestimento de Inconel 625 depositado por PTA para as seguintes amostras: interface, (a) A7 e (b) A11; (c) A1 a 0,5 mm, (d) A1 a 1,5 mm; (e) A11 a 0,5 mm, (f) A11 a 1,5 mm, grupo de menor diluição; (g) A2 a 0,5 mm, (h) A2 a 1,5 mm, (i) A7 a 0,5 mm e (j) A7 a 1,5 mm, grupo de maior diluição..... 77
- Figura 4.22: Análise EDS para amostra A2 na região C, a aproximadamente 1,5 mm a partir do topo do depósito: (a) imagem de referência MEV; (b) mapa Ni; (c) mapa Cr; (d) mapa Fe; (e) mapa Nb; (f) mapa Mo..... 78
- Figura 4.23: Análise EDS para amostra A11 na região C, a aproximadamente 1,5 mm a partir do topo do depósito: (a) imagem de referência MEV; (b) mapa Ni; (c) mapa Cr; (d) mapa Fe; (e) mapa Nb; (f) mapa Mo..... 78
- Figura 4.24: Identificação microestrutural dos pontos analisados por EDX para análise da composição química: (a) Amostra A2, região a 0,5 mm da interface; (b) Amostra A2 região 1,5 mm do topo do cordão; (c) Amostra A11, região a 0,5 mm da interface; (d) Amostra A11 região 1,5 mm do topo do cordão. .... 79
- Figura 4.25: Identificação das fases obtidas por meio de análise de raios X para a amostra A2, região a 0,5 mm da interface comparados com o padrão teórico do FeNi. As setas vermelhas no inset indicam a presença das fases secundárias NbC e Nb<sub>2</sub>C. .... 82
- Figura 4.26: Identificação das fases obtidas por meio de análise de raios X para a amostra A2, região a 1,5 mm da interface comparados com o padrão teórico do FeNi. As setas vermelhas no inset indicam a presença da fase secundária NbC..... 83
- Figura 4.27: Identificação das fases obtidas por meio de análise de raios X para a amostra A11, região a 0,5 mm da interface comparados com o padrão teórico do FeNi. As setas vermelhas no inset indicam a presença da fase secundária NbC..... 83
- Figura 4.28: Identificação das fases obtidas por meio de análise de raios X para a amostra A11, região a 1,5 mm da interface comparados com o padrão teórico do FeNi. As setas vermelhas indicam a presença da fase secundária NbC e Nb<sub>2</sub>C..... 84

Figura 4.29: Microdureza Vickers para os depósitos: (a) perfil horizontal a 0,5 mm da linha de fusão; (b) perfil horizontal a 1,5 mm do topo; (c) perfil vertical.....	85
Figura 4.30: Evolução do coeficiente de desgaste ( $k$ ) para amostra A2, para três réplicas diferentes, 40% de SiO <sub>2</sub> .....	86
Figura 4.31: (a) Calota avaliada via MO para A2; (b) e (c) Identificação do mecanismo misto de desgaste para concentração 40% SiO <sub>2</sub> , a seta indica a variação do mecanismo de rolamento para riscamento, para um microabrasômetro de esfera fixa.....	88
Figura 4.32: (a) Calota avaliada via MEV para A2; Identificação do mecanismo de desgaste: (b) no centro da calota (riscamento); (c) na borda da calota (rolamento) para a concentração de 40% SiO <sub>2</sub> , para microabrasômetro de esfera fixa.....	89
Figura 4.33: Evolução do coeficiente de desgaste ( $k$ ) para a amostra A2, 20% de SiO <sub>2</sub> . ....	90
Figura 4.34: (a) Calota avaliada via MO para A2; (b) e (c) identificação do mecanismo de desgaste no centro da calota (riscamento) para concentração 20% SiO <sub>2</sub> , para um microabrasômetro de esfera fixa. ....	90
Figura 4.35: Coeficiente de desgaste e coeficiente de atrito para amostra A2 (maior diluição) e A11 (menor diluição).....	92
Figura 4.36: (a) Calota avaliada via MO para A2; (b) centro e (c) borda; identificação do mecanismo de desgaste no centro da calota (riscamento) para concentração 20% SiO <sub>2</sub> , para um microabrasômetro de esfera fixa após a instalação do sistema de amortecimento. ....	93
Figura 4.37: Coeficiente de desgaste e coeficiente de atrito para as amostras de maior diluição. ....	94
Figura 4.38: Calota avaliada via MO para a amostra A7, (a) e amostra A10, (d). Identificação do mecanismo de desgaste no centro da calota, A7, (b) A10 (e) e na borda da calota A7 (c) e A10 (f); 20% SiO <sub>2</sub> . ....	95
Figura 4.39: Análise por MEV-EDX das amostras desgastadas: (a) amostra A7 e (b) amostra A10. ....	95
Figura 4.40: Coeficiente de desgaste e coeficiente de atrito para as amostras de menor diluição. ....	96
Figura 4.41: Calota avaliada via MO para a amostra A1, (a) e amostra A6, (d). Identificação do mecanismo de desgaste no centro da calota, A1, (b) A6 (e) e na borda da calota A1 (c) e A6 (f); 20% SiO <sub>2</sub> . ....	98
Figura 4.42: Mecanismo de desgaste via MEV-EDX (a) amostra A1 e (b) amostra A6. ....	98

- Figura 4.43: Curvas de polarização anódica: (a) grupo de maior diluição A2; (b) grupo de menor diluição A11, solução 3,5% NaCl, taxa de varredura de potencial 0,167 mV/s. 101
- Figura 4.44: Esquema de curva de polarização para o Inconel 625 em solução aquosa de NaCl.  $E_c$ : potencial de corrosão.  $E_{pas}$ : potencial de início da passivação.  $E_{trans}$ : potencial de início da região anódica transpassiva. .... 102
- Figura 4.45: Curvas de cronopotenciometria para amostra A11, eletrólito 3,5% NaCl (*CE* com esmalte, *SE* sem esmalte)..... 104
- Figura 4.46: Curvas potenciodinâmicas para diferentes taxas de densidade de corrente, parcialmente mergulhadas, para uma amostra de maior diluição, eletrólito 3,5% NaCl. .... 105
- Figura 4.47: Exemplos de curvas potenciodinâmicas para os dois grupos de depósitos (A2 maior diluição, A11 menor diluição): A2 (a) a 0,5 mm e (b) a 1,5 mm; A11 (c) a 0,5 mm e (d) a 1,5 mm..... 107
- Figura 4.48: Áreas corroídas por microscopia ótica (esquerda) e MEV (direita), para os dois grupos de depósitos (A2 maior diluição, A11 menor diluição): A2 (a) e (b) a 0,5 mm e (c) e (d) a 1,5 mm; A11 (e) e (f) a 0,5 mm e (g) e (h) a 1,5 mm..... 110
- Figura 4.49: Mapas de composição via EDX das superfícies corroídas após os testes de corrosão potenciodinâmica: (a) amostra A11 de baixa diluição, MEV; (b) mapa de Nb dentro da área corroída, baixa diluição; (c) mapa de Ni dentro da área corroída, baixa diluição; (d) mapa de Cr dentro da área corroída, baixa diluição; (e) mapa de O dentro da área corroída, baixa diluição; (f) mapa de Nb fora da área corroída, baixa diluição; (g) mapa de Ni fora da área corroída, baixa diluição; (h) mapa de Cr fora da área corroída, baixa diluição; (h) mapa de O dentro da área corroída, alta diluição..... 111
- Figura 4.50: Exemplos de curvas potenciodinâmicas para os dois grupos de depósitos (A2 maior diluição, A11 menor diluição): A2 (a) a 0,5 mm e (b) a 1,5 mm; A11 (c) a 0,5 mm e (d) a 1,5 mm, para o eletrólito  $\text{FeCl}_3 + \text{NaCl}$ ..... 113
- Figura 4-51: Áreas corroídas por microscopia ótica (esquerda) e MEV (direita) para os dois grupos de depósitos (A2 maior diluição, A11 menor diluição): A2 (a) e (b) a 0,5 mm e (c) e (d) a 1,5 mm; A11 (e) e (f) a 0,5 mm e (g) e (h) a 1,5 mm..... 116
- Figura 4-52: Mapas de composição via EDX das superfícies corroídas após os testes de corrosão potenciodinâmica: (a) grupo de maior diluição, MEV; (b) mapa de Ni; (c) mapa de Cr (d) mapa de Mo; (e) mapa de Nb; (f) mapa de O dentro da área corroída, menor diluição. .... 117



Figura 4.53: Exemplos de curvas potenciodinâmicas para os dois grupos de depósitos: maior diluição, (a) A2, (b) A7, (c) A10; e menor diluição, (d) A1, (e) A6, (f) A11, para o eletrólito $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ .	118
Figura 4.54: Áreas corroídas por microscopia ótica e eletrônica de varredura: para os dois grupos de depósitos, maior diluição: A2 (a) e A11 (b) aspecto geral da corrosão.	121
Figura 4.55: Áreas corroídas por microscopia ótica e eletrônica de varredura, para o grupo de maior diluição: A2 (a) e (b); A7 (c) e (d); A10 (e) e (f).	123
Figura 4.56: Áreas corroídas por microscopia ótica e eletrônica de varredura, para o grupo de menor diluição: A1 (a) e (b); A6 (c) e (d); A11 (e) e (f).	124
Figura 4.57: Gráficos comparativos entre as soluções estudadas para as variáveis eletroquímicas, potencial de corrosão ( $E_c$ ), densidade de corrente de passivação ( $i_{pas}$ ), intervalo de passivação ( $\Delta E_p$ ), (a) para amostra A2 (maior diluição), (b) para amostra A11 (menor diluição).	128
Figura 4.58: Coeficiente de desgaste ( $k$ ) e coeficiente de atrito para amostra A2 (maior diluição) e A11 (menor diluição).	131
Figura 4.59: Calota avaliada via MO: amostra A2, (a), (b) e (c); e para a amostra A11 (d), (e) e (f) para concentração 3,5 % NaCl com 20% $\text{SiO}_2$ .	131
Figura 4.60: Exemplos de curvas potenciodinâmicas para os dois grupos de depósitos: maior diluição, (a) A2; menor diluição: (b) A11 para a solução 3,5% NaCl.	132
Figura 4.61: Coeficiente de desgaste e coeficiente de atrito para amostra A2 (maior diluição) e A11 (menor diluição).	135
Figura 4.62: Calota avaliada via MO para identificação do mecanismo de desgaste: amostra A2, (a), (b) e (c); e para a amostra A11 (d), (e) e (f) para solução com NaCl e $\text{FeCl}_3$ com 20% $\text{SiO}_2$ .	136
Figura 4.63: Exemplos de curvas potenciodinâmicas para os dois grupos de depósitos: maior diluição, (a) A2. E menor diluição: (b) A11 para $\text{FeCl}_3 + \text{NaCl}$ .	136
Figura 4-64: Coeficiente de desgaste e coeficiente de atrito para o grupo de maior diluição (a) e para o grupo de menor diluição (b).	139
Figura 4.65: Calota avaliada via MO: amostra A2, (a), (b) e (c); e para a amostra A11 (d), (e) e (f) para solução com 180.000 ppm de NaCl com e 1N de $\text{H}_2\text{SO}_4$ e 20% de $\text{SiO}_2$ .	140
Figura 4-66: Exemplos de curvas potenciodinâmicas para os dois grupos de depósitos: maior diluição, (a) A2; (b) A7; (c) A10. E menor diluição: (d) A1; (e) A6; (f) A11.	141

Figura 4-67: Comparativo do coeficiente de desgaste para a microabrasão pura e microabrasão corrosão para as diferentes soluções: (a) NaCl; (b) NaCl e FeCl <sub>3</sub> ; (c) NaCl e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	144
Figura 4-68: Imagens das calotas resultantes do teste de microabrasão-corrosão: amostra de menor diluição A6 (a) por (SE) e (b) por (BSE); maior diluição A7 (c) por (SE) e (d) por (BSE). ....	147
Figura 4-69: Comparativo da força normal ( $F_n$ ) para a microabrasão pura e microabrasão corrosão para as diferentes soluções: (a) NaCl; (b) NaCl e FeCl <sub>3</sub> ; (c) NaCl e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ... ..	149
Figura 4.70: Comparativo do coeficiente de atrito ( $\mu$ ) para a microabrasão pura e microabrasão corrosão para as diferentes soluções: (a) NaCl; (b) NaCl e FeCl <sub>3</sub> ; (c) NaCl e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	151
Figura 4.71: Comparativo do potencial de corrosão para a corrosão pura e microabrasão corrosão para as diferentes soluções: (a) NaCl; (b) NaCl e FeCl <sub>3</sub> ; (c) NaCl e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ... ..	153
Figura 4.72: Comparativo da densidade de corrente para corrosão pura e microabrasão corrosão para as diferentes soluções: (a) NaCl; (b) NaCl e FeCl <sub>3</sub> ; (c) NaCl e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ... ..	154
Figura 4-73: Comparativo do intervalo de passivação para corrosão pura e microabrasão corrosão para as diferentes soluções: (a) NaCl; (b) NaCl e FeCl <sub>3</sub> ; (c) NaCl e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ... ..	156

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Fases observadas em superligas a base de níquel. Fonte: (ASM, 1990) .....	15
Tabela 3.1: Parâmetros fixos usados na deposição por PTAP. ....	38
Tabela 3.2: Parâmetros variáveis: corrente ( $I$ ), taxa de alimentação de pó ( $V_A$ ), velocidade de soldagem ( $V_S$ ). ....	39
Tabela 4.1: Características dos cordões (definidas na Fig. 2.1). ....	52
Tabela 4.2: Resultados da análise fatorial da ANOVA para os dados do reforço (nível de significância de 5%). ....	53
Tabela 4.3: Resultados da análise fatorial da ANOVA para os dados da largura do depósito (nível de significância de 5%). ....	57
Tabela 4.4: Resultados da análise fatorial da ANOVA para os dados do índice de convexidade ( $IC$ ) (nível de significância de 5%). ....	62
Tabela 4.5: Resultados da análise fatorial da ANOVA para os dados da diluição (nível de significância de 5%). ....	66
Tabela 4.6: Composição química por EDX para os pontos marcados na Fig. 4.24. ....	80
Tabela 4.7: Resultados de coeficientes de desgaste ( $k$ ) para uma concentração 40% de $SiO_2$ . ....	87
Tabela 4.8: Resultados de coeficientes de desgaste ( $k$ ) médios, concentração 20% de $SiO_2$ . ....	89
Tabela 4.9: Resultados do ensaio de microabrasão pura para a concentração de 20% de $SiO_2$ , sem sistema de amortecimento. ....	91
Tabela 4.10: Resultados do ensaio de abrasão pura para a concentração 20% de $SiO_2$ . ....	93
Tabela 4.11: Composição química dos pontos marcados na Fig. 4.39. ....	96
Tabela 4.12: Composição química dos pontos marcados na Fig. 4.42. ....	99
Tabela 4.13: Valores das variáveis de corrosão para as curvas da Fig. 4.43. ....	103
Tabela 4.14: Densidade de corrente e tempos para as diferentes taxas de varredura de potencial. ....	106
Tabela 4.15: Valores das variáveis para as curvas potenciodinâmicas da Fig. 4.47. ....	108
Tabela 4.16: Composição química para as áreas marcadas na Fig. 4.48. ....	109
Tabela 4.17: Valores das variáveis para as curvas potenciodinâmicas da Fig. 4.50. ....	114
Tabela 4.18: Valores das variáveis para as curvas potenciodinâmicas da Fig. 4.53. ....	120

Tabela 4.19: Composição química para as áreas marcadas na Fig. 4.55 e Fig. 4.56.....	125
Tabela 4.20: Resultados de forças e coeficientes de atrito e desgaste para os ensaios de microabrasão-corrosão para uma solução de concentração 3,5% de NaCl com 20% de SiO <sub>2</sub> .....	130
Tabela 4.21: Valores das variáveis para as curvas potenciodinâmica da Fig. 4.60.....	133
Tabela 4.22: Resultados da microabrasão para os ensaios de microabrasão-corrosão para uma solução de concentração 3,5% de NaCl e FeCl <sub>3</sub> com 20% de SiO <sub>2</sub> . ....	134
Tabela 4.23: Valores das variáveis eletroquímicas obtidas das curvas potenciodinâmicas da Fig. 4.63.....	137
Tabela 4.24: Coeficiente de desgaste microabrasivo ( <i>k</i> ) e esforços desenvolvidos durante os ensaios de microabrasão-corrosão para uma solução de concentração 180.000 ppm de NaCl com e 1N de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e 20% de SiO <sub>2</sub> .....	138
Tabela 4.25: Valores das variáveis eletroquímicas obtidas a partir das curvas potenciodinâmicas da Fig. 4.66. ....	142
Tabela 4.26: Composição química para as áreas marcadas na Fig. 4.68.....	148

## LISTA DE ACRÔNIMOS E SÍMBOLOS

ANP – Agência nacional do petróleo

AWS – American welding society

DRX –Análise por difração de raios-X

EDX –Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

MEV–Microscopia eletrônica de varredura

MO – Microscopia ótica

pH – Potencial hidrogeniônico

PIB –Produto interno bruto

PNB – Produto nacional bruto

*AMA*– Área adicionada pelo metal de adição

*AMB*– Área fundida do metal de base

*b*–Diâmetro da calota produzida nos ensaios de microabrasão

*C<sub>0</sub>*– Corrosão pura

*D* – Diluição do substrato no revestimento

*E<sub>c</sub>* – Potencial de corrosão

*E<sub>f</sub>*– Potencial final nos ensaios de varredura potenciodinâmica

*E<sub>i</sub>*– Potencial inicial nos ensaios de varredura potenciodinâmica

*EOC*–Potencial de circuito aberto

*E<sub>p</sub>*– Potencial de passivação

*E<sub>t</sub>* –Potencial de pite, de transpassivação ou de ruptura

*h*–Profundidade da calota produzida nos ensaios de microabrasão

*H<sub>a</sub>*–Dureza da partícula abrasiva

*H<sub>c</sub>* – Dureza relativa entre corpo e contra corpo

*H<sub>e</sub>* – Dureza do contra corpo

*H<sub>s</sub>*–Dureza da superfície desgastada

*I*– Corrente

*IC*– Índice de convexidade do depósito

*I<sub>crit</sub>* –Densidade de corrente de crítica de corrosão

*I<sub>p</sub>*– Intervalo de passivação

*I<sub>pass</sub>* –Densidade de corrente de passivação

- $k$ – Coeficiente de desgaste  
 $L$ – Largura do depósito  
 $N$ – Força normal no contato  
 $P$ – Penetração do depósito  
 $R_e$ –Raio da esfera usada nos ensaios de microabrasão  
 $R$ –Reforço do depósito  
 $S$  – Sinergia, efeito das ações simultâneas de abrasão pura e corrosão pura  
 $s$ – Distância total de deslizamento  
 $Sc$ – Severidade do contato  
 $V_A$  – Taxa de alimentação de pó  
 $V_s$ – Velocidade de soldagem  
 $V$ – Volume desgastado  
 $W_0$ – Abrasão pura  
 $\gamma$  – matriz gama  
 $\gamma'$  – precipitados coerentes  
 $\gamma''$  – precipitados incoerentes  
 $\delta$ – fase delta  
 $\eta$ – fase eta  
 $\sigma$  – fase sigma  
 $\mu$ –fase mi

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>6</b>
2.1	REVESTIMENTOS ESPESSOS.....	6
2.2	LIGA INCONEL 625 .....	13
2.2.1	<i>Microestrutura da liga Inconel 625 .....</i>	<i>13</i>
2.2.2	<i>Solidificação .....</i>	<i>20</i>
2.3	MICROABRASÃO .....	22
2.4	CORROSÃO .....	26
2.4.1	<i>Passividade dos Materiais Metálicos .....</i>	<i>29</i>
2.5	MICROABRASÃO-CORROSÃO .....	30
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>36</b>
3.1	MATERIAIS.....	36
3.2	MÉTODOS .....	40
3.2.1	<i>Caracterização dos revestimentos.....</i>	<i>40</i>
3.2.2	<i>Ensaio de Microabrasão.....</i>	<i>41</i>
3.2.3	<i>Ensaio de Corrosão .....</i>	<i>43</i>
3.2.4	<i>Ensaio de Microabrasão-Corrosão .....</i>	<i>46</i>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>50</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS REVESTIMENTOS DE INCONEL 625 .....	50
4.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS REVESTIMENTOS DE INCONEL 625 .....	72
4.3	MICROABRASÃO PURA DOS REVESTIMENTOS DE INCONEL 625 .....	86
4.4.1	PRÉ-TESTES- ENSAIOS DE CORROSÃO (FLAT CELL) DESAERADOS.....	100
4.4.2	TESTES DE CRONOPOTENCIOMETRIA .....	104
4.4.3	TESTES DE CORROSÃO—CURVAS POTENCIODINÂMICAS- AERADO PARCIAL .....	105
4.4.4	TESTES DE CORROSÃO—CURVAS POTENCIODINÂMICA EM CONDIÇÃO AERADA COM NaCl .....	106

4.4.5 TESTES DE CORROSÃO—CURVAS POTENCIODINÂMICA SEM CONDIÇÃO AERADA COM NaCl E FeCl <sub>3</sub> .....	112
4.4.6 TESTES DE CORROSÃO—CURVAS POTENCIODINÂMICAS EM CONDIÇÃO AERADA COM NaCl E H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	117
4.4.7 ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE A CORROSÃO PARA AS DIFERENTES SOLUÇÕES UTILIZADAS. ....	126
4.5 MICROABRASÃO-CORROSÃO DOS REVESTIMENTOS DE INCONEL 625 ....	129
4.5.1 MICROABRASÃO-CORROSÃO DOS REVESTIMENTOS DE INCONEL 625 COM NaCl E SiO <sub>3</sub> .....	130
4.5.2 MICROABRASÃO-CORROSÃO DOS REVESTIMENTOS DE INCONEL 625 COM NaCl, FeCl <sub>3</sub> E SiO <sub>2</sub> . ....	134
4.5.3 MICROABRASÃO-CORROSÃO DOS REVESTIMENTOS DE INCONEL 625 COM NaCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> E SiO <sub>2</sub> . ....	137
4.5.4 ANÁLISE COMPARATIVA DOS ENSAIOS DE MICROABRASÃO PURA, CORROSÃO PURA E MICROABRASÃO-CORROSÃO. ....	143
4.5.4.1 <i>ESFORÇOS MECÂNICOS E COEFICIENTES DE DESGASTE NOS ENSAIOS DE MICROABRASÃO-CORROSÃO.</i> .....	143
4.5.4.2 <i>VARIÁVEIS ELETROQUÍMICAS NOS ENSAIOS DE MICROABRASÃO-CORROSÃO.</i> .....	152
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>158</b>
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>163</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>165</b>
<b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>166</b>



# **CAPÍTULO I**

## **INTRODUÇÃO**

A produção de petróleo representa hoje para o Brasil uma importante fonte de riqueza e empregos. O volume de petróleo produzido no mundo em 2015 aumentou em 2,8 milhões de barris/ dia (3,2%) em relação a 2014, passando de 88,8 milhões de barris/dia para 91,7 milhões de barris/dia. O Brasil situa-se na 12<sup>a</sup> posição na produção de petróleo, com um acréscimo de 7,7% no volume de óleo produzido, totalizando 2,5 milhões de barris/dia (2,8% do total mundial) (2016).

Os desafios tecnológicos associados à exploração e produção de petróleo são grandes e têm sido responsáveis pelo constante desenvolvimento de novas tecnologias. Uma área de particular interesse envolve a seleção e o aprimoramento de materiais e tecnologias de fabricação que atendam às severas condições impostas pela exploração e produção de petróleo, que muitas vezes incluem a ação simultânea de desgaste e corrosão.

Um estudo realizado nos EUA entre 1999 e 2001 estimou que o custo total das perdas com corrosão está na ordem de US\$ 276 bilhões, correspondendo a 3,1% do PIB americano, mas que de 20 a 30% desses custos podem ser evitados (NACE, 2002). Aplicando-se esta estimativa à realidade brasileira, tem-se um custo com corrosão da ordem de US\$ 15 bilhões. Com o investimento em medidas preventivas contra a corrosão, 1% do PIB ou 5 bilhões de dólares no caso brasileiro poderiam ser economizados anualmente (COELHO, 2016).

Da mesma forma, estudos referentes aos custos das perdas com desgaste (JOST, 1966) nos mais diversos setores industriais revelaram que as perdas relativas ao desgaste e ao atrito poderiam atingir uma ordem de 0,5 % do PNB da Inglaterra. Mais tarde, outros autores (ALLEN, 2002) apud (SINATORA, 2005) verificaram que este valor estava subestimado e que na verdade os prejuízos estariam em torno de 1,5% do PNB. Continuando seus estudos,

sobre o impacto das perdas por atrito na economia, Jost (1990) observou que somente o uso dos conhecimentos referentes à tribologia poderiam resultar numa economia de 20%, sem a necessidade de investimentos adicionais em pesquisa. De uma maneira geral, estimou-se que as perdas ocasionadas pelo desgaste estavam na ordem de 1 a 10% do PIB, dependendo do nível de industrialização do país considerado.

Diante desse cenário, verifica-se a grande necessidade do desenvolvimento de ligas e processos de deposição de revestimentos que possibilitem um melhor tratamento de superfícies que estejam expostas a ambientes agressivos. Em particular, as ligas denominadas comercialmente por Inconel são uma família de superligas de níquel que despontam como materiais nobres capazes de ter alto desempenho em ambientes hostis.

Existe interesse crescente da indústria petroquímica na utilização do Inconel 625 em componentes de bombas e válvulas e tubulações, com o intuito de resistir à corrosão em ambientes de elevada temperatura. No entanto, muitas dessas aplicações envolvem também o movimento relativo e, portanto, atrito e desgaste.

Devido ao seu elevado custo, o Inconel 625 pode ser depositado em substratos mais baratos por meio de diferentes técnicas, de forma que a deposição de revestimentos possa ser uma alternativa economicamente viável.

A escolha do processo para a deposição de revestimentos deve levar em consideração algumas variáveis como: custo operacional, acabamento superficial, produtividade e taxa de diluição. Aplicações que envolvam severo desgaste, como é o caso do desgaste abrasivo, particularmente combinado com corrosão, requerem o uso de revestimentos espessos. Dentre as várias técnicas para a deposição de revestimentos espessos, as técnicas de deposição por soldagem apresentam boa união metalúrgica com o substrato quando comparados com outros métodos como a aspersão térmica (LIU, Y. F. et al., 2006; BADISCH; KIRCHAGASSNER, 2008). Por outro lado, em geral as técnicas de deposição por soldagem envolvem não somente a fusão do revestimento, mas também a fusão parcial do substrato, o que resulta em uma mistura do material do substrato no revestimento, podendo comprometer o seu desempenho.

Nessa perspectiva de obter-se revestimentos com uma boa ligação metalúrgica, mas com baixos níveis de mistura com o substrato, o processo PTAP (Plasma Transferred Arc Powder) surge como uma alternativa para a deposição de revestimentos. As características operacionais do processo PTAP possibilitam uma maior faixa de controle da energia aplicada e do aporte térmico. Isso propicia menores taxas de diluição, parâmetro associado ao grau da

mistura entre revestimento e o substrato, sendo que quanto menor essa diluição, menor será o impacto das propriedades do substrato nas propriedades do revestimento.

A diluição pode ser influenciada por diversos fatores relacionados às características operacionais do processo. No caso do PTAP, os principais são parâmetros energéticos da soldagem; granulometria do pó; projeto construtivo da tocha; e volume de pó. Essas variáveis interferem diretamente na formação da poça fundida, sendo necessário o controle destas para obter-se menores níveis de diluição e garantir-se revestimentos de elevada resistência.

As ligas de níquel endurecidas por solução sólida possuem uma grande quantidade de elementos de liga que permitem a estes materiais elevadas propriedades em ambientes que requerem elevado desempenho em altas temperaturas. Por outro lado, elas apresentam microestrutura complexa e altamente dependente das condições de aquecimento e resfriamento, incluindo a presença de Fases Topologicamente Compactas (TCP) e fases Laves. Como os processos de deposição por soldagem envolvem condições de resfriamento fora de equilíbrio, é comum que revestimentos soldados de Inconel possam apresentar fases que comprometam suas propriedades em termos de corrosão e resistência a elevadas temperaturas.

Do ponto de vista de resistência à corrosão, de um modo geral as ligas níquel apresentam uma excelente resistência à corrosão devido à formação de uma fina camada protetora de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Além disso, elementos como o molibdênio podem atuar no comportamento dessa camada no sentido de facilitar repassivação do material e assim melhorar a resistência à corrosão localizada do material.

Trabalhos relativos ao desempenho tribológico de Inconel são escassos na literatura (KIM et al., 2003; FOX; LIANG, 2010; HOUGHTON et al., 2011; JESHVAGHANI et al., 2014; YUN et al., 2014; ZHANG et al., 2014). Em particular, a sua resistência a ambientes contendo partículas abrasivas tem sido negligenciada conforme Ramesh et al (2011), provavelmente devido à sua dureza relativamente baixa quando comparada com outros materiais tradicionalmente resistentes à abrasão.

Em particular, o entendimento do comportamento do Inconel 625 sujeito a condições simultâneas de abrasão e corrosão é pobre. Os materiais que precisam operar em ambientes corrosivos e sujeitos ao desgaste abrasivo muitas vezes falham prematuramente devido aos efeitos sinérgicos do desgaste (processo mecânico) e corrosão (processo eletroquímico). A interação desgaste-corrosão pode levar a um aumento ou a uma diminuição da perda geral de

massa, sendo de extrema importância entender a relação complexa e sinérgica desses processos, (MISCHLER; DEBAUD; LANDOLT, 1998b; a).

Os muitos aspectos do tema tribocorrosão ainda não são amplamente compreendidos devido ao alto grau de complexidade de todos os mecanismos envolvidos, dos quais podem-se citar: a microabrasão e todas as variáveis que a governam; reações químicas e eletroquímicas do meio; e forças mecânicas, que juntos constituem o tribossistema. Nesse contexto de múltiplas variáveis agindo simultaneamente, ainda não se tem uma metodologia clara para análise de sistemas tribocorrosivos. Diversos estudos têm sido realizados no intuito de melhor elucidar essa temática (WOOD; HUTTON, 1990; MISCHLER; DEBAUD; LANDOLT, 1998b; MISCHLER; SPIEGEL; LANDOLT, 1999; LANDOLT et al., 2004; STACK; JAWAN; MATHEW, 2005; MISCHLER, 2008; WOOD et al., 2010). De uma forma geral, tem-se encontrado que as reações eletroquímicas são aceleradas pela abrasão devido ao fato dos abrasivos danificarem a camada de óxido de passivação. Assim, é comum na abrasão-corrosão que a abrasão mecânica combinada com processos eletroquímicos acelere de forma acentuada a deterioração de materiais e equipamentos em serviço.

Porém, a complexa interação entre corrosão e desgaste depende da microestrutura e da composição química da superfície dos materiais, do pH do meio, do tamanho, tipo e concentração de abrasivos (WOOD et al., 2010). Essa relação simultânea entre os processos de desgaste e a corrosão é denominada de sinergia, sendo alvo de vários estudos na literatura e de grandes controvérsias (NOËL; BALL, 1983; WOOD; HUTTON, 1990; SINNETT-JONES; WHARTON; WOOD, 2005; BELLO; WOOD; WHARTON, 2007).

Neste contexto, o objetivo principal deste trabalho é avaliar o comportamento em abrasão-corrosão de ligas Inconel 625 depositadas por PTAP sobre substratos de aço carbono, em meios que simulem condições utilizadas na exploração e produção de petróleo. Como a macro e microestrutura dos depósitos é altamente dependente das condições de deposição, o trabalho envolve estabelecer um envelope operacional de condições de soldagem que permita a produção de depósitos de qualidade e verificar como pequenas variações de condições operacionais dentro deste envelope influenciam o comportamento em abrasão-corrosão dos depósitos. Em virtude da complexidade do tema, isto envolve o desenvolvimento de uma metodologia que permita analisar simultaneamente o comportamento abrasivo e corrosivo de revestimentos de Inconel 625 depositado por PTAP, e os efeitos sinérgicos desses processos. Dessa forma, os seguintes objetivos específicos são apontados para este trabalho:

- i. Parametrizar o processo de soldagem PTAP para a deposição de revestimentos de Inconel sobre substratos de aço carbono;
- ii. Verificar o efeito dos parâmetros de soldagem na geometria e na diluição dos cordões produzidos;
- iii. Avaliar a microestrutura dos revestimentos produzidos;
- iv. Desenvolver metodologia para avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos produzidos;
- v. Desenvolver metodologia para avaliar a resistência à microabrasão dos revestimentos produzidos;
- vi. Desenvolver metodologia para avaliar a resistência à microabrasão-corrosão dos revestimentos produzidos.
- vii. Estabelecer um envelope operacional de condições de soldagem que permita obter depósitos com comportamento satisfatório em situações envolvendo microabrasão-corrosão.

## **CAPÍTULO II**

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

O presente capítulo apresenta o estado da arte relativo aos principais temas abordados nesta tese: deposição de revestimentos espessos por plasma pó (PTAP, Plasma Transferred Arc Powder), propriedades microestruturais de revestimentos de Inconel 625, microabrasão, corrosão e microabrasão-corrosão.

#### **2.1 REVESTIMENTOS ESPESSOS**

Os revestimentos de um modo geral são aplicados à superfície dos mais diversos tipos de componentes com o intuito de proporcionar propriedades específicas às superfícies dos mesmos, dependendo do seu campo de aplicação. Em particular, alguns importantes fenômenos que ocorrem em várias aplicações industriais são fundamentalmente superficiais: o atrito, o desgaste e a corrosão. Assim, por meio de revestimentos, é possível obter uma melhora em propriedades como resistência ao desgaste e à corrosão (HOLMBERG; MATTHEWS, 1994). Os revestimentos representam uma alternativa economicamente viável para segmentos como a indústria petrolífera no que tange à crescente necessidade de materiais resistentes à corrosão e ao desgaste, que possibilita um grande avanço na tecnologia que envolve os revestimentos metálicos protetores.

Revestimentos finos são aqueles revestimentos onde a resposta tribológica do material será ditada pelo compósito revestido ao substrato, ou seja, as tensões de contato, que em geral estão na ordem de alguns a dezenas de micrometros, atuam tanto no revestimento quanto no substrato (HOLMBERG; MATTHEWS, 1994). Já os revestimentos espessos são aqueles cuja

espessura seja bem superior à profundidade onde atuam as pressões de contato, de forma que o comportamento tribológico depende fundamentalmente das propriedades do revestimento e da sua adesividade com o substrato. Os principais métodos para a deposição de revestimentos espessos são a soldagem de revestimentos, processos de aspersão térmica e processos de plasma spray.

Revestimentos depositados por soldagem têm sido preferidos em relação a métodos por aspersão térmica por proporcionarem uma ligação metalúrgica com o substrato maior (LIU, Y.-F. et al., 2006; BADISCH; KIRCHAGASSNER, 2008).

A soldagem entre ligas metálicas diferentes é denominada de solda de metais dissimilares (DMW - Dissimilar Metal Weld), onde se tem um metal de base (substrato) e um metal de adição (depósito) de materiais diferentes conforme (AWS, 1998). Dessa forma o material aplicado à superfície metálica apresenta características e propriedades diferentes do metal de base, podendo variar de acordo com o processo de deposição empregado (LINNERT, 1995).

Dentre os diversos processos de soldagem a arco existentes para a deposição de revestimentos podem-se citar: eletrodo revestido, arco submerso, MIG/MAG (MIG – Metal Inert Gas) e (MAG – Metal Active Gas), arco submerso, TIG (Tungsten Inert Gas), PTA (Plasma Transferred Arc) e algumas variações desse último que buscam sempre melhorar a produtividade aliada a uma melhor qualidade dos depósitos. A escolha do processo de soldagem deve levar em consideração algumas variáveis como: custo operacional, acabamento superficial, produtividade e taxa de diluição.

A diluição ( $D$ ) significa o grau de mistura entre o metal de base e o metal de adição, podendo ser definida como  $D = AMB / (AMA + AMB) \times 100$  (%), onde  $AMB$  = área fundida do metal de base e  $AMA$  = área adicionada pelo metal de adição, como ilustrado na Figura 2.1. Esta figura define ainda a ZAC = zona afetada pelo calor, que é a região não fundida do substrato que pode sofrer variações microestruturais em função do calor. Quanto menor a diluição mais se preservam as características microestruturais do metal adicionado e mais se garantem as propriedades específicas desejadas para um revestimento, como por exemplo sua resistência à corrosão. Portanto, o controle da taxa de diluição e das variáveis que podem afetá-la torna-se importante para obter-se um revestimento de qualidade (DUPONT; MARDER, 1996).

Nessa perspectiva de obter-se menores diluições, o processo PTA (Plasma Transferred Arc) surge como uma alternativa para a deposição de revestimentos, apresentando duas

configurações básicas: PTAA (Plasma de Arco Transferido Alimentado com Arame) e a segunda variação PTAP (Plasma de Arco Transferido alimentado com Pó). Alguns autores apontaram rendimentos de deposição superiores a 85% para o segundo processo (BEWLEY, 1978; RAGHU; WEBBER, 1996), enquanto outros afirmaram total ausência de respingos para o primeiro (OLIVEIRA, 2001).

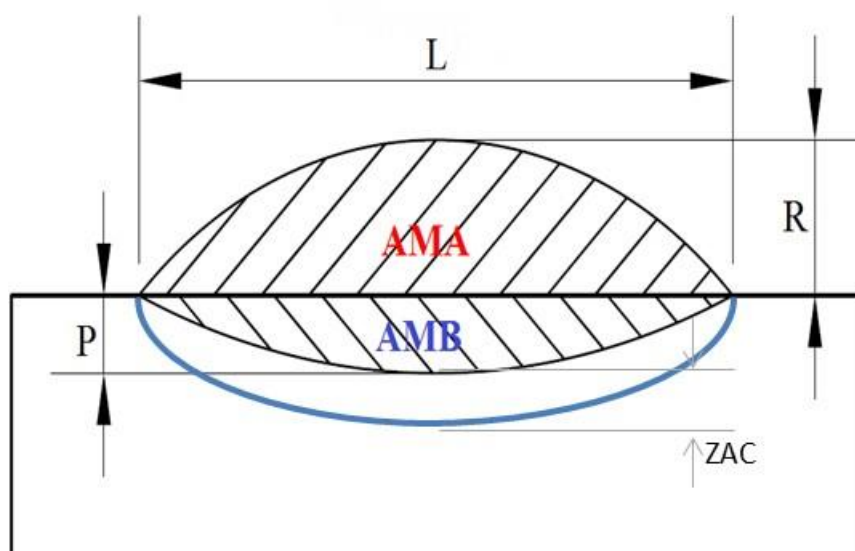


Figura 2.1. Características do cordão de solda,  $L$  (largura),  $R$  (reforço),  $P$  (penetração),  $AMA$  (área adicionada pelo metal de adição),  $AMB$  (área fundida do metal de base).

O processo PTAP apresenta temperaturas do arco mais elevadas quando comparado a outros processos, uma maior constrição do arco por causa do bico constritor (RAGHU; WEBBER, 1996), uma coluna de arco mais estável e rígida com uma maior concentração de energia, que resulta numa alta taxa de fusão do pó (LIU, Y.-F. et al., 2006; XIBAO et al., 2006). Tais propriedades intrínsecas ao processo favorecem alta taxa de fusão e uma baixa diluição, que são duas importantes características para a escolha do processo de deposição de revestimentos.

Numa análise comparativa entre os processos PTAP e TIG, segundo Glynn (2007) o teor de ferro presente em depósitos de aço inoxidável 304, resultante da diluição do substrato de aço, cai acentuadamente à medida em que se afasta da interface substrato/depósito, como pode ser observado na Figura 2.2. Além disso, observa-se a menor diluição de ferro do substrato no revestimento para o revestimento depositado por PTAP que para o TIG.



Como o processo PTAP possui uma faixa maior para controle da energia aplicada e do aporte térmico, isso propicia menores taxas de diluição e, por conseguinte, uma menor taxa de ferro no depósito, o que é muito importante para garantir elevada resistência à corrosão. Segundo as normas (NACE, 2001; ANSI/API, 2004; ASME, 2010) que regem tais procedimentos, o teor de Fe permissível em um revestimento não ferroso estaria entre 5% e 10% em massa, dependendo da condição de atuação do componente revestido.

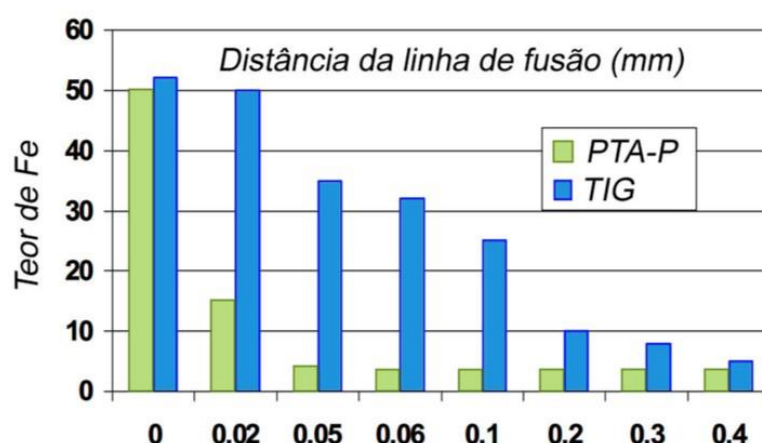


Figura 2.2: Variação do teor de Fe a partir da interface. Adaptado (GLYNN, 2007).

Não somente os parâmetros operacionais do processo (abordados na sequência) estão relacionados com a capacidade produtiva do PTAP, mas também a granulometria, a dinâmica e o comportamento térmico do pó. A eficiência do processo está relacionada ao tipo de material de adição. No caso de material granular, o tamanho das partículas interfere diretamente nessa eficiência. Segundo Xibao e Hua (1998), existe um valor ótimo granulometria do pó para cada conjunto de parâmetros do arco. No interior do arco pode ocorrer a fusão total, parcial ou a vaporização dos particulados, e tais fatos interferem na eficiência de fusão e também na eficiência do processo. O material parcialmente fundido retira calor da poça para sua fusão total e a mesma atua como uma fonte secundária de calor para que esta fusão ocorra, o que causa um resfriamento da poça fundida e contribui consequentemente para menor diluição (XIBAO et al., 2006).

Assim, parâmetros energéticos da soldagem, granulometria do pó, projeto construtivo da tocha e volume de pó poderão interferir na quantidade de pó que chega à poça. A dinâmica de transferência da partícula até a poça de fusão também pode interferir na diluição no sentido de que a quantidade de material a ser fundido, a velocidade e a quantidade de

movimento das partículas que chegam à poça de fusão podem alterar a intensidade com que as mesmas atingem a poça, afetando a absorção de calor pela poça (XIBAO; HUA, 1998).

Os principais parâmetros a serem definidos e controlados para a parametrização do processo são: corrente de soldagem, recuo do eletrodo, características do orifício constritor do bico (diâmetro e ângulo de convergência), distância bico-peça, velocidade de soldagem, taxa de alimentação e gases utilizados (DIAZ; DUTRA; D'OLIVEIRA, 2011). Os parâmetros são definidos segundo Ribeiro (2007) da seguinte forma e alguns deles são apresentados na Figura 2.3.

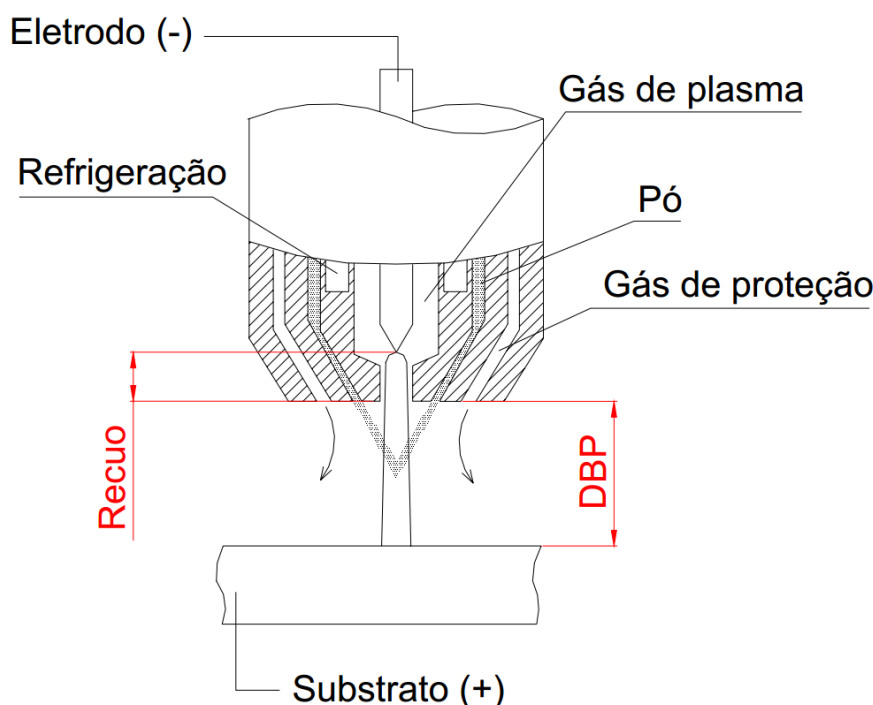


Figura 2.3: Representação esquemática de uma tocha para o processo PTAP e de alguns parâmetros operacionais.

#### a) Corrente de soldagem

O aporte térmico, a energia de soldagem e a taxa de fusão envolvidos no processo estão intrinsecamente relacionados com a intensidade da corrente. Baixos valores de corrente podem resultar em falta de fusão na lateral dos cordões de solda e altos valores de corrente podem acarretar numa maior penetração, maior taxa de fusão, maior taxa de diluição e até mesmo na evaporação do pó. Dessa forma, a otimização para os valores de corrente acontece quando o mínimo de corrente resulta no máximo de fusão do pó alimentado.

#### b) Recuo do eletrodo

O recuo do eletrodo é definido como a distância da ponta do eletrodo até a face externa do bocal da tocha. Esse parâmetro influencia o grau de constrição do arco e parâmetros geométricos como penetração e largura do cordão. Maiores recuos fornecem cordões mais estreitos e com maior penetração, devido à redução do efeito de constrição do arco, o que produz uma área maior de incidência do mesmo sobre o substrato (DÍAZ, 2005).

#### c) Orifício do bico constritor

O bico constritor apresenta um orifício central que influencia na qualidade do revestimento no sentido que este determina o grau de constrição do arco, sendo alcançada uma maior constrição com diâmetros menores. Desse modo, o diâmetro do orifício tem uma influência direta nas características geométricas do cordão (largura e penetração) e dessa forma na diluição.

#### d) Distância bico-peça (DBP)

Esse parâmetro refere-se à distância estabelecida entre a parte externa do bico até a superfície do substrato. O processo permite variações no comprimento do arco na ordem de 10 a 15 mm e ainda assim garante a homogeneidade dos depósitos obtidos. Segundo Bellezze; Roventi; Fratesi (2004), para valores de DBP acima dessa faixa, a proteção gasosa pode perder sua eficácia. Maiores valores de DBP podem resultar em menores diluições porque tal variável, associada ao recuo e ao grau de constrição do arco também interfere na área de incidência do arco sobre o substrato (DÍAZ, 2005).

#### e) Velocidade de soldagem

A velocidade de soldagem refere-se ao movimento da tocha em relação ao substrato, que, em linhas gerais estabelece a quantidade de calor transferida ao mesmo por unidade de comprimento. É uma variável que tem influência na capacidade produtiva do processo e também nas características morfológicas da poça de fusão.

#### f) Características e taxa de alimentação do pó

A taxa de alimentação de pó é definida pela quantidade de material que é transportada até o arco, normalmente em unidade de massa por unidade de tempo. A quantificação dessa variável é dependente da característica do pó, da corrente de soldagem e da utilização ou não de tecimento. A taxa de alimentação de pó tem influência significativa na qualidade do depósito, podendo influenciar na diluição e nas características geométricas do cordão.

#### g) Gases e vazão utilizados

O equipamento do processo PTAP utiliza três fluxos de gás: proteção, plasma e arraste. O gás de plasma é um gás inerte que envolve o eletrodo de tungstênio dentro da tocha. O argônio é normalmente utilizado como gás de plasma porque promove uma proteção efetiva. Esse gás é aquecido e ionizado para formar a coluna do arco, responsável pelo transporte de cargas entre o eletrodo e o substrato. Vazões excessivas do gás de plasma causam penetração excessiva, imperfeições superficiais, tais como poros, enquanto que vazões insuficientes causam instabilidade do arco e desgaste do eletrodo (AWS, 1998).

O gás de proteção é o gás que protege a poça fundida da contaminação com o ar atmosférico. É necessário adequar a vazão de gás de proteção para cada faixa de corrente e velocidade de soldagem utilizada. Uma vazão menor de gás de proteção tenderá a proporcionar maior diluição, maior largura e menor altura do cordão, devido à menor taxa de resfriamento (RIBEIRO, 2007).

O gás de arraste do pó é utilizado para transportar o pó até o bocal da tocha e penetrar no arco de forma convergente. O gás para transporte de pó mais comum para o PTAP é o argônio. A faixa de valores da vazão do gás de arraste deve ser devidamente controlada no sentido que uma alta vazão de gás pode injetar o pó de forma turbulenta na poça e comprometer a qualidade do revestimento (BELLEZZE; ROVENTI; FRATESI, 2004).

Os parâmetros principais do processo PTAP devem ser analisados e devidamente monitorados, pois apresentam influência direta na qualidade final do revestimento. Muitos desses parâmetros são controlados de forma independente, o que permite uma maior liberdade do processo, mas faz-se necessário uma análise detalhada dos mesmos e a inter-relação entre eles.

Diversos autores enumeram as vantagens do PTAP em relação ao TIG, que seria um processo de soldagem convencional também adequado para a deposição de revestimentos devido à sua menor diluição que os demais processos convencionais (RAGHU; WEBBER, 1996; LIU et al., 2016; ZHANG; JIANG; CHEN, 2016):

- Maior estabilidade e rigidez do arco;
- Maior velocidade de deposição, devido à maior concentração de energia;
- Os depósitos obtidos são homogêneos e densos, com excelente união metalúrgica entre o metal de adição e o metal de base;
- Possibilidade de se obter menor diluição;
- O eletrodo está confinado no bocal de constrição, sendo impossível seu contato com a peça a ser revestida, bem como com o pó de alimentação; esse arranjo

dá maior vida ao eletrodo e elimina a possibilidade de inclusão de tungstênio no revestimento, bem como a contaminação do eletrodo pelo pó;

- O arco-piloto do processo por plasma permite sua visualização pelo soldador, através das lentes de proteção, o que facilita o posicionamento preciso da tocha de soldagem na abertura do arco. Outra característica importante do arco-piloto é a de permitir a abertura instantânea do arco de soldagem, mesmo com baixa intensidade de corrente;
- Maior flexibilidade na formulação de novas ligas.

E como principais desvantagens são citadas por diversos autores (BEWLEY, 1980; RAGHU; WEBBER, 1996):

- Equipamento de maior complexidade, o que gera maior custo de manutenção;
- O equipamento é relativamente caro em relação aos processos convencionais de soldagem e necessita de uma instalação permanente;
- O consumo de gás argônio é um pouco maior que nos demais processos convencionais de soldagem;
- Requer do operador maior conhecimento do processo, quando comparado com os demais processos convencionais de soldagem em função do número de parâmetros e variáveis a serem controlados;
- A tocha é mais complexa, o eletrodo requer configuração e posicionamento precisos, havendo também necessidade de seleção correta do diâmetro do bocal de constrição e da vazão do gás de plasma, de arraste e de proteção.

## 2.2 LIGA INCONEL 625

### 2.2.1 Microestrutura da liga Inconel 625

As superligas fazem parte de um conjunto de materiais especiais para a engenharia aos quais não se aplica uma definição estrita, mas uma definição comumente aceita é que uma superliga tem como base os elementos como o níquel, o cobalto e o ferro. A essas ligas podem ser adicionados múltiplos outros elementos de liga para conferir ao material final propriedades específicas. A principal característica de uma superliga é que a combinação desses elementos eleva drasticamente sua resistência mecânica a altas temperaturas em ambientes severos (SIMS; STOLOFF; HAGEL, 1987).

A principal aplicação que levou ao estudo e ao desenvolvimento de superligas foram os motores e peças em geral de turbinas a gás, mas foram estendidas com sucesso em outras aplicações, como componentes de foguetes, reatores nucleares, fornos industriais, trocadores de calor, equipamentos petroquímicos, equipamentos de produção de petróleo, turbo compressores automotivos e dispositivos biomédicos. Superligas são ligas metálicas que exigem um alto nível de investimento, obtidas por meio de uma composição química e processamento complexos, que tornam o custo das mesmas tipicamente na faixa de 30 a 200 vezes a do aço inoxidável (GEDDES; LEON; HUANG, 2010).

As ligas à base de níquel ocupam um importante papel dentro da engenharia pelo seu vasto campo de aplicação em ambientes de serviço que requerem características específicas como resistência à corrosão e excelentes propriedades mecânicas a elevadas temperaturas. O níquel possui uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), não passa por transformações alotrópicas até temperaturas próximas ao seu ponto de fusão, possui uma ampla faixa de solubilidade com Fe, Cr e Co. Essas características possibilitam múltiplas combinações para a formação de diversas superligas (SIMS; STOLOFF; HAGEL, 1987). De acordo com (SIMS; STOLOFF; HAGEL, 1987; DAVIS; COMMITTEE, 2000) as ligas à base de níquel possuem uma matriz austenítica (gama  $\gamma$ ) e são classificadas de acordo com seu mecanismo para o aumento de sua resistência mecânica e de suas características específicas, sendo elas:

- Ligas endurecidas por solução sólida;
- Ligas endurecidas por precipitação;
- Ligas endurecidas por dispersão de óxido;
- Ligas fundidas.

O mecanismo de endurecimento por solução sólida é aplicável em diversas ligas à base de níquel, que contêm átomos de soluto e átomos de solvente combinados numa solução sólida substitucional, ou seja, são átomos de soluto substituindo átomos de solvente em sua estrutura cristalina. A solubilidade máxima do níquel numa solução sólida é variável dependendo do elemento de liga que está sendo adicionado, e consequentemente da compatibilidade de cada tipo de átomo (raio atômico, estrutura cristalina, eletronegatividade e valência). Por exemplo o Mo apresenta cerca de 20% de solubilidade no Ni ao passo que o Cr apresenta cerca de 35-40%. Os elementos que formam soluções sólidas com melhores propriedades mecânicas são: Cr; W; Ti; Mo; Fe, Cu e Co (DONACHIE; DONACHIE, 2002).

As ligas Ni-Cr-Mo são endurecidas por solução sólida devido à grande quantidade de elementos de liga adicionados à sua composição química e podem apresentar uma grande variabilidade na microestrutura. No entanto, durante o processo de solidificação dessas ligas, podem ocorrer variações químicas ou segregações que ocasionam o aparecimento de fases secundárias que normalmente são indesejáveis. Dentre as fases secundárias dessas ligas pode-se citar: fase delta ( $\delta$ ); fase eta ( $\eta$ ); as fases topologicamente compactas (TCP) – fase sigma ( $\sigma$ ), fase mi ( $\mu$ ), fase P e fases Laves, carbonetos, nitretos e boretos. Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** são apresentadas as fases que podem estar presentes nas ligas de níquel de acordo com (ASM, 1990) identificadas pelo tipo de fase, estrutura e fórmula.

Tabela 2.1: Fases observadas em superligas a base de níquel. Fonte: (ASM, 1990)

Fase	Estrutura	Fórmula		Fase	Estrutura	Fórmula
$\gamma'$	CFC	$\text{Ni}_3\text{Al}$ , $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$		$\text{M}_6\text{C}$	CCC	$\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$
$\eta$	HC	$\text{Ni}_3\text{Ti}$		$\text{M}_7\text{C}_3$	Hexagonal	$\text{Cr}_7\text{C}_3$
$\gamma''$	TCC	$\text{Ni}_3\text{Nb}$		$\mu$	Rombédrica	$(\text{Fe,Co})_7(\text{Mo,W})_6$
$\delta$	Ortorrômbica	$\text{Ni}_3\text{Nb}$		$\sigma$	Tetragonal	$\text{FeCrMoNi}$
MC	Cúbica	$\text{TiC}$ , $\text{NbC}$ ,		Laves	Hexagonal	$\text{Fe}_2(\text{Nb,Ti,Mo,Ta})$
$\text{M}_{23}\text{C}_6$	CCC	$(\text{Cr,Fe,W,Mo})_{23}\text{C}_6$		P	Ortorrômbica	$\text{Cr}_9\text{Mo}_{21}\text{Ni}_{20}$

O endurecimento por precipitação promove a formação de partículas de precipitados finos dispersos pela rede cristalina. Com a diminuição da temperatura ocorre a formação de uma solução sólida supersaturada onde precipitam-se os átomos de soluto. Tais partículas atuam como obstáculos à movimentação das discordâncias, aumentando assim a resistência mecânica do material. Os principais tipos de precipitados que se formam nas superligas de níquel são o  $\gamma'$  e o  $\gamma''$  que são responsáveis pelo aumento de resistência mecânica e estabilidade dessas ligas a elevadas temperaturas. A morfologia desse precipitados é variável dependendo da deformação sofrida pela rede cristalina na interface matriz/precipitado (ASM, 1972). A formação de carbonetos no processo de endurecimento por precipitação não é comum em ligas de níquel, porém o carbono reage com elementos adicionados a estas ligas formando carbonetos, dentre os quais os mais comuns são: MC;  $\text{M}_6\text{C}$ ;  $\text{M}_7\text{C}_3$  e  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ . A influência desses carbonetos nas propriedades das ligas é variável dependendo do tipo de

carboneto, tamanho, forma e distribuição na estrutura cristalina (DONACHIE; DONACHIE, 2002).

As ligas endurecidas por dispersão de óxido são obtidas por meio da dispersão de partículas de finos óxidos refratários como  $Ti_2O_3$ ,  $ThO_2$ ,  $Y_2O_3$  pela matriz. A microestrutura dessas ligas é composta por uma matriz  $\gamma$  com precipitados  $\gamma''$  e partículas finas de óxido dispersas tanto na matriz quanto nos precipitados, o que gera um aumento substancial na resistência mecânica (BHADESHIA, 1997). Tais materiais são normalmente obtidos por metalurgia do pó.

As ligas fundidas apresentam tanto mecanismos de endurecimento por solução sólida quanto por precipitação. Uma quantidade razoável de silício é adicionada a essas ligas para melhorar a fluidez do metal fundido. Tal elemento pode prejudicar a soldabilidade devido à formação de trincas (DAVIS; COMMITTEE, 2000).

As diferentes propriedades mecânicas e específicas, como resistência à corrosão e ao desgaste obtidas nas ligas de níquel, estão diretamente relacionadas com cada um dos elementos presentes na sua composição química. Dentre os principais elementos que atuam nessas propriedades podem-se citar (ASM, 1972; SIMS; STOLOFF; HAGEL, 1987; ASM, 1990; DONACHIE; DONACHIE, 2002):

Cromo (Cr) – responsável pela formação do óxido de cromo ( $Cr_2O_3$ ), uma película espessa e altamente aderida à superfície do material, que lhe confere resistência à corrosão e possibilita o aumento das propriedades mecânicas pelo mecanismo de endurecimento por solução sólida. Para ligas com teores de cromo acima de 20% tem-se um aumento na resistência à corrosão em altas temperaturas (HAYES et al., 2006) e também aumenta-se fortemente a tendência à formação de carbonetos;

Molibdênio (Mo) – contribui para o aumento da resistência à corrosão em atmosferas ácidas não oxidantes a elevadas temperaturas e também à corrosão por frestas e pites. No entanto, é um formador das fases topologicamente compactas que reduzem a resistência mecânica e à corrosão, além de promover a formação de carbonetos (BOJINOV et al., 2001);

Nióbio (Nb) – atua no aumento da resistência mecânica por solução sólida e por precipitação (precipitados do tipo  $\gamma''$ ), promove a formação de alguns tipos de carbonetos, atua fortemente na segregação de elementos no líquido durante a solidificação, atua na formação da fase Laves (CHANG; LAI; HWANG, 1994; DUPONT et al., 1998; DUPONT; ROBINO, 1999);



Ferro (Fe)– contribui para o aumento da solubilidade do carbono no Níquel, contribui para o endurecimento por solução sólida, melhorando assim a resistência a altas temperaturas, mas as suas quantidade numa liga de Ni devem ser limitadas por reduzir a resistência à corrosão das mesmas (NACE, 2001);

Carbono (C) – possibilita a formação de carbonetos associados com outros elementos de liga, que quando precipitados nos contornos de grão limitam o deslizamento dos mesmos, propiciando aumento de resistência mecânica. Por outro lado, a precipitação de carbonetos empobrece a matriz de elementos como Cr e Mo, podendo comprometer a resistência à corrosão da liga. Além disso, alto teor de C pode ocasionar a formação de filmes prejudiciais à resistência à corrosão em altas temperaturas.

No caso do Inconel 625, liga de interesse do presente trabalho, como a solidificação ocorre fora do equilíbrio na condição soldada, onde , é comum o aparecimento de fases TCP como a fase  $\sigma$  (sigma), a fase Laves e carbonetos, fases estas que podem alterar as propriedades mecânicas e de corrosão do material (CIESLAK et al., 1988). Dessa forma foi realizada uma revisão teórica dos conceitos microestruturais em função apenas das fases passíveis de se formarem no Inconel 625 na condição soldada.

A matriz  $\gamma$  está presente em todas as ligas à base de níquel e permite a solubilização de elementos como: Cr; Fe; Mo; W e Co em solução sólida. No entanto, elementos de liga como Al e Ti, quando adicionados às superligas, se combinam com o Ni e agem como formadores da fase  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ ), a qual propicia o endurecimento por precipitação (DURAND-CHARRE, 1998; DAVIS; COMMITTEE, 2000). A resistência mecânica da fase  $\gamma$  decresce com o aumento de temperatura, ao passo que a da fase  $\gamma'$  aumenta até cerca de 900°C e a partir de então começa a decair. Desse modo, a fase  $\gamma'$  apresenta-se estável a elevadas temperaturas, mantendo assim a elevada resistência mecânica do material quando em uso nessas condições. Assim, as características da fase  $\gamma'$  como tamanho, formato, distribuição e quantidade exercem uma forte influência sobre as propriedades mecânicas das superligas de níquel, uma vez que estes precipitados provocam deformações na rede cristalina que funcionam como barreiras à movimentação de discordâncias e gerando o endurecimento (SIMS; STOLOFF; HAGEL, 1987; WANDERKA; GLATZEL, 1995; SAFARI; NATEGH, 2009).

A deformação plástica promove uma desordem na rede cristalina, denominada de incoerência, na interface das fases  $\gamma/\gamma'$ . Uma incoerência, ou seja, uma deformação na rede da ordem de 0,05% propicia a formação de uma fase  $\gamma'$  de formato esférico. À medida que

essa deformação da rede aumenta, a fase  $\gamma'$  assume a forma de cubos e para valores acima de 1,25% adquire o formato de placas (SIMS; STOLOFF; HAGEL, 1987; SMITH, 1993; GLATZEL, 1994). O ferro atua como um catalisador para o aparecimento da fase  $\gamma''$  nas ligas Ni-Fe que contêm Nb. Esta é uma fase metaestável de estrutura tetragonal de corpo centrado, possui uma morfologia de disco e precipita gerando uma baixa deformação com a matriz austenítica ( $\gamma/\gamma''$ ) (ASM, 1972; 1990; DURAND-CHARRE, 1998).

Shankar; Rao; Mannan (2001), estudando o envelhecimento do Inconel a 650°C, observaram um aumento no limite de escoamento e uma redução da ductilidade com o tempo de envelhecimento. Esse aumento é devido à precipitação da fase  $\gamma''$ . O envelhecimento por um longo período tempo a esta temperatura resultou também na precipitação da fase  $\delta$ . Os autores também verificaram que o material exposto a uma temperatura de 850°C por uma hora sofreu uma redução no limite de escoamento, porque nessas condições houve a dissolução completa da fase intermetálica  $Ni_2(Cr, Mo)$  e a formação da fase  $\gamma''$ .

Os carbonetos são precipitados encontrados com frequência nas ligas de níquel, apresentando propriedades e morfologias diversas. Os carbonetos mais comuns nessas ligas são  $MC$ ,  $M_6C$ ,  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$  (onde M é um ou mais elementos metálicos formadores de carbonetos). O teor de C nas ligas de níquel usualmente é da ordem de 0,02% a 0,2%. Mesmo em baixas quantidades, durante o processo de solidificação o C se combinará com elementos como Ti, Ta, Cr, Nb e Mo. O carboneto primário  $MC$  possui geralmente uma morfologia que pode variar entre globular e placas, são formados normalmente durante a solidificação, são bastante estáveis, se distribuem de forma heterogênea pela matriz e com baixa orientação com a mesma (ASM, 1972). Ao passar por tratamentos térmicos a temperaturas elevadas (em torno de 815 a 980°C) os carbonetos primários podem se decompor no carboneto do tipo  $M_6C$  e a temperaturas na faixa de 760 a 980°C no carboneto do tipo  $M_{23}C_6$  (SIMS; STOLOFF; HAGEL, 1987; DURAND-CHARRE, 1998). Os carbonetos do tipo  $M_6C$  atuam no controle do tamanho de grão e na precipitação de fases, assim contribuem para o controle da ductilidade, mas geralmente são formados quando se tem altos teores de Mo ou W (ASM, 1990; DAVIS; COMMITTEE, 2000). Os carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ , além de pela decomposição do carboneto primário, também podem ser formados por carbono residual existente na matriz da liga. Frequentemente estão presentes nos contornos de grãos, mas também podem ser encontrados ao longo dos contornos de maclas e de falhas de empilhamento (ASM, 1972; 1990). A formação deste carboneto é favorecida em ligas com elevados teores de Cr, Ti e Al, enquanto altos teores de Mo e W tendem a formar mais

facilmente o carboneto do tipo  $M_6C$ , ao passo que altos teores de Nb e Ta promovem a formação do carboneto primário MC (DONACHIE; DONACHIE, 2002).

Os carbonetos  $Cr_7C_3$  são ricos em Cr, apresentam uma morfologia de placas de formato irregular, são normalmente encontrados em ligas com baixos teores de Cr e baixos teores de elementos reativos e refratários (SIMS; STOLOFF; HAGEL, 1987). São carbonetos metaestáveis que, quando sofrem tratamento térmico de envelhecimento, se decompõem no carboneto secundário  $M_{23}C_6$ .

Em ligas de níquel e cobalto, a formação de um tipo de fase denominada de fase topologicamente compacta (TCP) são muitas vezes indesejadas. Sua formação pode acontecer durante processos de soldagem, tratamentos térmicos ou durante a operação em exposição a elevadas temperaturas, o que compromete as propriedades mecânicas do material. Dentre estas estruturas pode-se citar as fases  $\delta$ ,  $\eta$  e  $\sigma$ ,  $\mu$  e Laves. Estas fases frequentemente são formadas por elementos como Ni, Cr, Co, Mo, W e Re. Dessa forma, a composição química da liga tem um importante papel na formação dessas fases. No entanto, em condições onde ocorre a solidificação fora do equilíbrio, pode ocorrer segregação de elementos, ocasionando a precipitação dessas fases tanto no centro da dendrita quanto em regiões interdendríticas (NYSTROM et al., 1997)

A presença do Nb no Inconel 625 pode propiciar a formação da fase  $\delta$  quando expostos a elevadas temperaturas por períodos longos de tempo. A fase  $\delta$  pode apresentar um efeito benéfico e desejável quando a sua precipitação é controlada nos contornos de grão, o que evita a propagação de trincas. Porém, para grandes quantidades de fase  $\delta$ , o material pode ter sua resistência mecânica reduzida (SHANKAR; RAO; MANNAN, 2001; GUOGE et al., 2006).

A fase  $\sigma$  é um composto intermetálico de elevada dureza e extremamente frágil, sua morfologia se apresenta na forma de longas placas ou forma de agulhas que favorecem a propagação de trincas (DURAND-CHARRE, 1998). Durante a sua formação, essa fase retira elementos de liga da matriz que auxiliam no aumento da resistência mecânica da liga, o que reduz as propriedades mecânicas do material. (KONG; CHEN, 2004) observaram que há uma tendência de formar a fase  $\sigma$  nas adjacências do carboneto primário do tipo MC, ao passo que o carboneto secundário  $M_{23}C_6$  tende a eliminar a formação dessa fase. A fase  $\mu$  também é um composto intermetálico que apresenta características muito similares à fase  $\sigma$  no que se refere a morfologia, modo de formação e danos as propriedades mecânicas do material (YANG et al., 2006).

A fase Laves é um composto intermetálico que pode assumir formas estequiométricas complexas, apresenta uma boa resistência mecânica a elevadas temperaturas, mas é frágil à temperatura ambiente. Vários autores (CHANG; LAI; HWANG, 1994; OGBORN; OLSON; CIESLAK, 1995). (DUPONT; ROBINO, 1999) observaram que a microestrutura final é totalmente dependente da composição química e do processo de solidificação, sendo que teores maiores de Nb e C favorecem a formação do NbC, ao passo que altos teores de Nb e baixo C favorecem a formação de fase Laves.

Em suma, as fases TCP  $\sigma$ ,  $\mu$  e Laves apresentam um efeito prejudicial às propriedades das superligas de níquel. Devido às suas morfologias em forma agulhas propiciam a propagação de trincas, levando à fratura frágil e por extraírem elementos de liga da matriz reduzem suas propriedades mecânicas.

### 2.2.2 Solidificação

A deposição de revestimentos por soldagem passa por processos de solidificação do metal fundido, durante os quais ocorrem transformações de fases que são extremamente dependentes dos fatores cinéticos e termodinâmicos e que influenciam diretamente a microestrutura formada. De acordo com os conceitos de solidificação, um sólido resultante terá a mesma composição do líquido fundido que o originou. No entanto, para ligas, esse processo é mais complexo, uma vez que existirá uma interface sólido/líquido cuja natureza dependerá do balanço termodinâmico. Dessa forma, as composições químicas do sólido e do líquido na interface são variáveis de acordo com as condições termodinâmicas. Essas interferem na composição química do primeiro sólido formado e na composição química do líquido remanescente, podendo ocorrer a segregação de fases interdendríticas (KURZ, 1998). Uma condição de solidificação fora do equilíbrio sob altas taxas de resfriamento influencia diretamente na nucleação do sólido e, por conseguinte, no tamanho de grão e na sua morfologia, bem como na homogeneidade da composição química e nas propriedades mecânicas do material (SOLOMON, 1993).

Na soldagem de revestimentos, as técnicas que utilizam alta densidade de energia provocam um elevado gradiente de temperatura na interface sólido/líquido da linha de fusão. Ocorre inicialmente uma solidificação planar nesta região de interface substrato/revestimento. A diminuição do gradiente térmico no centro da poça de fusão promove o crescimento de uma estrutura não planar (celular e dendrítico) (KOU, 1987).

Variações nos parâmetros de soldagem (diminuição da tensão e /ou corrente de soldagem, ou aumento da velocidade de soldagem) alteram o aporte de calor e interferem no tipo de crescimento da interface, podendo causar refinamento da microestrutura e segregação de soluto (SOLOMON, 1993).

A microestrutura de Inconel 625 sob uma condição soldada para dois grupos de amostras com diferentes teores de Mo e Nb foi avaliada (OGBORN; OLSON; CIESLAK, 1995). Detectou-se para o primeiro conjunto de amostras microsegregação de Mo para a região interdendrítica e formação de fases TCP oriundas da condição fora do equilíbrio. Para o segundo conjunto de amostras verificou-se uma tendência maior em segregar Nb para a região interdendrítica e formar fase Laves, mostrando a influência da composição no processo de solidificação e na microestrutura final.

Analisando diferentes amostras de Inconel 625, com diferentes teores de C, Si e Nb, Cieslak et al (1988) observaram a formação de fases interdendríticas do tipo: MC, Laves e  $M_6C$ . Para uma amostra com baixo C e ausência de Si, a fase formada predominante era a Laves. Para uma condição com alto teor de C e ausência de Si, a fase formada era o carboneto NbC. Já para uma amostra com baixo teor de Si e C, as fases formadas preferencialmente foram a Laves e o carboneto  $M_6C$ . Os autores ainda observaram que nas ligas contendo Si, o mesmo segregava-se nas fases Laves e no carboneto  $M_6C$  e também ocorria o enriquecimento preferencial de pequenas fases de Nb. Dupont (1996), avaliando o comportamento de Inconel 625 depositado por soldagem, também observou a formação da fase Laves altamente enriquecida por Nb, Mo e Si. A reação de solidificação e o potencial de microsegregação dos principais elementos de liga no depósito são semelhantes aos observados em outras ligas à base de Ni-Nb, como por exemplo o Inconel 718. O autor também concluiu que as trincas de solidificação observadas no depósito ocorreram em consequência da ampla faixa de temperatura de solidificação ( $\sim 170^\circ\text{C}$ ) e pela formação fase Laves.

A grande maioria das ligas de níquel apresentam uma elevada resistência à corrosão quando comparadas aos aços inoxidáveis. Também apresentam maior resistência à corrosão sob tensão, maior resistência à corrosão localizada e excelente resistência à corrosão em ambientes oxidantes e redutores. A elevada resistência à corrosão conferida a esses materiais se deve aos elementos de liga que fazem parte de sua constituição. Hayes et al. (2006) avaliaram o efeito do Cr na passividade de ligas à base de níquel e observaram que ocorre formação de um filme de óxido na superfície do metal composto principalmente por  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Esses autores também observaram que podem ocorrer variações nesse filme de óxido

dependendo da concentração de Cr na liga. Os autores ainda afirmam que maiores teores de Cr (acima de um valor crítico de 11% em peso) favorecem uma grande melhoria na resistência à corrosão. Segundo Allano (2013) num estudo em ligas à base de níquel observaram que o Cr forma um filme protetor composto por  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , enquanto que o Mo atua na repassivação do pite formado. Esse comportamento do Mo relativo à repassivação do pite é devido à formação de um óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_2$ ) que bloqueia tanto a propagação do pite, quanto a difusão de espécies para dentro ou fora do pite.

Lloyd et al. (2004) identificaram que para altas concentrações de cromo o óxido formado apresenta uma camada interna rica em Cr e uma camada externa rica em Cr e Mo. Quando avaliada sua resistência à corrosão, ligas com teores de Cr acima de 20% resultaram em densidades de correntes de dissolução muito baixas. O efeito do Mo na passivação de metais e ligas não está muito esclarecido. Alguns trabalhos (ILEVBARE; BURSTEIN, 2001; LLOYD et al., 2004), afirmam que a formação do óxido  $\text{MoO}_4^{2-}$  associado ao filme passivo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) pode causar um aumento na resistência à corrosão localizada, porque o óxido de molibdênio atua como um seletor de cátions e inibe a incorporação de íons cloretos no filme passivo, prevenindo a quebra do filme e o início do ataque localizado. Outros autores (KIM; MITTON; LATANISION, 2010) afirmam que em ambientes contendo cloretos, Cr e Mo melhoram a resistência à corrosão, mas Mo sem Cr não atua na resistência à corrosão.

De um modo geral, a alta capacidade de resistir à corrosão das ligas de Ni-Cr-Mo, é devida à formação de uma camada protetora de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), enquanto que o Mo atua na melhora do comportamento de repassivação e, por conseguinte, melhora a resistência à corrosão localizada do material.

### 2.3 MICROABRASÃO

Desgaste abrasivo é definido por (ZUMGAHR, 1987) como a perda de material entre superfícies que apresentam um movimento relativo, produzido pela introdução de partículas duras nesse contato ou por asperidades duras presentes na superfície do contracorpo. Essas partículas duras podem ser oriundas do material em uso, de fragmentos provenientes do processo de desgaste ou da contaminação acidental por uma fonte externa.

O ensaio de microabrasão foi proposto na década de 1990 para avaliar a resistência à abrasão através da formação e monitoramento de uma calota esférica na amostra causada pela

presença de uma lama abrasiva entre um contracorpo esférico girante e a amostra sob a ação de uma carga normal (RUTHERFORD; HUTCHINGS, 1996).

A classificação do desgaste microabrasivo ocorre em função da dinâmica da partícula abrasiva no contato (TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999; ADACHI; HUTCHINGS, 2003). O mecanismo de desgaste microabrasivo definido por o deslizamento, ocorre quando partículas abrasivas presentes na interface do contato deslizam entre a superfície do corpo e do contra corpo ocasionando sulcos e riscos. Já o desgaste abrasivo por rolamento ocorre quando as partículas abrasivas rolam no contato, causando uma série de microindentações na superfície de ambos os corpos. Também é relatado na literatura a ocorrência de mecanismos de desgaste mistos. Trezona; Allsopp e Hutchings (1999) observaram que eventualmente pode ocorrer que parte dos abrasivos rolem no contato entre as superfícies e parte das partículas deslizem; nesse caso ocorre um misto de riscos/sulcos e microindentações na superfície do corpo.

Em microabrasão, a dinâmica da partícula abrasiva é definida basicamente em função da concentração de partículas no fluido abrasivo, da carga aplicada, da forma da partícula abrasiva, da severidade do contato ( $S$ ) e da dureza relativa entre o corpo ( $H_c$ ) e o contracorpo ( $H_e$ ), ( $H_e/H_c$ ) conforme (ADACHI; HUTCHINGS, 2003). A severidade do contato ( $S$ ) é calculada de forma empírica e dependente de alguns fatores como: área do contato entre a amostra e a esfera; concentração de abrasivos na interface, durezas das superfícies e carga aplicada (ADACHI; HUTCHINGS, 2003). A Figura 2.4 mostra a relação entre carga, concentração de abrasivos e dinâmica da partícula para dois abrasivos com diferentes durezas.

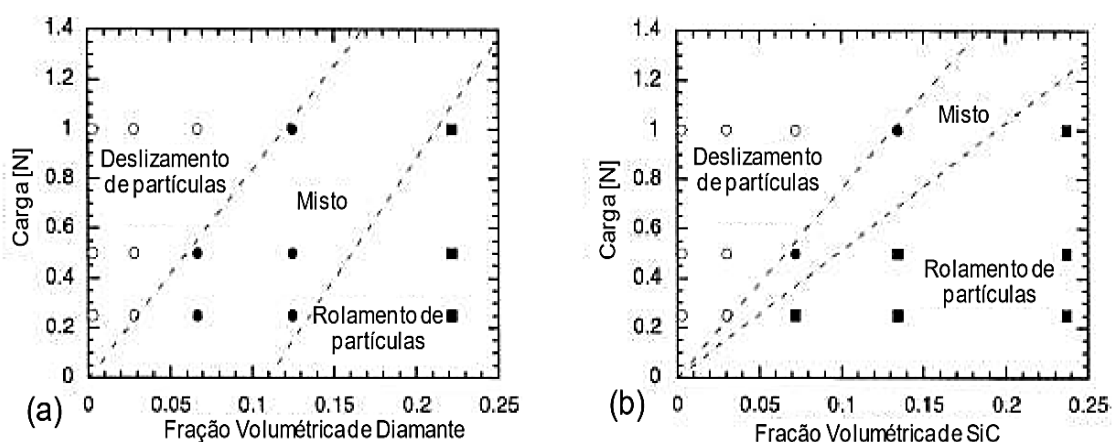


Figura 2.4: (a) Dinâmica da partícula em função da carga e da fração volumétrica de abrasivos distintos no fluido em um teste de microabrasão, (a) diamante com uma partícula de  $\varnothing = \pm 3,0$

$\mu\text{m}$  e (b) SiC com  $\sigma = \pm 4,25 \mu\text{m}$  (adaptado de (TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999)).

Observa-se na Figura 2.4 que para altas cargas e/ou baixas concentrações de abrasivo o mecanismo predominante é o deslizamento das partículas. Baixas cargas e/ou altas concentrações de abrasivo resultam no rolamento das partículas no contato. Para concentrações e cargas intermediárias, ocorre um misto entre os dois mecanismos de desgaste. Porém, para o abrasivo SiC, a região dentro da qual ocorre o regime misto de mecanismos reduz consideravelmente quando comparado com o abrasivo diamante (TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999).

A Figura 2.55 apresenta resultados para ensaios microabrasivos realizados com um aço ferramenta, em que se avaliou a variação do volume de desgaste com a concentração de SiC, para diferentes cargas normais. Verifica-se uma relação não linear entre o volume desgastado da amostra e a fração volumétrica de abrasivos. Um máximo no volume removido foi observado para concentração de abrasivo na faixa de 0,03 - 0,06. As setas marcadas na Figura 2.4 representam as regiões de transição entre o mecanismo de deslizamento e o rolamento. O volume desgastado para as baixas concentrações de lama abrasiva é praticamente independente da carga, mostrando-se dependente apenas da concentração dos abrasivos. Ainda na Figura 2.5, dentro da faixa onde ocorre o mecanismo de desgaste abrasivo por deslizamento, para uma mesma carga normal, observa-se que um aumento na concentração também eleva o volume desgastado (TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999).



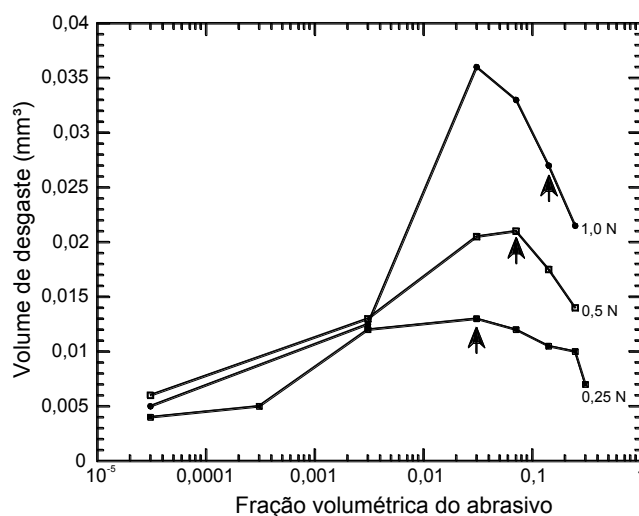


Figura 2.5: Valores de volume de desgaste em função de concentração de abrasivo e carga aplicada, após 30 m de deslizamento para ensaios microabrasivos (SiC com uma partícula de  $\varnothing = \pm 4,25 \mu\text{m}$ ) (TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999).

Os referidos autores também observaram que, na região propícia ao rolamento de abrasivos, um aumento na concentração de abrasivo causa uma diminuição no volume de desgaste. Para um mesmo valor de carga aplicada, observou-se os maiores valores de desgaste para as frações volumétricas intermediárias, sendo que tais concentrações resultam num mecanismo de desgaste misto (TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999).

A razão entre a dureza da partícula abrasiva ( $H_a$ ) e a da superfície desgastada ( $H_s$ ), ( $H_a/H_s$ ) interfere diretamente nos níveis (moderado e severo) de desgaste abrasivo. Esta razão é denominada severidade de abrasão (ZUMGAHR, 1998). O referido autor observou que quando a dureza do abrasivo é menor ou próxima à da superfície ( $H_a/H_s \leq 1$ ), as partículas se deterioram e o regime de desgaste é moderado. Em condições onde a dureza do abrasivo é maior que a dureza da superfície, o regime de desgaste será severo, o qual apresenta elevadas taxas de desgaste. Hutchings (1992) salientou que devido às pressões de contato, as tensões de escoamento da superfície ou da partícula abrasiva podem ser ultrapassadas. A superfície pode se deformar plasticamente caso a partícula suporte a pressão de contato sem se deformar, porém se esta falhar por deformação plástica ou fratura, os níveis de deformação plástica sofrido pela superfície serão bem menores. Esta pressão de contato pode ser compreendida como a resistência oferecida pela superfície à penetração do abrasivo.

Rutherford; Hutchings (1997) usaram o ensaio de microabrasão por esfera rotativa para avaliar tribologicamente revestimentos, mensurando a espessura do revestimento e a resistência à abrasão do revestimento e do substrato. Para os ensaios de microabrasão existem

duas configurações de equipamentos possíveis, sendo uma por esfera livre e outra por esfera fixa. Em ambos os métodos, a rotação do motor é controlada de forma a promover o movimento da esfera. Simultaneamente, ocorre o gotejamento do fluxo abrasivo sobre a amostra. Devido às características do ensaio, o contracorpo esférico imprime sobre a superfície da amostra uma calota esférica, a partir da qual é possível se determinar o volume de material desgastado. Para materiais homogêneos e não revestidos, o volume de desgaste pode ser calculado em função da distância total de deslizamento e da força normal atuante no contato. Este modelo está descrito na literatura (RUTHERFORD; HUTCHINGS, 1997; TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999) conforme Eq. 2.1:

$$V = k \cdot S \cdot N \quad (2.1)$$

$V$  - Volume de desgaste [ $\text{m}^3$ ];

$k$  - Coeficiente de desgaste [ $\text{m}^3(\text{N.m})^{-1}$ ];

$S$  - Distância total de deslizamento [m];

$N$  - Força normal no contato [N].

A resistência ao desgaste abrasivo é definida por  $k^I$  expressa em  $[(\text{N.m})\text{m}^{-3}]$ , sendo limitada a situações onde o volume de desgaste é diretamente proporcional à carga aplicada e à distância percorrida (RUTHERFORD; HUTCHINGS, 1997; TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999). Considerando-se que a amostra apresente uma superfície plana, o volume de desgaste pode ser calculado em função das dimensões da calota esférica formada durante o ensaio, segundo as simplificações apresentadas nas Eq. 2.2 e 2.3:

$$V \approx \frac{\pi b^2}{64R} \text{ para } h \ll R \quad (2.2)$$

$$V \approx \pi \cdot h^2 \cdot R \text{ para } b \ll R \quad (2.3)$$

$b$  - Diâmetro da calota;

$h$  - Profundidade da calota;

$R$  - Raio da esfera.

## 2.4 CORROSÃO

Nos processos eletroquímicos a interface eletrodo/eletrolito forma uma película denominada de dupla camada elétrica, na qual acontecem fenômenos que interferem diretamente no processo corrosivo do material. Dentre esses fenômenos pode-se enumerar: a separação de cargas entre os elementos do metal e os íons da solução; a interação entre os íons da solução e moléculas de água; a adsorção de íons no eletrodo; e os processos difusionais (DAVIS, 2000). Na corrosão eletroquímica a troca de elétrons ocorre em regiões bem definidas. Os elétrons são cedidos (material de menor potencial de redução) em determinada região e recebidos (material de maior potencial de redução) em outra, formando uma pilha de corrosão.

A pilha eletroquímica é constituída por dois eletrodos unidos a um circuito metálico externo. Tais sistemas realizam a transformação de energia química, gerada pelas reações de oxirredução que ocorrem nos eletrodos, em energia elétrica. Já na eletrólise, transformam energia elétrica que é fornecida por uma fonte de corrente elétrica, em energia química, provocando as reações de oxirredução nos eletrodos. No primeiro caso, o processo ocorre de forma espontânea e no segundo de maneira forçada (GENTIL, 2011).

Segundo Ticianelli; Gonzalez (1998), a velocidade de um processo corrosivo eletroquímico pode ser determinado pela perda de massa do material metálico em função do tempo por unidade de área, sendo expressa pelos valores da corrente de corrosão. Quando os valores de densidade de corrente do cátodo e do ânodo e da corrente de troca assumem valores iguais, tal fato configura uma condição de equilíbrio.

Ao circular uma corrente por um eletrodo através de um fluxo de elétrons ocorre um deslocamento dos potenciais de equilíbrio em relação aos seus valores iniciais, o que permite gerar uma diferença de potencial (sobre potencial). Esse mecanismo é conhecido como polarização (DAVIS, 2000; UHLIG; REVIE, 2000). A polarização é representada graficamente pelo potencial em relação a um eletrodo padrão contra o logaritmo da densidade de corrente. Quando as taxas de oxidação e redução atingem valores iguais tem-se para este ponto o potencial de corrosão e a densidade de corrente de corrosão que representa a taxa de corrosão do material em questão. A polarização pode ocorrer devido a diversos fatores tais como: reações secundárias que promovem a formação de películas protetoras; destruição de películas protetoras já existentes; fenômenos de adsorção de gases contidos na solução; saturação da solução nas vizinhanças do eletrodo; e diminuição da concentração de uma

espécie iônica que se deposita ou se solta do cátodo (GENTIL, 2011). Dessa forma pode-se citar diferentes tipos de polarização: polarização por concentração; polarização ôhmica; polarização por ativação.

A curva de polarização é obtida a partir de um determinado material (eletrodo) num determinado meio (eletrólito). Em suma, essa curva representa o efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo (WOLYNEC, 2003). Desta forma, as curvas obtidas em um potencial controlado podem ser de dois tipos: potenciodinâmica e potenciostática (GENTIL, 2007). O método de polarização potenciodinâmica consiste em realizar uma varredura contínua de potencial a partir de um potencial inicial ( $E_i$ ) até um potencial final ( $E_f$ ) a uma velocidade constante, o que define a corrente em função dos potenciais varridos ao longo de tempo. Já para as curvas potenciostáticas, o potencial é aumentado gradualmente por faixas e a corrente de polarização atinge o valor requerido para manter o potencial controlado. Para a utilização dessas técnicas é necessária a montagem de um aparato experimental compreendido por um potenciostato, que possui um sistema de aquisição de dados e um sistema de processamento de dados (“software”), ligado aos eletrodos da célula eletroquímica. Um desses eletrodos é o eletrodo de referência, o qual é um eletrodo imerso numa solução conhecida com grande estabilidade, que apresenta respostas rápidas à variação de potencial. O eletrodo de trabalho é a própria amostra do material a ser estudado em uma célula eletroquímica. Além disso, utiliza-se um contra-eletrodo, que é um eletrodo auxiliar cujo objetivo é possibilitar a passagem de corrente para o eletrodo de trabalho. Para o contra-eletrodo normalmente são utilizados materiais não corrosivos como platina e ouro. Desse modo, por meio das variáveis velocidade de varredura e potenciais iniciais e finais, é possível identificar processos de oxidação, redução e de adsorção/dessorção. Pode-se assim determinar se estes processos acontecem em uma ou várias etapas ou ainda se correspondem a um processo reversível, quase-irreversível ou irreversível (TICIANELLI; GONZALEZ, 1998; WOLYNEC, 2003).

Na Figura 2.66 é apresentada uma curva de polarização anódica esquemática sendo, portanto, um diagrama de densidade de corrente versus potencial eletroquímico. Materiais que apresentam comportamento ativo-passivo exibem uma elevada resistência à corrosão generalizada. No entanto, são passíveis à corrosão localizada, como corrosão por frestas e por pites. A corrosão localizada acontece devido à ruptura do filme passivo em regiões específicas da superfície do metal, o que resulta num ataque localizado e acelerado entre as regiões passivas e ativas geradas com a ruptura do filme (SCHMUKI, 2002).

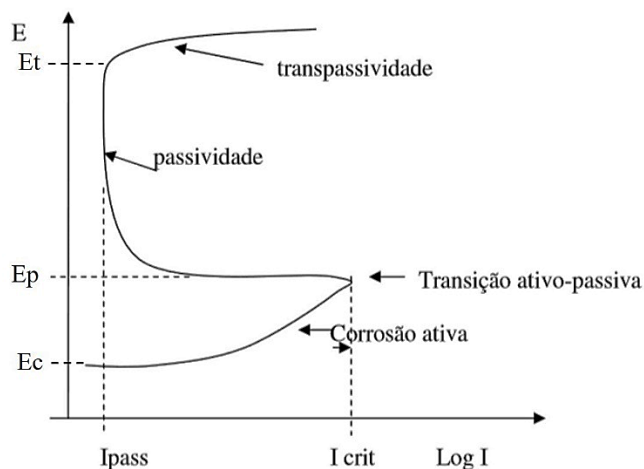


Figura 2.6: Curva esquemática de polarização potenciodinâmica para materiais que apresentam comportamento ativo-passivo. Adaptado (TICIANELLI; GONZALEZ, 1998).

A partir do gráfico da Figura 2.66, podem ser definidos os principais parâmetros que caracterizam a resistência à corrosão de um material, sendo:

- Densidade de corrente crítica de corrosão ( $I_{crit}$ ) – é a corrente na qual o material inicia seu processo de passivação. Quanto maior o valor de  $I_{crit}$ , mais difícil do material se passivar, ou seja, menor a sua resistência à corrosão;
- Densidade de corrente de passivação ( $I_{pass}$ ) – é a mínima corrente alcançada pelo processo de passivação. Quanto menor esta corrente, maior a capacidade de passivação do material, ou seja, maior a resistência do material;
- Potencial de corrosão ( $E_c$ ) – é o potencial onde se inicia a parte anódica do processo e indica o potencial necessário para que o material possa ser polarizado (aplicação de um sobrepotencial);
- Potencial de passivação ( $E_p$ ) – é o potencial em que o material inicia o processo de passivação. Quanto maior  $E_p$ , mais difícil é o processo de passivação, ou seja, menor resistência à corrosão;
- Potencial de pite, de transpassivação ou de ruptura ( $E_t$ ) – é o potencial onde termina a passividade do material, iniciando um processo transpassivo. Quanto maior for este potencial, maior será a resistência à corrosão do material. É um parâmetro muito utilizado para meios contendo halogênios, como cloretos, para avaliação da corrosão localizada;

A partir da curva potenciodinâmica observa-se que a potenciais relativamente baixos o metal sofre uma dissolução crescente em função do potencial. A partir de um dado valor de

potencial ( $E_p$ ), a corrente passa por um máximo (corrente crítica,  $I_{crit}$ ) e depois há uma diminuição apreciável do valor da densidade de corrente, estabelecendo-se a passividade. A partir desse ponto a densidade de corrente se mantém praticamente constante ( $I_{pass}$ ), o que mostra que ela não está sendo comandada pelo potencial. Em potenciais mais elevados, a densidade de corrente volta a aumentar, o que pode ser devido a vários fenômenos: ocorrência de corrosão localizada (formação de pites); início de uma nova reação anódica, como a liberação de  $O_2$  (oxidação da água); ou transpassividade que corresponde à transformação de um óxido que foi formado sobre o metal durante a passividade e que se transforma em um íon solúvel ou em outro óxido, por sua vez solúvel (UHLIG; REVIE, 2000).

#### 2.4.1 Passividade dos Materiais Metálicos

Muitos materiais utilizados em engenharia apresentam a capacidade de se passivarem em vários meios aquosos, dentre os quais pode-se citar: aços inoxidáveis; ligas de alumínio; de níquel e de titânio. Tais materiais têm sua utilização amplamente explorada nos mais diversos setores de aplicação, devido às características protetoras dos filmes de óxido que estão presentes sobre sua superfície (SCHMUKI, 2002). Os potenciais de equilíbrio destes metais normalmente são valores negativos, o que sinaliza uma menor resistência à corrosão. No entanto não é o que se verifica em função do poder protetivo desses filmes. Em eletroquímica, a passividade é caracterizada por uma rápida queda na densidade de corrente quando o metal é polarizado anodicamente (SCHMUKI, 2002). Dessa forma, a modificação do potencial de um eletrodo no sentido de aumentar a sua resistência à corrosão (tornar-se mais catódico ou mais nobre), devido à formação de uma película de óxido, é denominada de passivação (GENTIL, 2011).

A passividade ocorre devido à adsorção de  $O_2$  na superfície do metal (pares de elétrons livres do oxigênio), o qual preenche os orbitais vazios do metal evitando que o mesmo se dissolva (ligação entre um ácido e uma base de Lewis) (UHLIG; REVIE, 2000). Com o desenvolvimento das técnicas de análise como a polarização potenciodinâmica, tem-se verificado que o metal na sua condição passiva exibe sobre a superfície um filme tridimensional, normalmente um óxido ou hidróxido do metal (CRAMER; COVINO; COMMITTEE, 2003). Este filme pode ser bastante fino (alguns nanômetros) sendo o responsável pela inertização do metal. Assim as curvas de polarização anódicas são

importantes ferramentas para a identificação de sistemas metal/meio passiváveis. A passividade de um material metálico pode ser destruída por substâncias redutoras, polarização catódica e íons halogênios e até mesmo por um leve impacto (CRAMER; COVINO; COMMITTEE, 2003).

## **2.5 MICROABRASÃO-CORROSÃO**

Os materiais que precisam operar em ambientes corrosivos e sujeitos ao desgaste abrasivo muitas vezes falham prematuramente devido aos efeitos sinérgicos do desgaste (processo mecânico) e da corrosão (processo eletroquímico). A interação desgaste/corrosão pode levar a um aumento ou a uma diminuição da perda geral de massa, sendo de extrema importância entender a relação complexa e sinérgica desses processos (MISCHLER; DEBAUD; LANDOLT, 1998b). Os muitos aspectos do tema tribocorrosão ainda não são amplamente compreendidos devido ao alto grau de complexidade de todos os mecanismos envolvidos, dos quais podem-se citar: a abrasão e todas as variáveis que a governam; reações químicas e eletroquímicas do meio; e forças mecânicas, que juntos constituem o tribossistema. Nesse contexto de múltiplas variáveis agindo simultaneamente ainda não se tem uma metodologia clara para análise de sistemas tribocorrosivos. Diversos estudos têm sido realizados no intuito de melhor elucidar essa temática (WOOD; HUTTON, 1990; MISCHLER; DEBAUD; LANDOLT, 1998b; MISCHLER; SPIEGEL; LANDOLT, 1999; LANDOLT et al., 2004; STACK; JAWAN; MATHEW, 2005; MISCHLER, 2008; WOOD et al., 2010).

Em situações envolvendo microabrasão-corrosão, a atividade eletroquímica é reforçada pela microabrasão devido a abrasivos que perturbam a integridade da camada de óxido de passivação. Neste contexto, a abrasão-corrosão será definida como a abrasão mecânica de uma superfície metálica e a subsequente deterioração do metal pela influência combinada de corrosão e danos mecânicos, onde podem estar envolvidos quebra/remoção da camada passiva e fenômenos de repassivação, bem como a formação de filmes óxidos que podem reduzir o desgaste abrasivo. O complexo mecanismo de corrosão e desgaste associados depende da microestrutura e da composição química da superfície dos materiais, do pH do meio, do tamanho, tipo e concentração de abrasivos (WOOD et al., 2010).

Diante de todas essas variáveis e da dificuldade de análise dos resultados de ensaios tribocorrosivos, a norma (ASTM-G119-93, 1998) apresenta um guia geral para a determinação da sinergia entre abrasão e corrosão, em que se indicam medições “in situ” das variáveis eletroquímicas feitas. Isso torna a análise desse tipo de ensaio ainda mais complexa, mas com resultados mais confiáveis. Essa norma possibilita o cálculo do desgaste total ( $T$ ) envolvendo todas as componentes da Eq. 2.4.

$$T = W_0 + C_0 + S \quad (2.4)$$

$W_0$  - Abrasão pura;

$C_0$  - Corrosão pura;

$S$  – Sinergia, efeito da ação simultânea dos dois fenômenos de degradação da superfície.

A sinergia de um sistema onde ocorrem simultaneamente processos de desgaste microabrasivo e corrosão é relatada na literatura de diferentes formas. Determinados autores (NOËL; BALL, 1983; WOOD; HUTTON, 1990; SINNETT-JONES; WHARTON; WOOD, 2005; BELLO; WOOD; WHARTON, 2007), para diferentes materiais estudados, encontraram o que se denomina de sinergia positiva, quando ocorre o aumento na taxa de desgaste total, em relação às taxas obtidas em condições somente corrosivas ou somente microabrasivas. No entanto, outros autores relatam a existência de uma sinergia negativa, situação na qual o desgaste total se reduz (BATENI et al., 2005; SINNETT-JONES; WHARTON; WOOD, 2005; BELLO; WOOD; WHARTON, 2007; THAKARE et al., 2007; LABIAPARI, 2015; ARDILA, 2017). Esses autores identificaram que essa questão da sinergia está diretamente relacionada com a cinética de passivação e repassivação do material em estudo. Essa cinética influencia os mecanismos de microabrasão, alterando a taxa total de desgaste. A avaliação da sinergia e suas controvérsias durante os processos de corrosão e de desgaste tem sido objeto de muito debate (FERRER et al., 2000; SCHUMACHER, 2001).

Segundo Bello; Wood e Wharton (2007), avaliando o comportamento de aços inoxidáveis, a resistência à corrosão desses materiais é conferida por uma película passiva e qualquer dano a esta camada passiva normalmente resulta em corrosão localizada e acelerada. Tal dano à película protetora conduz à depassivação e pode ser ocasionado e acelerado pelos processos de desgaste tais como abrasão ou deslizamento contra outra superfície. Os processos de desgaste podem levar à interrupção e/ou remoção da fina camada passiva, resultando em camadas descontínuas ou superfícies de metal diretamente expostas ao



eletrólito, o que gera superfícies altamente reativas, que induzem atividade eletroquímica acelerada. Forma-se assim um micro par galvânico entre áreas desgastadas e as áreas não desgastadas. Isso resulta tipicamente em uma maior remoção de material quando o desgaste e a corrosão atuam em conjunto. Tais autores concluíram que atividades corrosivas e desgaste triboquímico, na zona de contato, levam a uma maior remoção de material, o que está diretamente relacionado com a espessura, a composição, a integridade e a cinética de repassivação do filme passivo. A taxa de fratura/remoção do filme de óxido passivo no modo de desgaste por riscamento de partículas é menor do que no mecanismo por rolamento de partículas devido ao menor número de abrasivos na zona de contato para provocar a remoção da película passiva. Outro fator que pode influenciar é a formação de filmes de óxido imperfeitos em locais onde ocorreu deformação plástica durante a repassivação, gerando áreas mais suscetíveis à corrosão. Esses autores ainda observaram uma tendência a ocorrer uma sinergia negativa para a abrasão por riscamento, mas por outro lado uma sinergia positiva para a abrasão mista e por rolamento, concluindo que tal fato está diretamente relacionado com o quão esses mecanismos de desgaste afetam a camada de óxido.

Mischler e colaboradores, realizando testes de deslizamento alternados em metais passivos, concluíram que, para entender as interações mútuas entre os parâmetros mecânicos e eletroquímicos sob condições de desgaste por deslizamento, é necessário considerar o sistema tribocorrosivo como um todo, incluindo o comportamento do pino que realiza o atrito e o possível papel dos resíduos de desgaste (MISCHLER; DEBAUD; LANDOLT, 1998b). Propuseram um modelo para tentar prever corretamente a influência da velocidade de deslizamento, do comprimento do curso, da frequência do movimento alternado e da carga normal aplicada, na taxa final de desgaste (sinergia) de diferentes metais e ligas passivantes. O modelo também foi aplicado para analisar os efeitos do desgaste associado à corrosão (MISCHLER; SPIEGEL; LANDOLT, 1999; STEMP; MISCHLER; LANDOLT, 2003), concluindo-se que a perda de material determinada a partir da diferença do volume de desgaste anódico e do volume de desgaste total caracteriza a quantidade de material metálico ejetada do contato, mas não dá indicação da taxa de remoção de material do corpo de prova por desgaste mecânico. Dessa forma, essa taxa varia em função de variáveis mecânicas e operacionais, e é dependente das propriedades das partículas do abrasivas, sendo que a corrosão pode acelerar ou diminuir a velocidade de remoção de material do contato.

Sun e colaboradores observaram uma correlação entre os processos mecânicos e eletroquímicos, onde a corrente de corrosão aumenta à medida em que a taxa de desgaste

aumenta (SUN; WHARTON; WOOD, 2009a). A formação e as características dos subprodutos do processo eletroquímico podem atuar como elementos que reduzem a abrasividade das partículas ou alteram o mecanismo de remoção de material e assim reduzem o desgaste e a corrosão.

Thakare e colaboradores realizaram ensaios de microabrasão corrosão “in situ”, controlando o sinal da corrente eletroquímica (THAKARE et al., 2009). Para isso, utilizaram um equipamento com adaptações para este tipo de ensaio para elucidar interações desgaste-corrosão para um ambiente com um pH variando entre 7 e 13 para dois tipos de materiais, um compósito sinterizado (WC-5.7Co-0.3Cr) e outro depositado por spray (WC-10Co-4Cr.A) complexa microestrutura desses materiais torna as conclusões sobre as características dos mecanismos tribocorrosivos mais difíceis. Para o revestimento por spray observou-se uma redução na taxa total de desgaste. Isso foi atribuído à redução na remoção do aglutinante, que possui capacidade passivante, o que não ocorre com o material sinterizado rico em carboneto e com baixa capacidade em repassar rapidamente. Na microestrutura sinterizada ocorreu corrosão intergranular e o carboneto perdeu sua ancoragem, prejudicando o desempenho do material. Através do monitoramento da corrente, esses autores observaram, conforme Figura 2.67, que a grande variação da corrente no início do ensaio é devido ao arrancamento do filme passivo (região A). Uma vez iniciado o teste, os níveis de corrente não apresentam uma variação significativa durante a realização do ensaio microabrasivo corrosivo, provavelmente devido a depassivação e repassivação constantes dentro da calota. A região B apresenta uma flutuação na corrente, provavelmente devido à repassivação espontânea dentro da calota e o subsequente arrancamento da película formada.

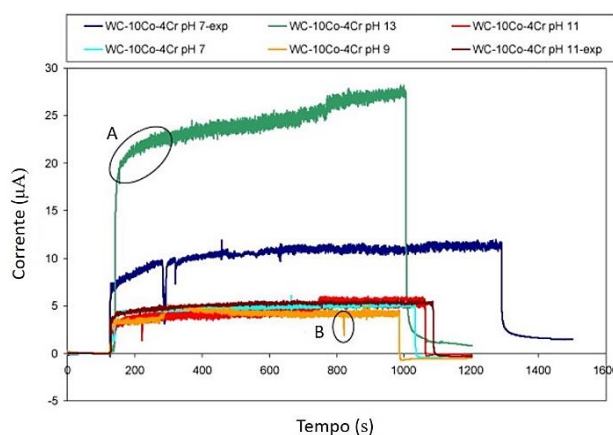


Figura 2.6: Comportamento da corrente para um ensaio microabrasivo corrosivo. Adaptado de (THAKARE et al., 2009).

A Fig. Figura 2-7 apresenta um desenho esquemático de um microabrasômetro modificado que permite medições eletroquímicas “in situ” (THAKARE et al., 2009). Foi necessária a construção de um braço eletroquimicamente inerte, que atua como suporte para os eletrodos (de trabalho, contra-eletródo e referência), todos mergulhados em uma solução corrosiva e ligados a um potenciostato para obter-se as medições de corrente. O eletrodo de trabalho (amostra) foi isolado com uma borracha à base de silicone para garantir que o contato elétrico fosse estabelecido numa área constante e uniforme, que em seguida foi mergulhado numa solução corrosiva. O nível da solução corrosiva dentro da cuba eletrolítica também foi mantido constante de modo que o contato entre a esfera e amostra se estabelece fora dessa solução. Desse modo, sobre a esfera rotativa foi gotejada uma solução abrasivo-corrosiva.

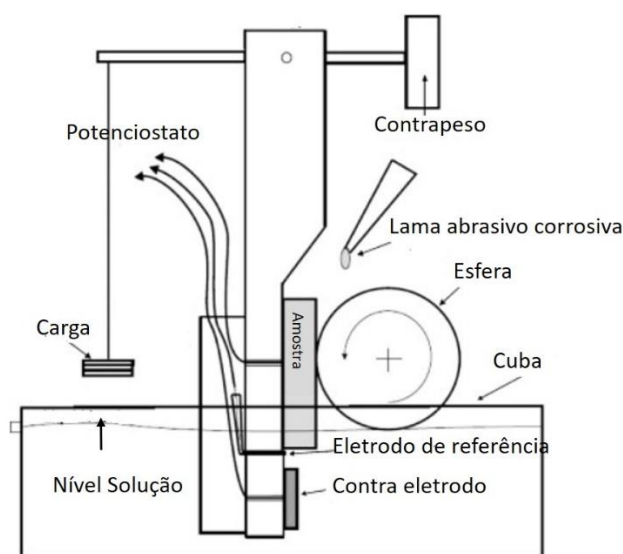


Figura 2-7: Desenho esquemático do equipamento adaptado para realização de ensaios de microabrasão corrosão. Adaptado de (THAKARE et al., 2009).

## **CAPÍTULO III**

### **METODOLOGIA**

#### **3.1 MATERIAIS**

Para a confecção das amostras foi utilizado, como insumo, o Inconel 625 em pó atomizado (Nistelle liga 625 PTAP da Kennametal Stellite), com tamanho nominal entre 53 e 150  $\mu\text{m}$ . Revestimentos de Inconel 625 foram depositados sobre chapas de aço AISI 1045 de 12,7 mm de espessura. Optou-se pela utilização de um substrato relativamente barato e com baixa resistência à corrosão para avaliar efetivamente a qualidade do revestimento de Inconel. O substrato pobre em elementos de liga poder comprometer a eficiência do Inconel em função de ocorrer diluição do substrato no revestimento. O teor de carbono relativamente elevado do substrato foi escolhido porque muitos componentes a serem revestidos com Inconel necessitam de uma resistência mecânica um pouco mais elevada que aços de baixo carbono. Por outro lado, a diluição do carbono no revestimento pode comprometer o seu comportamento em corrosão, o que será ponto de investigação com o presente estudo. O aspecto esférico do pó (Fig. 3.1) foi confirmado por uma análise via microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise de composição química do pó, realizada por espectroscopia de emissão ótica, identificou os seguintes elementos: Ni-63%; Cr-17%; Mo-6,1%; Nb-3,3%; Fe-2,6%. Esta composição química está dentro da faixa nominal do Inconel 625 (ASM, 1990).

A soldagem foi realizada na posição plana, sob corrente contínua, utilizando uma fonte modelo Digitec A7PO 450, fabricada pela IMC Soldagem, no Laboratório de Soldagem da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Argônio puro (99,9%) foi utilizado como gás de proteção, gás de plasma e gás de transporte. O eletrodo utilizado foi de tungstênio

dopado com 2% de tório, diâmetro de 4 mm e ângulo de ponta de 60°. O bocal constritor com arrefecimento por água tinha um ângulo de convergência de 60° e um diâmetro de 4,8 mm.

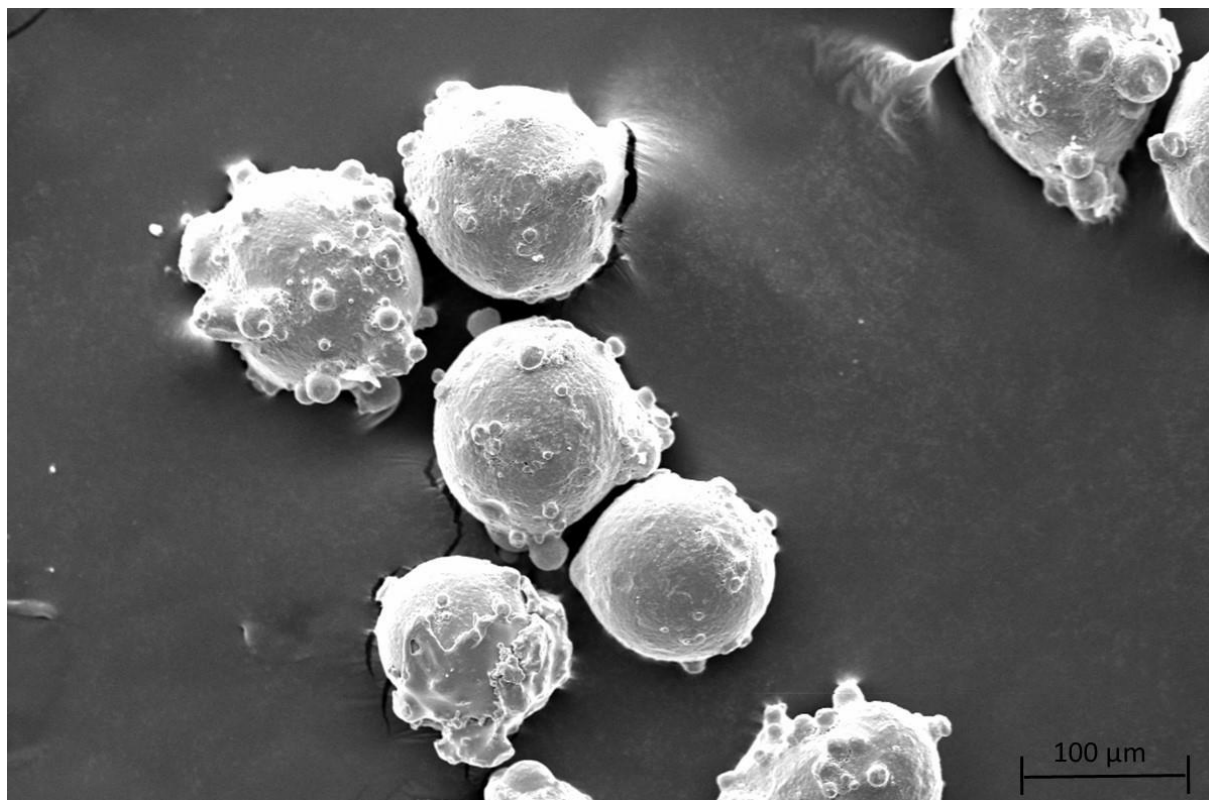


Figura 3-1: Inconel 625em pó (imagem MEV).

Os principais parâmetros que controlam a qualidade da soldagem são: a taxa de alimentação, as vazões dos gases de proteção, plasma e arraste, a corrente de soldagem, a distância bico-peça (DBP) e a velocidade de soldagem (DÍAZ; DUTRA; D'OLIVEIRA, 2011).

A fim de escolher condições de soldagem adequadas, uma parametrização do processo foi realizada com base em duas premissas: (a) condições de soldagem que resultassem em diluição inferior a 10%, uma vez que alta diluição deve ter um impacto sobre a microestrutura, resistência mecânica e resistência à corrosão do depósito, e (b) condições que produzissem cordões de solda com a geometria adequada, em termos de largura e de reforço (>3mm) em única camada. A norma (PETROBRAS, 1999) estabelece que para revestimentos depositados por solda por um passe único para ligas de níquel, o mínimo de espessura do cordão de solda é 3,0 mm. Com o auxílio da literatura (DÍAZ, 2005) e com pré-testes realizados foi possível avaliar as premissas estabelecidas. Nos pré-testes foram variados os

seguintes parâmetros: vazão de gás de plasma (2,5 a 3,0 l/min); taxa de alimentação de pó (3,2 e 4,1 kg/h), distância bico peça (15 a 20 cm) para uma corrente de 180 A. Após a realização de cordões com estas condições, os mesmos foram cortados e suas características analisadas metalograficamente. A análise dos resultados dos pré-testes associada à análise estatística dos parâmetros resultou na seleção de um conjunto de parâmetros fixos mostrados na Tab. 3.1.

Tabela 3.1: Parâmetros fixos usados na deposição por PTAP.

Parâmetros	Valores
Taxa de vazão de gás de proteção	12 L/min
Taxa de vazão de gás de arraste e plasma	3 L/min
Recuo	1,5 mm
Distância Bico-Peça ( <i>DBP</i> )	20 mm

Além desse conjunto de parâmetros fixos, a parametrização demonstrou que três parâmetros poderiam variar dentro de um determinado intervalo, que foram a corrente de soldagem, a taxa de alimentação de pó e a velocidade soldagem e ainda assim era possível obter depósitos com características geométricas aparentemente adequadas. Como na prática industrial são comuns pequenas variações nos parâmetros de soldagem, procurou-se investigar neste trabalho se pequenas variações de corrente de soldagem, taxa de alimentação de pó e velocidade de soldagem, individualmente ou combinadas, poderiam alterar significativamente a microestrutura dos depósitos e o seu comportamento em abrasão corrosão. Os depósitos foram realizados segundo os parâmetros fixos apresentados na Tabela 3.1, e associados conforme Tabela 3.2. A escolha dos níveis para a realização do planejamento teve como premissa verificar a capacidade da técnica, para produzir depósitos de boa qualidade e baixa diluição caso os parâmetros de soldagem variassem dentro de uma faixa estreita. A sequência de ensaios realizados foi definida através da Análise de Variância (ANOVA) com um planejamento fatorial completo do tipo  $2^k$ .

Após a deposição, foram inicialmente cortadas secções transversais a partir das chapas revestidas, Fig. 3.2 (a) e na sequência foram cortadas na direção longitudinal, Fig. 3.2 (b),

para produzir amostras para as diferentes avaliações dos revestimentos propostas neste trabalho.

Tabela 3.2: Parâmetros variáveis: corrente ( $I$ ), taxa de alimentação de pó ( $V_A$ ), velocidade de soldagem ( $V_s$ ).

Amostra	$I$ (A)	$V_A$ (kg/h)	$V_s$ (cm/min)
A1	170	4,1	10,7
A2	170	4,1	12,7
A3	170	3,2	10,7
A4	170	3,2	12,7
A5	180	4,1	10,7
A6	180	4,1	12,7
A7	180	3,2	10,7
A8	180	3,2	12,7
A9	190	4,1	10,7
A10	190	4,1	12,7
A11	190	3,2	10,7
A12	190	3,2	12,7

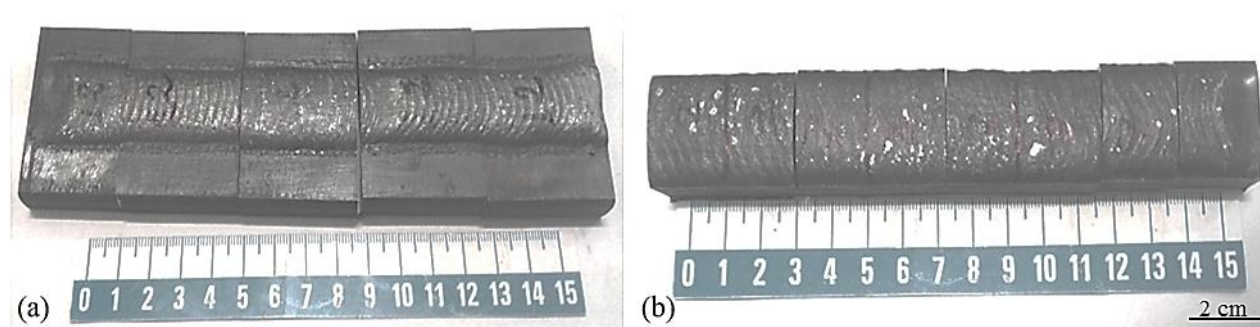


Figura 3.2: Preparação de amostras: (a) corte na secção transversal;(b) corte na direção longitudinal.

Para os ensaios de microabrasão foram utilizadas partículas de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) da marca Sigma Aldrich com formato semi angular e uma distribuição de tamanho assimétrica das

partículas. O tamanho médio da partícula foi de 3.470  $\mu\text{m}$ , com 85% das partículas com diâmetro entre 1 e 10  $\mu\text{m}$ , conforme verificado por (LABIAPARI et al., 2017).

## 3.2 MÉTODOS

### 3.2.1 Caracterização dos revestimentos

Para a análise macrográfica dos revestimentos gerados pela deposição do Inconel 625 por PTAP, os mesmos foram cortados na secção transversal (Figura 3.2(a)) e foram lixados usando lixas com granulometria da marca 3M (#120, 220, 320, 400 e 600 mesh), atacadas com Nital 10% e fotografadas utilizando um scanner digital HP Deskjet F4180. As características das medições dos cordões foram previamente definidas na Figura 2.1, e obtidas com ajuda do programa ImageJ. A diluição foi adotada como parâmetro de análise dos depósitos do ponto de vista de eficiência do processo PTAP de acordo com a parametrização efetuada e também como variável dos depósitos utilizados nos ensaios de microabrasão, corrosão e microabrasão-corrosão.

Para a análise microscópica, as seções transversais dos cordões foram lixadas até granulometria 2000 e em seguida polidas com óxido de cromo, pasta de diamante 6  $\mu\text{m}$  e sílica coloidal 0,5  $\mu\text{m}$ . Em seguida as amostras foram atacadas eletroliticamente para revelação da microestrutura. O ataque eletrolítico consistiu de uma solução de ácido crômico em água destilada (10% em peso) sob 2V durante 10 s. Microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) ajudaram a identificar as microestruturas em função das condições de deposição.

Análise por difração de raios-X (DRX) ajudou a identificar as fases presentes nos depósitos produzidos. Todos os difratogramas foram coletados em um difratômetro modelo XRD-6000 da Shimadzu na configuração  $\theta$ - $2\theta$  (Bragg-Brentano) e na configuração de incidência rasante do feixe ( $\theta$  fixo,  $2\theta$  variável). O difratômetro tem anodo de Cu ( $\text{Cu K}\alpha = 1.54056\text{\AA}$ ) e monocromador de grafite. Os dados foram comparados com padrões teóricos das bases de dados cristalográficos de compostos inorgânicos ICSD e PDF, este último usando o software de Search-Match da X Pert Panalytical.

Perfis de microdureza foram obtidos utilizando um penetrador Vickers, 7 mN, 15 s, para detectar diferenças de dureza ao longo do cordão. Conforme mostrado na Figura 3.3, dois perfis foram medidos ao longo da direção  $x$ , o primeiro a uma distância de 0,5 mm a



partir da interface entre substrato e o depósito ( $x_1$ ) e o outro a 1,5 mm do topo do depósito ( $x_2$ ). Além disso, outro perfil foi medido ao longo da direção  $y$ .

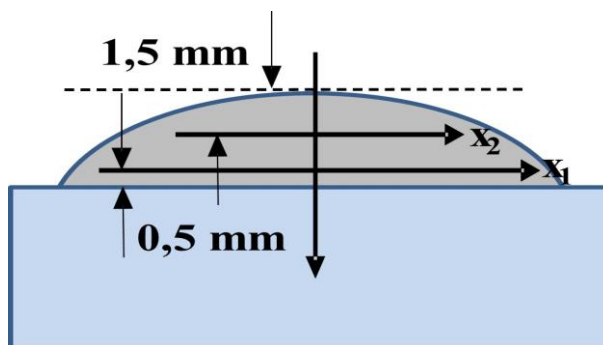


Figura 3.3: Figura esquemática dos perfis de microdureza.

### 3.2.2 Ensaios de Microabrasão

As amostras para o ensaio de microabrasão foram obtidas por retificação. Um primeiro grupo de amostras correspondeu à face superior do revestimento de Inconel 625, obtidas retificando-se o cordão até uma distância de 1,5 mm a partir do topo do cordão. Um segundo grupo de amostras, no qual poderia haver maior influência da diluição do revestimento, foi obtido retificando-se o cordão de solda até uma distância de 0,5 mm em relação à interface com o substrato. Após retificação, todas as amostras foram lixadas até a lixa de granulometria 600.

Como o intuito final de avaliar-se o desgaste abrasivo e entender a sua sinergia com a corrosão em situações industriais onde há os dois processos envolvidos, foram realizados ensaios de microabrasão em um equipamento de esfera fixa, que é a configuração para a qual é possível a realização de ensaios combinados dentro do Laboratório de Tribologia e Materiais (LTM). Nesta etapa, os ensaios foram realizados com esferas de zircônia, a qual possui a inércia química necessária para ser usada em ensaios de microabrasão-corrosão subsequentes.

Quando a esfera é excessivamente dura e/ou lisa como a esfera de zircônia, as partículas abrasivas podem aderir-se à amostra e permanecerem estacionadas na zona do contato (ALLSOPP; TREZONA; HUTCHINGS, 1998; COSTA et al., 2015). Por isso, houve a necessidade de tratamento da superfície da esfera de zircônia para melhorar o mecanismo de arrastamento de partículas para os testes realizados. A utilização de um aparelho simples para modificar a topografia da superfície das esferas de zircônia foi usada para produzir esferas

com diferentes rugosidades, conforme sugerido em (COSTA et al., 2015). O aumento da rugosidade da esfera pode mudar a dinâmica da partícula, o que altera o mecanismo de desgaste microabrasivo de riscamento para rolamento. Isto é atribuído a um maior número de partículas arrastadas para o contato porque as asperezas da superfície da esfera ajudam as partículas abrasivas a fixarem-se na esfera. Portanto, foi necessário aumentar a rugosidade superficial das esferas de zircônia e controlá-la dentro de um intervalo estreito. O diâmetro das esferas era de 25,4 mm e a sua rugosidade foi controlada de forma a obter-se uma rugosidade quadrática média ( $Ra$ ) dentro de uma faixa de 0,32 a 0,38  $\mu\text{m}$ .

A rotação do eixo foi mantida a uma velocidade constante de 150 rpm. O sistema de captura de imagem da calota esférica para se determinar o diâmetro da calota ( $b$ ) era realizado por câmera digital, marca Cole-Palmer, modelo RZ 48708-20, com aumento máximo de 200 vezes. O coeficiente de desgaste ( $k$ ) foi estimado por meio do cálculo do volume, que leva em consideração o diâmetro da calota esférica formada durante o ensaio, dividido pela carga aplicada e a distância de deslizamento total de acordo com as Eqs. 2.1 e 2.2 (RUTHERFORD; HUTCHINGS, 1997; TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999).

Nos ensaios de microabrasão, foram utilizados dois diferentes procedimentos como descrito a seguir:

**Procedimento de microabrasão 1:** O peso morto aplicado no braço de alavanca foi de 109,71 g, que produziu uma força normal de  $0,43 \pm 0,13\text{N}$  a  $0,66 \pm 0,13\text{N}$  para a solução de abrasivo ( $\text{SiO}_2$ ) de concentração de 40%. Essa grande variação na força normal pode ter ocorrido devido à dificuldade do controle da quantidade de partículas no contato. Por isso, optou-se por uma redução na concentração da solução, desde que isso não resultasse em mudança de mecanismos de desgaste. Para uma solução de abrasivo a 20%, a força normal variou de  $0,75 \pm 0,06\text{ N}$  a  $0,88 \pm 0,06\text{ N}$ . Para estes testes o coeficiente de desgaste ( $k$ ) foi calculado a cada 3 min até se atingir o regime de estabilidade, totalizando 30 min de teste. Cada configuração testada foi repetida três vezes para cada amostra ensaiada.

**Procedimento de microabrasão 2:** Foi necessária a implementação de melhorias técnicas no equipamento, as quais envolveram a criação de um sistema de amortecimento para minimizar o nível de ruídos durante os ensaios. Após estas alterações, foi utilizada uma força normal de 1N, o que requereu um peso morto aplicado no braço de alavanca de 146,4 g. Utilizando-se este valor de peso morto, verificou-se que para uma solução abrasiva de 20% de concentração a força normal variou numa faixa entre  $0,98 \pm 0,09\text{ N}$  a  $1,18 \pm 0,09\text{ N}$ . Para estes

testes, o coeficiente de desgaste ( $k$ ) foi calculado a cada 30 min ininterruptos de teste. Cada configuração testada também foi repetida três vezes para cada amostra ensaiada.

### 3.2.3 Ensaio de Corrosão

Para a análise eletroquímica do Inconel 625, foi utilizado um potenciostato/galvanostato do fabricante BioLogic, modelo SP150 utilizando dois programas computacionais comerciais, um de aquisição e outro de processamento de dados, EC Lab<sup>®</sup> V10.18 EC Lab Express<sup>®</sup> V5.4, respectivamente. Para a investigação da resistência à corrosão do revestimento foram utilizados diferentes procedimentos de ensaio e diferentes preparações de amostra, como descrito a seguir:

**Procedimento de corrosão 1:** Para esta etapa, as amostras foram retificadas tanto na face inferior correspondente ao substrato, como na face superior correspondente ao revestimento de Inconel 625, resultando em amostras de aproximadamente 5 mm de espessura. As amostras passaram por lixamento até granulometria 600 e aguardou-se 12 h após o lixamento (período necessário para a estabilização do potencial de circuito aberto, OCP) antes do início dos testes. Os ensaios de corrosão foram efetuados numa célula eletroquímica plana do fabricante BioLogic modelo EL-FLAT 3, conforme Figura 3.4. A área de ensaio para esta célula foi de 1 cm<sup>2</sup>. Como contra-eletródo foi usada uma gaze de platina de 80 mesh. Para o eletródo de referência, escolheu-se o eletródo de Calomelano saturado. O tipo de ensaio realizado foi polarização linear potenciodinâmica (varredura contínua de potencial), usando-se como meio eletrolítico uma solução aquosa de 3,56% de NaCl em massa.

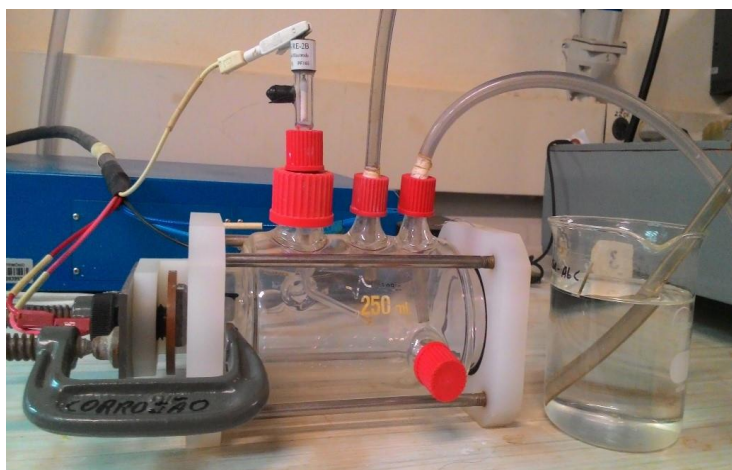


Figura 3.4: Célula eletroquímica - “Flat Cell”, modelo EL-FLAT 3<sup>®</sup> do fabricante BioLogic montada para ensaio de corrosão potenciodinâmica desaerado.

Antes de iniciar-se os ensaios, a amostra foi montada na “Flat Cell”, a qual foi preenchida com o eletrólito. A polarização potenciodinâmica foi baseada na norma (ASTM, 2004). Após a montagem na “Flat Cell”, procedeu-se a desaeração do meio por 15 min, com um fluxo de 150 cm<sup>3</sup>/min de gás argônio. A norma preconiza que o fluxo de gás no meio eletrolítico seja introduzido no mínimo 30 min antes de submergir a amostra, mas devido à forma de montagem da Flat Cell, o meio eletrolítico não pode ser introduzido antes da montagem da amostra. Para certificar-se da remoção do ar do meio e a vedação da célula, o tubo de saída dos gases passava por um béquero com água, para observação do borbulhamento, garantindo assim a desaeração. Após os 15 min, ligou-se a célula ao potenciostato e deixou-se estabilizar o potencial de circuito aberto (*OCP*) do ensaio durante 30 a 40 min. foi definido como critério de estabilização deste potencial a partir do momento em que não houvesse grandes variações nos valores absolutos do mesmo, o que ocorreu frequentemente nessa faixa de valores. O fluxo de argônio não foi desligado para continuar desaerando o meio. Estabilizado o potencial de circuito aberto (*OCP*), iniciou-se o ensaio, tendo como parâmetro a razão de aumento do potencial (*E*) conforme a norma ASTM G5-94, de 50 mV por cada 5 min (0,167 mV/s). Além disto, foi especificado que o ensaio se iniciava em valores 100 mV inferiores ao do potencial de circuito aberto (*OCP*) estabilizado. Deixou-se o fluxo de argônio ligado durante todo o ensaio algo em torno de 100 minutos.

**Procedimento de corrosão 2:** Uma segunda fase de testes foi realizada para investigar o tempo real necessário para que o Inconel 625 forme uma camada de óxido, ao invés de adotar valores fixos estabelecidos pela norma ASTM G5-94 (8-12 h). Para isso foram realizados testes de cronopotenciometria utilizando o mesmo equipamento, porém em

condições aeradas. Utilizou-se como célula um béquer de 250 ml e os mesmos eletrodos, tanto o de referência como o contra-eletródo. A área de ensaio foi definida na própria amostra, adotando-se como padrão para todos os ensaios uma área de 2 cm<sup>2</sup>. Para a preparação das amostras foram adotados procedimentos diferentes dos citados anteriormente. Na sequência do lixamento e da limpeza, foi colado um fio metálico na face oposta a ser exposta ao eletrólito e adicionado sobre o mesmo uma tinta prata para facilitar o contato elétrico. A amostra ainda foi recoberta por cera à base de melado para garantir que apenas a área previamente definida fosse exposta ao eletrólito. Essas amostras foram mergulhadas imediatamente após o lixamento na solução de água destilada com 3,56% de NaCl para se medir o tempo de estabilização do *OCP*.

**Procedimento de corrosão 3:** Uma outra variação dos testes foi realizada utilizando a mesma metodologia da segunda fase, mas antes da vedação com cera, a área foi delimitada por esmalte base. Aguardava-se a secagem do esmalte por duas horas ao ar, para depois a amostra ser mergulhada na solução e medir-se o tempo necessário para a formação do filme passivo. Isso foi realizado com o intuito de verificar se haveria diferença na formação da camada de óxido quando exposta diretamente ao meio eletrolítico ou quando exposta primeiro ao ar e depois ao meio eletrolítico.

**Procedimento de corrosão 4:** Foram realizados testes potenciodinâmicos com as amostras totalmente cobertas pelo eletrólito. As amostras foram lixadas até a lixa de granulometria 600 mesh e retificadas conforme feito para se medir o perfil de microdureza (a 1,5 mm do topo do depósito e a 0,5 mm da interface com o substrato). Aguardou-se o período de estabilização após o lixamento determinados com os procedimentos 2 e 3. Utilizou-se uma vedação da área delimitada (2 cm<sup>2</sup>) com esmalte base e cera à base de melado, bem como colagem de um fio para o contato elétrico, conforme Figura 3.5.

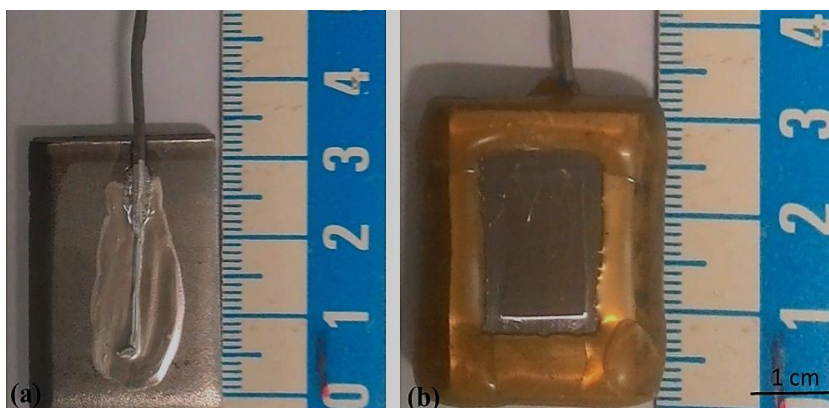


Figura 3.5: Amostra em preparação para ensaio de corrosão com (a) o fio preso na parte de trás e (b) selada com esmalte base e cera.

**Procedimento de corrosão 5:** Foram realizados testes de corrosão potenciodinâmica na cuba do microabrasômetro do LTM, com a amostra parcialmente submersa conforme Figura 3.6 (b), com diferentes taxas de aumento de potencial (0,167, 0,5, 0,7 e 1,0 mV/s), a fim de se obter um tempo de teste de corrosão que fosse adequado aos subsequentes ensaios de microabrasão-corrosão. O meio eletrolítico foi uma solução 3,56% de NaCl. Como nestes ensaios a amostra fica parcialmente submersa, foi colocado sobre a cera de vedação um tubo de borracha, Figura 3.6 (a), direcionando o eletrólito bombeado, a 1,70 ml/min, para a parte útil não submersa da mesma.

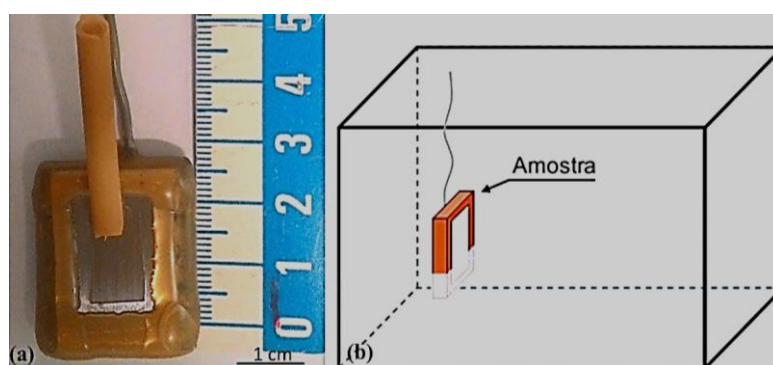


Figura 3.6: Ensaio de corrosão parcialmente submerso (a) amostra com o tubo para o direcionamento do eletrólito, (b) esquema na cuba.

**Procedimento de corrosão 6:** Uma vez definida pelo procedimento 5 a melhor taxa de varredura que atendesse tanto as condições experimentais para a realização dos testes de corrosão e de microabrasão-corrosão, foram realizados testes de corrosão potenciodinâmica. Aguardou-se a estabilização do *OCP* e utilizou-se uma taxa de varredura de 0,7 mV/s com três diferentes soluções em água destilada como eletrólito: *i*) 3,5% NaCl; *ii*) uma solução de 180.000 mg/L de NaCl com 1N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e *iii*) uma solução de cloreto férrico (FeCl<sub>3</sub>) e cloreto de sódio (NaCl) com equivalência na concentração de íons de cloretos com a primeira solução. Esta equivalência foi determinada por meio de um cálculo estequiométrico, o qual levou a 8,09 g de FeCl<sub>3</sub> e 8,75 g de NaCl.

### 3.2.4 Ensaios de Microabrasão-Corrosão

Para simular os efeitos simultâneos da microabrasão e da corrosão, foi utilizado um novo equipamento híbrido (Figura 3.7) desenvolvido no LTM, composto por uma cuba eletroquímica e um potenciostato, associados a um microabrasômetro de esfera fixa, o qual é descrito detalhadamente em (SANTOS et al., 2015). O mesmo é compreendido por:

- (a) um agitador magnético para garantir a homogeneidade da solução abrasivo-corrosiva;
- (b) um sistema para a aquisição de imagem da calota gerada no ensaio de microabrasão;
- (c) um sistema para aplicação de carga (peso morto e braço de alavanca) medidos por uma célula de carga tridimensional;
- (d) uma cuba acrílica para retenção da solução corrosiva; as paredes da cuba abrigam os eixos que fixam a esfera de zircônia e a outra face da cuba é composta por uma membrana flexível e por um porta amostra.

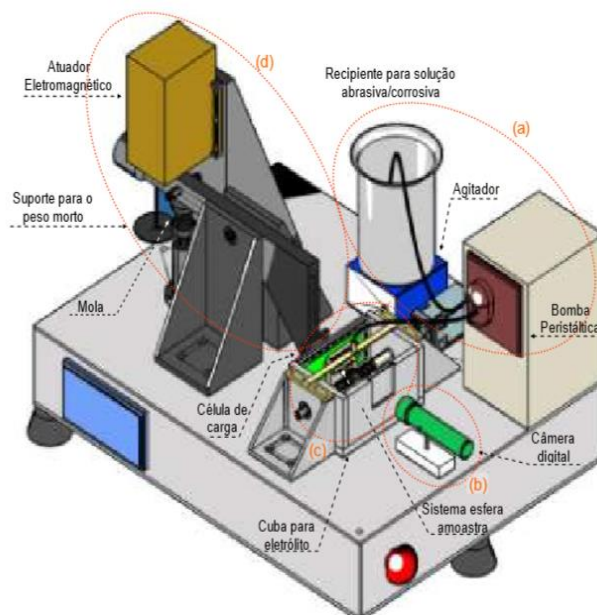


Figura 3.7: Desenho esquemático do equipamento de microabrasão-corrosão desenvolvido no LTM (SANTOS et al., 2015).

A definição da metodologia mais adequada para os ensaios tribocorrosivos foi definida por duas análises diferentes. Primeiro avaliou-se o efeito da concentração de abrasivo sobre os mecanismos de desgaste e sobre as melhores condições operacionais do ensaio,



Procedimento 1 e 2. Em seguida, variou-se agressividade da solução utilizada como eletrólito, uma vez que o Inconel 625 apresenta uma elevada resistência à corrosão, Procedimentos 2 e 3. Os ensaios tribocorrosivos foram realizados utilizando uma esfera de zircônia semelhante à utilizada nos ensaios de abrasão pura, inclusive mantendo a metodologia de preparação da superfície da esfera. Os procedimentos de microabrasão-corrosão foram:

**Procedimento de microabrasão-corrosão 1:** A primeira etapa para a realização de ensaios de microabrasão-corrosão foi idêntica aos realizados no Procedimento de Corrosão 5, mas utilizando-se uma solução abrasivo-corrosiva de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) com concentração de 40% em peso diluída em uma solução de 3,56% de NaCl com a água destilada. Para estes ensaios, o peso morto aplicado no braço de alavanca foi de 109,71 g, que produziu uma força normal de  $0,50 \pm 0,04\text{N}$  a  $0,65 \pm 0,04\text{N}$ . A taxa de aumento de potencial foi de  $0,7\text{mV/s}$ , totalizando um tempo de 30 min para os testes de microabrasão-corrosão potenciodinâmicos. A montagem experimental é mostrada na Figura 3.8. Tais ensaios foram realizados para comparar com os ensaios de abrasão pura anteriormente realizados, no entanto para os ensaios tribocorrosivos também houve dificuldades para o bombeamento da solução comprometendo a confiabilidade dos resultados e por isso adotou-se o Procedimento 2.

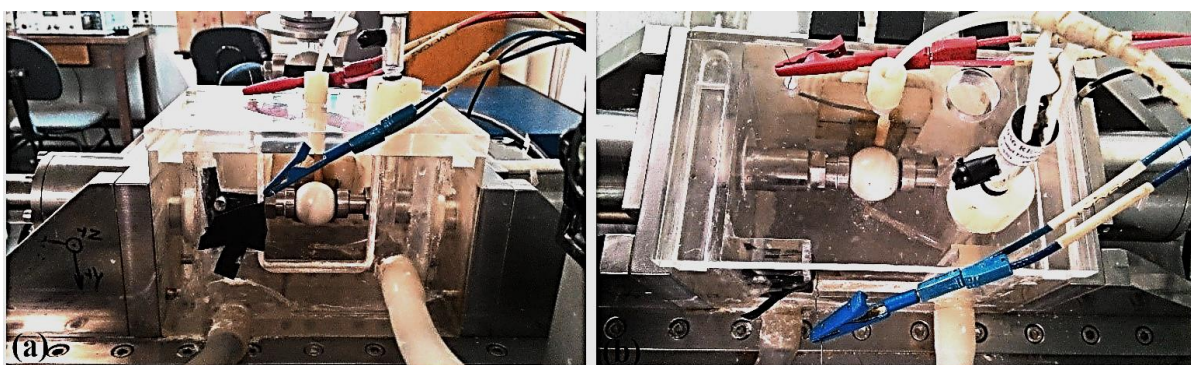


Figura 3.8: Montagem da cuba para o ensaio de microabrasão-corrosão potenciodinâmico.

**Procedimento de microabrasão-corrosão 2:** Os ensaios de microabrasão-corrosão foram realizados utilizando-se uma solução abrasivo-corrosiva de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) com concentração de 20% em peso diluída em uma solução de 3,56% de NaCl com a água destilada. Para estes ensaios, o peso morto aplicado no braço de alavanca foi de 109,71g, que produziu uma força normal de  $0,74 \pm 0,06\text{N}$  a  $0,88 \pm 0,06\text{N}$ . A taxa de aumento de potencial foi de  $0,7\text{ mV/s}$ , totalizando um tempo de 30 min para os testes de microabrasão-corrosão potenciodinâmicos.



**Procedimento de microabrasão-corrosão 3:** Na sequência foram realizados ensaios de microabrasão-corrosão utilizando-se uma solução abrasivo-corrosiva em água destilada de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) com concentração de 20% em peso com cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) e cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ), conforme descrita no Procedimento 6 dos ensaios de corrosão. Nesta etapa os ensaios foram realizados com um peso morto aplicado no braço de alavanca de 146,4 g (conforme procedimento 2 da *seção 3.2.2*, que produziu uma força normal de  $0,88 \pm 0,10$  N a  $0,97 \pm 0,10$  N. A taxa de aumento de potencial foi de 0,7 mV/s, totalizando um tempo de 30 min para os testes de microabrasão-corrosão potenciodinâmicos. Também foram realizados ensaios de microabrasão-corrosão com uma solução abrasiva-corrosiva composta por 20% de ( $\text{SiO}_2$ ) e 180000 ppm de  $\text{NaCl}$  com 1N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluídos em água destilada.

Ao final de cada bateria de testes dos ensaios de: abrasão; corrosão e microabrasão-corrosão todas as superfícies ensaiadas foram avaliadas via microscópio eletrônico de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) e microscópio ótico (MO) para análise dos mecanismos de desgaste e/ou corrosão atuantes. As amostras após a realização dos ensaios foram acondicionadas num ambiente a vácuo.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS REVESTIMENTOS DE INCONEL 625

A Figura 4.1 apresentou uma análise visual dos revestimentos produzidos. Observou-se que todos os depósitos eram de boa qualidade, sem poros, mordeduras e trincas. As pequenas variações na corrente de soldagem, na taxa de alimentação de pó e na velocidade de soldagem não produziram alterações significativas na qualidade macro dos depósitos. As características geométricas dos cordões tais como, reforço ( $R$ ), largura ( $L$ ), penetração ( $P$ ) e índice de convexidade ( $IC$ , relação entre o reforço e a largura) foram quantificadas na Tabela 4.1, onde os resultados obtidos para cada amostra representam a média  $\pm$  o desvio padrão ( $DP$ ) de 9 medições (3 medidas de 3 seções diferentes).

A princípio todos os depósitos apresentaram uma geometria similar, não havendo grande variação nem na largura dos depósitos (valores entre 22,6 e 24,8 mm) e nem no reforço (valores entre 3,6 e 4,1 mm). Observou-se alguma diferença no  $IC$  e na diluição. Além

disso, o reforço de todos os depósitos foi maior que 3 mm, depositados em uma única camada, conforme exigido por norma da área para deposição de revestimentos (PETROBRAS, 1999).

Todas as amostras apresentaram baixas diluições. A baixa diluição do PTAP, quando comparado com outras técnicas de soldagem, baseia-se no fato de a energia de soldagem não ser lançada diretamente sobre o substrato, o qual é isolado do arco pela poça de fusão (BEWLEY, 1980). Sendo assim, a energia é absorvida principalmente pelo pó.

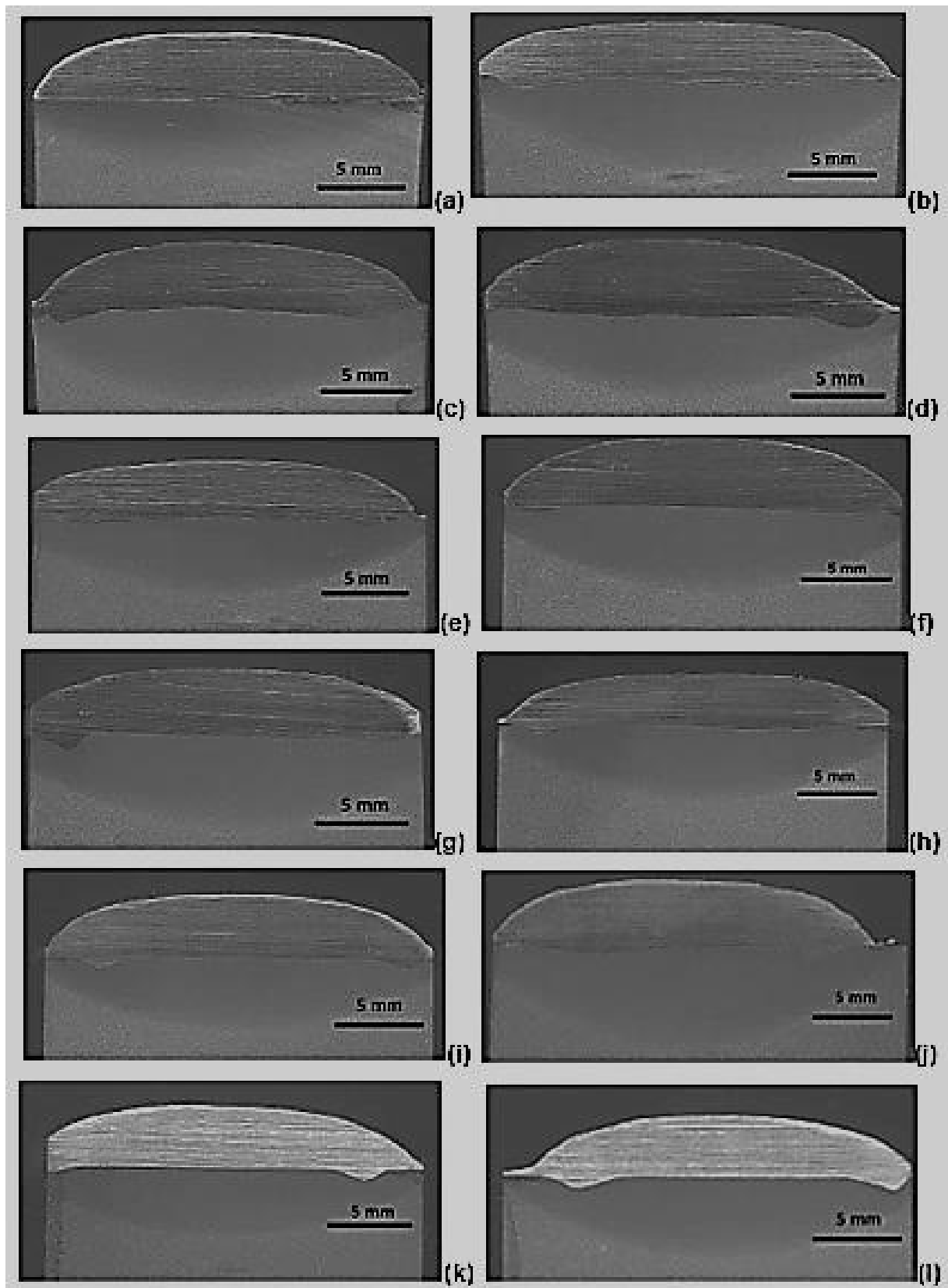


Figura 4.1: Exemplos de macrografias dos depósitos sob diferentes condições de soldagem: (a) A1; (b) A2; (c) A3; (d) A4; (e) A5; (f) A6; (g) A7; (h) A8; (i) A9; (j) A10; (k) A11; (l) A12.

Porém, mesmo que pequenas e dentro de um intervalo estreito, algumas variações foram observadas em relação à diluição dos depósitos. Foi realizada uma análise de variância (ANOVA) para ajudar a identificar a significância do efeito dos parâmetros de soldagem sobre a diluição dos depósitos. Em geral, a finalidade da análise de variância é testar se as diferenças entre as médias são significativas. Para isso foi realizado um planejamento fatorial incompleto  $2^k$  para tentar elucidar o efeito das interações entre as variáveis.

Tabela 4.1: Características dos cordões (definidas na Figura 2.1).

Amostra	$L (mm)$	$P (mm)$	$R (mm)$	$D (\%)$	$IC$	$ZAC (mm)$
A1	$23,3 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	0,17	$3,6 \pm 0,2$
A2	$24,6 \pm 0,4$	$0,9 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,2$	$11,9 \pm 0,2$	0,14	$5,5 \pm 0,1$
A3	$22,6 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,0$	$3,9 \pm 0,0$	$7,5 \pm 0,8$	0,17	$5,2 \pm 0,1$
A4	$22,8 \pm 0,5$	$1,0 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,1$	$10,3 \pm 2,3$	0,17	$4,4 \pm 0,0$
A5	$23,7 \pm 0,5$	$0,7 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,1$	$5,1 \pm 1,3$	0,15	$4,5 \pm 0,0$
A6	$23,5 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,1$	$4,1 \pm 0,3$	$3,5 \pm 1,1$	0,17	$4,3 \pm 0,4$
A7	$23,3 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$3,7 \pm 0,1$	$8,8 \pm 0,9$	0,16	$4,6 \pm 0,4$
A8	$24,7 \pm 0,7$	$0,7 \pm 0,0$	$3,2 \pm 0,2$	$4,6 \pm 0,8$	0,13	$4,4 \pm 0,6$
A9	$22,9 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,6$	$3,2 \pm 0,7$	0,14	$3,7 \pm 0,8$
A10	$24,8 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,0$	$9,1 \pm 1,9$	0,15	$5,6 \pm 0,1$
A11	$23,8 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,1$	$3,3 \pm 1,7$	0,16	$3,9 \pm 0,1$
A12	$22,5 \pm 0,6$	$0,9 \pm 0,0$	$3,6 \pm 0,0$	$5,1 \pm 0,4$	0,16	$4,8 \pm 0,4$

Análises individuais foram realizadas para os parâmetros geométricos largura, reforço e índice de convexidade em relação a cada um dos parâmetros variáveis (corrente, velocidade de soldagem e taxa de alimentação). Os resultados obtidos (não apresentados) com essas análises individuais mostraram não haver diferenças estatisticamente significativas entre os as características geométricas dos depósitos em função dos parâmetros de deposição.

Procurou-se também analisar a interação entre os parâmetros geométricos do depósito e seus efeitos sobre as variáveis resposta do processo de soldagem.

A correlação entre as variáveis do processo de soldagem e o reforço é apresentada na Tabela 4.2. onde são apresentados os valores significativos para as suas correlações entre as demais variáveis.

Na Figura 4.2 tem-se o efeito da interação entre a corrente de soldagem e taxa de alimentação do pó sobre o reforço. Só houve efeito da taxa de alimentação sobre o reforço para correntes inferiores a 180 A. Nesse contexto, as correntes mais altas atuam como um fator de equalização para o material fundido e contribuiriam para manter a viscosidade da

poça e a conformação do cordão de solda, uma vez que os níveis de correntes eram muito próximos. Comportamento semelhante foi observado na Figura 4.3, onde se observou o efeito da corrente e da velocidade de soldagem sobre o reforço.

Tabela 4.2: Resultados da análise fatorial da ANOVA para os dados do reforço (nível de significância de 5%).

Fatores de Interação	p
$I$	0,009
$V_A$	0,098
$V_S$	0,001
$I \times V_A$	0,048
$I \times V_S$	0,000
$V_A \times V_S$	0,030
$I \times V_A \times V_S$	0,000

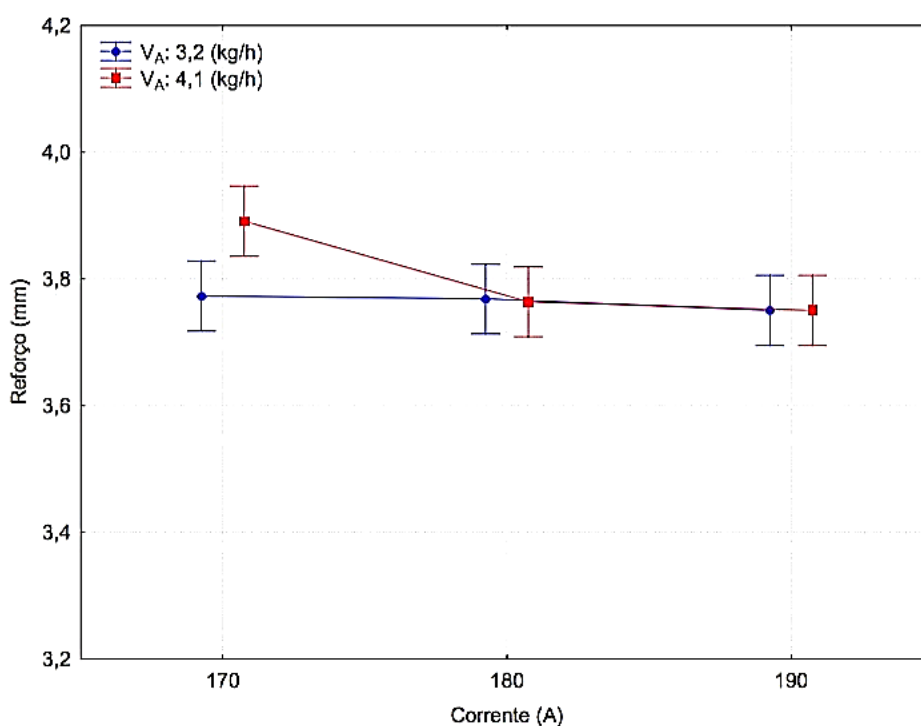


Figura 4.2: Efeito da interação entre a corrente de soldagem e taxa de alimentação do pó sobre o reforço, usando análise ANOVA.

Na Figura 4.3, o efeito da interação dos fatores  $I$  e  $V_S$  foi significativo o que se verificou pelo valor baixo de  $p=0,000$  na Tab. 4.2. Pode-se supor que em correntes mais baixas obteve-se maior viscosidade do material fundido na poça e desse modo o efeito da

velocidade de soldagem foi maior (XIBAO; HUA, 1998). Com o aumento da energia, através do aumento da corrente, a velocidade de soldagem deixou de ser a variável governante sobre o reforço.

Excluindo o efeito da corrente e analisando apenas a interação da taxa de alimentação e da velocidade de soldagem, notou-se que em taxas de alimentação maiores o efeito da velocidade de soldagem tornou-se mais significativo, Figura 4.4, os autores (XIBAO; WENYUE, 2001) relatam essa correlação. É provável que com maior quantidade de material chegando até a poça de fusão, necessite-se de uma maior quantidade de energia para diminuir a viscosidade do metal fundido. Assim sendo, com uma maior viscosidade, o efeito da velocidade de soldagem se sobrepôs, resultando em reforços maiores para menor velocidade de soldagem e maior taxa de alimentação.

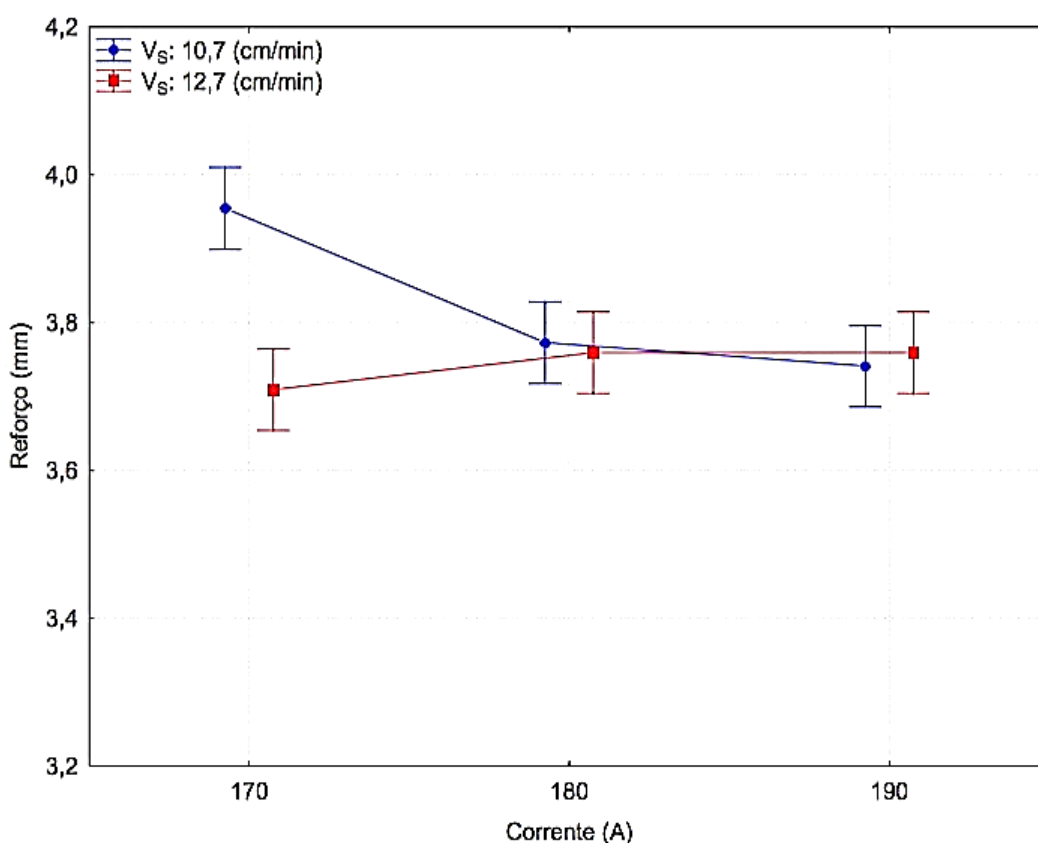


Figura 4.3: Efeito da interação entre a corrente de soldagem e a velocidade de soldagem ( $V_s$ ) sobre o reforço, usando análise ANOVA.

Ao se realizar uma análise da interação dos três fatores ( $I \times V_A \times V_S$ ), observou-se (Figura 4.5) uma inversão de efeitos da corrente sobre o reforço quando se variou a taxa de alimentação e a velocidade de soldagem.

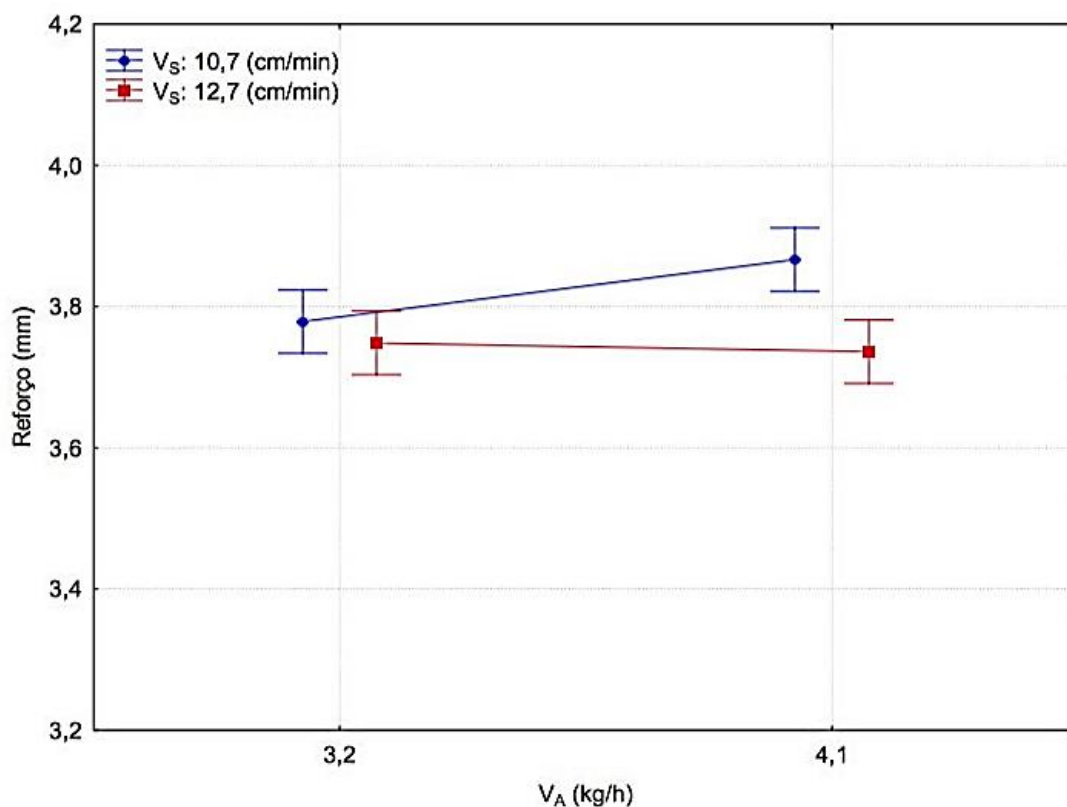


Figura 4.4: Efeito da interação a taxa de alimentação a velocidade de soldagem sobre a o reforço, usando análise ANOVA.

Essa inversão foi mais pronunciada em função da velocidade de soldagem ser definida pela oscilação da tocha (Fig. 4.5 (b)). Essa inversão ocorreu para a corrente de 180 A para as duas velocidades de soldagem. Quando foi alterado a velocidade soldagem de 10,7 para 12,7 cm/min, no mesmo nível de corrente (180 A), ocorreu a inversão do efeito da velocidade de alimentação no reforço. Para uma taxa de alimentação de pó menor, obteve-se um aumento do reforço, enquanto para a taxa de alimentação mais elevada, menor foi o reforço, conforme Figura 4.5. Nos trabalhos de (XIBAO; HUA, 1998), (XIBAO et al., 2006), (SILVA, R. H. G. E., 2010) o calor aportado até a poça de fusão sofria variações devido ao pó que chegava em movimento através do arco e também devido à oscilação da tocha. A velocidade de soldagem é uma resultante da composição do movimento de translação alternado com uma amplitude específica (tecimento) e do movimento longitudinal, resultando numa velocidade vetorial que pode ser maior ou menor do que a velocidade de soldagem nominal.



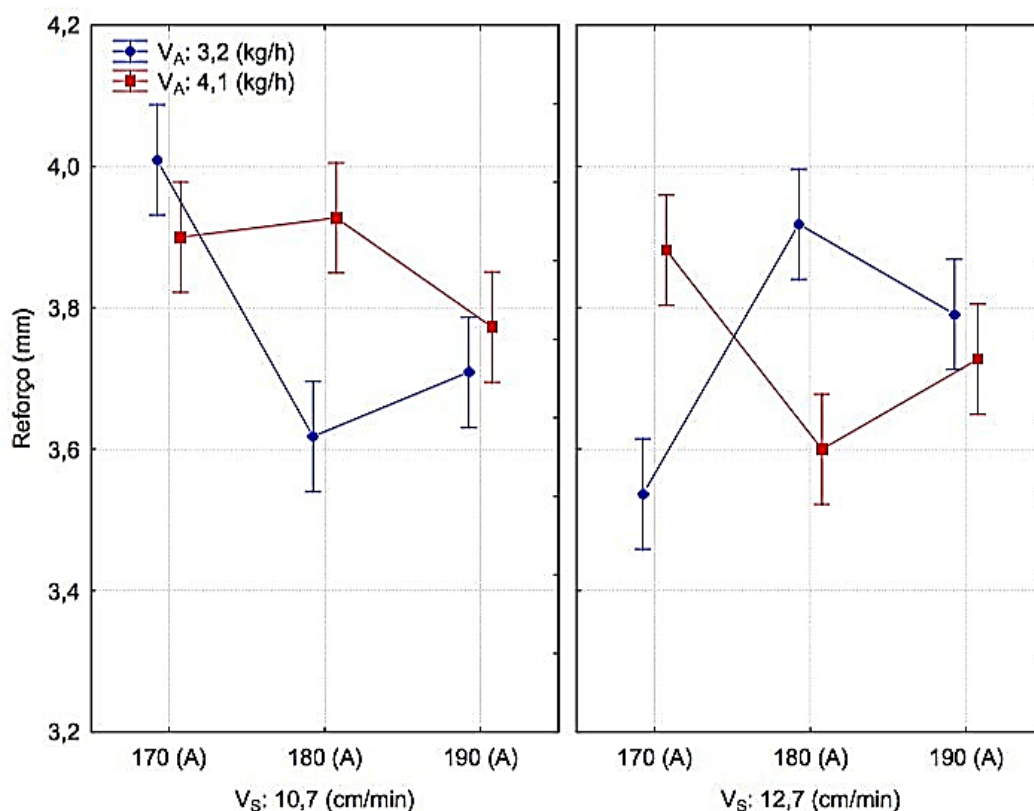


Figura 4.5: Efeito da interação da corrente e da taxa de alimentação e da velocidade de soldagem sobre a o reforço, usando análise ANOVA.

Essa resultante depende da frequência aplicada no tecimento e resulta em maior aquecimento do substrato. Esse maior aquecimento é resultado de um possível reaquecimento de uma determinada região previamente aquecida, na primeira passagem do arco durante o tecimento. O reaquecimento de uma região numa velocidade maior permitiria o início de um novo ciclo térmico sem que houvesse uma grande dissipação de calor do substrato. Já com velocidades menores em elevadas amplitudes, como foi o caso dos valores utilizados neste trabalho, ter-se-ia uma dissipação, em tese maior, necessitando de uma carga térmica do arco mais elevada para o aquecimento e a fusão do substrato, como observado na Figura 4.5.

Uma maior taxa de alimentação de pó resultaria numa maior velocidade do fluxo de pó chegando ao arco com partículas fundidas ou parcialmente fundidas, com uma maior quantidade de movimento. Poder-se-ia considerar que um maior volume de material para uma mesma carga térmica aportada do arco promoveria um aquecimento mais uniforme da poça e consequentemente, isso provocaria uma menor viscosidade, que promoveria uma maior conformação do cordão e, por conseguinte, menor convexidade (menor reforço). Com

menores taxas de alimentação, em função da menor quantidade de movimento, ter-se-ia uma maior convexidade (maior reforço), como pode ser visualizado pela Fig. 4.5.

Na Tabela 4.3 foi realizada uma análise para o resultado largura do cordão. Nessa tabela verificou-se que os mesmos fatores que influenciaram o reforço do cordão também influenciaram a largura do mesmo, isto é a corrente de soldagem ( $p = 0,000$ ) e a velocidade de soldagem ( $p = 0,026$ ). Como no reforço, os efeitos de interação entre os fatores sobre a largura do cordão foram significativos. As Figura 4.6 a Figura 4.10 retratam esses efeitos sobre a largura do cordão. Na Figura 4.6 observou-se o efeito da corrente de soldagem sobre a largura. Nota-se o efeito inverso observado para o reforço do cordão. Nota-se, no entanto que a corrente de 180 A foi um ponto crítico nessa análise.

Tabela 4.3: Resultados da análise fatorial da ANOVA para os dados da largura do depósito (nível de significância de 5%).

Fatores de Interação	p
$I$	0,000
$V_A$	0,056
$V_S$	0,026
$I \times V_A$	0,000
$I \times V_S$	0,000
$V_A \times V_S$	0,000
$I \times V_A \times V_S$	0,048

Ao realizar-se uma análise individual dos parâmetros de soldagem sobre a largura, observa-se que um ponto de máximo na largura para uma corrente de 180 A, sendo que a 170 A e 190 A os valores de largura foram muito próximos (Figura 4.6). É possível que em correntes superiores a 180 A haja outro efeito se sobrepondo ao da corrente diretamente. Possivelmente, este poderia ser um efeito da vaporização metálica na poça fundida (XIBAO; HUA, 1998) o que também poderia interferir nesse resultado, bem como da interação das partículas com o substrato, variando as características térmicas do conjunto.

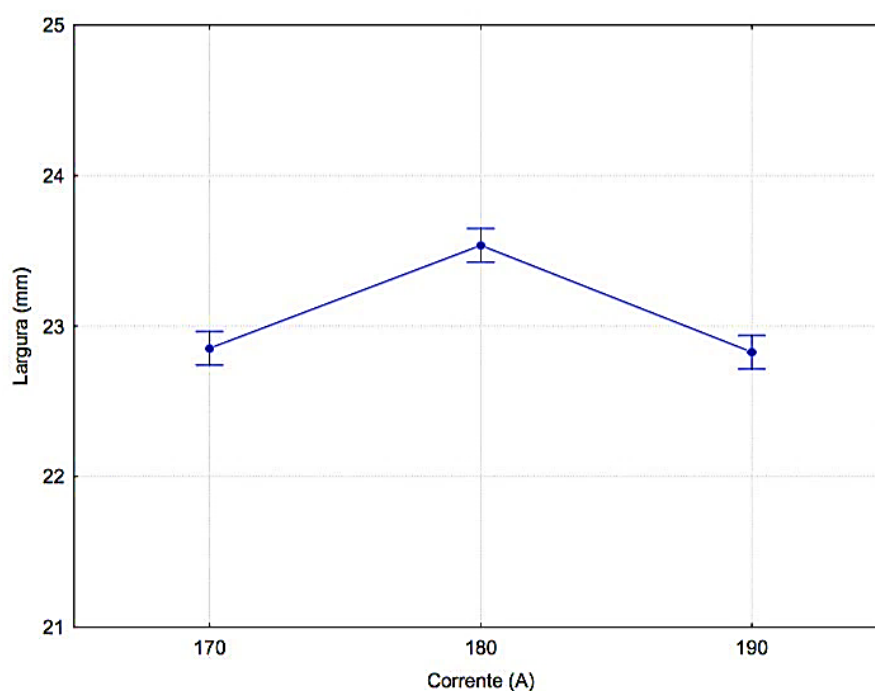


Figura 4.6: Efeito da corrente de soldagem sobre a largura do depósito, usando análise ANOVA.

Observou-se na Tabela 4.3 que o efeito da taxa de alimentação sobre a largura não foi significativo ( $p = 0,056$ ). No entanto, como referenciado na análise anterior para o reforço do cordão, esse efeito poderia estar mascarado por estar trabalhando-se com apenas dois níveis de taxa de alimentação, ou ainda em virtude das características termodinâmicas da alimentação. Foi notada uma tendência de aumento da largura do cordão de solda com o aumento da velocidade de soldagem. Para os resultados de reforço, notou-se uma leve diminuição deste com o aumento da velocidade de soldagem. Levando-se em consideração o efeito volumétrico do cordão, é de se esperar que com o aumento do reforço tenha-se diminuição de largura.

Analisando-se o efeito de interação entre a corrente de soldagem e a taxa de alimentação de pó sobre a largura (Figura 4.7), percebeu-se que o efeito global de crescimento e queda da largura do cordão com a corrente (Figura 4.6) foi observado também em altas taxas de alimentação. Para a taxa de alimentação do pó mais baixa, a largura praticamente manteve-se constante. É possível que o efeito da quantidade de movimento das partículas, como mencionado anteriormente (PAVLENKO, 1996; XIBAO; WENYUE, 2001), seja mais acentuado nesse nível de corrente (180 A), juntamente com a questão da vaporização de

material. Esse mesmo efeito foi observado quando se avaliou a interação da corrente de soldagem com a velocidade de soldagem (Figura 4.88).

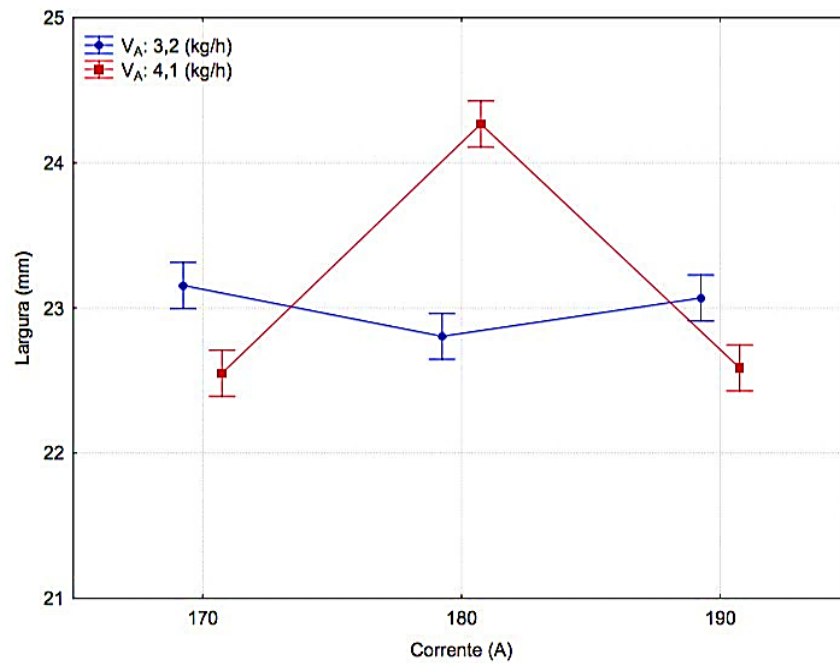


Figura 4.7: Efeito da interação entre a corrente de soldagem e taxa de alimentação do pó sobre a largura, usando análise ANOVA.

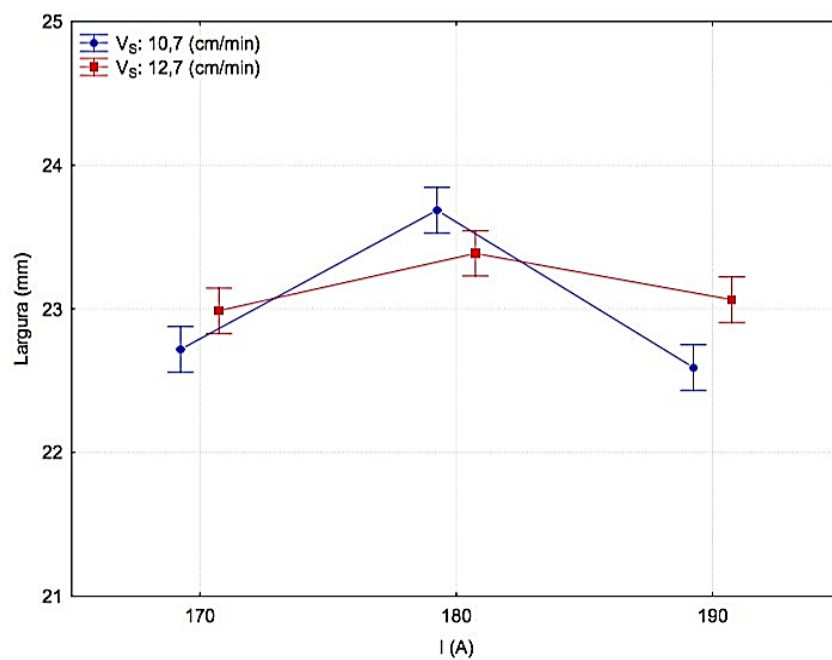


Figura 4.8: Efeito da interação entre a corrente de soldagem e a velocidade de soldagem sobre a largura, usando análise ANOVA.

Ao analisar-se a interação da taxa de alimentação de pó com a velocidade de soldagem sobre a largura, notou-se uma inversão do efeito da taxa de alimentação de pó na largura para as duas diferentes velocidades de soldagem (Figura 4.9). Para a taxa mais baixa, com o aumento da velocidade de soldagem, obteve-se o aumento da largura do cordão, mas para a taxa mais elevada obteve-se o inverso. Nesse caso, o efeito da interação entre a taxa de alimentação e a velocidade de soldagem confirma o que foi observado para o reforço. Em tese, com o aumento da velocidade de soldagem, os efeitos preponderantes foram o da velocidade das partículas e o da energia aportada ao substrato. Assim, para uma mesma velocidade de soldagem, uma maior taxa de alimentação de pó conduziu a uma maior velocidade das partículas. Segundo Matsuda e colaboradores, isso gera uma perturbação maior na zona fundida (MATSUDA et al., 1990). Dessa forma, tem-se um comportamento contrário ao observado nos processos convencionais de soldagem, onde uma maior taxa de alimentação leva a um aumento de largura (SCOTTI; PONOMAREV, 2008).

Na Figura 4.10 isso fica mais evidente, onde pode-se observar o efeito em conjunto das três variáveis ( $I$ ,  $V_A$  e  $V_S$ ). Para a taxa de alimentação mais elevada, independente da velocidade de soldagem, a corrente que resultou numa maior largura de cordão foi a de 180 A. Para a taxa mais baixa de alimentação de pó, a corrente de 180 A resultou na menor largura, fortalecendo a suposição da vaporização de parte do material fundido da poça.

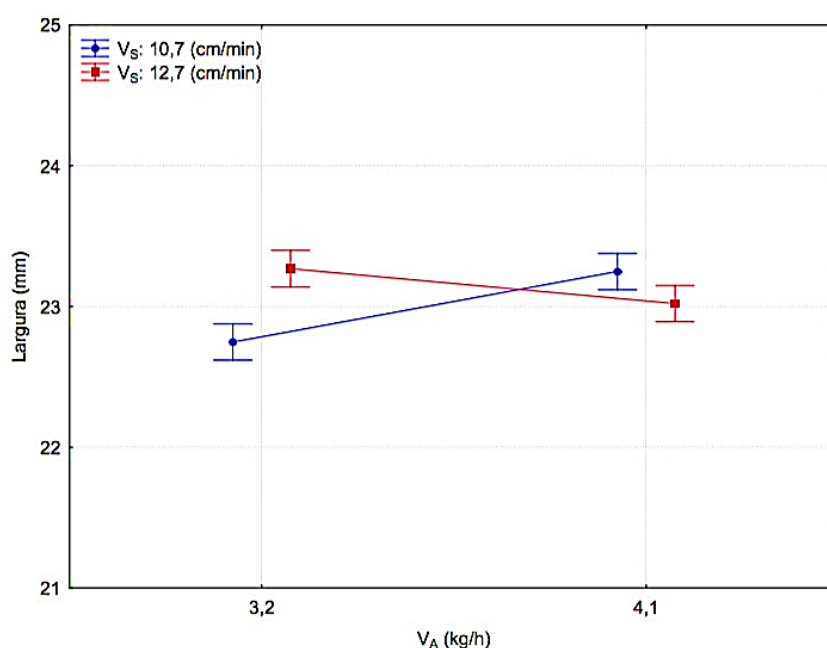


Figura 4.9: Efeito da interação entre a velocidade de soldagem e a taxa de alimentação sobre a largura, usando análise ANOVA.

Outro importante ponto a ser levado em consideração é que nesse trabalho foram apenas depositados cordões individuais, tendo sido feita apenas uma avaliação individual dos parâmetros geométricos destes cordões. Conforme enfatizado por Silva (2010), ao se pensar em uma camada completa de revestimento, a forma com que cada cordão individual de depósito se apresenta interfere no aspecto final do revestimento como um todo. O índice de convexidade (*IC*) é um interessante parâmetro nesse sentido, pois cordões com baixa molhabilidade, ou seja, grande convexidade, podem resultar em defeitos quando vários cordões são sobrepostos para formar uma camada contínua de revestimento (SCOTTI; PONOMAREV, 2008).

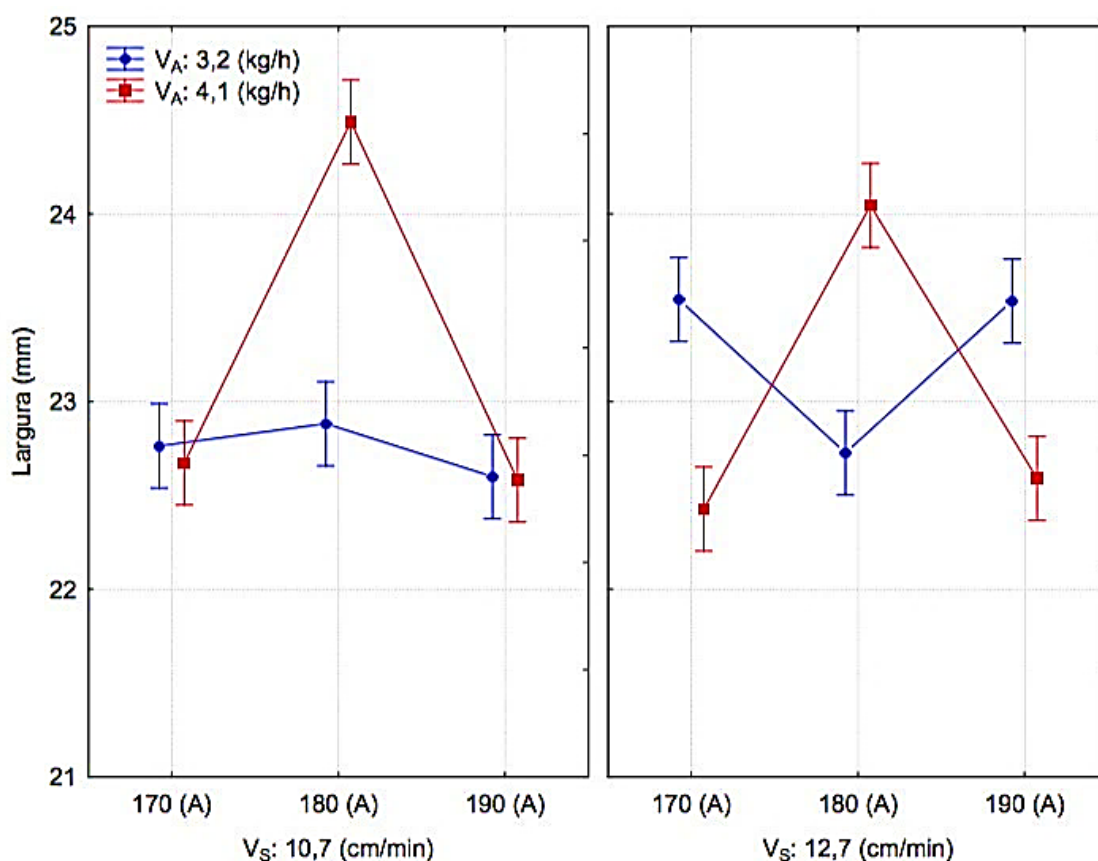


Figura 4.10: Efeito da interação entre a corrente a velocidade de soldagem e a taxa de alimentação sobre a largura, usando análise ANOVA.

Nesse contexto, julgou-se que a avaliação do *IC* favoreceria a execução de múltiplos passes de revestimento sem que o passe consecutivo fosse prejudicado pelas características geométricas do passe anterior no momento da sobreposição. Segundo Silva (2010), um índice *IC* na ordem de 0,15 representa uma geometria adequada para o processo de revestimento. Na

análise estatística (Tabela 4.4), como nas análises anteriores (reforço e largura do cordão), os fatores mais influentes sobre o *IC* foram a corrente de soldagem ( $p = 0,000$ ) e a velocidade de soldagem ( $p = 0,000$ ).

Tabela 4.4: Resultados da análise fatorial da ANOVA para os dados do índice de convexidade (*IC*) (nível de significância de 5%).

Fatores de Interação	p
<i>I</i>	0,000
<i>V<sub>A</sub></i>	0,493
<i>V<sub>S</sub></i>	0,000
<i>I</i> x <i>V<sub>A</sub></i>	0,000
<i>I</i> x <i>V<sub>S</sub></i>	0,000
<i>V<sub>A</sub></i> x <i>V<sub>S</sub></i>	0,522
<i>I</i> x <i>V<sub>A</sub></i> x <i>V<sub>S</sub></i>	0,000

Em tese, os menores índices de convexidade ocorreram com a corrente no nível de 180 A (Figura 4.11) e com a maior taxa de alimentação (Figura 4.12). Isso se confirmou quando se observou a Figura 4.12 e a Figura 4.13. Nestas, obteve-se a interação entre os fatores analisados e observou-se que o cordão com menor convexidade (para os parâmetros analisados) ocorreu na corrente de 180 A para uma maior taxa de alimentação (Figura 4.12). Tal resultado só confirmou o que já foi discutido previamente sobre o efeito das partículas (XIBAO; HUA, 1998; XIBAO et al., 2006), onde a quantidade de movimento das partículas pode interferir na energia aportada ao depósito. Tal fato, somado ao efeito da velocidade de soldagem (que neste caso é a velocidade vetorial) possibilitou que o arco aquecesse com uma maior velocidade uma região previamente aquecida pelo movimento anterior da tocha (DUPONT; MARDER, 1996; MURUGAN; GUNARAJ, 2005).

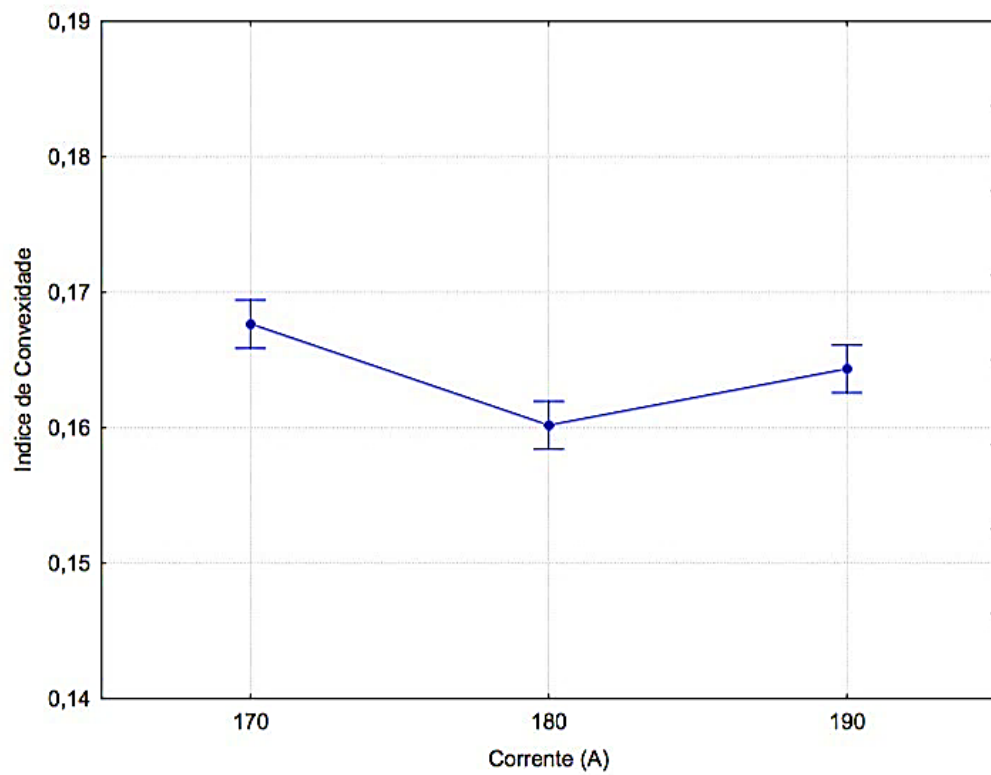


Figura 4.11: Efeito da corrente de soldagem sobre o índice de convexidade, usando análise ANOVA.

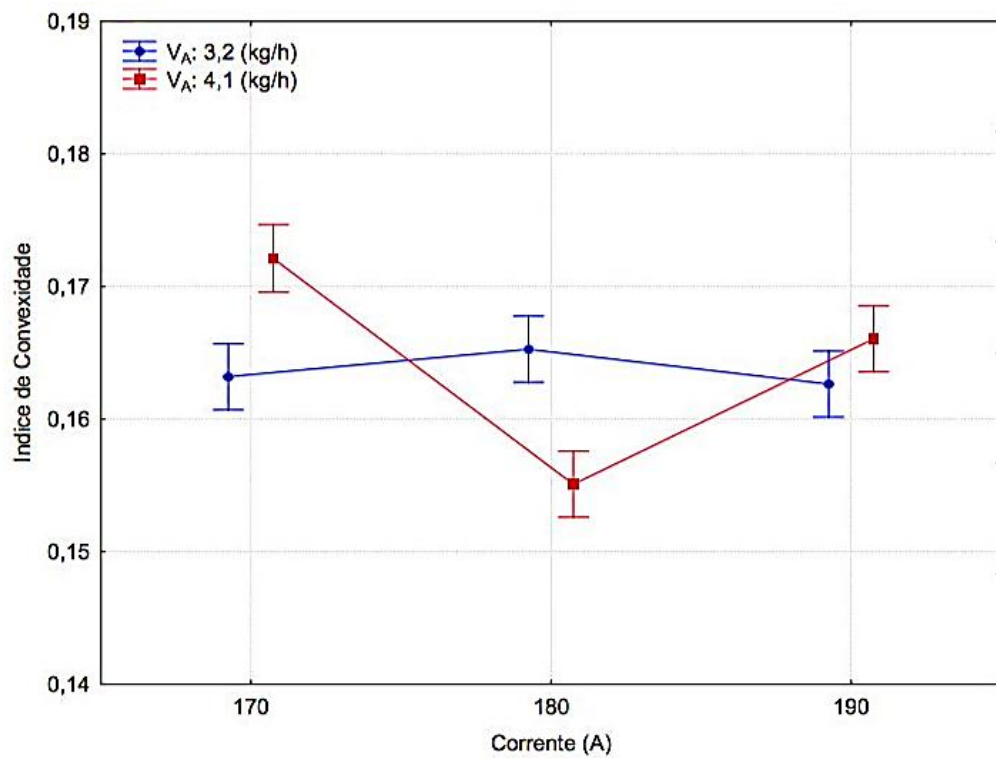


Figura 4.12: Efeito da interação entre a corrente de soldagem e taxa de alimentação sobre o índice de convexidade, usando análise ANOVA.



Através da Figura 4.14 foi possível estabelecer uma condição otimizada sob o ponto de vista do índice de convexidade. Percebe-se que as condições com alta taxa de alimentação, alta velocidade de soldagem e correntes acima de 170 A seriam as condições que levaram ao menor índice de convexidade e que, portanto, apresentariam as melhores características geométricas para a aplicação de revestimento.

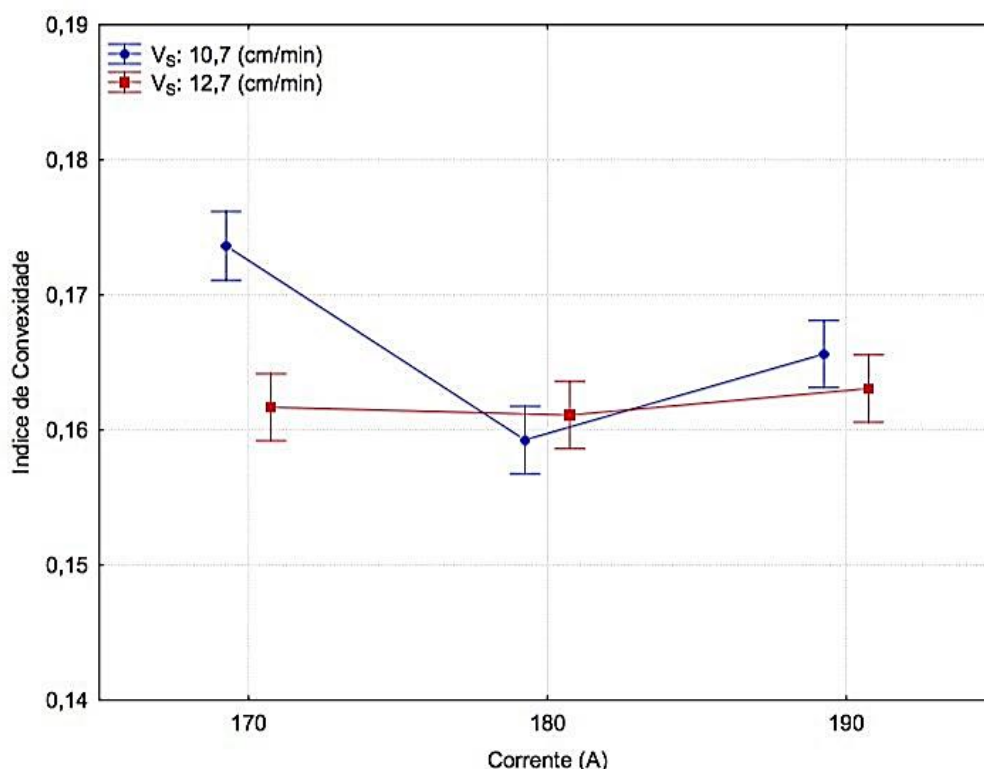


Figura 4.13: Efeito da interação entre a corrente e a velocidade de soldagem sobre o índice de convexidade, usando análise ANOVA.

Embora as características geométricas fossem decisivas para se estabelecer um revestimento de qualidade, no que tange a revestimentos resistentes à corrosão, um dos fatores que mais influenciam é a interação do substrato com o revestimento (diluição). Em grande parte dos processos de revestimento, múltiplas camadas são aplicadas com o objetivo de se minimizar os efeitos da mistura do substrato com o material depositado. A literatura específica que trata dos procedimentos (NACE, 2001; ANSI/API, 2004; ASME, 2010) indica algumas condições primárias ao uso da liga Inconel 625 como revestimento em aço para o uso em ambientes da indústria de óleo e gás.

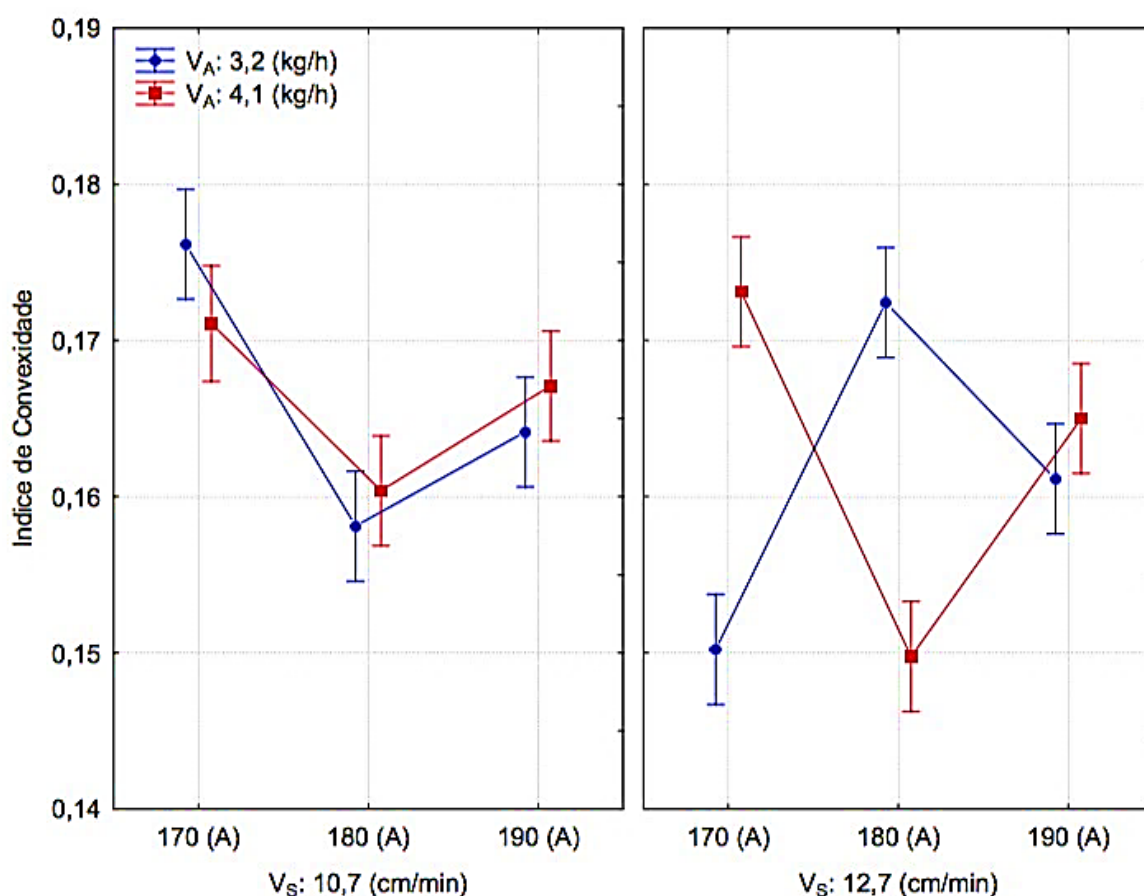


Figura 4.14: Efeito da interação entre a corrente, a velocidade de soldagem e a taxa de alimentação sobre o índice de convexidade, usando análise ANOVA.

Nesse contexto, a obtenção de diluições menores tem sido um dos focos principais na execução de revestimentos. Como pode ser observado na Tabela 4.1, obteve-se níveis baixos de diluição para os depósitos gerados quando comparados aos níveis de diluição de processos como TIG e MIG/MAG. Com uma análise aprofundada, almejando-se um ponto mínimo de diluição, a análise estatística (ANOVA) apontou duas variáveis importantes na execução de revestimentos através do processo PTAP. Tabela 4.5 retrata essa análise, mostrando que a corrente de soldagem ( $p = 0,000$ ) e a velocidade de soldagem ( $p = 0,000$ ) foram os fatores que tiveram uma influência significativa nos depósitos. A taxa de alimentação de pó não teve um efeito significativo sobre diluição, quando analisada individualmente. Considerando a complexidade envolvida no comportamento térmico do pó durante a soldagem por PTAP, realizou-se uma análise conjunta de interação entre os fatores que pudessem fornecer resultados significativos.

Tabela 4.5: Resultados da análise fatorial da ANOVA para os dados da diluição (nível de significância de 5%).

Fatores de Interação	p
$I$	0,000
$V_A$	0,064
$V_S$	0,000
$I \times V_A$	0,000
$I \times V_S$	0,000
$V_A \times V_S$	0,000
$I \times V_A \times V_S$	0,004

Na Figura 4.15 verificam-se maiores valores de diluição para menores valores de corrente. Já na Figura 4.16, observou-se menores valores de diluição para a menor velocidade de soldagem. Tais resultados apresentaram-se divergentes do observado em processos convencionais de soldagem, onde com maiores correntes e menores velocidades de soldagem tem-se uma maior energia de soldagem no sistema e uma maior convecção na poça de fusão (KANNAN; MURUGAN, 2006) e, por conseguinte, uma maior diluição.

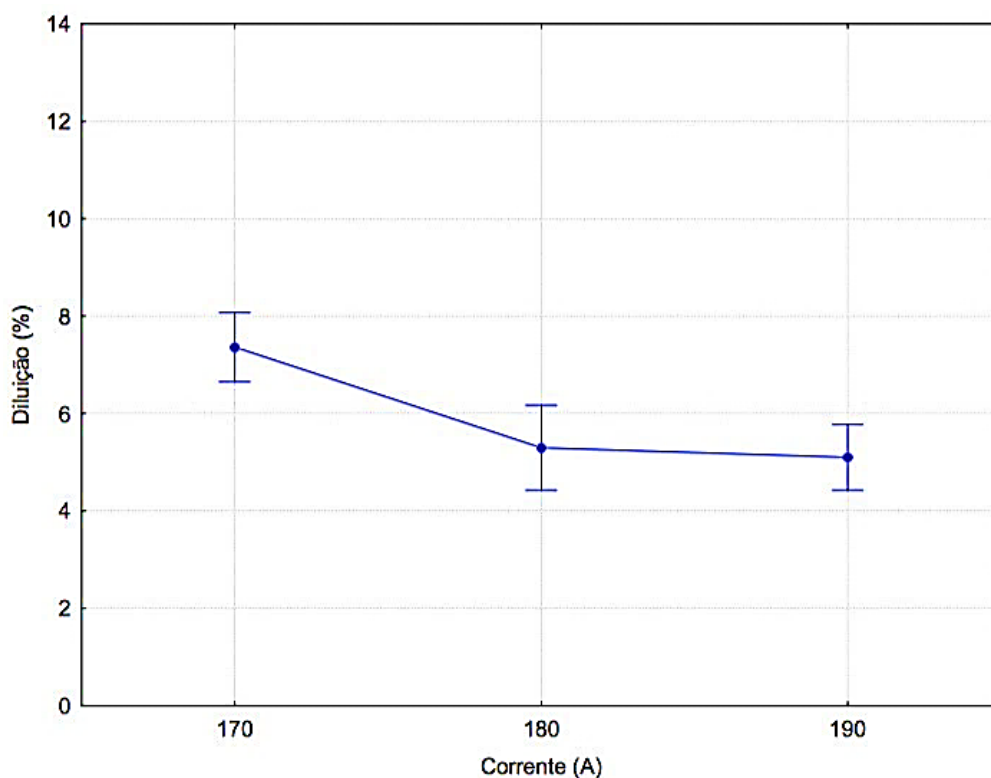


Figura 4.15: Efeito da corrente sobre a diluição, usando análise ANOVA.

Em relação ao efeito da velocidade de soldagem, o ponto principal a ser analisado é a dissipação térmica. A literatura (MURUGAN; GUNARAJ, 2005) relata que normalmente para deposições por soldagem de revestimentos duros, uma maior velocidade de soldagem resulta numa menor diluição. Quando se analisa a influência da velocidade de soldagem (Figura 4.16), observa-se que com o aumento da velocidade de soldagem tem-se um aumento da diluição. No presente trabalho, os depósitos produzidos utilizaram um sistema de tecimento alternado de amplitude fixa. Logo, na interação dos fatores, com o tecimento tem-se uma composição de movimento e a movimentação do sistema estaria acontecendo sobre uma condição pré-aquecida. Em outras palavras, o sistema tem sempre uma certa quantidade de energia residual.

Para o PTAP, o comportamento térmico do pó é complexo (PAVLENKO, 1996; XIBAO; HUA, 1998; XIBAO; WENYUE, 2001) e precisa ser entendido para a análise dos resultados aqui apresentados. Para a deposição de pós cerâmicos por PTAP, sugeriu-se na literatura que a parcela de calor oriunda da poça de fusão é muito maior do que a do arco (XIBAO et al., 2006). Uma análise semelhante mostrada a seguir sugere que a energia de soldagem total ( $ET$ ) (Eq. 4.1) possa ser dividida em:

$$ET = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5 + E_6 + E_7 \quad (4.1)$$

Onde,  $E_1$  = energia usada para fundir o pó;  $E_2$  = a energia utilizada para superaquecer o pó fundido, em caso de fusão completa;  $E_3$  = energia perdida (por convecção e radiação) para o ambiente;  $E_4$  = energia usada para fundir o substrato;  $E_5$  = energia usada para superaquecer o substrato;  $E_6$  = energia usada para acelerar as partículas; e  $E_7$  = energia usada para vaporizar a poça.

Segundo Xibao; Hua (1998), a diluição é resultado da fusão do substrato e da convecção na poça fundida. A convecção ocorreria por meio de um gradiente térmico entre a região mais fria da poça fundida e da superfície aquecida pelo arco, e também por perturbação mecânica, devido ao impacto direto que ocorre em PTAP. Como o pó foi adicionado com mesma velocidade para todas as condições de soldagem,  $E_6$  não será considerada. Para uma determinada energia total de soldagem, as perdas podem ser consideradas constantes ( $E_3$  = constante), uma vez que a coluna de plasma tende a permanecer constante. Portanto, a solução dependeria do balanço entre as componentes  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_4$ ,  $E_5$  e  $E_7$ .

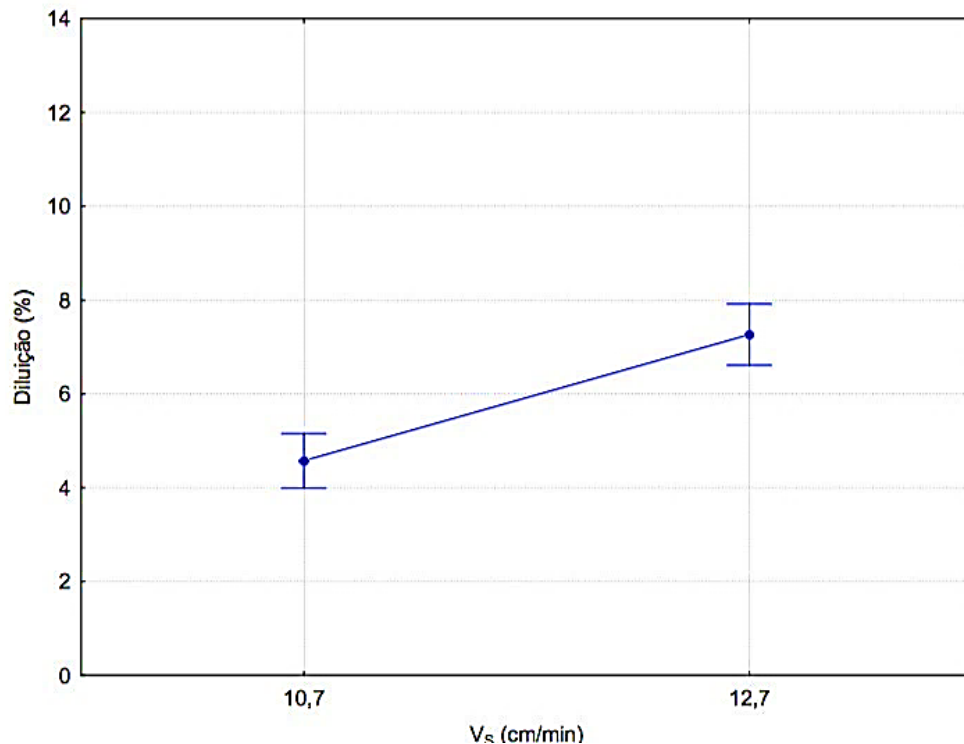


Figura 4.16: Efeito da velocidade de soldagem sobre a diluição, usando análise ANOVA.

Para taxas mais baixas de alimentação de pó (linha azul na Figura 4.17), a diluição diminuiu com o aumento da corrente. Quando a quantidade de pó a ser fundida era menor, poderia ocorrer o superaquecimento da poça fundida (PAVLENKO, 1996; XIBAO et al., 2006). A movimentação da poça poderia provocar perturbações na mesma, aumentando a convecção e a fusão do substrato (XIBAO; HUA, 1998; MURUGAN; GUNARAJ, 2005). Quando a corrente de soldagem aumenta, a vaporização por superaquecimento da poça tornar-se-ia mais provável, aumentando  $E_7$ . Portanto, a quantidade de calor transferido para a poça fundida seria menor, reduzindo a massa de material fundido. Isto poderia reduzir a diluição, porque a quantidade de substrato fundido diminui. Além disso, as perturbações da poça fundida diminuiriam, uma vez que a quantidade de movimento seria menor para uma massa menor (XIBAO et al., 2006) (apesar de forças de Lorentz serem maiores para correntes mais elevadas (MODENESI; MARQUES; BRACARENSE, 2005)). Para uma maior taxa de alimentação (curva vermelha da Figura 4.17), não haveria nenhum efeito claro da corrente de soldagem sobre diluição. A maior quantidade de pó a ser fundido provavelmente reduziria a possibilidade de vaporizar a poça fundida, mesmo quando foram usadas correntes de soldagem maiores.

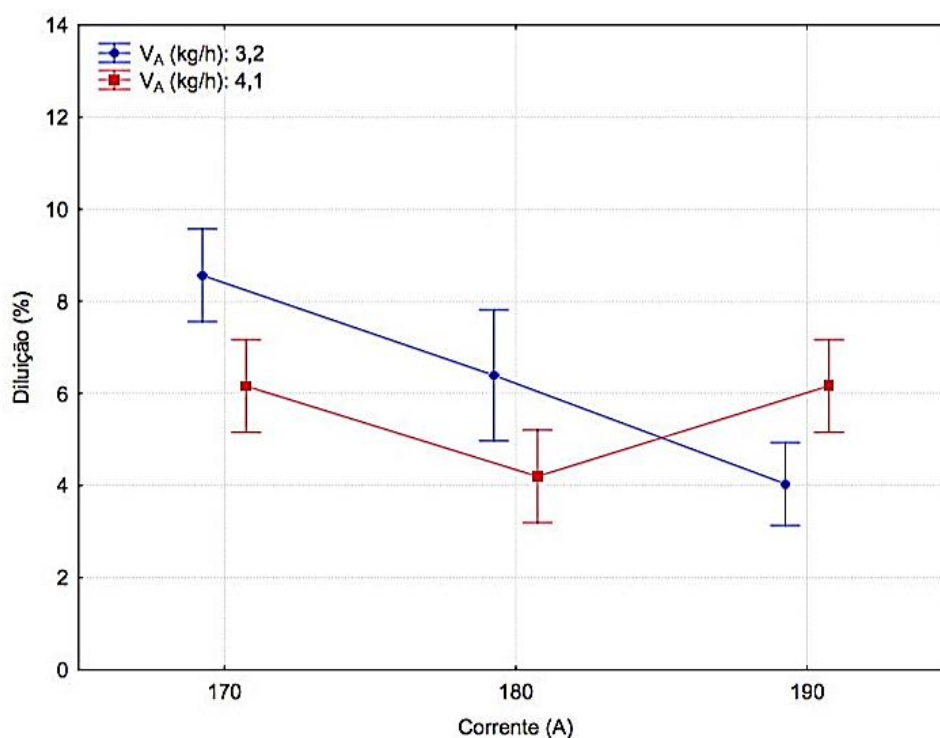


Figura 4.17: Efeito da interação entre a corrente e a taxa de alimentação sobre a diluição, usando análise ANOVA.

Na Figura 4.17, observa-se que para taxas maiores de alimentação de pó obtém-se menores diluições. Nesse caso, é possível que parte do pó não tenha sido completamente fundida durante a alimentação no arco. Assim, caso parte da energia da poça tenha sido utilizada para a finalização da fusão dessas partículas, o calor dissipado nessa ação minimizaria o efeito da diluição. Segundo Pavlenko (1996), a quantidade de movimento teria uma certa importância na dinâmica de formação da poça. Logo, com menor quantidade de movimento, as partículas a princípio já completamente fundidas para a menor taxa de alimentação, não teriam uma interferência tão grande na poça fundida, diminuindo a convecção da mesma. Dessa forma, uma maior taxa de alimentação de pó provocaria uma maior perturbação no substrato fundido. Essa convecção mais intensa da poça-substrato promoveria uma maior diluição.

No entanto, aqui a análise está associada também ao maior calor gerado para uma maior velocidade que é resultado do movimento do tecimento, que nesse caso compreenderia uma poça mais líquida (maior velocidade), com uma maior quantidade de material, provocando assim uma maior perturbação da poça e, por conseguinte, maior diluição (Figura 4.18). Dever-se-ia levar em consideração o efeito da cinética da partícula, quando se

observou que para baixas taxas de alimentação (menor velocidade das partículas) a diluição praticamente manteve-se constante, mesmo com velocidades de soldagem diferentes.

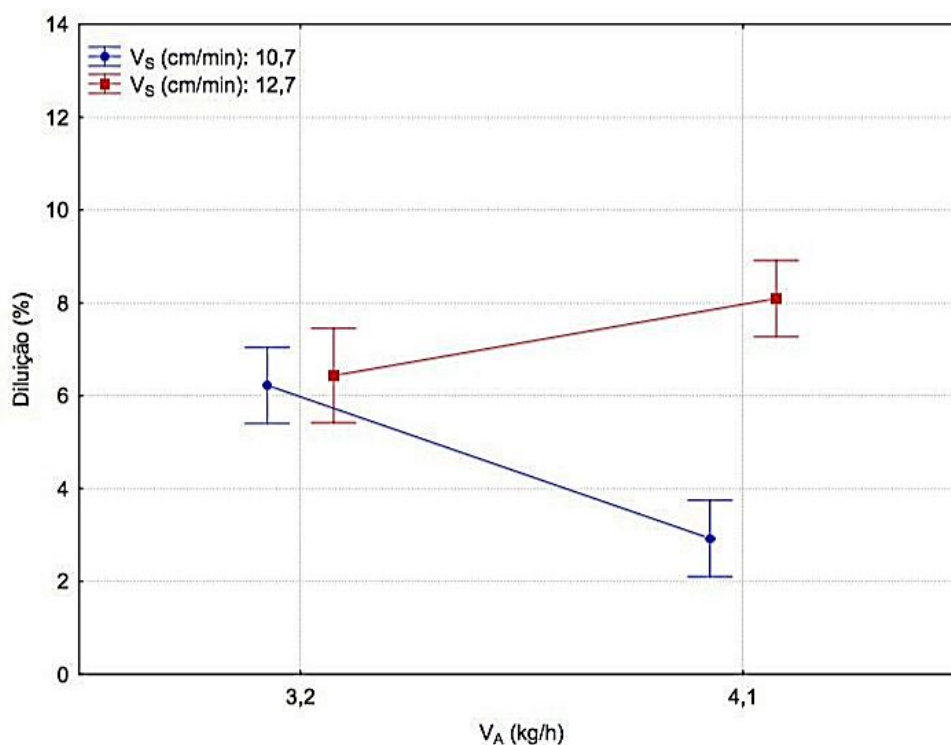


Figura 4.18: Efeito da interação entre a taxa de alimentação e a velocidade de soldagem sobre a diluição, usando análise ANOVA.

Na Figura 4.19, quando se avaliou apenas a velocidade mais baixa (10,7 cm/min), notou-se que a maior taxa de alimentação de pó apresentou menor diluição. Isso era esperado, uma vez que com a fusão parcial das partículas, o calor da poça seria utilizado para completar essa fusão, levando assim a menor diluição. Quando se aumentou a corrente, a diluição diminuiu. Provavelmente, entraram em ação tanto o efeito da quantidade de movimento, quanto o da vaporização (XIBAO; HUA, 1998). Para a velocidade de soldagem mais alta (12,7 cm/min) esses comportamentos eram diferentes. Para o menor valor de corrente e para os dois valores de taxa de alimentação obteve-se as maiores diluições, exceto para a taxa de alimentação de pó de 4,1 kg/h e velocidade de soldagem de 10,7 cm/min.. Neste caso, ficaria evidente o efeito do aquecimento secundário pela frequência da oscilação do arco, além da quantidade de movimento das partículas, que a princípio não estariam completamente fundidas ao chegar à poça de fusão. Isso promoveria maior convecção na poça e, por conseguinte, maior diluição. Quando se chega à corrente de 180 A, a princípio, todas as

partículas estariam fundidas e o maior efeito seria apenas do aquecimento pela maior frequência de oscilação do arco. Com o aumento da corrente, voltou-se a aumentar a diluição, resultado do aporte de calor gerado pela maior corrente. E também, no caso da maior taxa de alimentação de pó, ocorreu a maior cinética da partícula (XIBAO et al., 2006). Mesmo que as partículas estivessem totalmente fundidas, elas estariam mais energizadas, levando mais energia à poça de fusão.

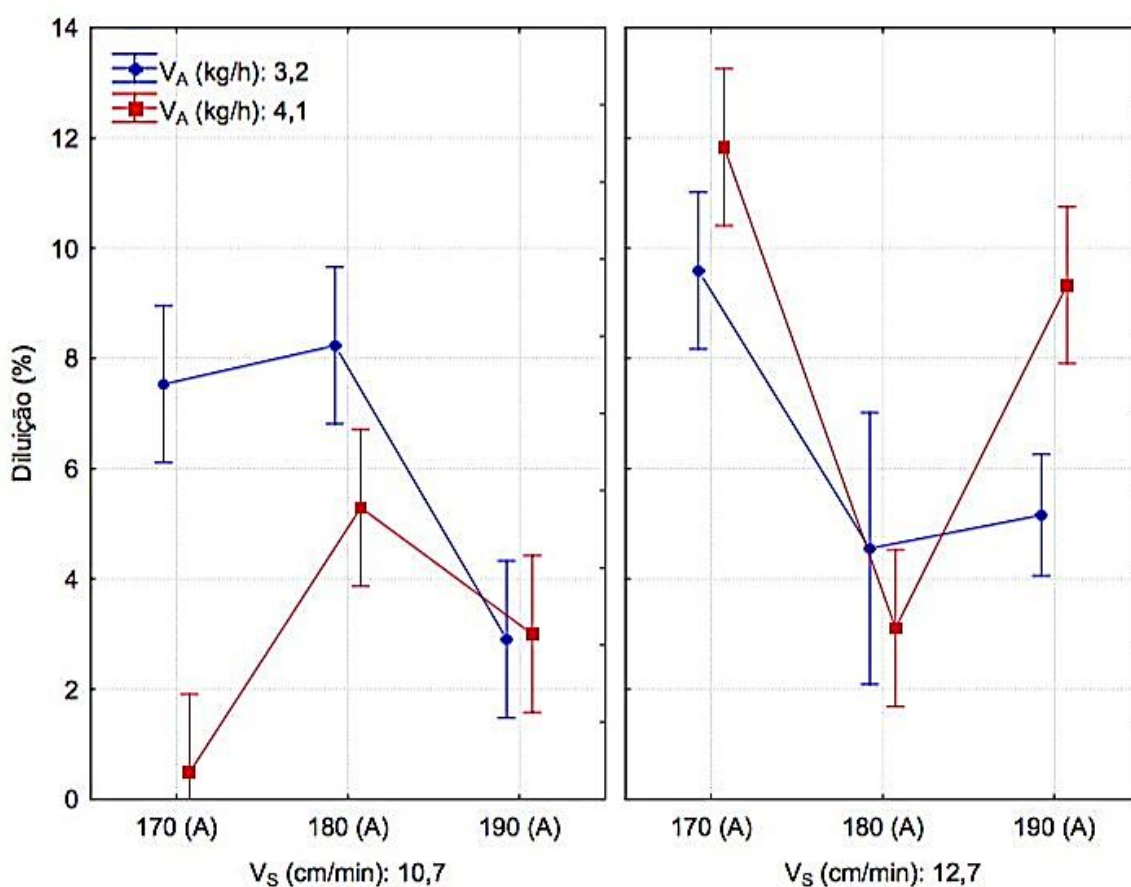


Figura 4.19: Efeito da interação entre a corrente, a taxa de alimentação e a velocidade de soldagem sobre a diluição, usando análise ANOVA.

Por meio dessas análises estatísticas foi possível identificar dois grupos de depósitos, um com diluições mais baixas (abaixo de 6%), composto pelos depósitos A1, A5, A6, A8, A9, A11, A12, e um segundo, composto dos depósitos A2, A3, A4, A7 e A10, com diluições entre 7,5 e 11,9%. Os depósitos com maior diluição apresentaram maiores penetrações e zonas afetadas pelo calor (ZAC). É relevante salientar que os depósitos A2 e A4 resultaram em diluições ligeiramente mais elevados do que os 10% propostos inicialmente (11,9 e 10,4 respectivamente).



Nesse contexto, tomando como base a premissa de que no processo de revestimento necessita-se de larguras de cordão maiores, altos reforços, para se evitar passes consecutivos, menores índices de convexidade e baixa diluição, as análises estatísticas dos efeitos apontam para parâmetros englobando maior velocidade de soldagem ( $V_s=12,7$  cm/min), corrente intermediária ( $I=180$  A) e maior taxa de alimentação de pó ( $V_a=4,1$  kg/h). Isso promoveria uma maior largura, um índice de convexidade dentro do que a literatura aponta como ótimo (0,15) e uma baixa diluição (na ordem de 4%). Por outro lado, as análises estatísticas realizadas permitiram identificar que as diferenças em termos de geometria de cordão identificadas quando corrente de soldagem, taxa de alimentação do pó e velocidade de soldagem variaram dentro de uma faixa estreita foram pequenas, mesmo quando estes parâmetros variaram de forma combinada.

## **4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS REVESTIMENTOS DE INCONEL 625**

Em função de possível variação da microestrutura devido aos diferentes parâmetros e variáveis associados ao processo de soldagem e diferentes taxas de diluição, foi realizada uma caracterização microestrutural dos revestimentos depositados por PTAP.

A microestrutura e a cinética de solidificação dos revestimentos depositados por soldagem estão diretamente relacionados às variáveis do processo de soldagem e à composição química inicial da liga (HUANG; SUN; WANG, 2015). As variações na composição química e na microestrutura final do depósito resultam da diluição entre o material depositado e o substrato. No caso de revestimentos busca-se diluições menores, uma vez que altas taxas de diluição podem alterar as características da liga depositada e interferir na resistência mecânica do mesmo (SANTOS, 2003). A liga de Inconel 625 é uma liga endurecida por solução sólida de estrutura cristalina cúbica face centrada (CFC) que pode conter alguns tipos de carbonetos. Entretanto, tais características são mais comuns em ligas tratadas termicamente onde os elementos de ligas estão distribuídos de forma uniforme na matriz, o que não se verifica em condições processadas por soldagem que possui uma microestrutura muito variável em função da solidificação e da diluição.

Os revestimentos depositados por PTAP (processo de elevada densidade de energia) resultam em menores diluições e maiores gradientes térmicos na interface de solidificação,

levando a elevadas taxas de resfriamento e, por conseguinte gerando revestimento com microestrutura mais refinada.

Na Figura 4.20 são apresentadas imagens por microscopia ótica para revestimentos dos grupos de maior e menor diluição. Foram realizadas imagens de todas as doze amostras produzidas sob as diferentes condições de soldagem, em duas posições do revestimento a 0,5 mm do revestimento e a 1,5 mm do topo do revestimento. As amostras apresentaram um comportamento típico bem similar quanto à microestrutura, mas foram identificadas algumas diferenças na morfologia das partículas de segunda fase. Assim, são apresentadas aqui somente as imagens das amostras A1 e A11 do grupo de menor diluição e A2 e A7 do grupo de maior diluição, julgando-se que estas sejam suficientes para representar uma amostragem dos depósitos analisados.

A microestrutura dos revestimentos mostrados na Figura 4.20 é constituída basicamente por uma matriz dendrítica e uma fase eutética interdendrítica. A primeira fase formada a partir do resfriamento no estado líquido das ligas à base de níquel, produzidas pelo processo PTAP, é uma dendrita primária rica em Nb e o restante do líquido solidifica-se por uma reação eutética (HOU et al., 2007). Em tais ligas austeníticas como o Inconel 625, as quais contêm Nb e Mo, a solidificação fora do equilíbrio que ocorre na soldagem pode promover a segregação destes elementos para as regiões interdendríticas, que são as últimas a se solidificarem. Esta segregação eleva a faixa de solidificação da liga e promove a solidificação final de um eutético rico em Nb de baixo ponto de fusão (AHN et al., 2002).

Segundo Dupont; Robino (1999), a solidificação das ligas à base de Ni ricas em Nb, quando depositadas por soldagem, ocorre em três etapas: (1) solidificação primária do líquido em fase, seguida por (2) uma reação eutética do tipo  $L \rightarrow (\gamma + \text{NbC})$ , a qual ocorre ao longo de uma ampla faixa de temperatura, seguida por (3), a reação eutética final  $L \rightarrow (\gamma + \text{Laves})$ , que ocorre numa faixa de temperaturas mais baixas. Na condição recozida, o Inconel 625 não apresenta nenhuma fase topologicamente compacta (TCP), mas na condição soldada, a presença de fases TCP, tais como a fase Laves, é comum. Aparentemente, as condições de não-equilíbrio termodinâmico envolvidas na solidificação durante a soldagem conduzem a uma segregação localizada que é suficiente para impulsionar termodinamicamente a formação de tais fase indesejadas (OGBORN; OLSON; CIESLAK, 1995).

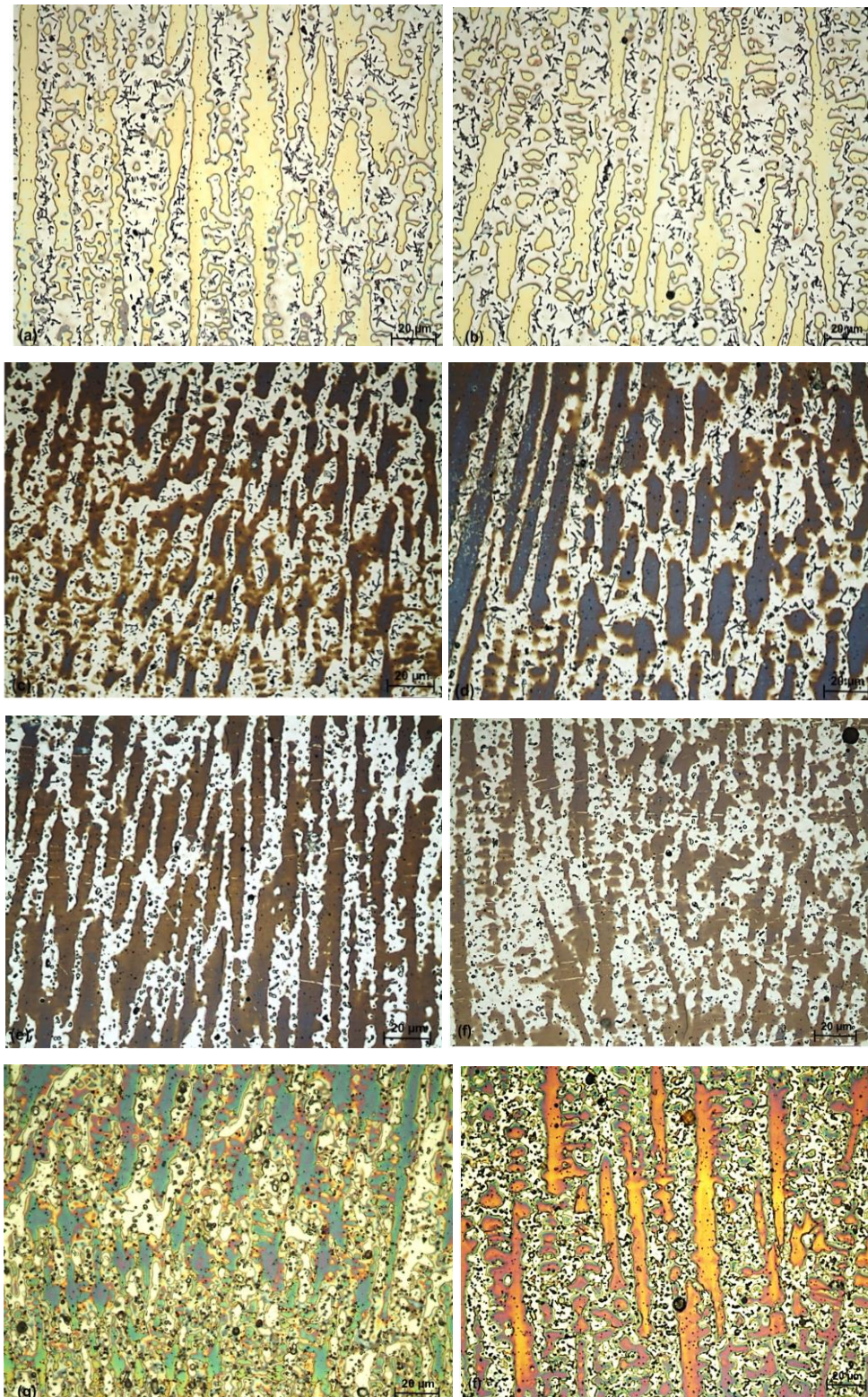


Figura 4.20: Micrografias via MO do revestimento de Inconel 625 depositado por PTA para as seguintes amostras: (a) A1 a 0,5 mm, (b) A1 a 1,5 mm; (c) A11 a 0,5 mm, (d) A11 a 1,5 mm, grupo de menor diluição; (e) A2 a 0,5 mm, (f) A2 a 1,5 mm, (g) A7 a 0,5 mm e (h) A7 a 1,5 mm, grupo de maior diluição.

Para revestimentos soldados, o comportamento da interface sólido/líquido é governado por um elevado gradiente de temperatura que solidifica rapidamente o metal fundido. A solidificação dendrítica promove uma variação na composição química entre o centro das dendritas e a sua região imediatamente adjacente. Isso ocorre devido ao fato das primeiras regiões a se solidificarem rejeitarem o soluto para o interior do líquido remanescente, conforme a solidificação vai ocorrendo. Tal fenômeno é denominado segregação (DURAND-CHARRE, 1998). A distribuição de soluto entre o sólido e o líquido é extremamente dependente da termodinâmica e da cinética do sistema, que por sua vez depende dos parâmetros e do processo utilizado para a deposição do revestimento (CIESLAK, 1991). Na Figura 4.20 as regiões mais escuras correspondem a matriz dendrítica do material (fase  $\gamma$ -Ni) com estrutura cristalina CFC e as regiões mais claras que se alternam com as dendritas correspondem ao eutético, que também é composta por uma matriz  $\gamma$ -Ni e partículas de segunda fase. As partículas de segunda fase que constituem a fase eutética interdendrítica ocorrem devido ao fato do líquido remanescente estar rico em elementos de liga, que segregaram para a região interdendrítica por consequência da solidificação fora do equilíbrio. Para o grupo de amostras de menor diluição Figura 4.20 (a)-(d) para as duas posições do revestimento (0,5 - 1,5 mm) as partículas de segunda fase apresentam uma morfologia fina e alongada. Já para o grupo de maior diluição estes apresentam uma forma globular.

Um estudo sobre a microestrutura de da liga Inconel 686 soldada por TIG sobre um substrato de aço API 5L X65 mostrou diferenças na morfologia dos precipitados formados em função do grau de diluição e do teor de tungstênio (MALTIN; GALLOWAY; MWEEMBA, 2014). A amostra A7 na Figura 4.20 (g) e (h) apresenta uma concentração maior de partículas de segunda fase, sendo ainda maior para a condição do revestimento a 0,5 mm. É possível ter ocorrido um aumento do aporte de calor, que interfere diretamente no gradiente de temperatura e no processo de solidificação, ocasionando uma diminuição do refinamento da microestrutura. Esta variação no aporte de calor para amostra A7 que alterou a microestrutura está relacionado com os parâmetros de deposição. As correlações entre os parâmetros de soldagem e as características geométricas do cordão e a diluição (Figura 4.8, Figura 4.10 e Figura 4.19), havia mostrado que a corrente de 180 A configurou como um ponto crítico para essas variáveis, demonstrando estar ocorrendo nessas condições uma variação na densidade de energia envolvida no sistema e, por conseguinte modificando a solidificação do metal fundido e o teor de precipitados existentes na matriz eutética. Partículas de segunda fase finas nos contornos de grão foram encontradas para revestimentos depositados por PTAP com



passee múltiplos (2010). No entanto, tais partículas encontravam-se apenas na região interdendrítica destes contornos, o que parece ter sido provocado pelo alto teor de molibdênio segregado para estas regiões durante o processo de solidificação.

A microestrutura dos depósitos é complexa e varia ao longo da espessura do revestimento a partir da interface com o substrato seguindo as características impostas pela taxa de resfriamento e pela solidificação. A Figura 4.21 apresenta as micrografias via MEV para a região de interface substrato-revestimento para as amostras A1, A11, A2 e A7. As amostras A1 e A11 compõem o grupo de menor diluição (diluição < 6%) e as amostras A2 e A7 representam a família com maior diluição (diluição > 6%). A linha de fusão, próxima ao substrato de aço, mostra uma camada plana a partir da qual cresce uma fina camada de grãos equiaxiais finos, como mostrado na Figura 4.21 (a) e (b) respectivamente para a amostra A7 e A11. Esta formação ocorre provavelmente porque o substrato serve como local de nucleação para a nucleação heterogênea, e a sua taxa de resfriamento é maior (SOLOMON, 1993). Para todas as amostras, à medida em que a distância da interface substrato/revestimento aumenta, observa-se um crescimento dendrítico, devido à ocorrência de superesfriamento (SOLOMON, 1993). Na posição a 0,5 mm da linha de fusão, para todas as amostras (Figura 4.21 (c), (e), (g), (i)), a microestrutura consiste de dendritas primárias alinhadas ao longo da direção do fluxo de calor e de uma fase eutética na região interdendrítica. Como pode ser visto na posição a 1,5 mm do topo do revestimento (Figura 4.21 (d), (f), (h), (j)), no topo do cordão houve o crescimento de dendritas equiaxiais, onde as dendritas primárias não são orientadas mais na direção do fluxo de calor e as partículas que constituem a fase interdendrítica eutética são ligeiramente maiores.

O alto contraste verificado nas imagens por MEV pode ser devido ao enriquecimento de Nb, uma vez que o Nb apresenta um peso atômico bem maior que os demais elementos. A segregação de Nb pode levar à formação de fases intermetálicas ricas em Nb, que tendem a ser mais brilhantes do que a fase rica em Ni (CHANG; LAI; HWANG, 1994). Variações microestruturais semelhantes foram verificadas para todos os depósitos.

Análise por EDX foi usada para investigar em maiores detalhes as características microestruturais dos depósitos. Inicialmente, mapas EDX são apresentados para mostrar as variações químicas para as diferentes fases observadas. Exemplos são apresentados para amostras A2, alta diluição (Figura 4.22) e A11, baixa diluição (Figura 4-23), para a região a 1,5 mm a partir do topo do depósito.

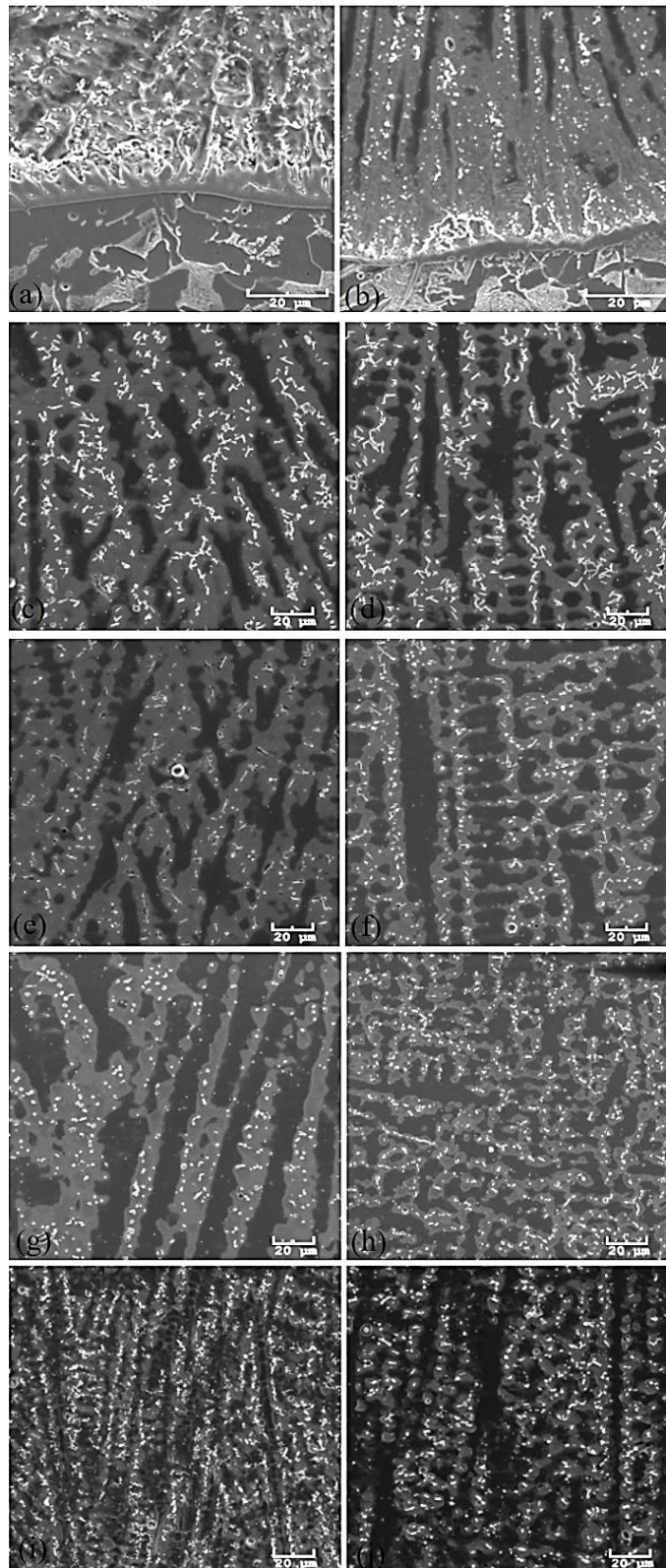


Figura 4.21: Micrografias via MEV do revestimento de Inconel 625 depositado por PTA para as seguintes amostras: interface, (a) A7 e (b) A11; (c) A1 a 0,5 mm, (d) A1 a 1,5 mm; (e) A11 a 0,5 mm, (f) A11 a 1,5 mm, grupo de menor diluição; (g) A2 a 0,5 mm, (h) A2 a 1,5 mm, (i) A7 a 0,5 mm e (j) A7 a 1,5 mm, grupo de maior diluição.

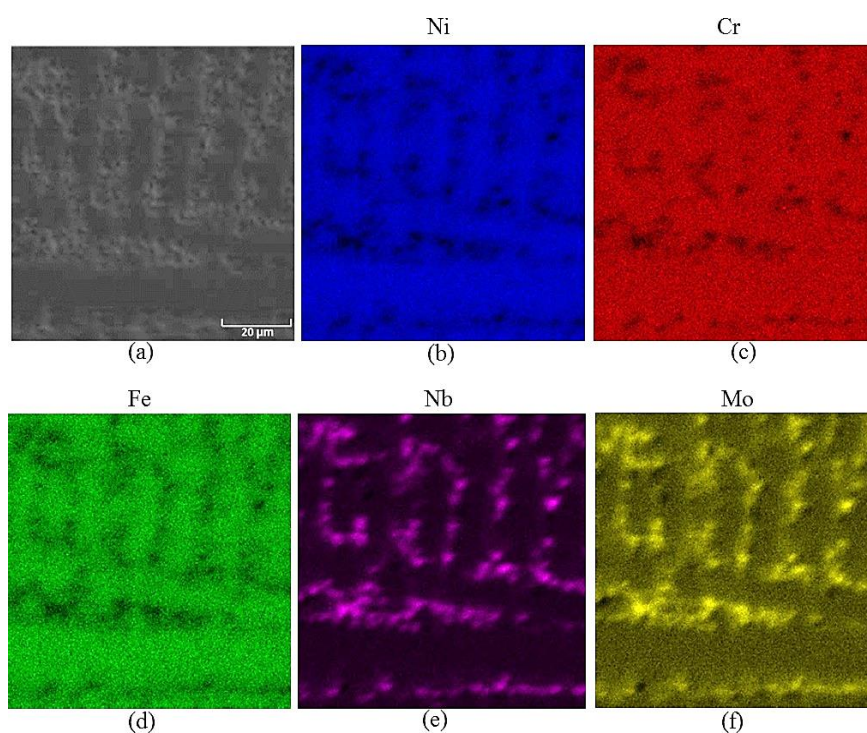


Figura 4.22: Análise EDS para amostra A2 na região C, a aproximadamente 1,5 mm a partir do topo do depósito: (a) imagem de referência MEV; (b) mapa Ni; (c) mapa Cr; (d) mapa Fe; (e) mapa Nb; (f) mapa Mo.

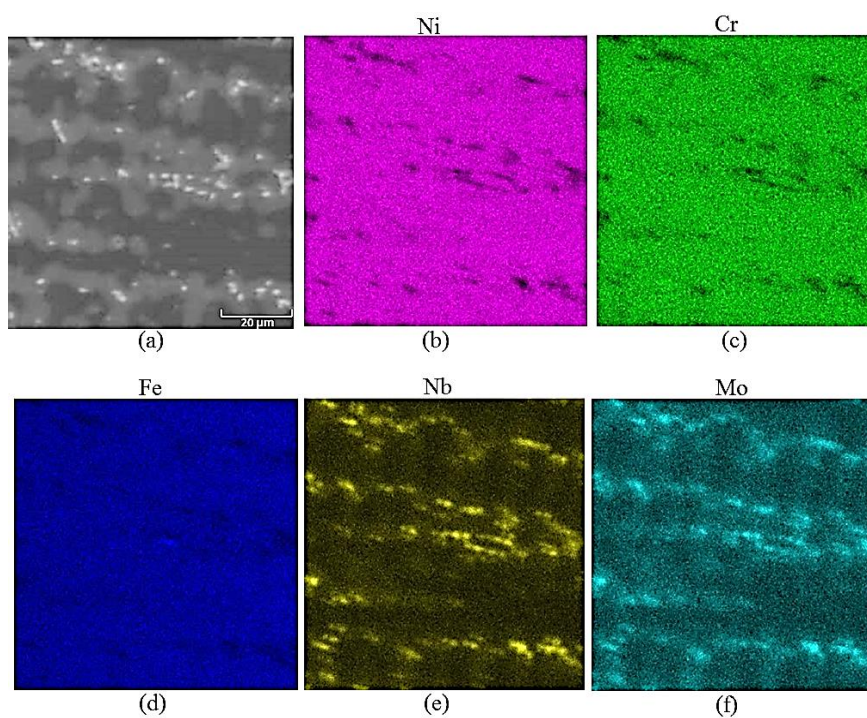


Figura 4-23: Análise EDS para amostra A11 na região C, a aproximadamente 1,5 mm a partir do topo do depósito: (a) imagem de referência MEV; (b) mapa Ni; (c) mapa Cr; (d) mapa Fe; (e) mapa Nb; (f) mapa Mo.



A matriz mostrou-se rica nos elementos (Ni, Cr e Fe) e as partículas dentro da região interdendrítica mostraram-se empobrecida destes elementos e ricas em Nb e Mo.

A avaliação quantitativa dos vários componentes da microestrutura foi também realizada em diferentes locais do depósito. Regiões individuais foram analisadas e estão marcadas na Figura 4.24. Análises em áreas retangulares foram realizadas para avaliar a composição química da matriz e análises pontuais foram realizadas para avaliar pequenas partículas na região interdendrítica.

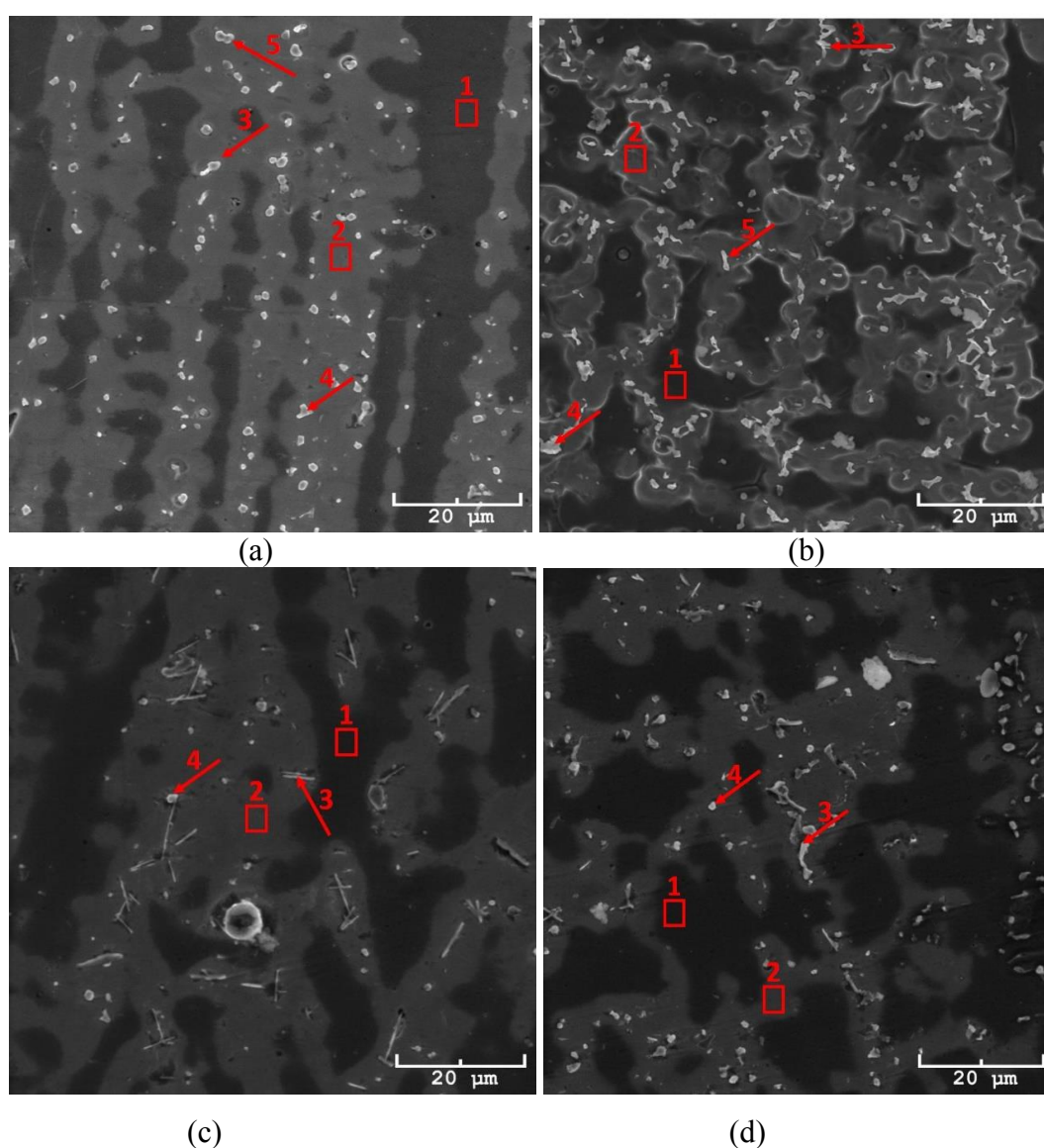


Figura 4.24: Identificação microestrutural dos pontos analisados por EDX para análise da composição química: (a) Amostra A2, região a 0,5 mm da interface; (b) Amostra A2 região 1,5 mm do topo do cordão; (c) Amostra A11, região a 0,5 mm da interface; (d) Amostra A11 região 1,5 mm do topo do cordão.



Os valores das composições químicas são apresentados na Tabela 4.6 para todos os pontos avaliados. A primeira característica visualizada nesta tabela é a grande quantidade de Fe para a amostra A2, que possui maior diluição. O enriquecimento dos depósitos com ferro deve afetar sua resistência à corrosão. Além disso, a presença de ferro é de suma importância para a formação de fases Laves (CHANG; LAI; HWANG, 1994).

Tabela 4.6: Composição química por EDX para os pontos marcados na Figura 4.24.

Amostra	Pontos	Composição Química (%wt.)				
		Ni	Cr	Fe	Nb	Mo
A2 – 0,5	1	81,15	7,80	8,91	0,40	1,80
	2	79,40	7,80	8,90	1,30	2,60
	3	31,60	6,50	3,80	53,95	4,15
	4	40,80	6,00	5,90	45,50	1,90
	5	29,70	5,92	3,15	59,90	1,30
A2 – 1,5	1	80,70	8,40	8,30	0,50	2,10
	2	81,10	8,70	7,20	0,50	2,45
	3	80,50	8,50	8,10	0,80	2,10
	4	80,30	8,50	7,50	0,90	2,80
	5	79,00	8,90	8,20	2,20	1,50
A11 – 0,5	1	86,40	8,80	2,10	0,50	2,20
	2	86,40	8,20	2,00	0,90	2,60
	3	66,80	12,80	1,90	13,80	4,70
	4	59,50	9,20	1,30	27,50	2,40
A11 – 1,5	1	82,80	8,80	1,40	3,50	3,60
	2	77,20	10,30	1,90	2,30	5,30
	3	66,20	20,00	1,50	6,40	1,90
	4	78,10	8,40	1,60	6,00	5,90

Um aumento na quantidade de ferro no Inconel 625 eleva o potencial de segregação de Nb e reduz a composição eutética para a reação eutética  $L \rightarrow (\gamma + \text{Laves})$  (DUPONT; ROBINO, 1999). A amostra A2, na região 0,5 mm a partir da linha de fusão mostrou a presença de fases secundárias com alto teor de Nb (pontos 3, 4 e 5 na Figura 4.24 (a)).

Com base na sua composição química e morfologia, poder-se-ia supor que consistam em fases Laves, como relatado em (CIESLAK et al., 1990; SILVA et al., 2013). Porém, essa hipótese precisa ser confirmada por análises de DRX. A 1,5 mm do topo do cordão, as fases secundárias (3, 4 e 5 na Figura 4.24 (b)), são levemente enriquecidas em Nb e apresentam quantidades consideráveis de Fe.

Para a amostra A11, na região próxima à interface, a composição química das fases secundárias de formato alongado (ponto 3 na Figura 4.24 (c)) apresenta um teor menor de Nb do que nas fases mais pequenas e arredondas (ponto 4 na Figura 4.24 (c)). Eles assemelham-se a carbonetos de Nb que foram encontradas em (SILVA et al., 2013) para a deposição de Inconel 625 por TIG. A 1,5 mm do topo do cordão as fases secundárias (pontos 3 e 4 na Figura 4.24 (d)) também apresentaram menor teor de Nb do que na linha de fusão. Novamente supõe-se que, para baixas taxas de resfriamento, reduz-se a segregação de Nb na região interdendrítica.

Foram realizadas medidas de difração de raios X (DRX) para a determinação das fases cristalinas presentes no depósito para as amostras A2 e A11 nas posições a 0,5 e 1,5 mm do revestimento. Também foram realizadas medições para a amostra A7, uma vez que na análise microestrutural foram percebidas variações nas quantidades de partículas de segunda fase apresentados pela mesma. Porém, os resultados de DRX não mostraram variações significativas para esta amostra, optando-se por apresentar apenas as amostras A2 e A11.

Os difratogramas foram comparados com padrões teóricos das bases de dados cristalográficos Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) e Powder Diffraction Files (PDF). Foram encontradas as seguintes fases: FeNi, NbC e Nb<sub>2</sub>C. A fase FeNi (Taenite) apresentou estrutura cristalina com simetria cúbica (grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ ) e parâmetro da rede aproximado de  $a = 3.5975\text{\AA}$  (o parâmetro da rede adotado é o disponível no padrão da base de dados) e para as fases secundárias NbC também de estrutura cristalina cúbica (grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ ) e Nb<sub>2</sub>C estrutura cristalina ortorrômbica (grupo espacial  $Pna2_1$ ) com parâmetros de rede  $a = 10.92\text{\AA}$ ,  $b = 4.974\text{\AA}$  e  $c = 3.09\text{\AA}$ . Em cada fase foram identificados os índices de Miller (hkl) dos picos. Vale destacar que também é sugerida a possível presença

das fases alotrópicas do Carbono (fullerite C60, cúbica, e Lonsdaleite, hexagonal), com volumes inferiores a 0.5% (levando em consideração o nível de ruído do experimento).

As Figura 4.25 e Figura 4.26 apresentam os resultados da análise por difração de raios-X para as Amostras A2 nas posições do revestimento a 0,5 mm e 1,5 mm respectivamente. Na posição a 0,5 mm foi detectado no revestimento a presença das três fases citadas anteriormente conforme Figura 4.25, já na posição a 1,5 mm foram detectadas apenas as fases FeNi e NbC que são indicadas pelas setas vermelhas. A análise qualitativa das fases presentes na amostra A11 na posição a 0,5mm (Figura 4.27) revela a presença da FeNi e NbC e para a posição a 1,5 (Figura 4.28) mm foram verificadas as fases FeNi, Nb<sub>2</sub>C e NbC, comparação realizada entre os padrões teóricos. Foram realizadas medidas de difração de raios-x em ângulos rasantes ( $\theta = 0,5^\circ, 1,0^\circ, 1,5^\circ, 2,0^\circ, 3,0^\circ, 4,0^\circ$  e  $5,0^\circ$ ) nas amostras A2 e A11. Não foi possível observar a presença de outras fases além das indicadas nos resultados acima na configuração de Bragg-Brentano. Para ângulos menores que  $5^\circ$  apenas os picos do FeNi puderam ser observados enquanto a intensidade dos demais picos observados nas medidas de  $\theta-2\theta$  é da ordem do ruído das mesmas.

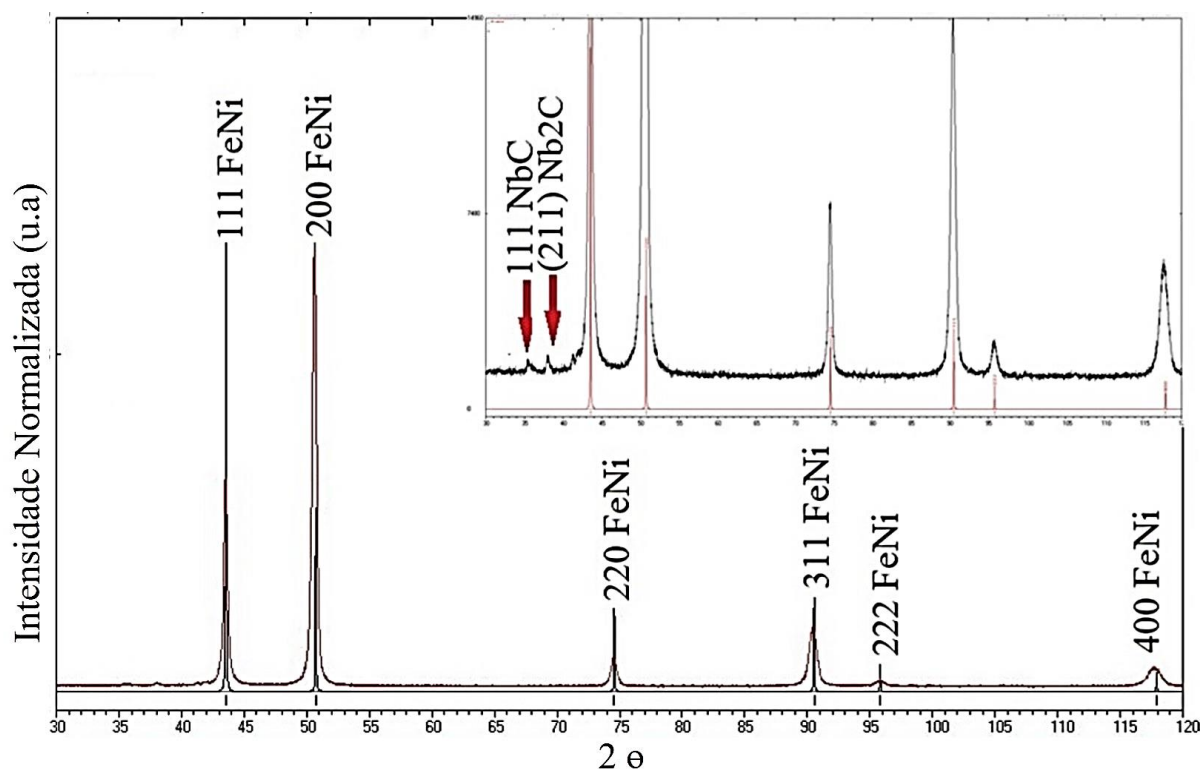


Figura 4.25: Identificação das fases obtidas por meio de análise de raios X para a amostra A2, região a 0,5 mm da interface comparados com o padrão teórico do FeNi. As setas vermelhas no inset indicam a presença das fases secundárias NbC e Nb<sub>2</sub>C.

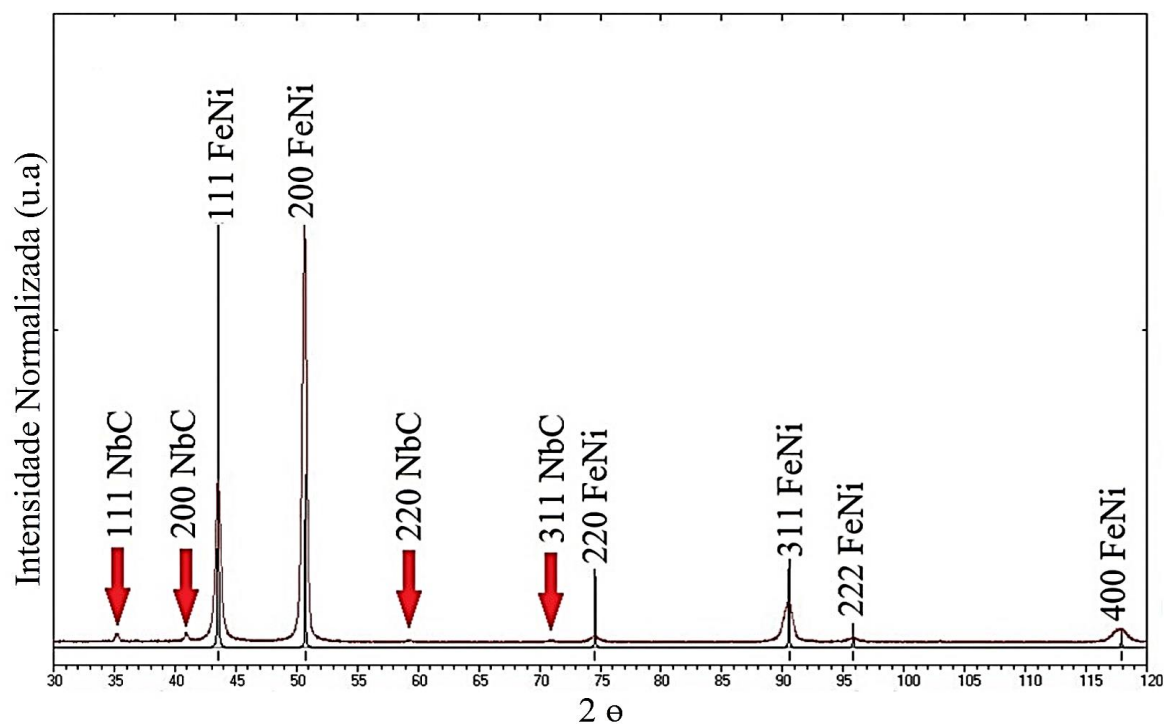


Figura 4.26: Identificação das fases obtidas por meio de análise de raios X para a amostra A2, região a 1,5 mm da interface comparados com o padrão teórico do FeNi. As setas vermelhas no inset indicam a presença da fase secundária NbC.

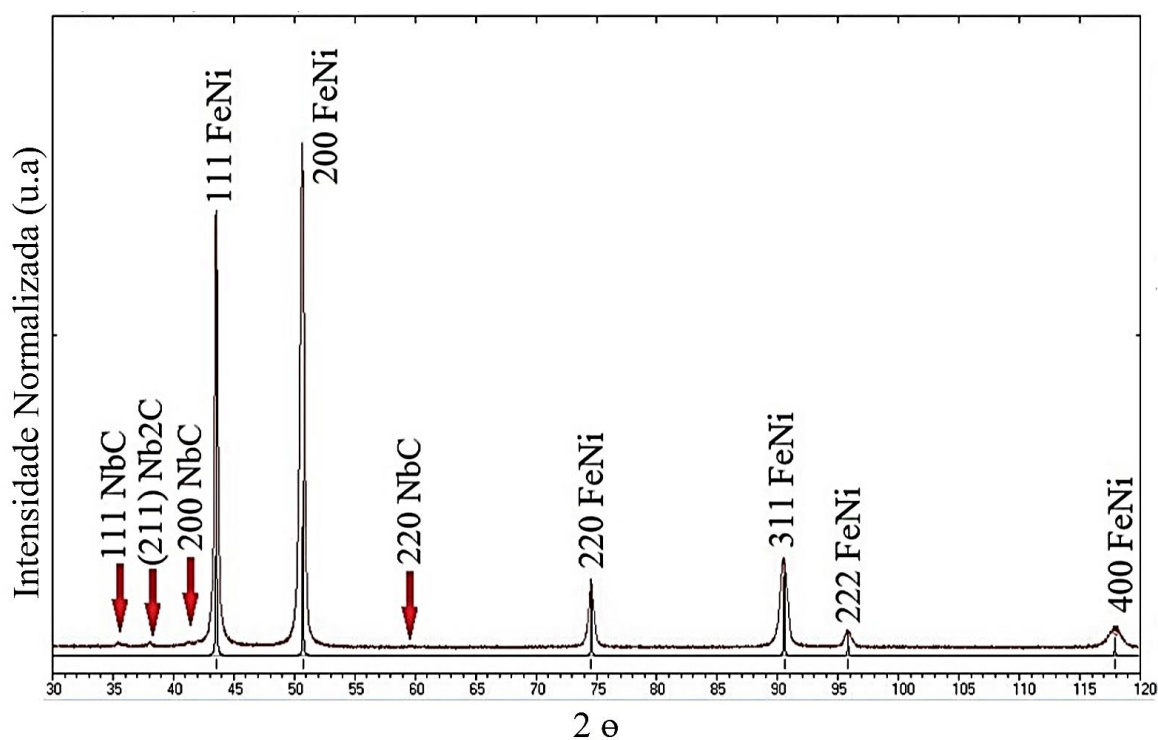


Figura 4.27: Identificação das fases obtidas por meio de análise de raios X para a amostra A11, região a 0,5 mm da interface comparados com o padrão teórico do FeNi. As setas vermelhas no inset indicam a presença da fase secundária NbC.

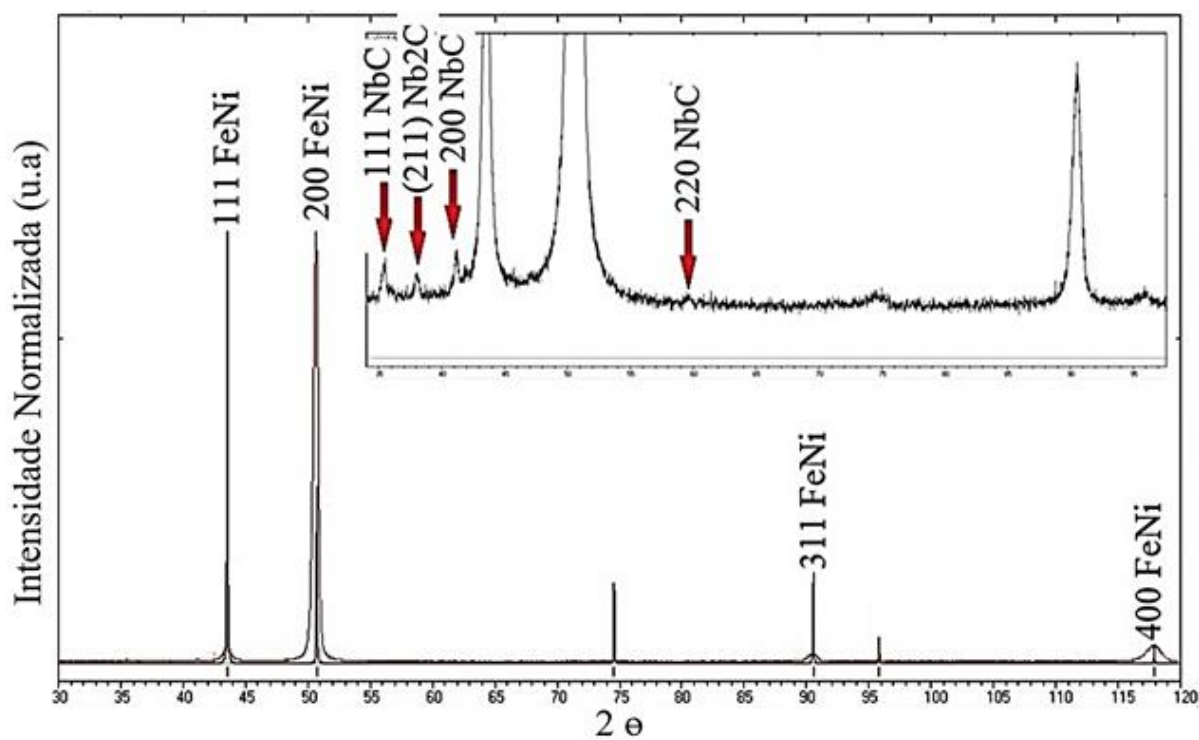
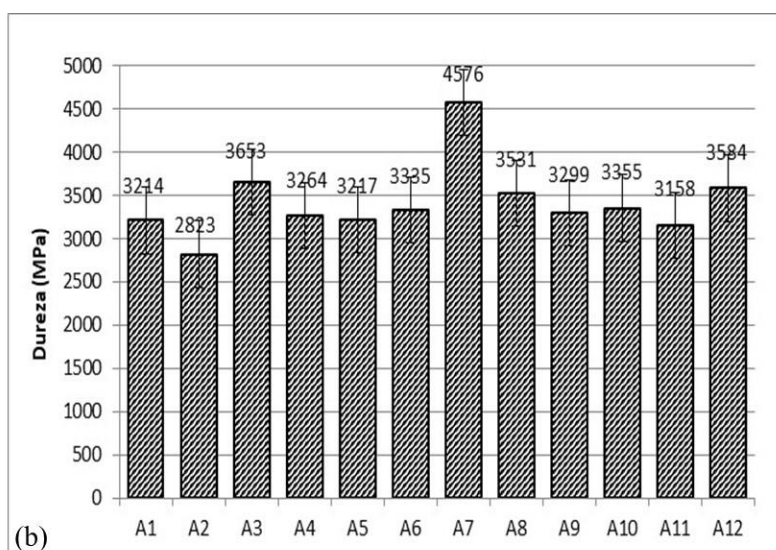
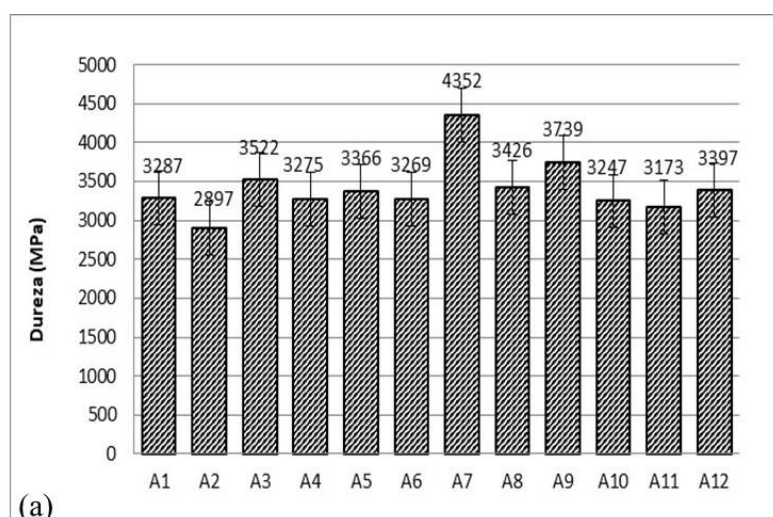


Figura 4.28: Identificação das fases obtidas por meio de análise de raios X para a amostra A11, região a 1,5 mm da interface comparados com o padrão teórico do FeNi. As setas vermelhas indicam a presença da fase secundária NbC e Nb<sub>2</sub>C.

Assim, a partir das micrografias analisadas e dos resultados de difração de raios X dos revestimentos obtidos por PTAP, foi verificada a formação das fases  $\gamma(\text{FeNi})$  constituindo a matriz e região interdendrítica com carbonetos dispersos do tipo NbC e Nb<sub>2</sub>C, mas não foi detectada a presença de fases Laves. Para as condições de deposição analisadas, é muito provável que o ferro proveniente da diluição do substrato no revestimento deva estar formando uma solução sólida substitucional na fase  $\gamma(\text{FeNi})$ . Na Figura 4.29 são apresentadas as microdurezas médias de todas amostras produzidas neste trabalho para as posições (definidas na Figura 3.3), que são um perfil horizontal a 0,5 mm da interface com o substrato (Figura 4.29 (a)), um perfil horizontal a 1,5 mm do topo do revestimento (Figura 4.29 (b)) e um perfil vertical central (Figura 4.29 (c)).



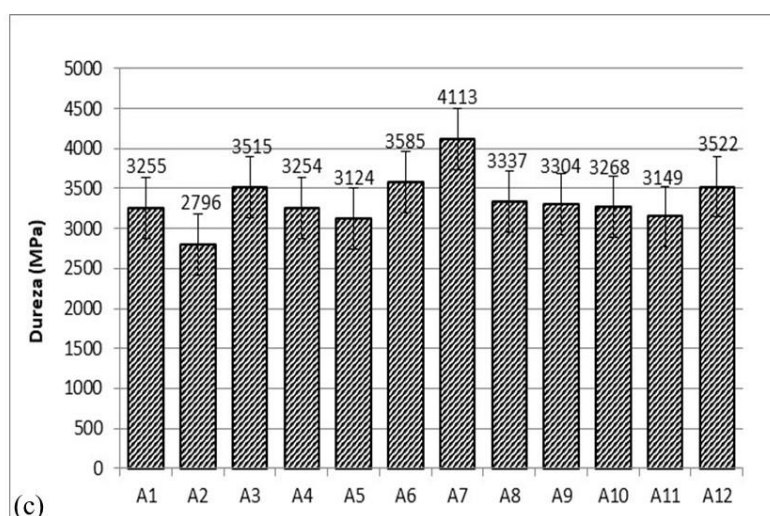


Figura 4.29: Microdureza Vickers para os depósitos: (a) perfil horizontal a 0,5 mm da linha de fusão; (b) perfil horizontal a 1,5 mm do topo; (c) perfil vertical.

Os perfis de microdureza não foram significativamente diferentes. Por outro lado, os valores de microdureza da amostra A7 apresentaram-se na média 23% maiores em relação às outras amostras para os três perfis avaliados. Provavelmente esse aumento no valor da dureza tenha ocorrido devido ao maior número de partículas de segunda fase verificado para essa condição de depósito.

### 4.3 MICROABRASÃO PURA DOS REVESTIMENTOS DE INCONEL 625

Os ensaios iniciais foram realizados com uma solução abrasiva de concentração de 40% com intuito de obter um mecanismo de desgaste com predominância de rolamento, o qual tende a produzir resultados com maior repetibilidade (ALLSOPP; TREZONA; HUTCHINGS, 1998).

Num primeiro momento, para iniciar-se a investigação e avaliar-se os mecanismos de desgaste do revestimento de Inconel 625, foram realizados ensaios para a amostra de maior diluição A2 interrompidos a cada 3 min de teste, totalizando 30 min. A cada interrupção, calculou-se o coeficiente de desgaste. A Figura 4.30 apresenta a evolução do coeficiente de desgaste ( $k$ ) com o tempo de ensaio para três diferentes repetições nestas condições.

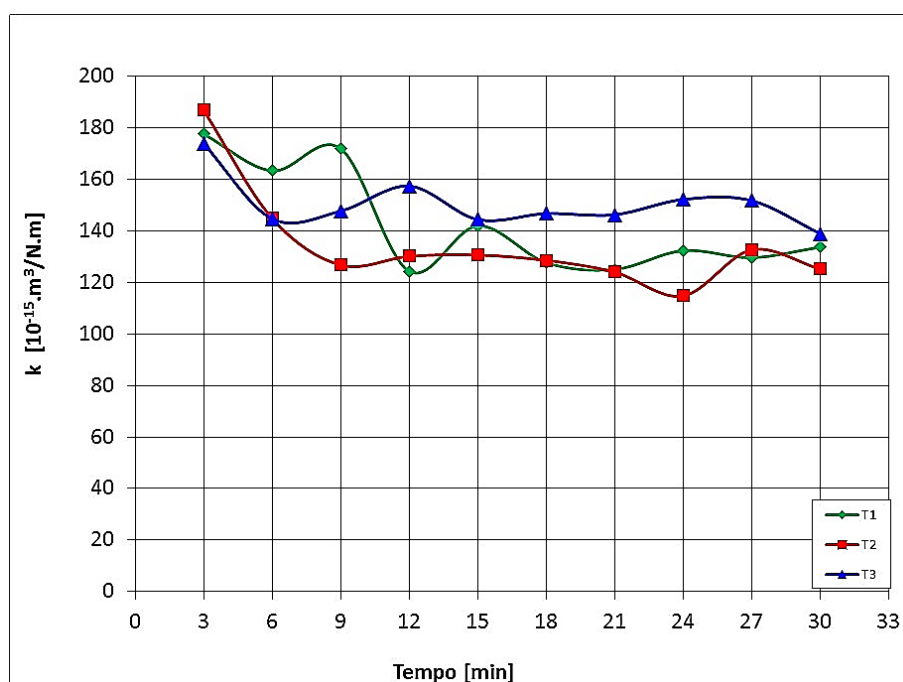


Figura 4.30: Evolução do coeficiente de desgaste ( $k$ ) para amostra A2, para três réplicas diferentes, 40% de  $SiO_2$ .

Observa-se que o coeficiente de desgaste para estas condições de teste atingiu um regime permanente, ou seja, a taxa de desgaste permaneceu constante ao longo do tempo, aos 15 min de ensaio. A determinação de tal tempo tornou-se importante para que todos os ensaios propostos nessa tese, tanto de microabrasão pura como de microabrasão-corrosão, ocorressem dentro do período no qual já tenha ocorrido a estabilização do coeficiente de desgaste. Na Tabela 4.7 são apresentados os resultados médios dos coeficientes de desgaste ( $k$ ) para estas condições de teste.

Tabela 4.7: Resultados de coeficientes de desgaste ( $k$ ) para uma concentração 40% de  $SiO_2$ .

A2	Média $k [10^{-15}.m^3/N.m]$	$DP$	Erro (%)
Teste 1	129,7	3,5	2,7
Teste 2	126,0	6,4	5,1
Teste 3	146,8	4,9	3,3

Na Figura 4.31 (a) é apresentada como exemplo uma calota resultante destes ensaios, a qual se apresentou uniforme. Ainda na Figura 4.31 (b) e Figura 4.31 (c) (maior aumento) foi



possível observar que o mecanismo de desgaste ocorreu de forma mista, onde é possível observar a presença de indentações resultantes do rolamento das partículas abrasivas e também de alguns riscos, resultantes do deslizamento das partículas abrasivas, o que poderia estar acontecendo preferencialmente no sentido de entrada e saída das partículas no contato. O mecanismo de rolamento é produzido quando as partículas abrasivas não fixam-se à esfera, mas rolam entre as duas superfícies, produzindo uma superfície fortemente deformada, indentações múltiplas e sem direcionalidade na superfície (WILLIAMS; HYNICA, 1992). Se o contato contém muitas partículas sob uma carga baixa, cada partícula indenta a superfície de forma leve, e permanece rolando. Contrariamente, o desgaste por riscamento ocorre quando algumas partículas sob altas cargas deformam a superfície profundamente e depois deslizam. Consequentemente, o deslizamento é mais frequente em soluções abrasivas de baixas concentrações, ao passo que o rolamento tende a predominar em soluções de concentrações mais elevadas (TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999).

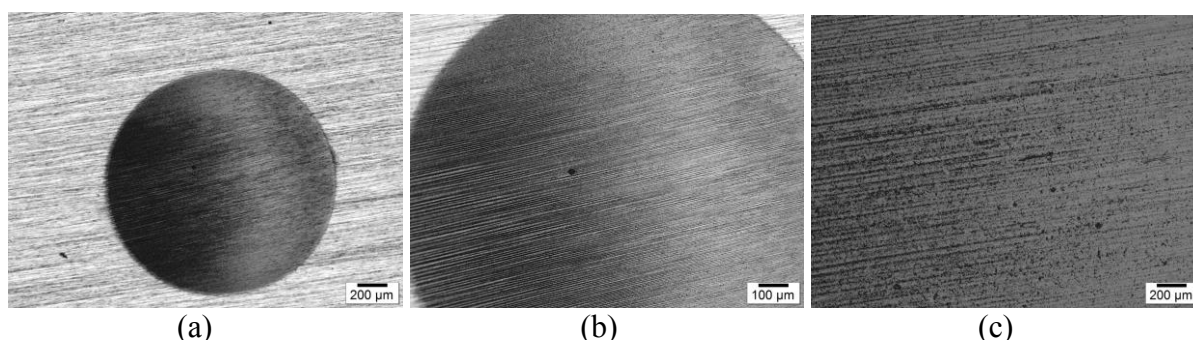


Figura 4.31: (a) Calota avaliada via MO para A2; (b) e (c) Identificação do mecanismo misto de desgaste para concentração 40% SiO<sub>2</sub>, a seta indica a variação do mecanismo de rolamento para riscamento, para um microabrasômetro de esfera fixa.

Na Figura 4-32 é apresentada a mesma calota via MEV para melhor identificação dos mecanismos de desgaste. Apesar da utilização de uma elevada concentração de abrasivo (40%), não foi possível a obtenção do mecanismo de rolamento puro das partículas, como era esperado (TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999). Segundo (ADACHI; HUTCHINGS, 2003) esses mecanismos de desgaste não são dependentes apenas da carga normal e da concentração da solução de abrasivo, mas também do material da esfera e do corpo de prova. Outra variável que pode influenciar nos mecanismos de desgaste é a severidade de contato, que relaciona a dureza do corpo de prova e a dureza da esfera (ADACHI; HUTCHINGS, 2005). Na verdade, na calota gerada obteve-se um regime de

desgaste misto, observando-se rolamento (nas bordas da calota) e deslizamento (no centro da calota) das partículas. Isso provavelmente ocorreu devido às cargas normais mais elevadas utilizadas no ensaio de esfera fixa. Este resultado é semelhante ao que foi obtido por (COZZA, 2006) com força normal de 1,25 N para um equipamento de ensaio de microabrasão com esfera fixa.

Para uma concentração fixa de abrasivos, um acréscimo da carga normal aumenta a carga por partícula, aumentando a sua probabilidade de fixar-se à esfera, levando ao mecanismo de riscamento (TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999; ADACHI; HUTCHINGS, 2003; SILVA et al., 2011).

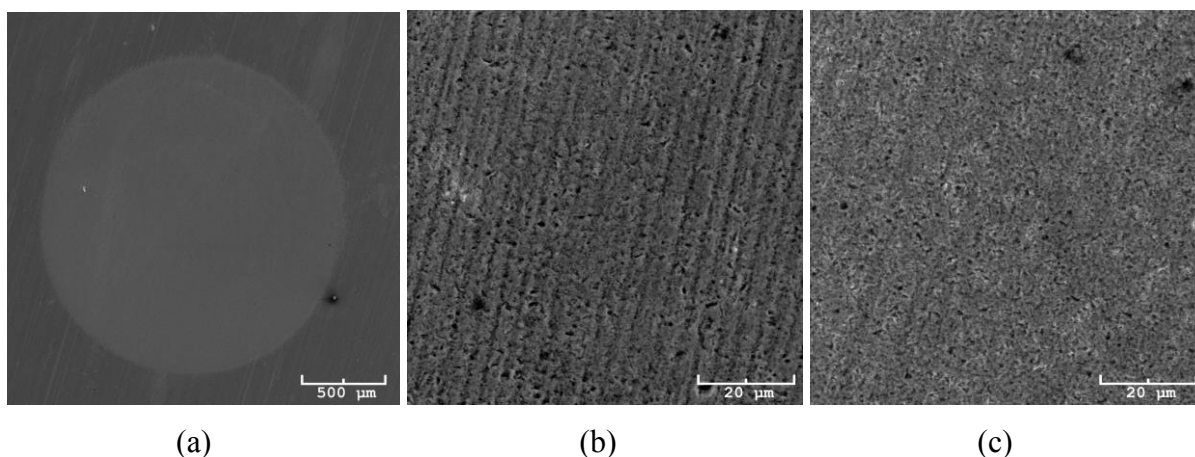


Figura 4-32: (a) Calota avaliada via MEV para A2; Identificação do mecanismo de desgaste: (b) no centro da calota (riscamento); (c) na borda da calota (rolamento) para a concentração de 40% SiO<sub>2</sub>, para microabrasômetro de esfera fixa.

Considerando-se que mesmo com uma alta concentração de abrasivos (40%) não foi possível a obtenção de um regime de rolamento puro das partículas, resolveu-se realizar alguns testes para uma concentração de 20% de abrasivo, como apresentado no Procedimento 1 da *seção 3.2.2*, uma vez que o bombeamento de abrasivo mostrou-se um pouco irregular para uma concentração de 40%. Acreditava-se que dessa forma seria possível manter o mesmo mecanismo de desgaste obtido a 40% (regime misto, com rolamento e deslizamento), mas com uma melhor homogeneidade no bombeamento do abrasivo. Realizando uma análise qualitativa (TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999) também estabeleceram uma faixa

de regime misto de mecanismo de desgaste para uma carga normal de 1N e concentração de 20% de alumina. Dessa forma, foram realizadas 3 sequências de testes interrompidos de 3 em 3 min em 10 pontos totalizando 30 min de teste, com uma concentração de abrasivo de 20% de SiO<sub>2</sub>. A Tabela 4.8 apresenta os valores dos coeficientes de desgaste ( $k$ ) médios, para a amostra A2, os quais são representados graficamente na Figura 4.33.

Tabela 4.8: Resultados de coeficientes de desgaste ( $k$ ) médios, concentração 20% de SiO<sub>2</sub>.

	$k [10^{-15} \cdot \text{m}^3/\text{N} \cdot \text{m}]$	$DP$	Erro (%)
Teste 1	103,5	3,2	3,1
Teste 2	90,6	3,8	4,2
Teste 3	100,0	1,8	1,8

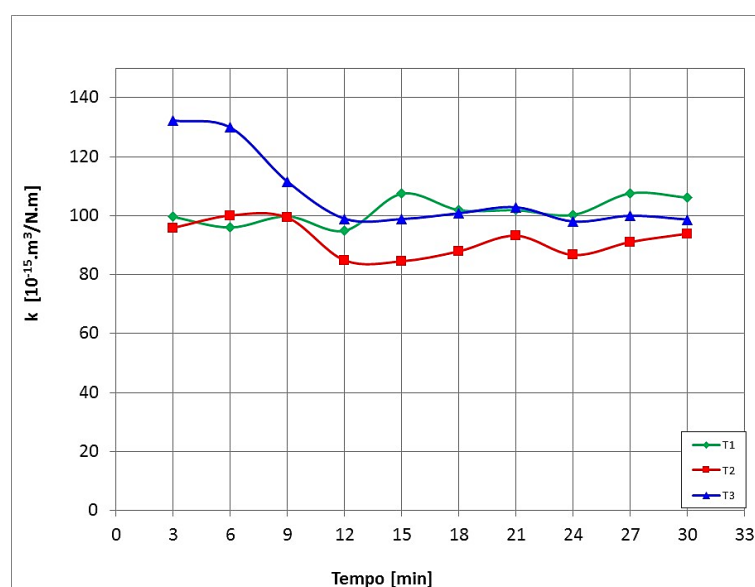


Figura 4.33: Evolução do coeficiente de desgaste ( $k$ ) para a amostra A2, 20% de SiO<sub>2</sub>.

Por meio de MO (Figura 4.34) também se realizou a investigação dos mecanismos de desgaste para essa concentração. Observou-se que no centro da calota formada pelo desgaste houve uma concentração maior de riscos e sulcos do que na borda da calota, seguindo o caminho preferencial do fluxo de abrasivo (sentido entrada da partícula no contato e saída da partícula do contato), e que o coeficiente de desgaste se estabilizou com aproximadamente 15 min de teste, semelhante ao que havia sido observado para uma concentração de 40% de SiO<sub>2</sub>. Dessa forma definiu-se a metodologia para ensaio de microabrasão utilizando uma concentração de abrasivo de 20% de SiO<sub>2</sub>.

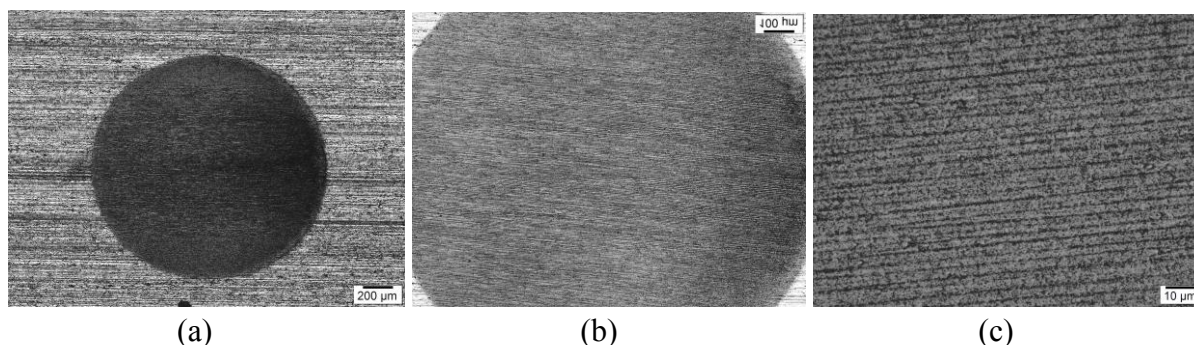


Figura 4.34: (a) Calota avaliada via MO para A2; (b) e (c) identificação do mecanismo de desgaste no centro da calota (riscamento) para concentração 20% SiO<sub>2</sub>, para um microabrasômetro de esfera fixa.

Na sequência, foram realizados ensaios de microabrasão pura numa metodologia diferente, que permitisse a comparação dos resultados obtidos com os ensaios de microabrasão-corrosão, ou seja, ao invés de acompanhar a evolução do coeficiente de desgaste em função do tempo, a realização do ensaio agora era contínua (30 min diretos) obtendo-se um coeficiente médio de desgaste. Com base nos resultados anteriores dos testes interrompidos a cada 3 min, considerou-se que este intervalo de tempo seria suficiente para garantir que se atingisse o tempo de regime permanente de desgaste. Durante a evolução do trabalho houve a necessidade de instalar-se no equipamento um sistema de amortecimento para tentar minimizar grandes variações tanto na força normal quanto na força de atrito, para uma melhor confiabilidade dos resultados. Por este motivo, parte dos ensaios de microabrasão pura foram realizados sem sistema de amortecimento e outra parte foi realizada com o sistema de amortecimento.

Na Tabela 4.9 são apresentados os resultados de coeficiente de desgaste médio ( $k$ ), média da força de atrito ( $Fat$ ) e da força normal ( $Fn$ ) e coeficiente de atrito ( $\mu$ ) para uma amostra que faz parte do grupo de maior diluição (A2) e para outra amostra do grupo de menor diluição (A11), antes da instalação do sistema de amortecimento.

Tabela 4.9: Resultados do ensaio de microabrasão pura para a concentração de 20% de SiO<sub>2</sub>, sem sistema de amortecimento.

		$K [10^{-15} \cdot \text{m}^2/\text{N}]$	$Fn[\text{N}]$	$Fat[\text{N}]$	$\mu$
A2	T1	$62,80 \pm 3,90$	$1,01 \pm 0,44$	$0,32 \pm 0,23$	$0,32 \pm 0,15$
	T2	$59,00 \pm 3,90$	$1,10 \pm 0,48$	$0,35 \pm 0,27$	$0,32 \pm 0,13$

	T3	$55,00 \pm 3,90$	$1,13 \pm 0,52$	$0,43 \pm 0,33$	$0,38 \pm 0,17$
A11	T1	$53,10 \pm 4,00$	$1,10 \pm 0,44$	$0,31 \pm 0,22$	$0,28 \pm 0,14$
	T2	$60,50 \pm 4,00$	$1,11 \pm 0,35$	$0,32 \pm 0,25$	$0,29 \pm 0,18$
	T3	$59,50 \pm 4,00$	$1,15 \pm 0,42$	$0,35 \pm 0,21$	$0,30 \pm 0,22$

A Tabela 4.9 mostra que não houve uma variação significativa nos coeficientes de desgaste médios entre as amostras A2 e A11. A força normal variou numa faixa de 1,01 N a 1,15 N e a força de atrito variou numa faixa de 0,31 N e 0,43 N. Verifica-se que o coeficiente de atrito para a amostra de maior diluição apresentou valores um pouco maiores que para as amostras de menor diluição, mas não foi uma diferença significativa. Na Figura 4.35 são apresentados graficamente os valores de coeficiente de desgaste e de atrito para as amostras A2 e A11.

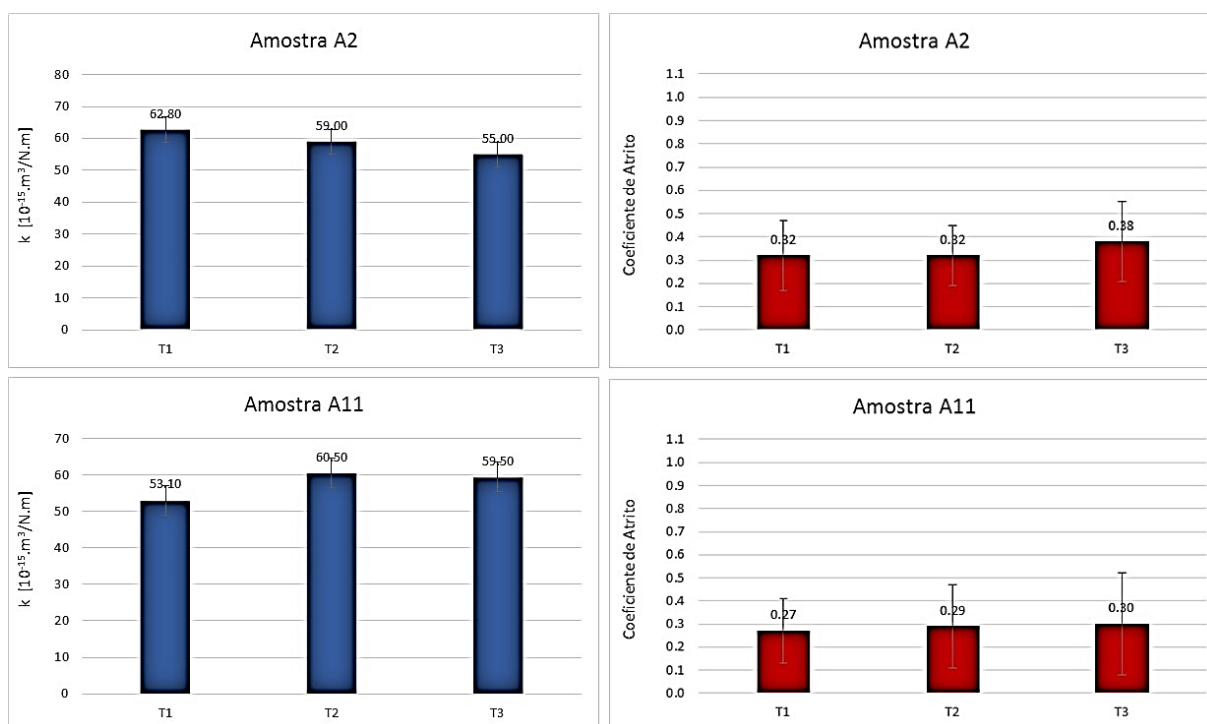


Figura 4.35: Coeficiente de desgaste e coeficiente de atrito para amostra A2 (maior diluição) e A11 (menor diluição).

Observa-se na Figura 4.36 a repetição do padrão de mecanismo de desgaste microabrasivo misto (riscamento no centro da calota e rolamento nas bordas seguindo o sentido preferencial do fluxo de abrasivo), como verificado anteriormente. Mesmo com a instalação do sistema de amortecimento não houve variação no mecanismo de desgaste e isso

foi observado tanto para a amostra de maior diluição quanto para a de menor diluição utilizando a mesma metodologia de testes de 30 min ininterruptos.

Na Tabela 4.10 são apresentados os resultados de microabrasão pura, utilizando-se o novo sistema de amortecimento, para um conjunto mais amplo de amostras de menor e maior diluição, na tentativa de realizar uma investigação mais abrangente dos mecanismos de desgaste para o revestimento de Inconel 625 e identificar possíveis diferenças tanto entre os grupos de amostras quanto entre amostras do mesmo grupo.

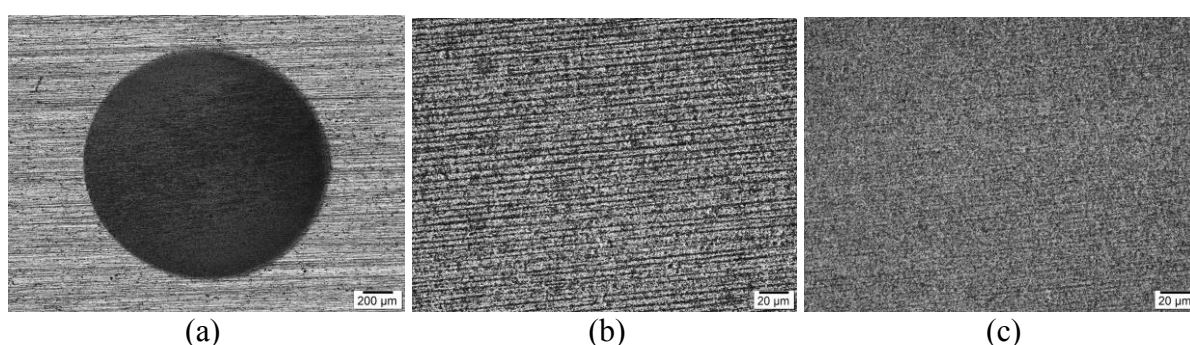


Figura 4.36: (a) Calota avaliada via MO para A2; (b) centro e (c) borda; identificação do mecanismo de desgaste no centro da calota (riscamento) para concentração 20% SiO<sub>2</sub>, para um microabrasômetro de esfera fixa após a instalação do sistema de amortecimento.

Tabela 4.10: Resultados do ensaio de abrasão pura para a concentração 20% de SiO<sub>2</sub>.

			$k[10^{-15} \cdot \text{m}^2/\text{N}]$	$F_n [\text{N}]$	$F_{at} [\text{N}]$	$\mu$
Maior Diluição	A2	T1	$57,50 \pm 3,60$	$1,08 \pm 0,32$	$0,92 \pm 0,36$	$0,85 \pm 0,25$
		T2	$64,50 \pm 3,60$	$1,15 \pm 0,19$	$0,95 \pm 0,28$	$0,83 \pm 0,11$
		T3	$59,80 \pm 3,60$	$1,18 \pm 0,25$	$0,94 \pm 0,24$	$0,80 \pm 0,16$
	A7	T1	$60,00 \pm 2,30$	$1,04 \pm 0,60$	$0,86 \pm 0,36$	$0,83 \pm 0,45$
		T2	$55,50 \pm 2,30$	$1,15 \pm 0,56$	$0,95 \pm 0,33$	$0,83 \pm 0,18$
		T3	$57,00 \pm 2,30$	$1,15 \pm 0,30$	$0,93 \pm 0,23$	$0,81 \pm 0,44$
	A10	T1	$61,60 \pm 2,50$	$1,12 \pm 0,34$	$0,91 \pm 0,32$	$0,81 \pm 0,16$
		T2	$56,60 \pm 2,50$	$1,13 \pm 0,30$	$0,90 \pm 0,25$	$0,80 \pm 0,13$
		T3	$59,20 \pm 2,50$	$1,05 \pm 0,29$	$0,88 \pm 0,40$	$0,84 \pm 0,25$
Menor Diluição	A1	T1	$63,60 \pm 3,32$	$0,98 \pm 0,24$	$0,77 \pm 0,27$	$0,79 \pm 0,23$
		T2	$58,90 \pm 3,32$	$1,03 \pm 0,29$	$0,78 \pm 0,35$	$0,76 \pm 0,21$
		T3	$57,30 \pm 3,32$	$1,00 \pm 0,22$	$0,72 \pm 0,29$	$0,72 \pm 0,19$
	A6	T1	$63,80 \pm 4,10$	$1,02 \pm 0,27$	$0,75 \pm 0,32$	$0,74 \pm 0,42$
		T2	$58,60 \pm 4,10$	$1,06 \pm 0,31$	$0,83 \pm 0,38$	$0,78 \pm 0,45$

		T3	$55,70 \pm 4,10$	$1,03 \pm 0,24$	$0,74 \pm 0,18$	$0,72 \pm 0,17$
	A11	T1	$65,50 \pm 3,20$	$1,16 \pm 0,20$	$0,90 \pm 0,18$	$0,78 \pm 0,12$
		T2	$59,20 \pm 3,20$	$1,05 \pm 0,32$	$0,75 \pm 0,38$	$0,71 \pm 0,18$
		T3	$61,40 \pm 3,20$	$1,15 \pm 0,25$	$0,85 \pm 0,32$	$0,74 \pm 0,25$

Ao observar a Tabela 4.10 verifica-se que não houve uma variação significativa nos coeficientes de desgaste médios entre as amostras de menor e maior diluição, mantendo-se o padrão dos ensaios realizados para as amostras A2 e A11 realizados anteriormente (sem o sistema de amortecimento). A força normal variou numa faixa de 0,98 N a 1,18 N enquanto a força de atrito variou numa faixa de 0,72 N a 0,95 N. Na Figura 4.37 são representados graficamente os resultados de coeficiente de desgaste e atrito para as amostras de maior diluição. Entre as três amostras não houve uma variação significativa do coeficiente de desgaste ou do coeficiente de atrito.

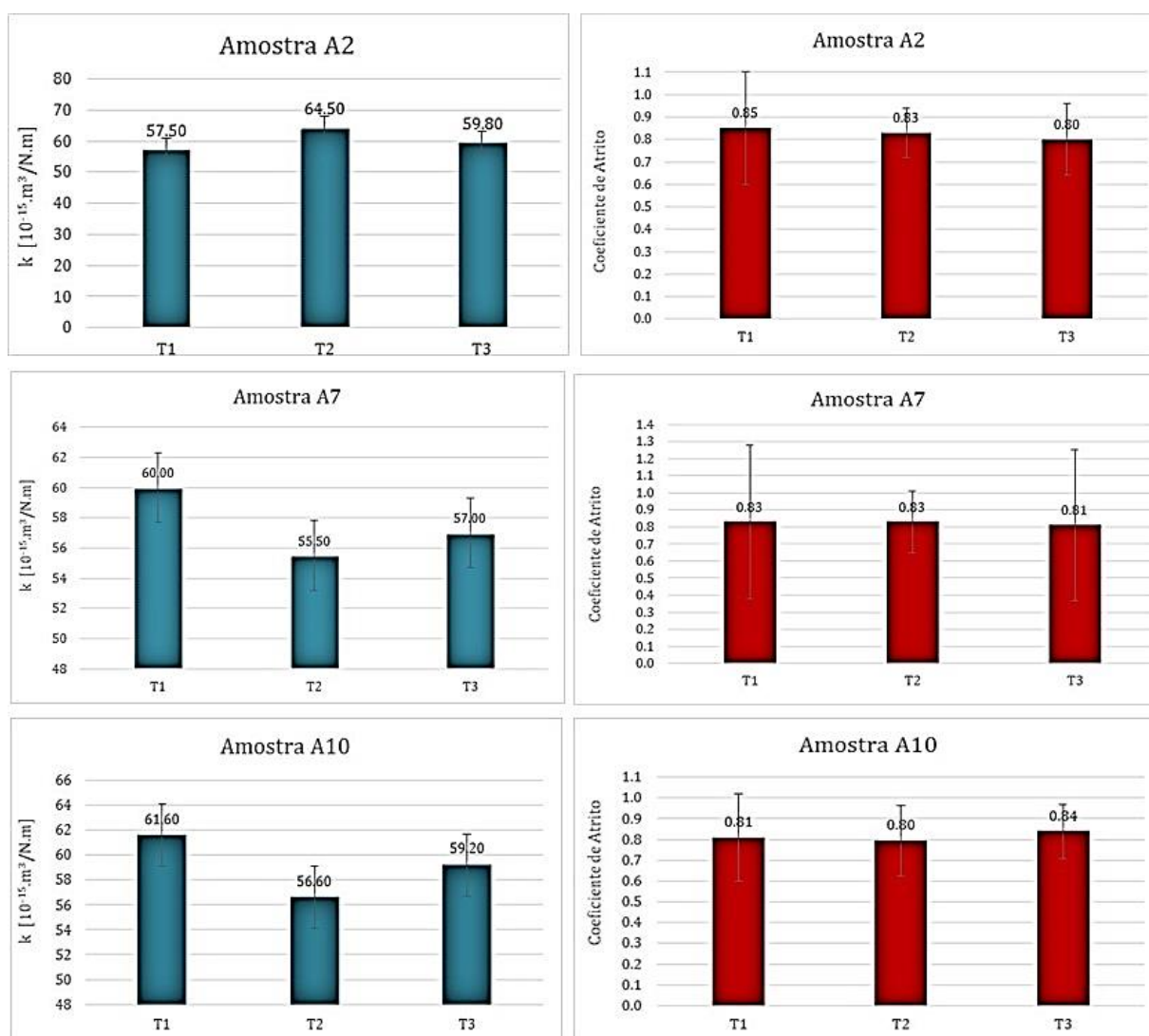


Figura 4.37: Coeficiente de desgaste e coeficiente de atrito para as amostras de maior diluição.

A Figura 4.38 permite avaliar os mecanismos de desgaste para as amostras A7 e A10, observando-se novamente o mecanismo de desgaste misto. Na sequência, para uma observação mais detalhada, seguem imagens de MEV (Figura 4.39). Nas áreas seleccionadas em cada figura foi feita uma análise por EDX. A composição química da Fig. 4.39 é apresentada na Tab. 4.11.



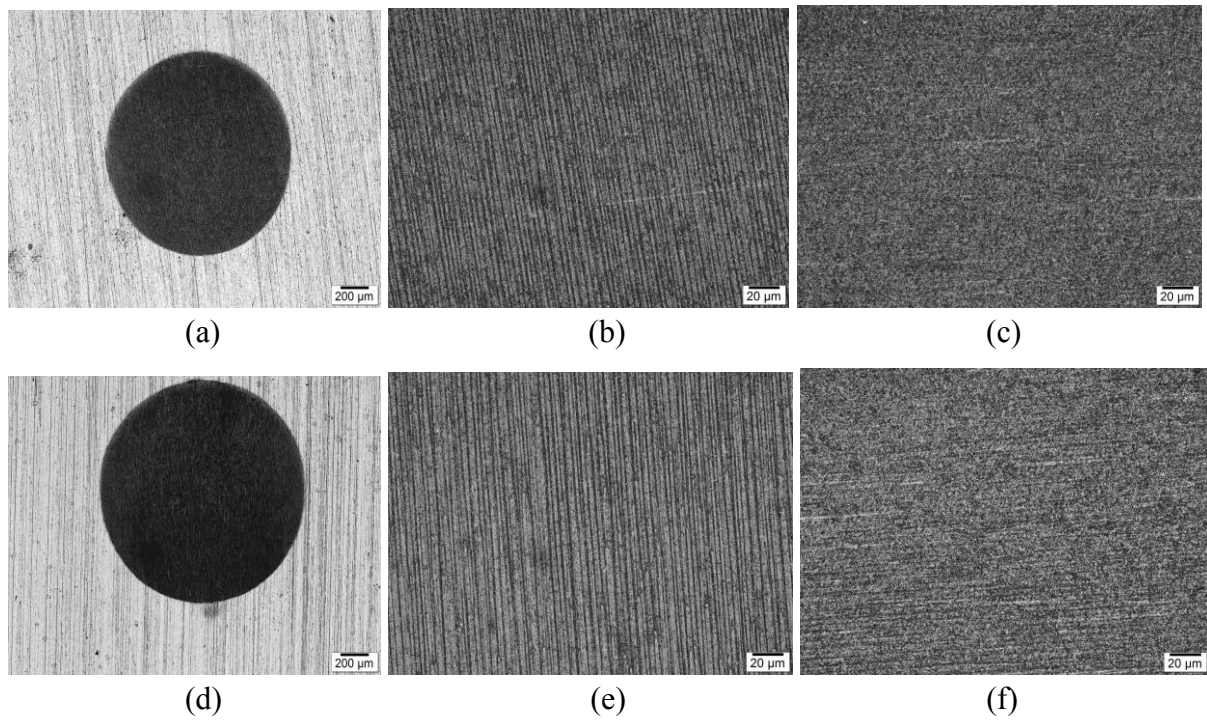


Figura 4.38: Calota avaliada via MO para a amostra A7, (a) e amostra A10, (d). Identificação do mecanismo de desgaste no centro da calota, A7, (b) A10 (e) e na borda da calota A7 (c) e A10 (f); 20% SiO<sub>2</sub>.

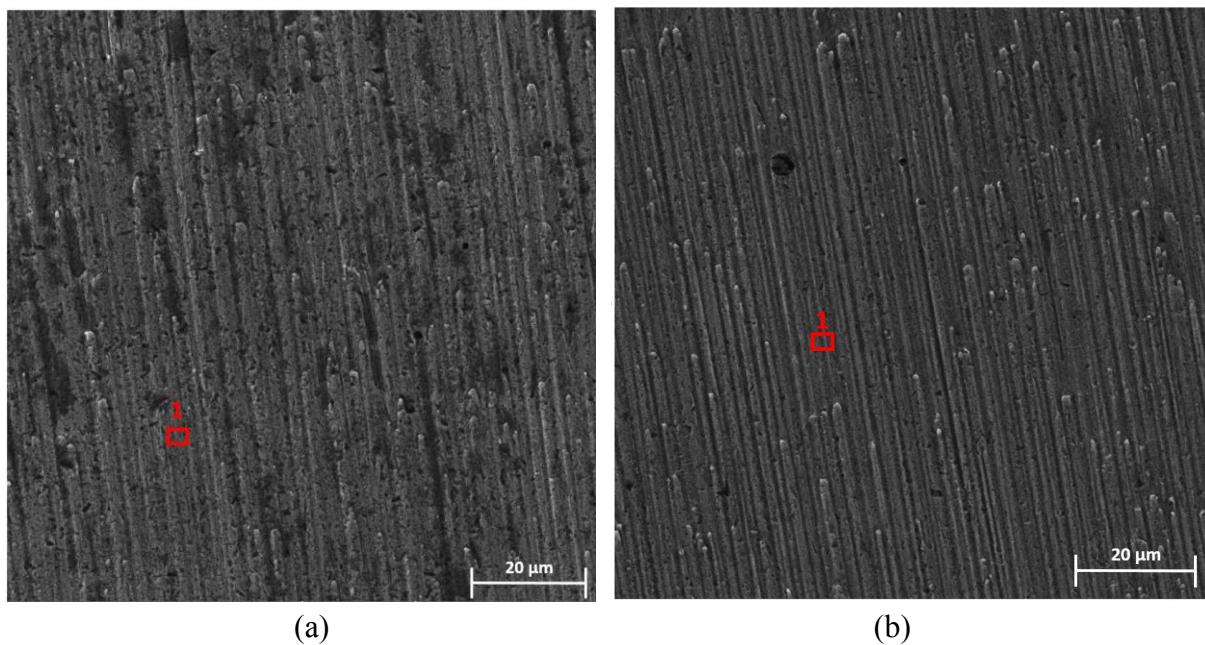


Figura 4.39: Análise por MEV-EDX das amostras desgastadas: (a) amostra A7 e (b) amostra A10.

Tabela 4.11: Composição química dos pontos marcados na Figura 4.39.

Amostra	Pontos	Composição Química (%wt.)						
		Ni	Cr	Fe	Nb	Mo	C	O
A7	4	52,20	18,54	7,93	2,98	7,94	3,05	7,37
A10	2	53,92	18,06	10,92	1,34	6,90	3,57	5,30

Na sequência, na Figura 4.40 são representados graficamente o coeficiente de desgaste e o coeficiente de atrito para as amostras de menor diluição quantificados na Tabela 4.10. Entre estas amostras não se observou uma diferença significativa no que tange aos coeficientes de atrito e desgaste, como observado para o grupo anterior de amostras.

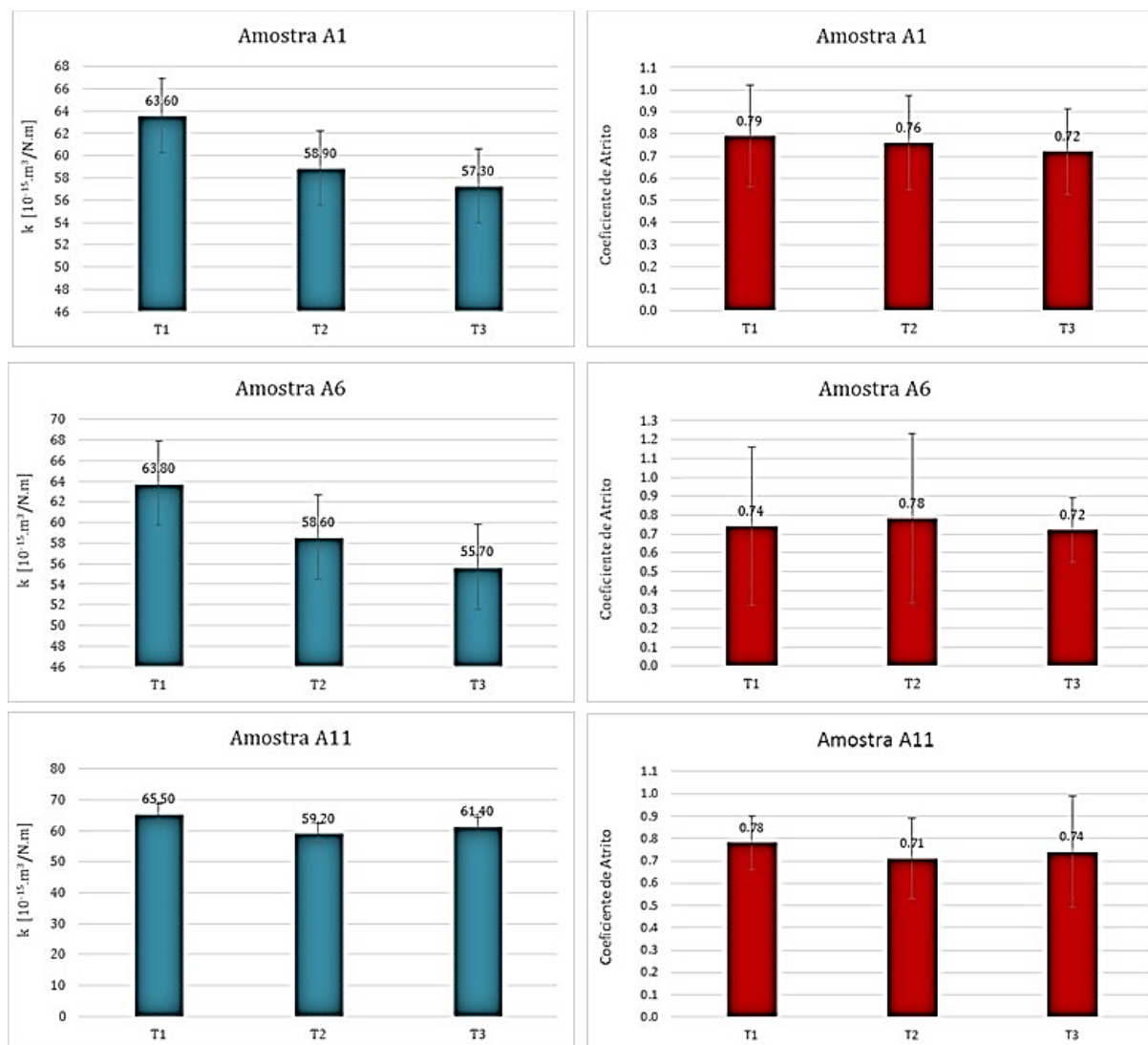


Figura 4.40: Coeficiente de desgaste e coeficiente de atrito para as amostras de menor diluição.

Porém, ao comparar-se os dois grupos de amostras, observa-se que as amostras de menor diluição apresentaram um menor coeficiente de atrito quando comparado às amostras de maior diluição. Apesar dos valores muito próximos do coeficiente de desgaste, a diferença observada no coeficiente de atrito pode estar relacionada a uma possível variação química e morfológica das tribocamadas produzidas pelos os dois grupos de amostras. Porém, como essa tribocamada é muito fina, uma análise isolada da mesma torna-se muito difícil. Como tal comportamento foi observado também para os ensaios antes do sistema de amortecimento, pode-se afirmar com maior certeza que as diferenças no coeficiente atrito sejam uma característica do par tribológico.

Segundo Landolt; Mischeler (2011) os filmes passivadores e óxidos protegem as superfícies contra a corrosão, mas em contrapartida alteram o contato entre o abrasivo e a superfície, nos ensaios de microabrasão. A suspensão abrasiva atua como uma película líquida onde a viscosidade da mesma interfere na interação entre o fluido e o óxido alterando a resistência crítica ao cisalhamento do abrasivo, tornando esta dependente da viscosidade do fluido. As forças adesivas do fluido abrasivo e da camada de óxido apresentam forças hidrodinâmicas diferentes que separam as superfícies (corpo de prova, fluido abrasivo e esfera) (RUTHERFORD; HUTCHINGS, 1996) . Essa diferença pode estar relacionada com as diferenças na relação entre o número de partículas abrasivas que rolam e deslizam. Mais rolamento em geral está associado a um maior número de partículas no contato. Se a camada de óxido para as amostras de menor diluição promover uma menor adesividade das partículas na interface abrasivo/óxido, o número de partículas que entram efetivamente no contato diminui, reduzindo o coeficiente de atrito.

A Figura 4.41 apresenta os mecanismos de desgaste para o conjunto de amostras, A1 e A6. Não se observou uma diferença significativa para este grupo de amostras em relação ao grupo de maior diluição.

Novamente, as amostras foram analisadas por MEV-EDX (Figura 4.42), sendo que a quantificação por EDX é mostrada na tabela. Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** observa-se que os teores de ferro diminuíram para esse grupo de amostras, o que deve ser proveniente do menor grau de diluição.



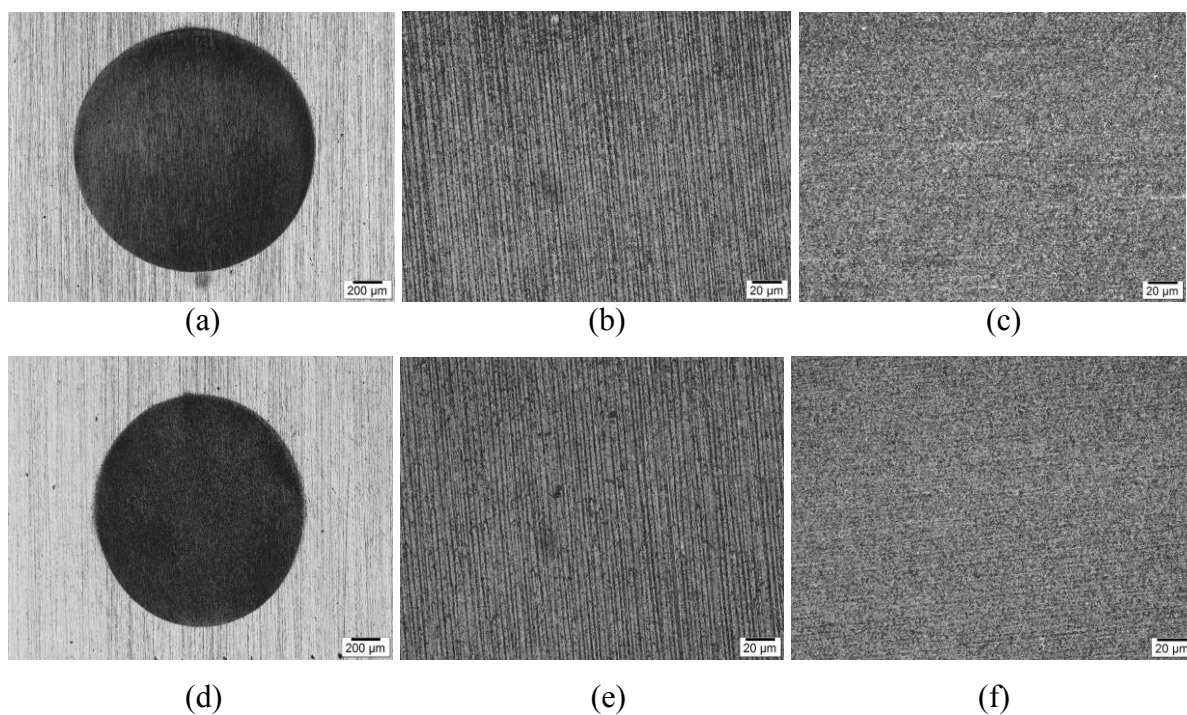


Figura 4.41: Calota avaliada via MO para a amostra A1, (a) e amostra A6, (d). Identificação do mecanismo de desgaste no centro da calota, A1, (b) A6 (e) e na borda da calota A1 (c) e A6 (f); 20% SiO<sub>2</sub>.

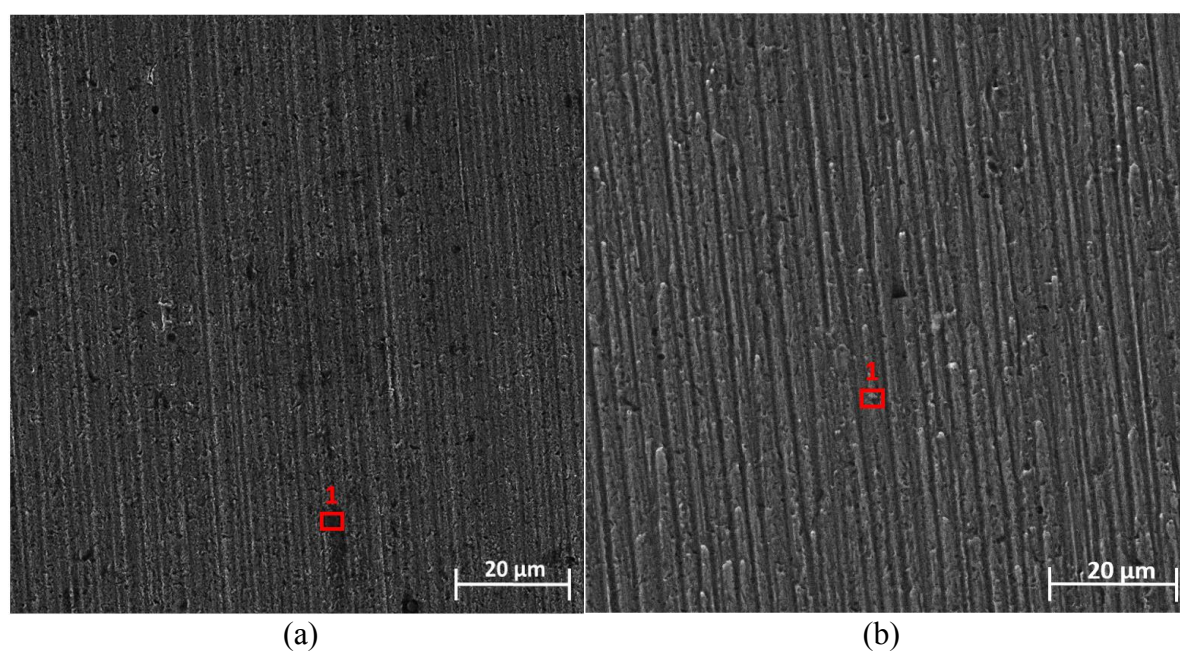


Figura 4.42: Mecanismo de desgaste via MEV-EDX (a) amostra A1 e (b) amostra A6.

Tabela 4.12: Composição química dos pontos marcados na Figura 4.42.

Amostra	Pontos	Composição Química (%wt.)						
		Ni	Cr	Fe	Nb	Mo	C	O
A1	3	58,41	20,01	1,17	1,97	8,43	3,07	6,93
A6	3	54,31	18,90	2,94	2,37	8,50	8,76	4,22

Um estudo realizado por Fernandes et al (2012), tais autores mapearam a microabrasão em revestimentos de liga de níquel, depositados por PTAP em substratos de ferro fundido cinzento, sob diferentes condições: intensidade de força normal; concentração de solução abrasiva e distancia de deslizamento. Os autores observaram que baixas cargas normais associada a elevadas concentrações de solução resultam em mecanismo de desgaste por rolamento, ao passo que altas cargas e baixas concentrações resultam em riscamento. Também detectaram nos revestimentos a ocorrência de mecanismos mistos de desgaste, rolamento e riscamento. Isso ocorre devido à variação da pressão de contato entre a esfera e o corpo de prova, sendo que as regiões onde ocorrem as maiores pressões de contato tendem ao riscamento e as de menor pressão ao rolamento. Os mesmos concluíram que a taxa de desgaste depende essencialmente dos mecanismos de desgaste envolvidos (rolamento e riscamento) e não das condições de ensaio, desde que estas não alterem tais mecanismos.

O trabalho citado anteriormente estuda uma liga, método de deposição e abrasivo similares ao deste trabalho, onde também foi encontrado regime misto de mecanismo de desgaste microabrasivo. Comparando estes resultados (FERNANDES; CAVALEIRO; LOUREIRO, 2012) com os utilizados no presente trabalho, pode se inferir que trabalhou-se numa região de parâmetros (carga x concentração) para a microabrasão que propicia o regime misto de desgaste microabrasivo, lembrando que a escolha de tais parâmetros sempre foi pautada pelas limitações oferecidas pelo ensaio de microabrasão-corrosão.

#### 4.4 CORROSÃO PURA DOS REVESTIMENTOS DE INCONEL 625

A corrosão dos materiais metálicos é influenciada por diversos fatores que modificam o ataque químico ou eletroquímico, não havendo, portanto, um único método de ensaio de corrosão. No presente estudo foram realizados ensaios por meio do levantamento de curvas de

polarização anódica potenciodinâmica, todas em ambientes contendo cloretos, para mapear a resistência à corrosão do revestimento de Inconel 625 depositado por PTAP.

Os testes iniciais foram realizados com uma solução de cloreto de sódio que reproduzisse a água do mar, concentração de 3,5% de NaCl (água do mar sintética). No entanto, na exploração de petróleo, as condições operacionais podem apresentar ambientes muito mais agressivos que o da água do mar, devido a variações de temperatura, presença de gases corrosivos dissolvidos na água e poluição. Como essas situações podem causar a variações de pH, foram realizados ensaios com duas outras soluções de concentração e composição química diferentes (NaCl com  $\text{FeCl}_3$  com pH igual a 4 e NaCl com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com pH igual a 1), para simular ambientes mais agressivos.

#### *4.4.1 Pré-Testes- Ensaios de Corrosão (FLAT CELL) Des aerados*

Na Figura 4.43 são apresentadas curvas de polarização potenciodinâmica típicas, ou seja, uma curva que represente as características encontradas em todas as réplicas realizadas para cada condição ensaiada. Na Figura 4.43 (a) é apresentada uma curva potenciodinâmica característica realizada em condições desaeradas para o grupo de depósitos de maior diluição onde o OCP estabilizou em -0,234 V e na Figura 4.43 (b) para o grupo de menor diluição, onde o OCP estabilizou-se em -0,168 V. Observa-se a ocorrência de uma sutil região de repassivação secundária, indicada pelo círculo tracejado. É possível que esta tenha ocorrido devido a uma dissolução preferencial na região em volta das partículas de segunda fase devido ao empobrecimento de Ni e Cr nestas regiões, de forma que quando os carbonetos perdiam sua sustentação expunha-se a matriz austenítica de Cr/Ni, induzindo-se em seguida a repassivação dessas regiões. Porém, essa hipótese precisa ser verificada.

Sob pressão atmosférica, a velocidade de corrosão aumenta com o acréscimo da taxa de oxigênio dissolvido. Os ensaios desaerados para o revestimento de Inconel 625 foram realizados para avaliar o comportamento do mesmo sem a influência do oxigênio e se ter um parâmetro de comparação com testes aerados e com os futuros testes de microabrasão-corrosão, onde o corpo de prova estaria parcialmente mergulhado na solução em meio aerado. Além disso, como os subseqüentes ensaios aerados utilizam gotejamento da solução sobre a amostra, eles permitem avaliar o efeito da aeração sobre turbulência e assim verificar possíveis interferências deste procedimento experimental sobre as variáveis da corrosão.

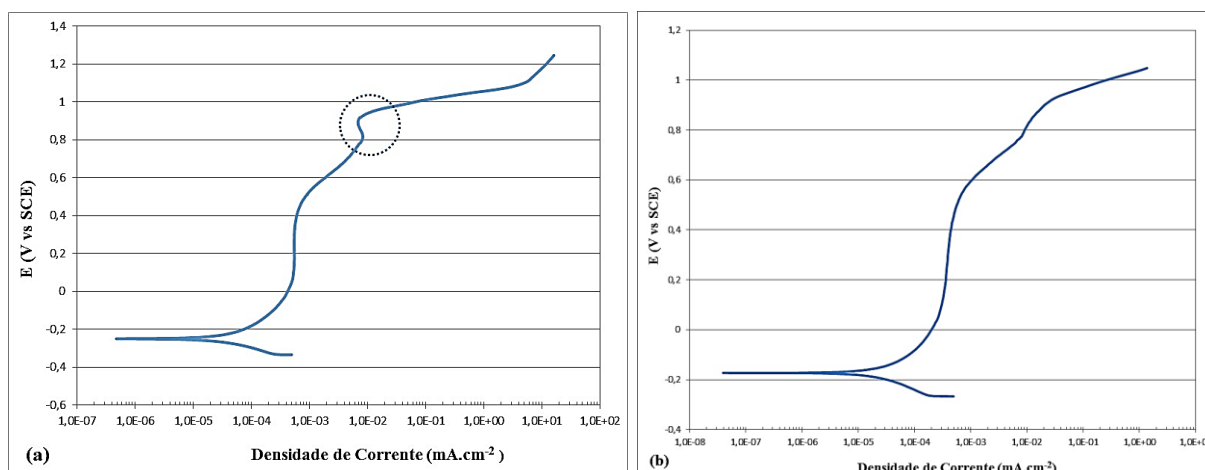


Figura 4.43: Curvas de polarização anódica: (a) grupo de maior diluição A2; (b) grupo de menor diluição A11, solução 3,5% NaCl, taxa de varredura de potencial 0,167 mV/s.

Para facilitar a interpretação destas curvas, a Figura 4.44 mostra esquematicamente uma curva de polarização do revestimento de Inconel 625 em meio aquoso com cloreto de sódio, onde podem ser observadas regiões denominadas catódica e anódica, esta última subdividida em regiões ativa, passiva e transpassiva. A parte catódica engloba os potenciais abaixo do potencial de corrosão ( $E_c$ ). No potencial de corrosão, ocorre a inversão da corrente e a partir daí tem início o trecho anódico da curva de polarização. Toda a região anódica da curva de polarização representa a faixa de potencial na qual pode ocorrer a dissolução anódica (corrosão) do metal ou reações de interface metal/solução, podendo haver redução ou oxidação de compostos da solução utilizada (TICIANELLI; GONZALEZ, 1998). Na região anódica ativa, a densidade de corrente cresce com o aumento de potencial, caracterizando a dissolução anódica (corrosão) do metal (MAGNABOSCO, 2001). A região de passivação pode ser caracterizada por duas variáveis distintas: o potencial de início de passivação, indicado na Figura 4.44 por  $E_{pas}$ ; e a densidade de corrente de passivação  $i_{pas}$ . A partir desse ponto, inicia-se a região anódica passiva, que consiste na formação de uma película passiva, caracterizada por ser muito estável e aderida à superfície do eletrodo de trabalho. No final da região passiva, observa-se um aumento na densidade de corrente para valores elevados de potenciais, que pode estar relacionado com os seguintes fatores: com a reação de decomposição da água; presença de corrosão por pites ou dissolução transpassiva do filme de óxido (REBAK et al., 1999; HAYES et al., 2006) indicando o potencial de transpassivação ( $E_{trans}$ ).

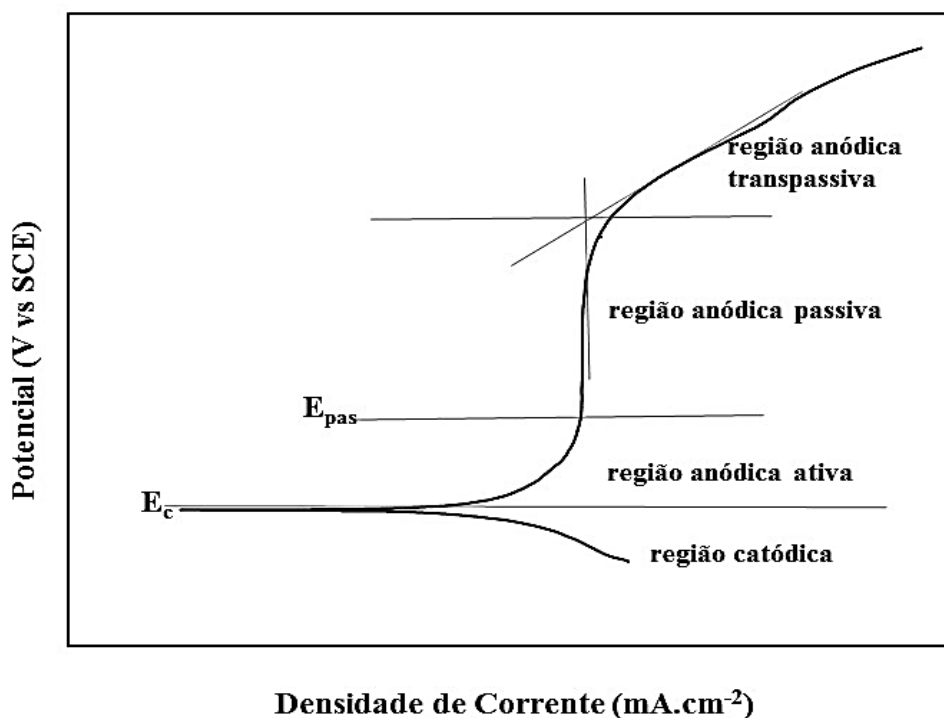


Figura 4.44: Esquema de curva de polarização para o Inconel 625 em solução aquosa de NaCl.  $E_c$ : potencial de corrosão.  $E_{pas}$ : potencial de início da passivação.  $E_{trans}$ : potencial de início da região anódica transpassiva.

Assim, a análise da Figura 4.43 elucidou o comportamento anódico da superliga à base de níquel, que nestas condições ensaiadas exibe uma região ativo-passiva pouco definida. Resultados semelhantes foram encontrados por (BELLEZZE; ROVENTI; FRATESI, 2004). Não se observa uma diferença muito significativa em termos de potencial de corrosão ( $E_c$ ), potencial de passivação ( $E_{pas}$ ), densidade de corrente de passivação ( $i_{pas}$ ) e potencial de transpassivação ( $E_{trans}$ ) entre as famílias de depósitos com maior e menor diluição. Os valores destas variáveis para os ensaios realizados (as três réplicas do teste para cada grupo de amostra) estão resumidos na Tabela 4.13. A principal diferença entre os dois grupos analisados é que para o grupo de maior diluição houve uma pequena tendência de ocorrer passivação secundária (círculo tracejado) na curva característica para o ensaio. Para o grupo de menor diluição, o teste 3 mostrou pequenas variações nas variáveis eletroquímicas em relação aos outros testes nesta condição, parecendo resistir um pouco mais ao meio, provavelmente devido às variações microestruturais do revestimento.

Segundo Yang (2008), em elevados potenciais, alguns elementos do filme passivo podem se tornar solúveis, seguido pela dissolução do metal, ocasionando um aumento na



densidade de corrente. Tem-se assim o fenômeno de transpassivação e, em alguns casos, possibilitando-se a repassivação secundária que é caracterizada pela mudança na estrutura do filme de óxido formado, como verificado na Figura 4.43 (a).

Tabela 4.13: Valores das variáveis de corrosão para as curvas da Figura 4.43.

Amostra	Teste	$E_c$ (V)	$E_{pas}$ (V)	$i_{pas}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$E_{trans}$ (V)	$E_p$ (V)
Amostra A2	1	-0,250	0,096	5,31E-04	0,460	0,364
	2	-0,271	0,047	4,32E-04	0,460	0,413
	3	-0,240	0,081	5,84E-04	0,434	0,353
Média		-0,250 ±0,016	0,081 ± 0,025	5,31E-04 ±7,72E-05	0,460 ± 0,015	0,364 ± 0,032
Amostra A11	1	-0,234	0,086	6,66E-04	0,486	0,400
	2	-0,245	0,098	4,20E-04	0,499	0,401
	3	-0,173	0,041	2,53E-04	0,527	0,486
Média		-0,234 ± 0,045	0,087 ± 0,031	3,80E-04 ±2,08E-04	0,479 ± 0,043	0,429 ± 0,053

Observando-se a Tabela 4.13, as duas amostras apresentam a densidade de corrente numa mesma ordem de grandeza, não sendo possível afirmar que houve diferenças significativas na taxa de corrosão para este meio em relação à taxa de diluição.

Na tentativa de avaliar melhor os resultados apresentados pela curva potenciodinâmica e detectar qualquer possível diferença entre as amostras, definiu-se uma outra variável que foi denominada intervalo de passividade ( $\Delta E_p$ ), definida por ( $\Delta E_p = E_{pas} - E_{trans}$ ). Essa variável forneceu a informação de qual grupo de amostras permaneceu no regime passivo dentro de uma faixa de potenciais. Os valores médios encontrados para o intervalo de passivação são de 0,364 mV<sub>SCE</sub> para amostra A2 de maior diluição e 0,429 mV<sub>SCE</sub> para a de menor diluição. A diferença entre os valores apresenta pouca significância, mas reforça a possibilidade de maior passividade para as amostras de menor diluição, o que é esperado pelos efeitos da diluição na microestrutura.

#### 4.4.2 Testes de Cronopotenciometria

Na Figura 4.45 são apresentados os resultados comparativos entre duas condições: *i)* sem esmalte base, com a amostra colocada em contato com a solução salina imediatamente após o lixamento; e *ii)* com esmalte base aguardando 2 h para sua secagem.

Como observa-se na Figura 4.45, não houve diferença no período de estabilização do filme passivador entre as duas situações. Provavelmente isso ocorreu porque o período para secagem do esmalte encontra-se dentro da faixa de estabilização do óxido.

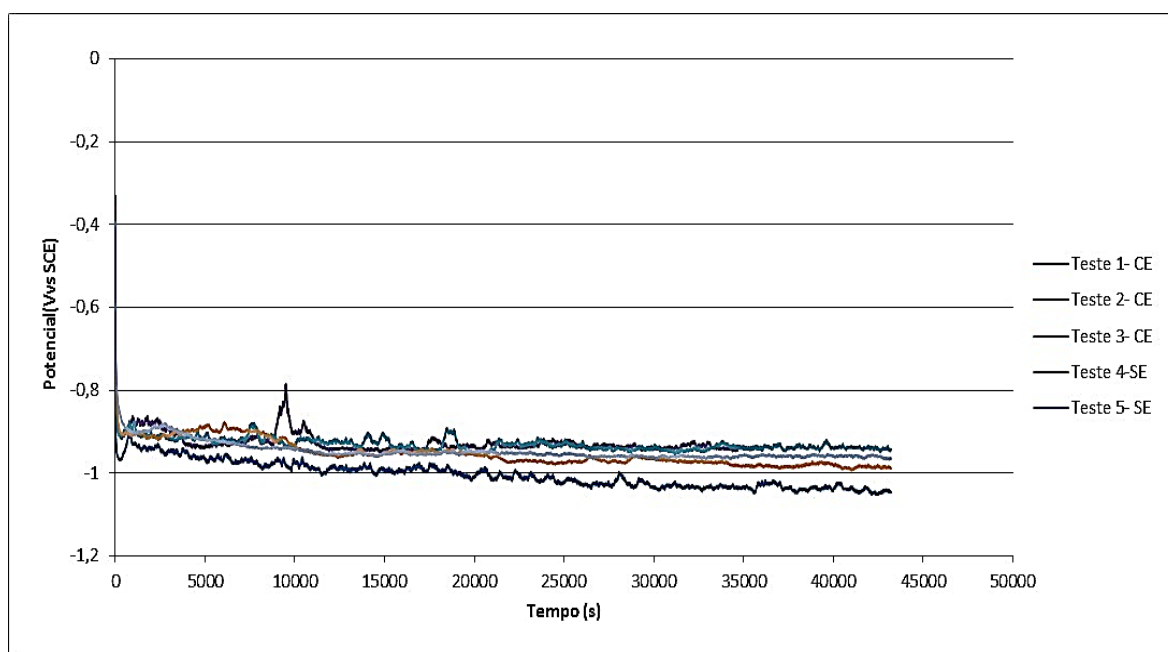


Figura 4.45: Curvas de cronopotenciometria para amostra A11, eletrólito 3,5% NaCl (*CE* com esmalte, *SE* sem esmalte).

Assim, dentro dessa faixa, o fato da superfície do material estar ou não em contato direto com a solução salina não influenciaria a ocorrência da estabilização. Tal fato ratifica os resultados de (PIJANOWSKI; MAHMUD, 1969), que encontraram pouca influência do oxigênio na formação do óxido das ligas de níquel.

Tal procedimento fez-se necessário para verificar se este tempo para a secagem do esmalte base poderia influenciar no período de estabilização do óxido, uma vez que tal procedimento não poderia deixar de ser realizado, pois faz parte da metodologia dos ensaios de corrosão e microabrasão-corrosão. Para ambas as condições, o regime de estabilização ocorreu em torno dos 22000 s, mas para facilitar a logística dos experimentos, adotou-se 36000 s, equivalente a 10 h, como tempo para a estabilização do óxido após o lixamento.

#### 4.4.3 Testes de Corrosão–Curvas Potenciodinâmicas- Aerado Parcial

Na Figura 4.46 são apresentadas as curvas potenciodinâmicas para as diferentes taxas de varredura ensaiadas para a amostra parcialmente mergulhada na solução salina. Observa-se que o formato das curvas de polarização foi adequado para todas as taxas de varredura utilizadas, em particular até 0,7 mV/s.

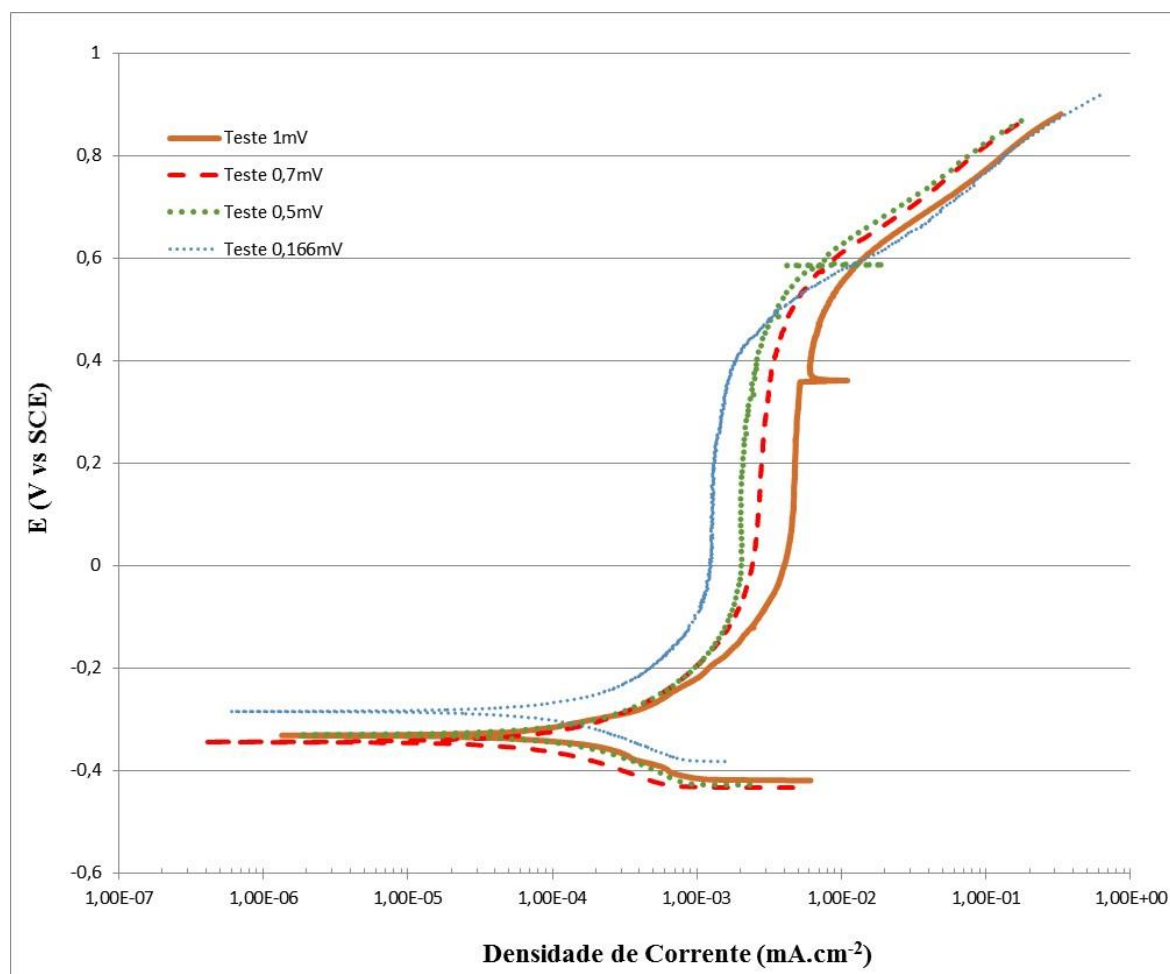


Figura 4.46: Curvas potenciodinâmicas para diferentes taxas de densidade de corrente, parcialmente mergulhadas, para uma amostra de maior diluição, eletrólito 3,5% NaCl.

Na Tabela 4.14 são apresentados os valores de densidade de corrente para as diferentes taxas de varredura avaliadas e o tempo total de ensaio resultante da utilização de cada taxa. Os resultados desta tabela mostram pequenas variações na densidade de corrente quando se aumentou a taxa de varredura de potencial. Segundo Müller (1931), para taxas de varredura de potencial mais elevadas, ocorre um aumento na densidade de corrente. Isso se deve à instabilidade no processo de formação do óxido durante a polarização anódica, isto é, o

tempo para crescimento e nucleação da camada passivadora não é suficiente, o que também foi verificado por (STIMMING, 1986, ABDALLAH, 2003).

Tabela 4.14: Densidade de corrente e tempos para as diferentes taxas de varredura de potencial.

Taxa (mV/s)	$i_{a100 \text{ mV}_{SCE}}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	Tempo (min)
0,166	1,29E-03	140
0,500	2,00E-03	51
0,700	2,69E-03	35
1,000	4,63E-03	20

Porém, as variações detectadas no presente trabalho podem ser consideradas pequenas, em particular para taxas até 0,7mV/s. Por outro lado, para uma taxa de varredura de 0,166 mV/s (taxa estabelecida pela norma (ASTM, 2004)), gastou-se 2 h e 20 min para a realização do teste de corrosão potenciodinâmica. Aumentando-se essa taxa para 0,5 mV/s, esse tempo reduziu para 51 min. Para 0,7 mV/s o tempo foi de 35 min e para 1 mV/s, foi de 20 min. O tempo de realização dos ensaios de microabrasão-corrosão é uma variável importante no que tange ao desgaste, porque ensaios muito longos geraram uma trilha preferencial de desgaste na esfera de zircônia, região onde haveria uma redução da rugosidade comprometendo os resultados do coeficiente de desgaste como verificado por (LABIAPARI, 2015). Dessa forma, optou-se por um tempo de ensaio de forma a não comprometer os resultados nem de corrosão e nem de microabrasão. Desse modo, a taxa de varredura de tensão adotada para a realização dos ensaios potenciodinâmicos de microabrasão-corrosão foi de 0,7 mV/s, para que o teste não se tornasse muito longo. A intenção de realizar estes testes parcialmente cobertos pela solução, com uma taxa de varredura de potencial mais alta, era para verificar se nestas condições seria possível construir uma curva potenciodinâmica, sem muito ruído, além de verificar possíveis dificuldades para garantir o contato elétrico da amostra com a solução.

#### 4.4.4 Testes de Corrosão—Curvas Potenciodinâmica em Condição Aerada com NaCl

As curvas mostradas na Figura 4.47 (a) e (c) para testes realizados a 0,5 mm a partir da interface substrato/revestimento e os testes em Figura 4.47 (b) e (d) são para os testes realizados em 1,5 mm a partir do topo do depósito para amostras de maior e menor diluição.

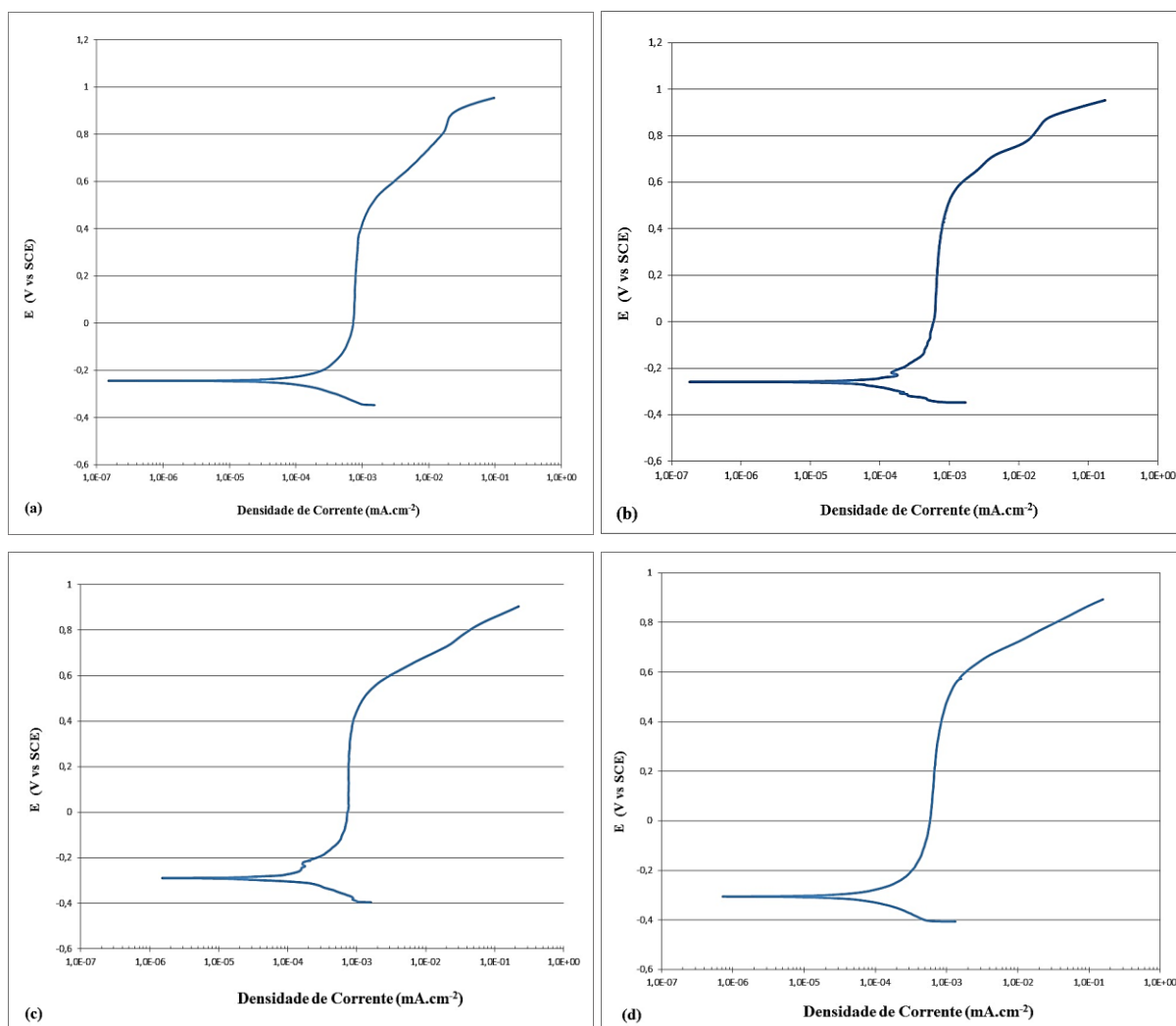


Figura 4.47: Exemplos de curvas potenciodinâmicas para os dois grupos de depósitos (A2 maior diluição, A11 menor diluição): A2 (a) a 0,5 mm e (b) a 1,5 mm; A11 (c) a 0,5 mm e (d) a 1,5 mm.

As curvas potenciodinâmicas para todas as amostras apresentaram uma região de passivação bem definida, que se caracteriza pelo fato da densidade de corrente dentro do intervalo de passivação  $\Delta E_p$  se manter praticamente constante, o que difere dos resultados de (BELLEZZE; ROVENTI; FRATESI, 2004), que encontraram uma região de passivação pouco definida para ensaios potenciodinâmicos cíclicos com soluções contendo cloretos a diferentes concentrações em diferentes ligas de níquel.

Na Figura 4.47, a região passiva bem definida, mantendo a regularidade da densidade de corrente em torno de um mesmo valor para todas as amostras, é um indicativo de que a formação de pites, tanto estáveis quanto meta estáveis, não tenha ocorrido. De fato, observa-se pela Figura 4.48 que realmente não há formação de pites sobre a superfície corroída para as

amostras nas posições a 0,5 mm e 1,5 mm do revestimento. Não foram observadas diferenças significativas entre as curvas, seja em função da posição no revestimento (0,5 ou 1,5 mm) ou em função da diluição. Porém, assim como havia sido detectado também nos ensaios desaerados, novamente nos ensaios aerados a família de maior diluição mostrou uma tendência a passivação secundária (curvas (a) e (b)), ocorrendo a 818 mV<sub>SCE</sub> para a amostra na posição a 0,5 mm e a 808 mV<sub>SCE</sub> para a posição de 1,5 mm. Já para a família de menor diluição, esse efeito, porém bem menos acentuado, só foi observado a 0,5 mm da interface com o substrato, ou seja, na região mais susceptível a diluição, tendo desaparecido completamente a 1,5 mm do topo do revestimento.

A partir destas curvas, foi construída a Tabela 4.15, que resume as principais variáveis eletroquímicas medidas durante os ensaios.

Tabela 4.15: Valores das variáveis para as curvas potenciodinâmicas da Figura 4.47.

Amostra	Posição	Teste	$E_c$ (V)	$E_{pas}$ (V)	$i_{pas}$ (mA)	$E_{trans}$ (V)	$\Delta Ep$ (V)	
A2	0,5	1	-0,243	0,020	7,41E-04	0,505	0,485	
		2	-0,252	0,012	9,91E-04	0,498	0,486	
		3	-0,260	0,021	7,43E-04	0,499	0,478	
	Média		-0,243 ±0,017	0,002 ±0,005	8,25E-04 ±1,44E-04	0,499 ±0,004	0,483 ±0,004	
	1,5	1	-0,225	0,112	1,10E-04	0,528	0,416	
		2	-0,259	0,053	6,30E-04	0,558	0,505	
		3	-0,243	0,059	5,51E-04	0,546	0,487	
	Média		-0,243 ±0,017	0,059 ±0,033	4,30E-04 ±2,80E-04	0,546 ±0,015	0,487 ±0,047	
	A11	0,5	1	-0,293	0,016	7,60E-04	0,497	0,481
			2	-0,274	0,014	9,11E-04	0,488	0,474
3			-0,252	0,040	9,67E-04	0,492	0,452	
Média		-0,274 ±0,020	0,016 ±0,014	8,80E-04 ±1,07E-04	0,492 ±0,005	0,474 ±0,015		
1,5		1	-0,257	0,002	1,22E-04	0,444	0,442	
		2	-0,310	0,037	7,18E-04	0,462	0,425	
		3	-0,305	0,033	6,06E-04	0,528	0,495	
Média		-0,305 ±0,029	0,033 ±0,019	4,80E-04 ±3,17E-04	0,462 ±0,044	0,454 ±0,036		

Em ambas as famílias de revestimentos e para as duas posições do revestimento, não há diferenças significativas em termos de potencial de corrosão, potencial de passivação, corrente de passivação ou potencial de transpassivação. Tais resultados corroboram que o revestimento gerado pelo processo PTAP apresentou uma elevada resistência à corrosão para esse meio e que não houve uma influência significativa da diluição sobre a resistência à corrosão, nem mesmo numa região muito próxima à interface. Ainda avaliando-se a Tabela 4.15 e a Figura 4.47, percebeu-se que aproximadamente a partir do 450 mV<sub>SCE</sub> ocorreu um aumento da densidade de corrente para todas as curvas potenciodinâmicas. Segundo (HAYES et al., 2006) isto pode estar relacionado à dissolução da camada de óxido (transpassivação), à decomposição da água na superfície do eletrodo de trabalho, ou à formação de pite. Porém, como não foi evidenciada a formação de pite (Figura 4.48), então sugere-se que nesse dado potencial tenha ocorrido a transpassivação da camada de óxido, levando-se a uma corrosão generalizada.

Nas áreas retangulares delimitadas nas imagens de MEV da Figura 4.48, foi feita uma análise por EDX das regiões corroídas e os resultados são mostrados na Tabela 4.16. A única diferença observada entre as amostras é um teor de ferro ligeiramente superior na amostra de maior diluição em relação à amostra de menor diluição.

Tabela 4.16: Composição química para as áreas marcadas na Figura 4.48.

Amostra	Pontos	Composição Química (%wt.)						
		Ni	Cr	Fe	Nb	Mo	C	O
A2-0,5	1	54,46	18,01	7,48	4,78	11,73	0,00	3,53
A2-1,5	1	54,18	18,64	7,76	4,28	12,02	0,00	3,11
A11-0,5	1	56,47	18,05	3,89	4,40	12,62	0,00	4,55
A11-1,5	1	47,43	19,82	4,45	3,65	14,72	0,00	9,90

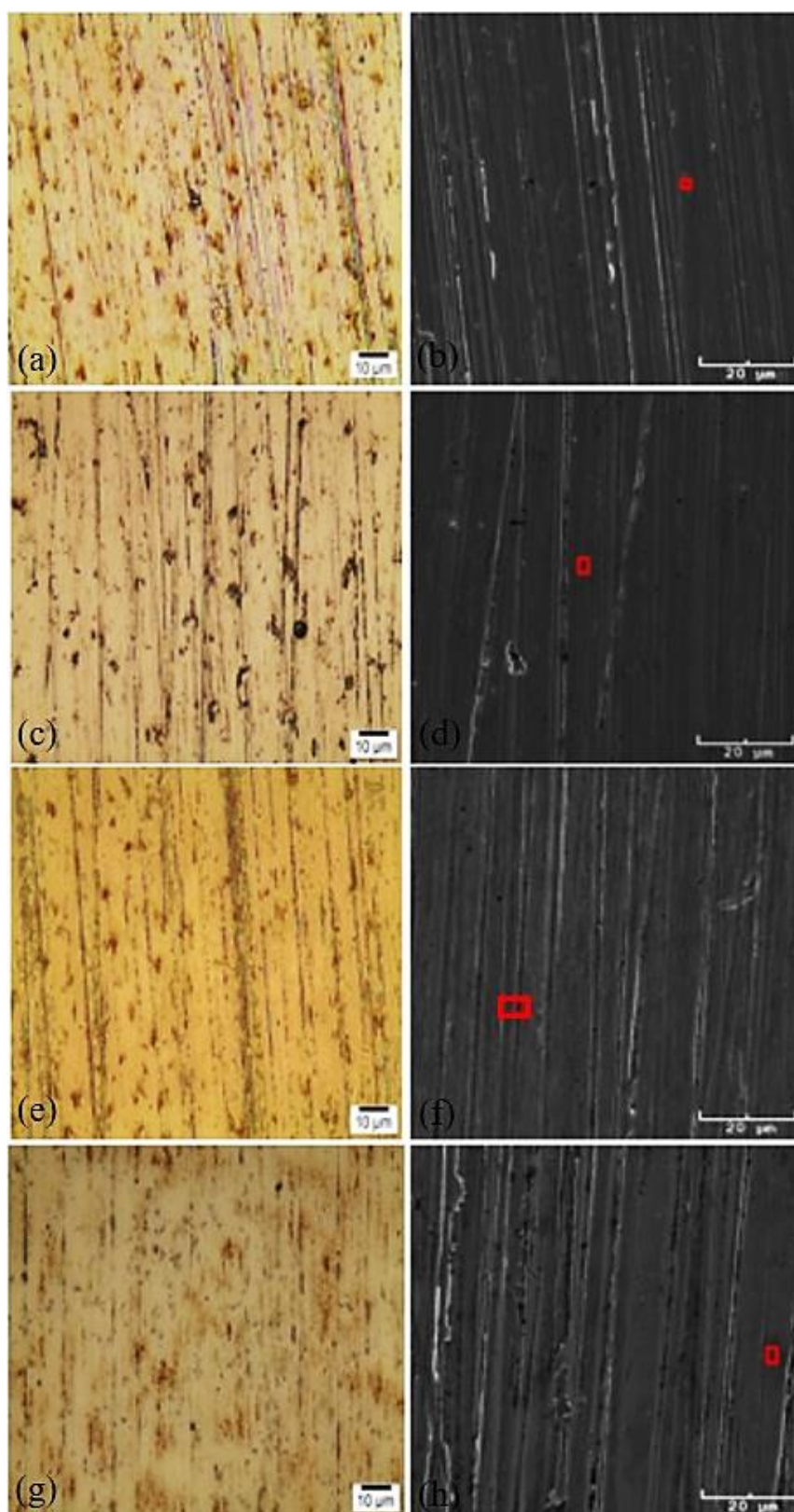


Figura 4.48: Áreas corroídas por microscopia ótica (esquerda) e MEV (direita), para os dois grupos de depósitos (A2 maior diluição, A11 menor diluição): A2 (a) e (b) a 0,5 mm e (c) e (d) a 1,5 mm; A11 (e) e (f) a 0,5 mm e (g) e (h) a 1,5 mm.



Para uma análise mais detalhada das superfícies corroídas, foram obtidos mapas EDX. Um exemplo é mostrado na Figura 4.49. A imagem de elétrons secundários (SE) mostrada na Figura 4.49 (a) mostra o aspecto geral da topografia da amostra de baixa diluição após o ensaio de corrosão. Uma dissolução preferencial de Ni e Cr em torno de partículas de segunda fase ricas em Nb (Figura 4.49 (b), (c) e (d)) parece ter ocorrido. Isso pode ser concluído comparando-se os mapas de Ni, Nb e Cr dentro da região corroída (b, c e d) com mapas obtidos fora da região corroída (Figura 4.49 (f), (g) e (h)). A extensão das regiões ricas em Nb e pobres em Ni e Cr parece ser maior em b, c e d do que o tamanho das partículas de segunda fase ricas em Nb observados em f, g e h. O mapa de oxigênio Figura 4.49 (i), sugere uma camada de óxido bastante homogênea, que possui um teor ligeiramente menor de oxigênio em torno das ranhuras.

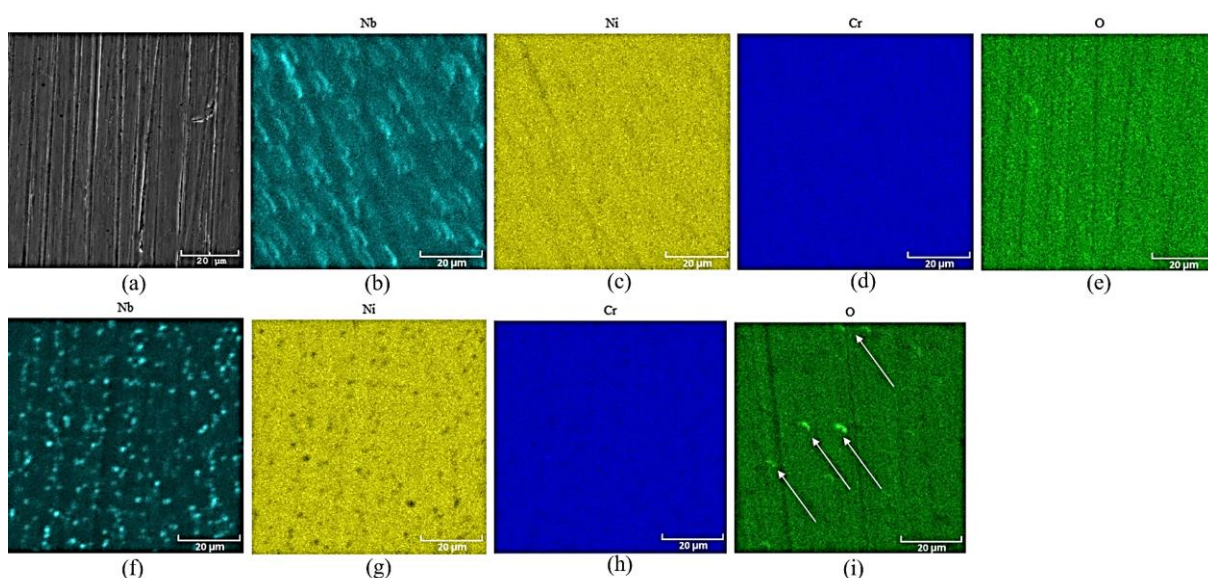


Figura 4.49: Mapas de composição via EDX das superfícies corroídas após os testes de corrosão potenciodinâmica: (a) amostra A11 de baixa diluição, MEV; (b) mapa de Nb dentro da área corroída, baixa diluição; (c) mapa de Ni dentro da área corroída, baixa diluição; (d) mapa de Cr dentro da área corroída, baixa diluição; (e) mapa de O dentro da área corroída, baixa diluição; (f) mapa de Nb fora da área corroída, baixa diluição; (g) mapa de Ni fora da área corroída, baixa diluição; (h) mapa de Cr fora da área corroída, baixa diluição; (h) mapa de O dentro da área corroída, alta diluição.

Um outro ponto que emerge dos mapas de oxigênio é que para as amostras com maior diluição Figura 4.49 (i), os mapas de oxigênio mostraram uma tendência para um maior teor

de O em algumas regiões que têm aproximadamente o tamanho das partículas de segunda fase ricas em Nb (ver setas), que foi menos visível para as amostras com menor diluição Figura 4.49 (e). Vale lembrar que as amostras de maior diluição apresentaram uma leve tendência a passivação secundária. Isso vem corroborar para a hipótese levantada previamente que possa ter ocorrido uma maior dissolução da matriz em torno das partículas de Nb, provavelmente em virtude do seu empobrecimento em Ni. Com isso, essas poderiam ter perdido o seu suporte, sendo arrancadas. Isto poderia promover a exposição na superfície do eletrodo de trabalho apenas da matriz austenítica do revestimento. A repassivação das regiões dissolvidas poderia ser responsável pela sutil região de repassivação secundária, com uma pequena queda na densidade de corrente e um curto intervalo de passivação, mas em seguida a corrente tenderia a aumentar novamente.

#### *4.4.5 Testes de Corrosão–Curvas Potenciodinâmica sem Condição Aerada com NaCl e FeCl<sub>3</sub>.*

As curvas mostradas na Figura 4.50 (a) e (c) são para testes realizados com uma solução constituída de cloreto férrico e cloreto de sódio a 0,5 mm a partir da interface substrato/revestimento e os testes em Figura 4.50 (b) e (d) são para os testes realizados em 1,5 mm a partir do topo do depósito para um OCP estabilizado. Tentou-se utilizar um meio mais agressivo para a realização dos ensaios, a fim de se caracterizar a resistência à corrosão do revestimento de Inconel 625 em um meio mais agressivo e verificar a ocorrência de pites, uma vez que no ambiente apenas com cloreto de sódio pites não foram identificados. As curvas potenciodinâmicas para todas as amostras apresentaram uma região de passivação pouco definida. A partir do potencial de passivação ocorreu uma pequena variação da densidade de corrente em função da varredura do potencial. Essa variação ocorre numa faixa de potencial  $\Delta E_p$ , o qual para este meio assumiu um valor médio 275 (mV vs SCE). Essa pequena variação da densidade de corrente dentro do intervalo de passivação demonstra uma ação não muito eficiente do filme protetor para este meio.

A hidrólise do cloreto férrico pode apresentar como produto indesejável a formação de ácido clorídrico tornando-se um ambiente bastante agressivo, o que tende a reduzir a resistência à corrosão do material (ALLEN; ALMOND, 2004), conforme a Eq. 4.2:



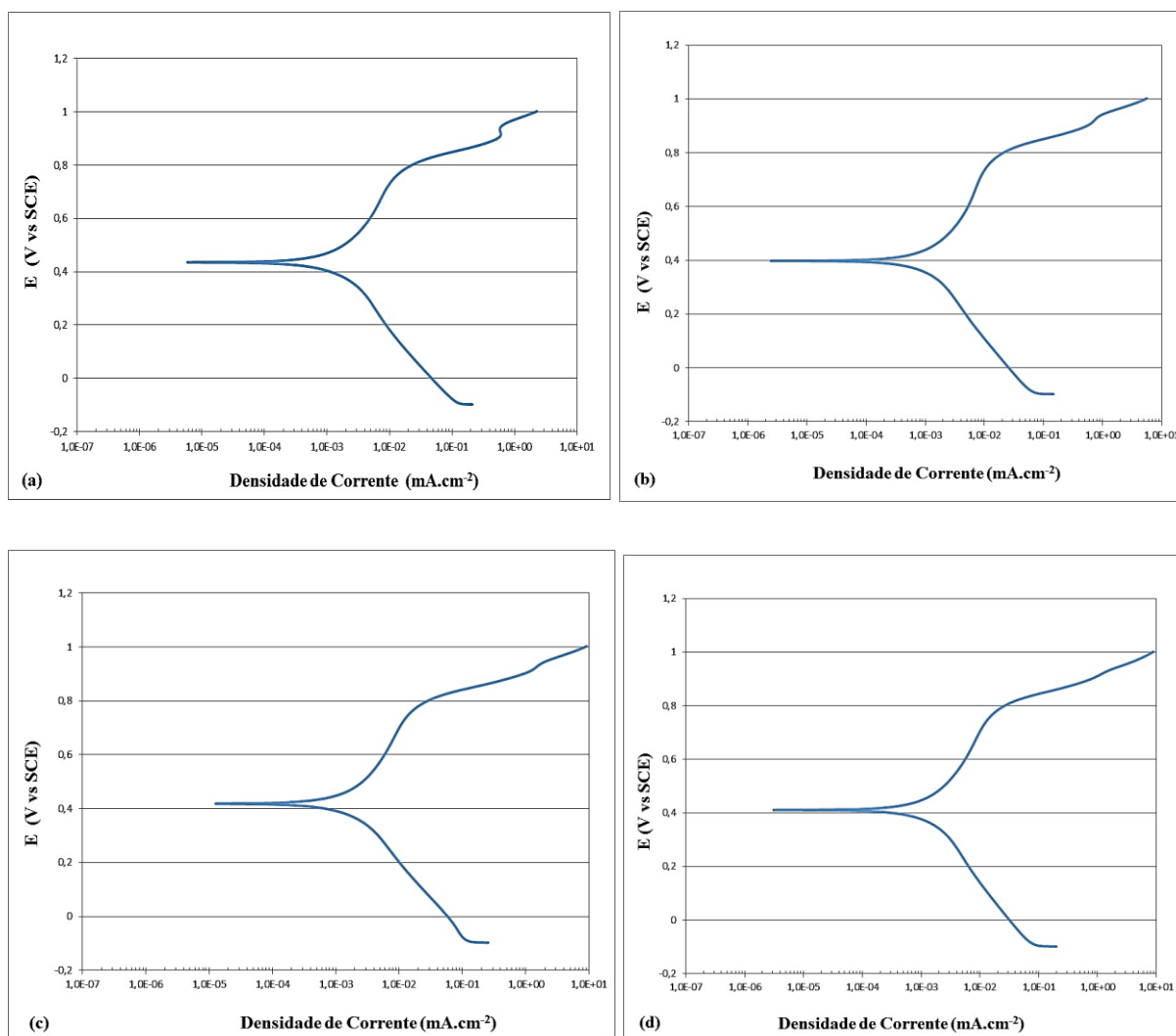


Figura 4.50: Exemplos de curvas potenciodinâmicas para os dois grupos de depósitos (A2 maior diluição, A11 menor diluição): A2 (a) a 0,5 mm e (b) a 1,5 mm; A11 (c) a 0,5 mm e (d) a 1,5 mm, para o eletrólito FeCl<sub>3</sub> + NaCl.

Num estudo sobre a resistência à corrosão de algumas ligas expostas a soluções específicas, Uhlig e Revie (2000) verificaram que somente a liga Inconel 625, a liga Hastelloy C, a Liga Hastelloy G e titânio são resistentes a solução KMnO<sub>4</sub>-NaCl a 90°C, sendo que destas, apenas as ligas Hastelloy C e de titânio resistiram à corrosão por pites e por frestas em cloreto férrico a 50°C. Estes dois materiais foram resistentes à corrosão por pites e por frestas até 65°C, sendo que a 75°C os mesmos também falharam por corrosão por pites e por frestas em solução de cloreto férrico. Num estudo do efeito do cloreto férrico sobre a corrosão do ferro (KAWAI; NISHIHARA; ARAMAKI, 1995), percebeu o aumento na densidade de corrente com o aumento da concentração de cloreto férrico, indicando a ocorrência da redução Fe<sup>3+</sup>. Porém, tal fato ocorreu até um certo potencial, onde a partir do

qual teve-se o decréscimo da mesma. A diminuição da densidade de corrente anódica foi atribuída à cobertura da superfície do eletrodo de trabalho com uma camada de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , formada pela decomposição de metóxido ferroso e numa posterior reação com  $\text{Fe}^{3+}$  formando uma película inibidora da corrosão.

A partir das curvas acima foram computados os valores das variáveis eletroquímicas, apresentados na Tabela 4.17.

Tabela 4.17: Valores das variáveis para as curvas potenciodinâmicas da Figura 4.50.

Grupo	Posição	Teste	$E_c$ (V)	$E_{pas}$ (V)	$i_{pas}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$E_{trans}$ (V)	$\Delta E_p$ (V)
A2	0,5	1	0,427	0,531	2,36E-03	0,800	0,269
		2	0,388	0,492	2,41E-03	0,792	0,300
		3	0,436	0,529	2,64E-03	0,790	0,261
	Média		0,427 ±0,025	0,529 ±0,021	2,47E-03 ±1,49E-04	0,792 ±0,005	0,269 ±0,020
	1,5	1	0,424	0,520	4,09E-03	0,791	0,271
		2	0,398	0,497	2,41E-03	0,782	0,285
		3	0,462	0,578	2,61E-03	0,797	0,219
	Média		0,424 0,032	0,052 ±0,041	3,03E-03 ±9,18E-04	0,791 ±0,007	0,271 ±0,034
A11	0,5	1	0,323	0,457	3,79E-03	0,802	0,345
		2	0,418	0,524	3,38E-03	0,798	0,274
		3	0,457	0,552	2,94E-03	0,792	0,240
	Média		0,418 0,069	0,524 ±0,048	3,43E-03 ±5,17E-04	0,798 ±0,005	0,274 ±0,053
	1,5	1	0,431	0,502	2,52E-03	0,795	0,293
		2	0,410	0,486	2,16E-03	0,798	0,312
		3	0,418	0,503	2,70E-03	0,799	0,296
	Média		0,418 ±0,010	0,502 ±0,009	2,46E-03 ±2,75E-04	0,798 ±0,002	0,296 ±0,010

Em ambos os casos e para as duas posições do revestimento, não há efeito significativo da diluição sobre potencial de corrosão, potencial de passivação, corrente de passivação ou potencial de transpassivação, nem mesmo numa região muito próxima à interface. A única diferença entre os dois grupos de amostras é que, independentemente da região testada (tanto a e b) as amostras do grupo de maior diluição apresentaram uma pequena tendência para a passivação secundária em elevados potenciais, ocorrendo a 800 (mV vs SCE)

para a amostra na posição a 0,5 mm e 791 (mV vs SCE) para a posição de 1,5 mm. Tal fato não foi observado para as amostras de menor diluição, reiterando o resultado das curvas potenciodinâmicas na condição desaerada.

Ao avaliar-se a Tabela 4.17 e a Figura 4.50 percebe-se que a partir de aproximadamente 790 (mV vs SCE) ocorreu um aumento da densidade de corrente para todas as curvas potenciodinâmicas, caracterizando a região onde ocorre a transpassivação, fato relacionado à dissolução do óxido.

Outro fator que chama atenção é o deslocamento do potencial de corrosão para potenciais mais positivos em se tratando de uma solução mais agressiva. De acordo com a literatura, segundo Otero et al (1995), tal fato ocorre porque para um meio oxidante ocorre um aumento da sua concentração nas regiões favoráveis à corrosão e simultaneamente o potencial de corrosão aumenta, devido a um processo de despolarização catódica. Quanto maior o teor de cloreto na solução maior será a quantidade dessa substância adsorvida no filme de óxido. Este cloreto adsorvido favorece o aumento do campo elétrico dentro do filme fazendo com que os cátions migrem para a interface do óxido/solução, aumentando a espessura do filme.

Por meio da Figura 4-51 é evidenciado que não há a formação de pite e sim a ocorrência de corrosão generalizada, ocorrendo preferencialmente em torno das partículas de segunda fase. Num estudo com aços inoxidáveis 304 e 316 em ensaios corrosivos com cloreto férrico, que aprestam teores mais baixos de Cr, Ni e Mo que o Inconel 625, e portanto uma menor resistência à corrosão, (OTERO et al., 1995) observou a ocorrência de corrosão por fresta desses materiais e uma corrosão generalizada nos contornos das fendas. No presente trabalho, para o Inconel 625 não foi observada a ocorrência de corrosão por frestas, mas sim uma dissolução da camada passivadora nas regiões de interface entre matriz/partículas de segunda fase, favorecendo o processo de corrosão generalizada nessas regiões.

Outra interessante observação das imagens de MEV mostradas na Figura 4-51 é que a amostra do grupo de maior diluição ((b) e (d)) apresentou de forma mais acentuada esta degradação preferencial da matriz nas regiões aparentemente próximas às partículas de segunda fase, particularmente na região próxima à interface com o substrato (Figura 4-51 (b)). Aparentemente, nesta solução mais severa, o efeito de uma maior diluição aumentar a dissolução preferencial da matriz em torno das regiões mais pobres em níquel é ainda mais significativo. Para melhor identificar essa hipótese, foram obtidos mapas de EDX nas superfícies corroídas.

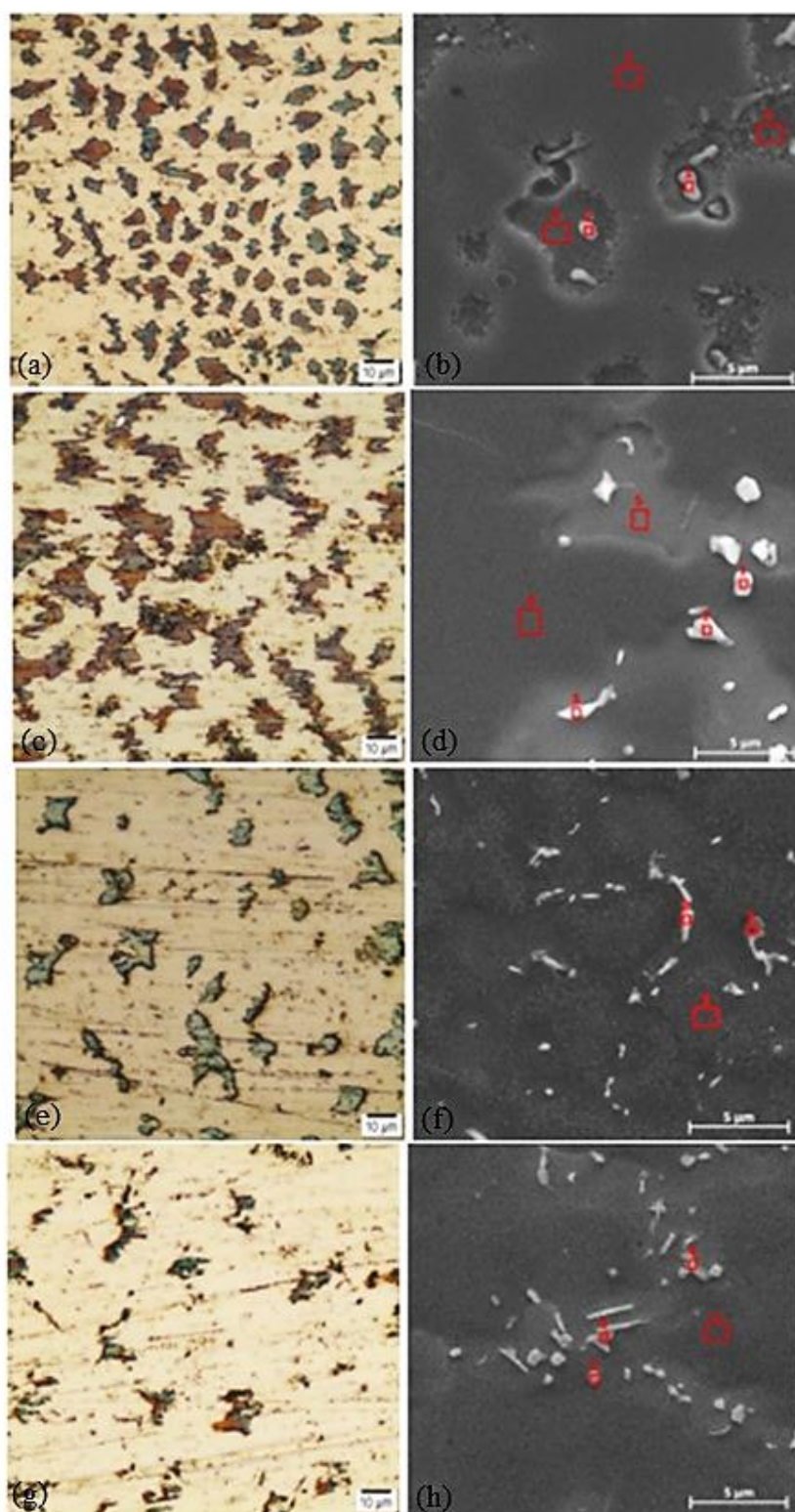


Figura 4-51: Áreas corroídas por microscopia ótica (esquerda) e MEV (direita) para os dois grupos de depósitos (A2 maior diluição, A11 menor diluição): A2 (a) e (b) a 0,5 mm e (c) e (d) a 1,5 mm; A11 (e) e (f) a 0,5 mm e (g) e (h) a 1,5 mm.



A Figura 4-52 apresenta os mapas de EDX das superfícies corroídas. Na Figura 4-52(a) tem-se a imagem de elétrons secundários, que evidencia a topografia da amostra de maior diluição na posição a 1,5 mm após o ensaio de corrosão. Uma dissolução preferencial de Ni e Cr em torno da interface das partículas ricas em Nb/Mo (Figura 4-52 (d) e (e)) parece ter ocorrido. Isso pode ser concluído comparando-se os mapas de Ni e Nb/Mo dentro da região corroída (Figura 4-52 (b), (d) e (e)). O mapa de oxigênio (Figura 4-52 (f)) sugere uma camada de óxido bastante homogênea, mas com ocorrência de quebra do filme passivo em torno das partículas ricas em Nb/Mo, região que sofreu dissolução mais acentuada.

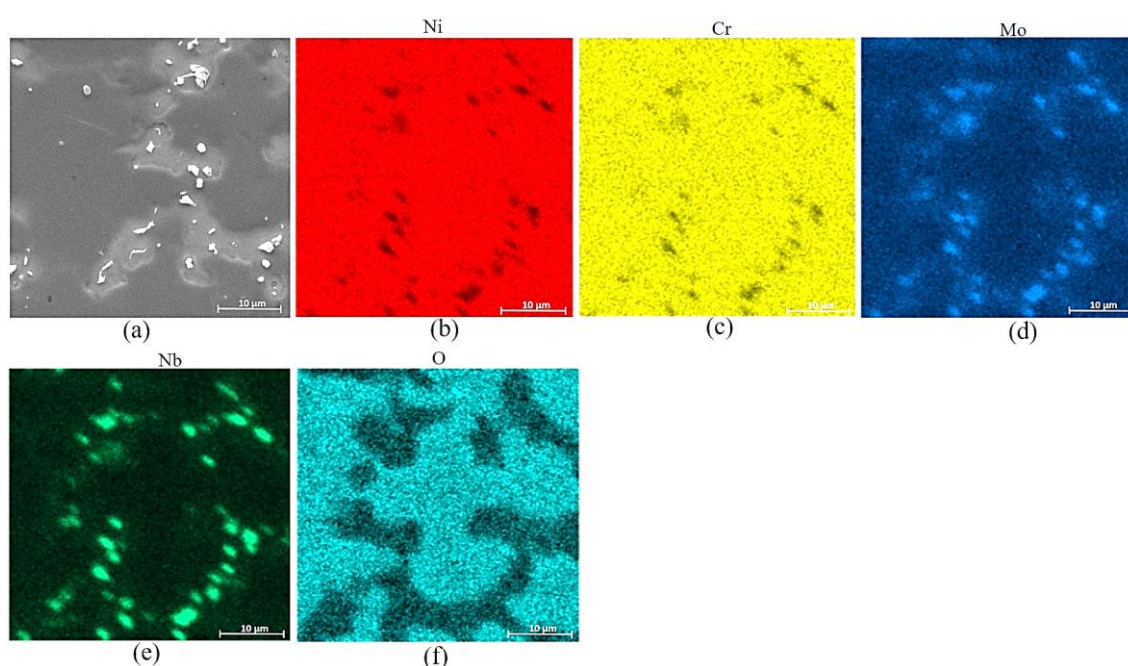


Figura 4-52: Mapas de composição via EDX das superfícies corroídas após os testes de corrosão potenciodinâmica: (a) grupo de maior diluição, MEV; (b) mapa de Ni; (c) mapa de Cr (d) mapa de Mo; (e) mapa de Nb; (f) mapa de O dentro da área corroída, menor diluição.

#### 4.4.6 Testes de Corrosão—Curvas Potenciodinâmicas em Condição Aerada com NaCl e $H_2SO_4$

Para esta etapa exploratória do trabalho utilizou-se um número maior de amostras, para o grupo de maior e menor diluição, no intuito de caracterizar melhor o revestimento e detectar possíveis diferenças no revestimento no que tange a resistência à corrosão devido às variações dos parâmetros de deposição. Porém foi utilizada apenas uma posição do revestimento (1,5 mm do topo do revestimento), já que nos ensaios anteriores não se detectou diferenças significativas ao se avaliar duas posições do revestimento.

Na Figura 4.53 (a), (b) e (c) são apresentadas curvas potenciodinâmicas para três tipos de amostras pertencentes ao grupo de maior diluição e na Figura 4.53 (d), (e) e (f) para o grupo de menor diluição.

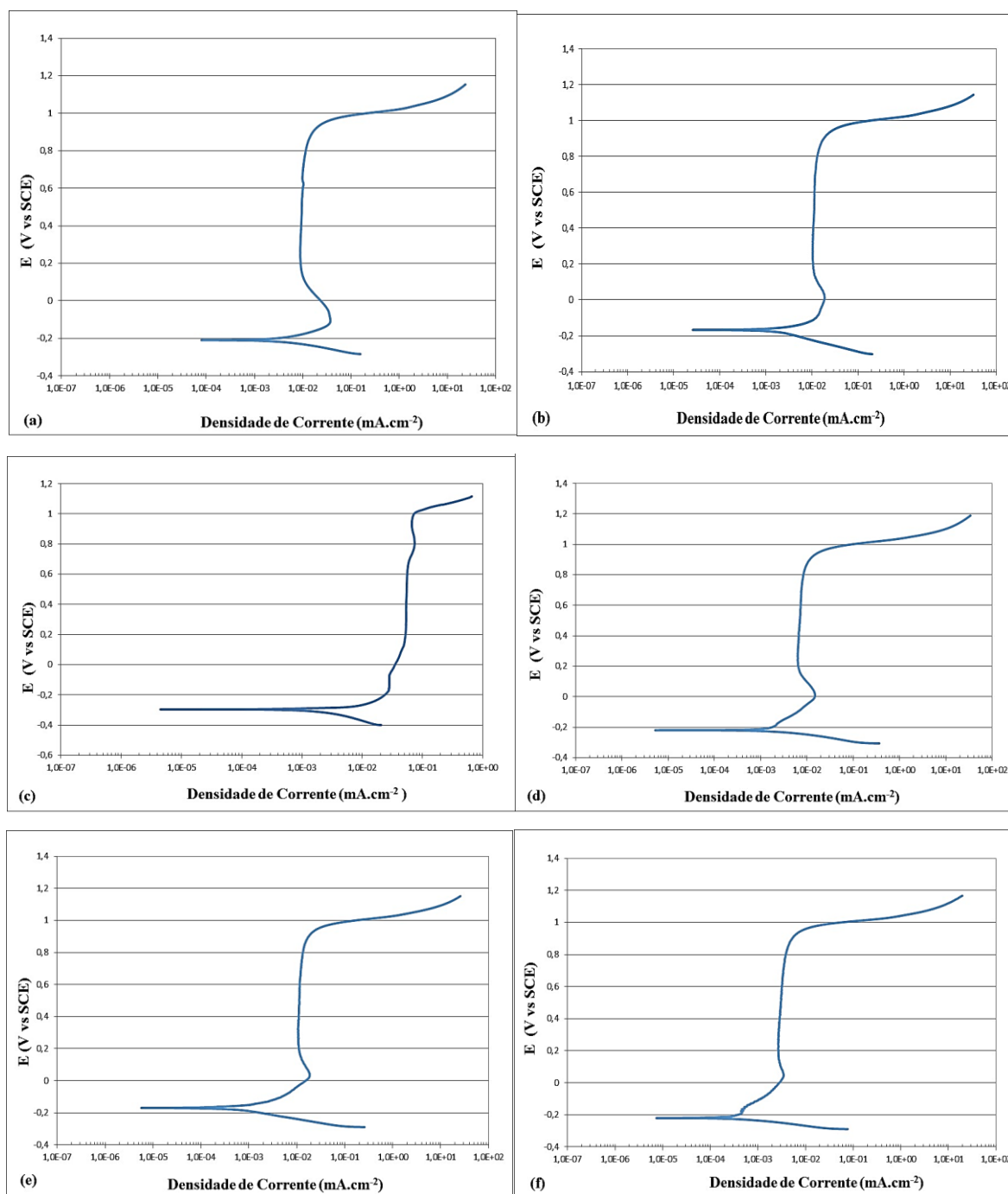


Figura 4.53: Exemplos de curvas potenciodinâmicas para os dois grupos de depósitos: maior diluição, (a) A2, (b) A7, (c) A10; e menor diluição, (d) A1, (e) A6, (f) A11, para o eletrólito H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaCl.



As curvas potenciodinâmicas para todas as amostras dos dois grupos de diluição apresentam uma região de passivação bem definida. Para o grupo de maior diluição as amostras A2 e A7 apresentaram um comportamento ativo/passivo bem definido, sendo que em aproximadamente -120 (mV vs SCE) houve um aumento da densidade de corrente, que volta a diminuir em -90 (mV vs SCE), até atingir-se a densidade de corrente ( $0,01 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) onde se inicia a região de passivação. Tal fato não é tão evidente para a amostra A10. A curva apresentando uma região ativo/passivo sugere um comportamento em que ocorreu a dissolução superficial em torno das partículas de segunda fase, ficando exposta a superfície do eletrodo que é totalmente formada pela matriz Cr/Ni (austenítica). Assim, com a provável repassivação das regiões dissolvidas, a densidade de corrente tende a diminuir, até atingir-se a região anódica passiva. Para as amostras do grupo de menor diluição, é observado o mesmo comportamento para as três amostras. O intervalo de passivação  $\Delta E_p$  para este meio assumiu um valor médio 800 (mV vs SCE). Nestas condições não foram observados região de passivação secundária. Outro trabalho na literatura (AHMED et al., 2010) também mostrou para um revestimento de Inconel 625 depositado por spray (HVOF), para uma solução de 0,5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , curvas com características semelhantes. Os autores identificaram que a resistência à corrosão da liga é afetada por características do processo de deposição, como por exemplo a porosidade. Vale salientar que porosidade não foi identificada no presente trabalho com a deposição por plasma pó.

Para ensaios realizados em diferentes ligas de níquel num ambiente contendo apenas  $\text{CO}_2$  e outro com  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ , (YIN et al., 2009), mostrou que o ácido acelera a taxa de corrosão quando comparado com o meio onde há apenas  $\text{CO}_2$ , isso porque o mesmo age como um despolarizador catódico que acelera o processo de corrosão. Segundo os autores Mohammadi e Alfantazi (2012), ambientes ricos em S e O quebram a camada protetora de óxido na região dos contornos de grão podendo causar a corrosão intergranular. Estes autores avaliaram a resistência à corrosão da liga num ambiente com sais extremamente agressivos que geravam como produto da corrosão uma camada porosa e rica em Cr que atua como os possíveis caminhos de difusão para as espécies agressivas (enxofre e oxigênio) do sal para atingir a superfície da liga e difundir para dentro, principalmente através dos contornos de grãos, causando a corrosão intergranular.

Na Tab. 4.18 são apresentadas as variáveis das curvas potenciodinâmicas apresentadas da Fig. 4.53.

Tabela 4.18: Valores das variáveis para as curvas potenciodinâmicas da Figura 4.53.

Amostra	Teste	$E_c$ (V)	$E_{pas}$ (V)	$i_{pas}$ (mA)	$E_{trans}$ (V)	$\Delta E_p$ (V)
A2	1	-0,211	0,134	1,16E-02	0,896	0,762
	2	-0,192	0,116	1,07E-02	0,901	0,785
	3	-0,229	0,119	1,23E-02	0,915	0,796
	Média	-0,211 $\pm 0,018$	0,119 $\pm 0,010$	1,16E-02 $\pm 8,02E-04$	0,901 0,010	0,785 $\pm 0,017$
A7	1	-0,205	0,119	1,35E-02	0,892	0,773
	2	-0,169	0,103	1,20E-02	0,917	0,814
	3	-0,133	0,135	1,49E-02	0,905	0,770
	Média	-0,169 $\pm 0,036$	0,119 $\pm 0,016$	1,35E-02 $\pm 1,45E-03$	0,905 $\pm 0,012$	0,773 $\pm 0,024$
A10	1	-0,298	0,105	1,21E-01	0,983	0,878
	2	-0,268	0,100	1,52E-01	0,957	0,857
	3	-0,296	0,099	2,28E-01	0,991	0,892
	Média	-0,296 $\pm 0,017$	0,100 $\pm 0,003$	1,67E-01 $\pm 5,51E-02$	0,983 0,017	0,878 $\pm 0,017$
A1	1	-0,220	0,146	7,16E-03	0,916	0,770
	2	-0,280	0,101	9,93E-03	0,890	0,789
	3	-0,189	0,082	5,70E-03	0,879	0,797
	Média	-0,220 $\pm 0,046$	0,097 $\pm 0,010$	7,6E-03 $\pm 2,15E-03$	0,890 0,013	0,785 $\pm 0,010$
A6	1	-0,176	0,114	3,79E-02	0,911	0,797
	2	-0,171	0,118	3,38E-02	0,901	0,783
	3	-0,136	0,173	2,94E-02	0,919	0,782
	Média	-0,171 $\pm 0,021$	0,118 $\pm 0,012$	3,37E-02 $\pm 4,25E-03$	0,911 $\pm 0,009$	0,783 $\pm 0,008$
A11	1	-0,132	0,140	5,38E-03	0,940	0,800
	2	-0,220	0,138	2,82E-03	0,927	0,789
	3	-0,109	0,145	4,77E-03	0,918	0,773
	Média	-0,109 $\pm 0,094$	0,140 $\pm 0,003$	4,32E-03 $\pm 1,34E-03$	0,927 $\pm 0,011$	0,789 $\pm 0,014$

Na Tabela 4.18, para o grupo de maior diluição, observou-se pequenas diferenças em termos de potencial de corrosão, potencial de passivação, potencial de transpassivação para todas as amostras, mas a densidade de corrente para a amostra A10 é uma ordem de grandeza

maior, indicando que tal amostra sofreu um processo corrosivo maior que as outras duas amostras do grupo. Isso pode estar relacionado com a distribuição de partículas de segunda fase na microestrutura do revestimento, que no processo de resfriamento e solidificação do metal fundido não aconteceu de maneira uniforme, fato também observado por (TAKEI; YABE; WEI, 2017) em aços inoxidáveis superduplex. Como pode ser verificado na Figura 4.54, Figura 4.55, Figura 4.56, a corrosão do revestimento para esse meio acontece nos contornos da estrutura dendrítica. Foi observado por (AHMED et al., 2010) que a corrosão intergranular pode ser influenciada por uma maior densidade de contornos de grãos, ou seja, uma microestrutura mais fina, acarretando uma maior taxa de corrosão.

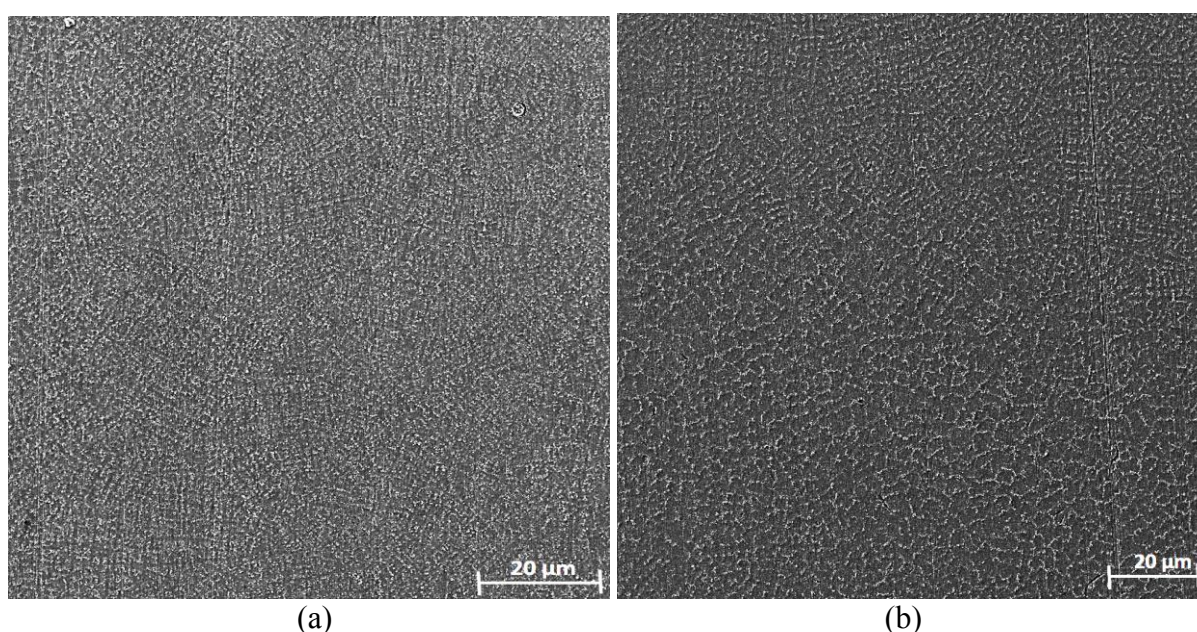


Figura 4.54: Áreas corroídas por microscopia ótica e eletrônica de varredura: para os dois grupos de depósitos, maior diluição: A2 (a) e A11 (b) aspecto geral da corrosão.

Ainda para a amostra A10, observa-se um intervalo de passivação maior (878 (mV vs SCE)) do que para as outras amostras. Provavelmente isso ocorreu porque num primeiro momento ocorre a dissolução em torno dos contornos das dendritas e na sequência ocorre a passivação das regiões onde não ocorreu a dissolução (matriz), com a camada de óxido mantendo-se constante e estável até a sua dissolução a elevados potenciais em torno de 930 (mV vs SCE) com o aumento da densidade de corrente.

Para as amostras do grupo de menor diluição, a amostra A6 apresentou uma densidade de corrente uma ordem de grandeza maior que A1 e A11, repetindo o comportamento

encontrado no grupo de amostras de maior diluição. Tal fato demonstrou de forma sutil o efeito da variação microestrutural obtida com os revestimentos soldados. Apesar das amostras estarem dentro de um mesmo grupo de diluição, a distribuição e formação das partículas de segunda fase fora da condição equilíbrio durante a solidificação parece ter deixado algumas amostras menos resistentes à corrosão, caso das amostras A6 e A10.

Todas as amostras do grupo de menor diluição apresentaram diferenças pouco significativas em termos de potencial de corrosão, potencial de passivação, potencial de transpassivação. O intervalo de passivação médio para as amostras está em torno de 790 (mV vs SCE). Numa análise mais global, as amostras do grupo de maior diluição apresentaram a densidade de corrente uma ordem de grandeza maior do que para o grupo de menor diluição, voltando a reiterar que isso provavelmente ocorreu devido a uma maior densidade de contornos dendríticos existente no grupo de maior diluição, o que pode ser verificado pela Figura 4.54 (a) e (b).

Todas as amostras não apresentaram uma diferença significativa entre as variáveis, potencial de corrosão, passivação e transpassivação sendo que o aumento de densidade de corrente para todas foi verificado a elevados potenciais (900 (mV vs SCE)), caracterizando a região de dissolução da camada protetora.

Na Figura 4.54 é apresentada uma imagem com uma ampliação menor para duas amostras, uma do grupo de maior diluição (A2) e outra do grupo de menor diluição (A11), ilustrando o aspecto geral da corrosão para os dois grupos de amostras (isso porque com aumentos maiores tal característica não está tão nítida). Verifica-se que ocorreu corrosão interdendrítica para ambas, característica que se repete para as demais amostras dos dois grupos.

Verifica-se que ocorreu corrosão interdendrítica para ambas as amostras dos dois grupos, característica que se repete para as demais amostras. Para a amostra A1, Figura 4.56 (a) e (b) via MEV observou-se nitidamente a corrosão nos contornos das dendritas, e de acordo com a análise EDX na Tabela 4.19 esta é a amostra que apresentou a menor quantidade de ferro, consequência da menor diluição (0,5%) sofrida pela mesma. Vale salientar que todas as amostras do grupo de menor diluição apresentaram menor teor de ferro que as do grupo de maior diluição.



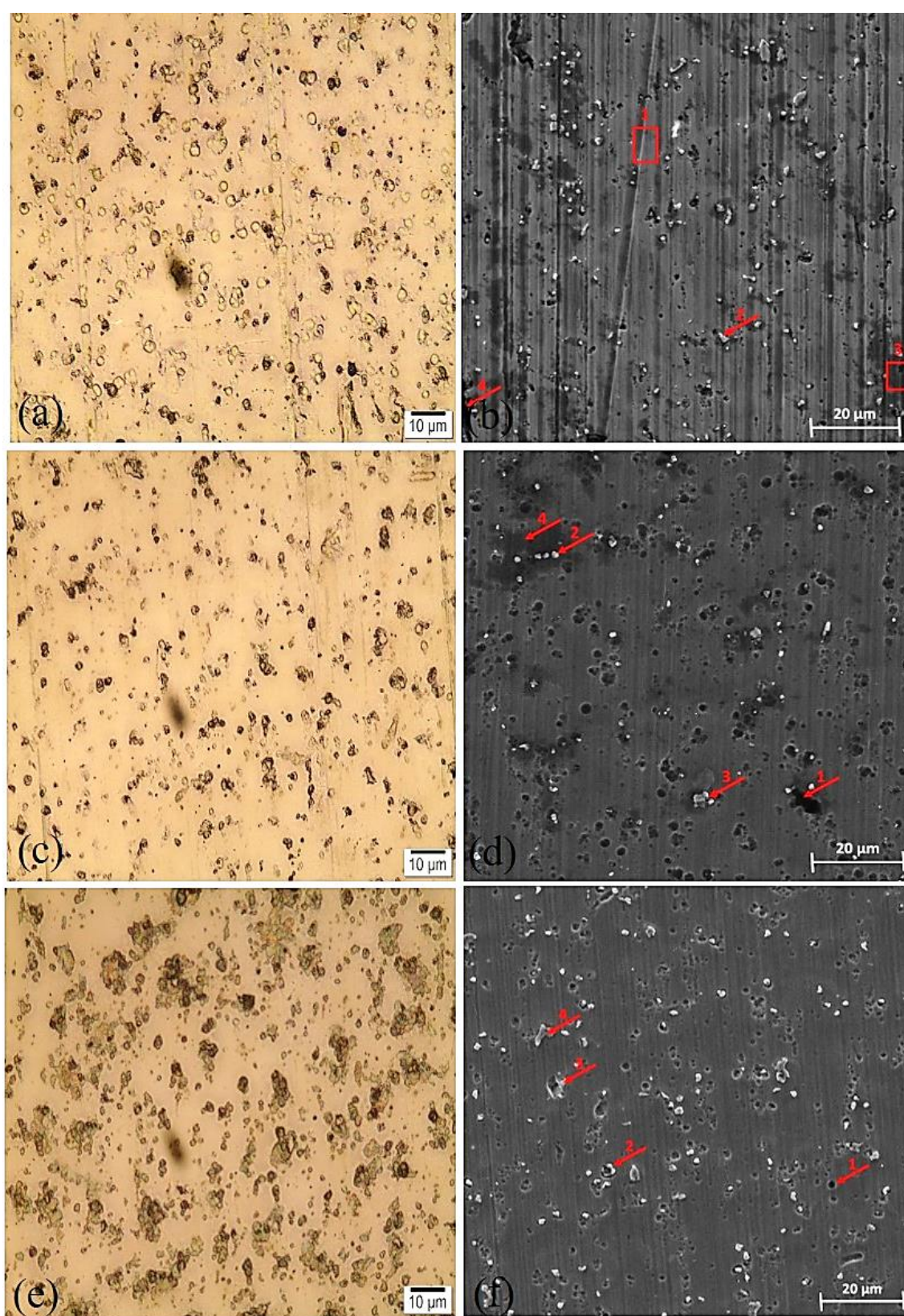


Figura 4.55: Áreas corroídas por microscopia ótica e eletrônica de varredura, para o grupo de maior diluição: A2 (a) e (b); A7 (c) e (d); A10 (e) e (f)



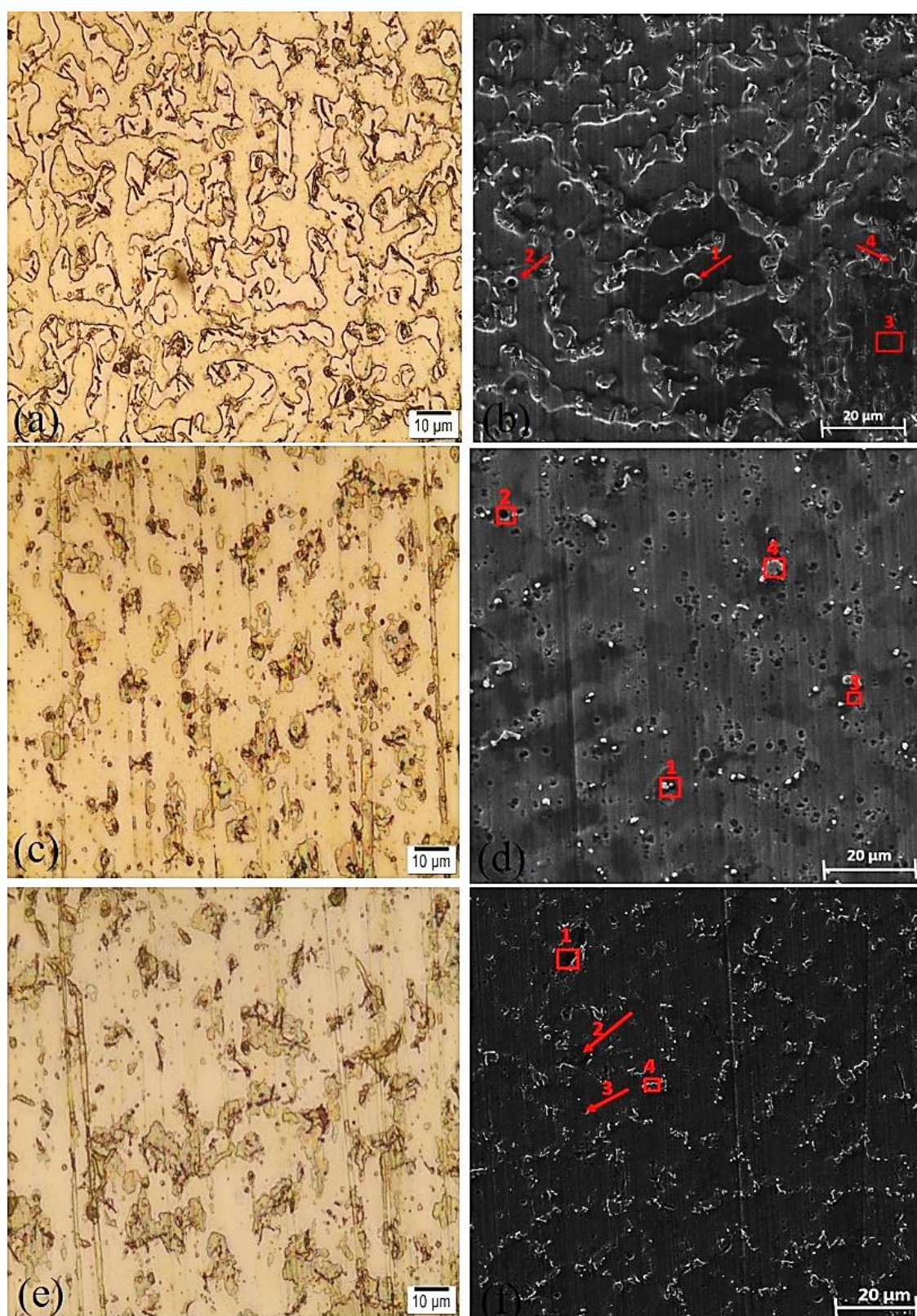


Figura 4.56: Áreas corroídas por microscopia ótica e eletrônica de varredura, para o grupo de menor diluição: A1 (a) e (b); A6 (c) e (d); A11 (e) e (f).

Tabela 4.19: Composição química para as áreas marcadas na Figura 4.55 e Figura 4.56.

Amostra	Pontos	Composição Química (% em massa)						
		Ni	Cr	Fe	Nb	Mo	C	O
A2	1	53,63	18,30	12,43	1,61	7,38	5,35	1,30
	2	52,94	19,24	11,54	2,68	9,59	3,08	0,92
	3	40,96	15,39	9,07	5,73	6,99	19,36	2,50
	4	7,56	19,96	2,06	12,97	1,38	27,72	28,35
A7	1	54,81	19,49	9,35	2,81	9,16	3,57	0,81
	2	51,49	18,10	8,96	2,15	7,76	10,22	1,31
	3	41,24	15,01	6,61	2,74	8,15	23,23	3,02
	4	10,40	4,98	1,83	51,24	-	26,83	4,72
A10	1	56,02	20,01	8,58	2,84	9,56	2,32	0,67
	2	53,56	19,35	8,11	5,44	9,00	3,86	0,67
	3	52,49	19,17	7,85	3,18	10,08	4,49	2,10
	4	56,06	19,94	8,55	2,82	9,64	2,38	0,61
A1	1	60,37	20,74	0,95	4,56	10,66	2,00	0,71
	2	59,10	21,20	1,16	3,96	10,98	2,65	0,95
	3	49,82	18,79	0,97	4,37	9,43	6,61	10,01
	4	49,85	18,75	0,99	6,90	9,55	5,27	8,68
A6	1	50,18	17,68	4,88	2,43	7,56	15,53	1,75
	2	57,38	20,35	5,53	2,77	9,37	3,53	1,06
	3	38,22	14,23	3,06	9,30	14,68	17,70	2,80
	4	41,98	15,83	3,69	7,50	8,75	20,44	1,81
A11	1	46,00	16,32	2,47	2,22	6,23	21,35	5,40
	2	57,37	19,71	3,54	1,98	8,39	7,26	1,76
	3	60,60	20,29	4,24	1,56	8,07	4,05	1,18
	4	51,26	18,68	2,75	7,48	8,93	8,30	2,60

De uma maneira geral, o aspecto das regiões corroídas é semelhante para os dois grupos de amostras. Mesmo o grupo de maior diluição apresentando uma densidade de

corrente uma ordem de grandeza maior que o grupo de menor diluição (o que caracteriza a menor resistência à corrosão desse grupo), pode-se afirmar que o revestimento em ambas as condições apresentaram uma boa resistência à corrosão quando comparado a revestimentos depositados por outros processos como o High-Velocity Oxy-Fuel (HVOF), onde a densidade de corrente para os ensaios realizados foram da ordem de  $10^4$  e  $10^5$  mA.m<sup>-2</sup>, (AHMED et al., 2010).

Num estudo sobre a resistência à corrosão de uma superliga UNS N26455 por diversas técnicas eletroquímicas, Alano (2013) encontrou empobrecimento de molibdênio na região da interface matriz/segunda fase. Dessa forma, o efeito benéfico do Mo no filme passivador é reduzido nestas regiões, deixando-as passíveis à dissolução localizada. Pela Tabela 4.19, também se observa uma homogeneidade entre todas as amostras, principalmente no que se refere aos teores de Cr e Ni, que são os elementos constituintes da matriz. Elementos como Fe, Nb e Mo sofreram pequenas variações ao longo dos diversos pontos analisados para cada amostra, o que pode estar relacionado com a corrosão preferencial na região dos contornos de grãos.

#### *4.4.7 Análise comparativa entre a corrosão para as diferentes soluções utilizadas.*

Segundo alguns autores Evans et al (2005) e Uhlig e Revie (2000), a capacidade de resistência à corrosão de uma liga está intrinsicamente ligada à sua composição química e às suas características microestruturais, bem como à agressividade do ambiente em que está exposta. Como o revestimento gerado pode apresentar variações microestruturais resultantes das condições de solidificação e dos parâmetros de deposição e que influenciam na taxa de diluição, o intuito de se utilizar diferentes ambientes corrosivos era promover uma varredura no comportamento do revestimento em diferentes ambientes, e desse modo melhor caracterizá-lo diante dessas possíveis variações. Para isso, utilizou-se soluções com diferentes composições químicas, concentrações e pH, buscando expor o material a condições bastante agressivas, mas que se aproximassem às condições de uso do material.

Nos ensaios desaerados, o H liberado é adsorvido na superfície do eletrodo de trabalho, causando uma sobretensão. Tal fenômeno ocorre devido ao fato do O ser um elemento despolarizante o que causa o deslocamento da curva de polarização catódica no sentido de maior corrente. Segundo Pijanowski e Mahmud (1969), o elemento O apresenta um comportamento diferente em relação à resistência à corrosão em função do material. Foi verificado por estes autores que o oxigênio tem uma forte influência sobre a taxa de corrosão



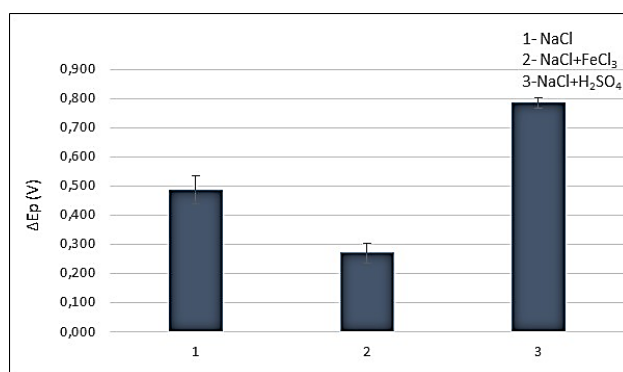
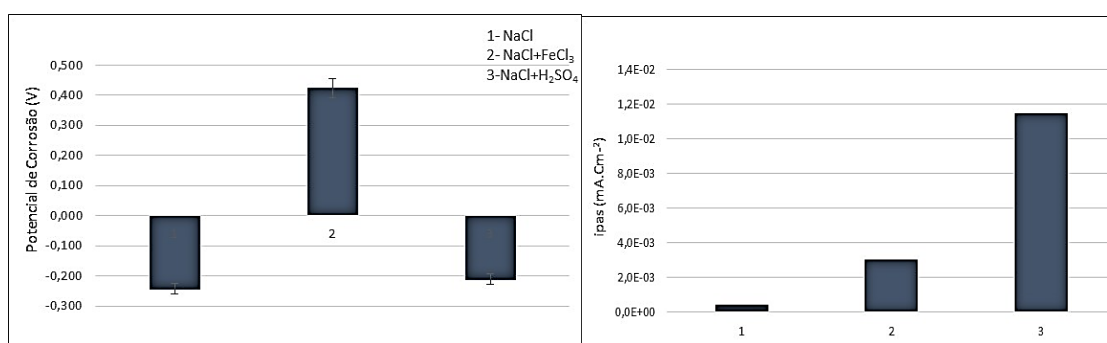
para os aços inoxidáveis austeníticos 304 e 316, ao passo que para ligas de níquel o elemento O não apresentou uma influência tão significativa. Tal observação reitera os resultados deste trabalho quando se compara os ensaios anaerados com desaerados.

Nos três meios estudados para se avaliar a resistência à corrosão do revestimento de Inconel 625, observou-se diferenças significativas no comportamento traçado pelo mesmo nas curvas potenciodinâmicas e também no padrão da corrosão observado por meio das macro e microestruturas. Também não foi observado a formação de pite ou frestas para nenhum dos meios estudados, demonstrando que o revestimento gerado apresenta uma boa resistência à corrosão a esses dois tipos citados.

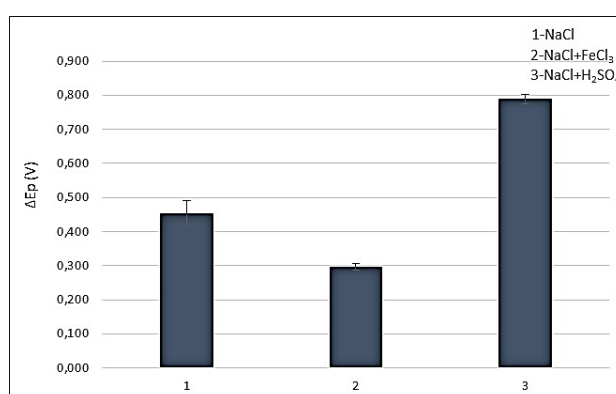
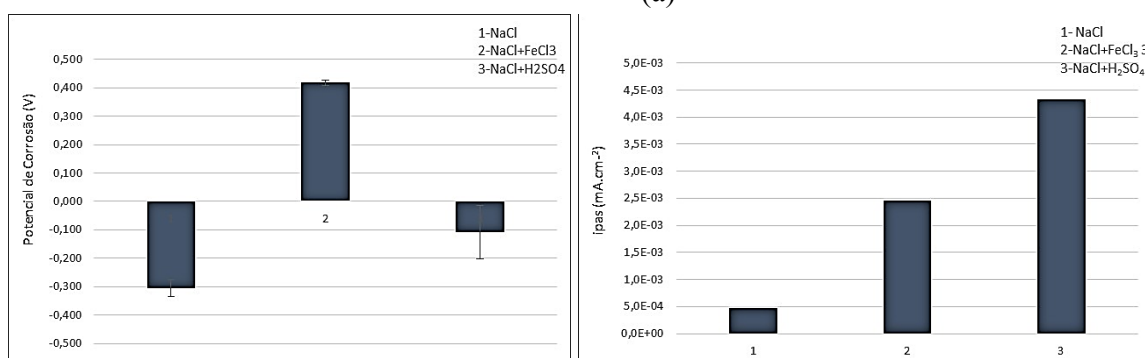
Na Figura 4.57 são apresentados gráficos comparativos das principais variáveis eletroquímicas ( $E_c$ ,  $\Delta E_p$ ,  $i_{pas}$ ) para cada solução, para a amostra A2 Figura 4.57 (a), do grupo de maior diluição e para A11 Figura 4.57 (b), do grupo de menor diluição.

Ainda de acordo com Evans et al (2005) e Ernst; Newman (2007), de uma maneira geral o aumento da concentração de íons de cloretos torna o ambiente corrosivo mais agressivo. Isso porque a concentração da solução influencia na condutividade iônica e no coeficiente de difusão das espécies na corrosão por pites (transporte de massa) dentro dos pites formados, alterando dessa forma, o fluxo de espécies transportadas entre o pite e o meio, até que o mesmo se torne estável. Galvele (1976), afirmou que em soluções contendo cloretos e sulfatos, acidificação e alteração localizada do pH por hidrólise de íons metálicos também podem acelerar ou promover a nucleação de pites. Supôs-se ser necessário um valor crítico de pH e um teor mínimo de cloretos para que o pite se iniciasse e se tornasse estável, sendo que estes valores eram variáveis em função da composição química e das propriedades dos materiais. No presente trabalho a solução de concentração de 3,5% de NaCl apresentou um pH de 6, a solução composta por NaCl e FeCl<sub>3</sub> apresentou um pH de 4 e a solução constituída por NaCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresentou um pH 1.

De acordo com a Figura 4.57, no que tange ao potencial de corrosão, não houve diferença entre as amostras, mas pode-se observar que a solução 2 difere dos resultados obtidos pelas soluções 1 e 3, ocorrendo um incremento no potencial de corrosão para a primeira enquanto as outras duas assumiram valores bem próximos. Isso ocorre devido a um aumento localizado do potencial nas regiões corroídas, devido a um processo de despolarização catódica. A solução 1 apresentou a menor densidade de corrente. Menor densidade de corrente representou um melhor filme passivador que resultou numa menor taxa de corrosão (YIN et al., 2009).



(a)



(b)

Figura 4.57: Gráficos comparativos entre as soluções estudadas para as variáveis eletroquímicas, potencial de corrosão ( $E_c$ ), densidade de corrente de passivação ( $i_{pas}$ ), intervalo de passivação ( $\Delta E_p$ ), (a) para amostra A2 (maior diluição), (b) para amostra A11 (menor diluição).

A solução 3 apresentou a maior densidade de corrente, é a solução que possui o menor pH e uma alta concentração de cloretos, são condições que favorecem a nucleação de pite (GALVELE, 1976; ERNST; NEWMAN, 2007). No entanto, nas análises micrográficas não foi detectada a ocorrência de pite sobre as superfícies corroídas. Essa solução promoveu corrosão nos contornos das dendritas do revestimento e causou uma maior taxa de corrosão entre as três soluções. Além disso, de forma semelhante ao observado para as soluções 1 e 2 (particularmente a corrosão preferencial em torno de algumas fases), também foi observado que tal fato foi mais acentuado para a solução 2. Isso permite inferir que a taxa de corrosão para as soluções se estabeleceu numa ordem crescente  $1 < 2 < 3$ , lembrando que a solução 3 apresenta uma grande concentração de cloretos em relação às soluções 1 e 2.

Ao se avaliar o intervalo de passivação ( $\Delta E_p$ ), a solução 2 apresentou o menor e o mais instável intervalo, o que permitiu inferir que esta solução durante o processo de polarização catódica realizou reações com a superfície do eletrodo de trabalho fragilizando a camada de óxido protetora formada. Mohammadi; Alfantazi (2012) encontraram como produto da corrosão uma camada porosa não protetora e cheia de vazios em sua rede, que permitiu a difusão das espécies agressivas até à superfície do eletrodo de trabalho.

Foi possível observar que as três soluções apresentaram corrosão em graus e regiões diferentes da microestrutura do revestimento, sendo que as soluções 1 e 2 apresentam uma tendência de corroer as fases interdendríticas da matriz Cr/Ni, sendo mais acentuada para a solução 2, o que pode ser verificado pela maior densidade de corrente. Já a solução 3 apresentou um tipo de corrosão interdendrítica e por se tratar da solução mais agressiva, tal fato ocorreu na interface das partículas de segunda fase.

#### **4.5 MICROABRASÃO-CORROSÃO DOS REVESTIMENTOS DE INCONEL 625**

A apresentação dos resultados de microabrasão-corrosão está disposta da seguinte forma: num primeiro momento são apresentados de forma isolada os resultados referentes à microabrasão-corrosão no que se refere às variáveis da microabrasão e da corrosão para cada solução; num segundo momento é avaliado o efeito sinérgico da microabrasão-corrosão para as diferentes soluções e por último é estabelecido um comparativo geral entre as diferentes soluções utilizadas.

#### 4.5.1 Microabrasão-corrosão dos revestimentos de Inconel 625 com NaCl e SiO<sub>3</sub>

Os resultados referentes ao coeficiente de desgaste microabrasivo ( $k$ ) e aos esforços desenvolvidos durante os ensaios de microabrasão-corrosão para uma lama contendo a solução com cloreto de sódio e sílica para uma amostra de maior diluição (A2) e uma de menor diluição (A11) são apresentados na Tabela 4.20.

Tabela 4.20: Resultados de forças e coeficientes de atrito e desgaste para os ensaios de microabrasão-corrosão para uma solução de concentração 3,5% de NaCl com 20% de SiO<sub>2</sub>.

		$K [10^{-15}.m^2/N]$	$F_n [N]$	$Fat [N]$	$\mu$
A2	T1	$71,00 \pm 3,86$	$0,88 \pm 0,22$	$0,18 \pm 0,09$	$0,21 \pm 0,10$
	T2	$66,00 \pm 3,86$	$0,78 \pm 0,31$	$0,18 \pm 0,04$	$0,23 \pm 0,13$
	T3	$73,60 \pm 3,86$	$0,74 \pm 0,29$	$0,21 \pm 0,04$	$0,28 \pm 0,13$
A11	T1	$69,80 \pm 3,94$	$0,82 \pm 0,35$	$0,20 \pm 0,11$	$0,24 \pm 0,20$
	T2	$72,70 \pm 3,94$	$0,81 \pm 0,38$	$0,18 \pm 0,10$	$0,22 \pm 0,18$
	T3	$77,60 \pm 3,94$	$0,79 \pm 0,32$	$0,24 \pm 0,16$	$0,30 \pm 0,15$

Na Tabela 4.20 observou-se uma pequena variação na força normal numa faixa de 0,74 N a 0,88 N. Para uma melhor visualização da comparação entre os coeficientes de atrito e de desgaste para os dos dois grupos de amostras, plotou-se a Figura 4.58 para as três réplicas de cada grupo. Observou-se que não há uma variação significativa, seja nos coeficientes de atrito médio ou nos coeficientes de desgaste entre as amostras A2 e A11. As pequenas diferenças observadas foram pouco significativas provavelmente estão associadas à variabilidade característica de ensaios de abrasão.

Na Figura 4.59 apresentaram-se imagens das calotas do ensaio de microabrasão-corrosão obtidas por microscopia ótica para avaliar os mecanismos de desgaste para este tipo de ensaio e tentar identificar alguma diferença em relação aos ensaios de microabrasão pura. Notou-se que no centro da calota gerada há uma concentração maior de riscos e sulcos do que na borda da calota, seguindo o caminho preferencial do fluxo de abrasivo (sentido entrada da partícula no contato e saída da partícula do contato). Estas imagens confirmaram características e mecanismos idênticos aos encontrados no ensaio de microabrasão pura para os dois grupos de amostras.

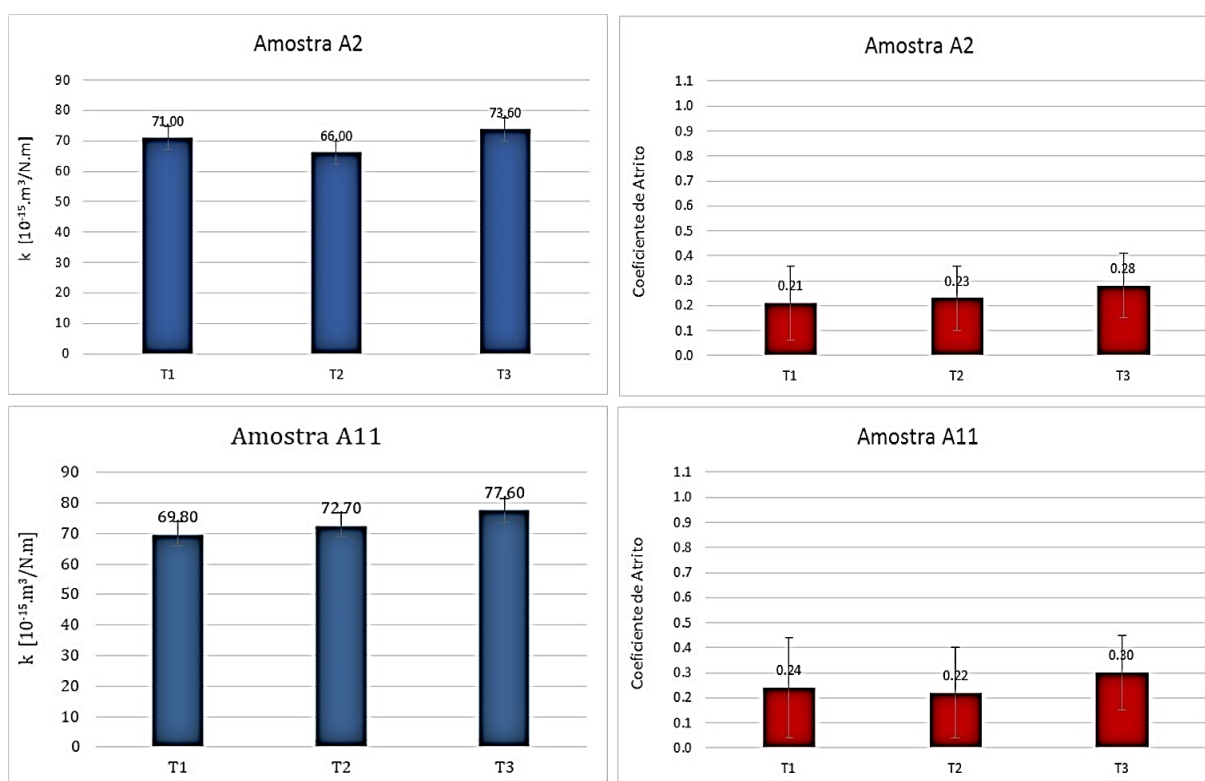


Figura 4.58: Coeficiente de desgaste ( $k$ ) e coeficiente de atrito para amostra A2 (maior diluição) e A11 (menor diluição).

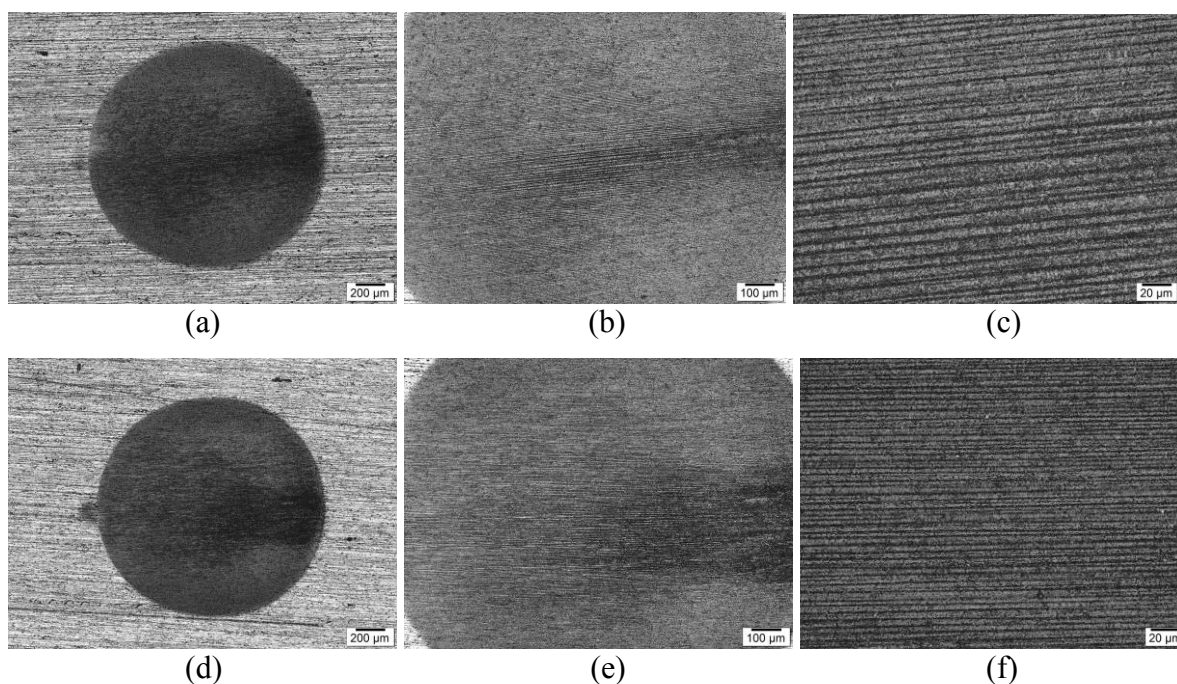


Figura 4.59: Calota avaliada via MO: amostra A2, (a), (b) e (c); e para a amostra A11 (d), (e) e (f) para concentração 3,5 % NaCl com 20%  $\text{SiO}_2$ .

A seguir apresentam-se as medições das variáveis eletroquímicas durante os ensaios de microabrasão-corrosão. A Figura 4.60 mostra curvas potenciodinâmicas obtidas em testes realizados na posição em 1,5 mm a partir do topo do depósito, tanto para uma amostra do grupo maior e quanto para uma amostra do grupo de menor diluição. Para os ensaios de microabrasão-corrosão, a posição a 0,5 mm da interface substrato/revestimento, que havia sido utilizada nos ensaios de corrosão pura, foi abandonada. Com essa espessura de revestimento, haveria a possibilidade da calota esférica obtida pelo ensaio de microabrasão atingir o substrato, particularmente porque as repetições de cada amostra foram sempre realizadas na mesma amostra. Após cada teste a amostra era lixada novamente até a retirada total da calota, para a realização do teste seguinte, ou seja, entre um teste e outro diminuía-se a espessura do revestimento, aumentando-se a possibilidade de eventualmente a calota atingir o substrato.

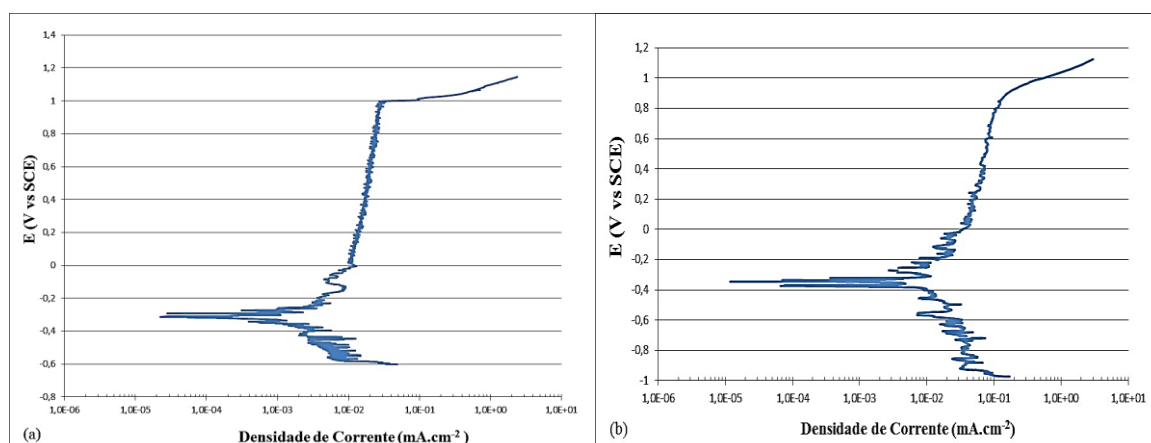


Figura 4.60: Exemplos de curvas potenciodinâmicas para os dois grupos de depósitos: maior diluição, (a) A2; menor diluição: (b) A11 para a solução 3,5% NaCl.

Na Figura 4.60, pode-se observar para ambas as amostras que mesmo com as instabilidades introduzidas pela ocorrência da microabrasão concomitantemente à corrosão, observou-se uma região de passivação bem definida. Essa região apresentou uma regularidade na densidade de corrente, que manteve-se em torno de um mesmo valor. Porém, não surpreendentemente a curva apresenta-se um pouco mais ruidosa em relação à corrosão pura, o que de acordo com a literatura é causado pela turbulência do meio utilizado nos ensaios de microabrasão-corrosão (LABIAPARI, 2015; ARDILA, 2017). Outro motivo para o aspecto ruidoso da curva seria a formação de pites metaestáveis que se repassivam até atingir a região de transpassivação.

Algumas variáveis eletroquímicas foram obtidas a partir das curvas potenciodinâmicas da Figura 4.60 e são apresentadas na Tabela 4.21. Observou-se pequenas diferenças entre as variáveis de corrosão entre os grupos com diferentes diluições.

Tabela 4.21: Valores das variáveis para as curvas potenciodinâmica da Figura 4.60.

	Teste	$E_c$ (mV)	$E_{pas}$ (V)	$i_{pas}$ (mA)	$E_{trans}$ (V)	$\Delta Ep$ (V)
A2	1	-0,394	0,016	5,28E-02	0,979	0,963
	2	-0,374	0,084	4,05E-02	0,999	0,915
	3	-0,333	0,022	2,15E-02	0,955	0,933
	Média	-0,367 $\pm 0,031$	0,041 $\pm 0,038$	3,83E-02 $\pm 1,58E-02$	0,978 $\pm 0,022$	0,937 $\pm 0,024$
A11	1	-0,298	0,017	4,62E-02	0,834	0,817
	2	-0,343	0,033	4,31E-02	0,825	0,792
	3	-0,280	0,026	4,86E-02	0,831	0,805
	Média	-0,307 $\pm 0,032$	0,025 $\pm 0,008$	4,60E-02 $\pm 2,76E-03$	0,830 $\pm 0,005$	0,805 $\pm 0,013$

Do ponto de vista estatístico, essas amostras apresentaram uma pequena variação, mas sob o ponto de vista eletroquímico pode-se considerar que não houve diferença entre os dois grupos. A amostra de maior diluição apresentou um potencial de transpassivação ligeiramente maior do que a amostra de menor diluição, na média maior cerca de 15%. Isto naturalmente resultou num intervalo de passivação ( $\Delta Ep$ ) maior para esta amostra. Tal evento pode estar relacionado com o fato de que para os ensaios de corrosão pura, este grupo de amostra apresentou uma região de passivação secundária. Havia sido postulada uma dissolução preferencial na região em volta das partículas de segunda fase devido ao empobrecimento de Ni e Cr nestas regiões, de forma que quando os carbonetos perdiam sua sustentação expunha-se a matriz austenítica de Cr/Ni, induzindo-se em seguida a repassivação dessas regiões, formando uma sutil região de repassivação secundária. Provavelmente, nos ensaios de microabrasão-corrosão, o material comportou-se de forma análoga, mas como no ensaio de microabrasão-corrosão ocorreu constante remoção da película passivadora pela microabrasão e a subsequente tentativa de repassivação da superfície do eletrodo pelo material, a formação clara da região de passivação secundária não foi possível, mas tal mecanismo propiciou um aumento do potencial de transpassivação e, por conseguinte do intervalo de passivação para essa amostra. A densidade de corrente para os dois grupos de amostra permaneceu numa

mesma ordem de grandeza, não sendo possível identificar assim um efeito relevante da diluição no revestimento na microabrasão-corrosão.

No potencial de transpassivação, ocorreu um aumento da densidade de corrente, que assim como nos ensaios de corrosão pura podem estar relacionados com a dissolução da camada de óxido e não com a formação de pites, conforme verificado por (HAYES et al., 2006). Após os ensaios de corrosão pura havia sido possível confirmar por MEV a inexistência de pites, confirmando essa hipótese, mas em um ensaio onde a microabrasão e a corrosão aconteceram simultaneamente as características da superfície corroída não são tão evidentes como no ensaio de corrosão pura, sendo que na superfície analisada as características de microabrasão se sobrepõem às de corrosão. Análises de EDX (não apresentadas) foram realizadas após os ensaios de microabrasão-corrosão, mas estas não evidenciaram nenhuma diferença em relação ao já apresentado para os ensaios de abrasão pura e corrosão pura.

#### 4.5.2 Microabrasão-corrosão dos revestimentos de Inconel 625 com NaCl, FeCl<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>.

Os resultados referentes ao coeficiente de desgaste microabrasivo ( $k$ ) e aos esforços desenvolvidos durante os ensaios de microabrasão-corrosão para a solução abrasivo-corrosiva composta de cloreto de sódio, cloreto férrico e sílica são apresentados na Tabela 4.22.

Verificou-se uma variação da força normal dentro de uma faixa entre 0,88 N e 0,97 N. Para uma melhor visualização da comparação entre os coeficientes de atrito e desgaste dos dois grupos de amostras, plotou-se a Figura 4.61 para as três réplicas de cada grupo.

Tabela 4.22: Resultados da microabrasão para os ensaios de microabrasão-corrosão para uma solução de concentração 3,5% de NaCl e FeCl<sub>3</sub> com 20% de SiO<sub>2</sub>.

Amostra		$K [10^{-15}.m^2/N]$	$F_n [N]$	$F_{at} [N]$	$\mu$
A2	T1	$69,90 \pm 2,99$	$0,88 \pm 0,22$	$0,21 \pm 0,04$	$0,24 \pm 0,10$
	T2	$65,80 \pm 2,99$	$0,97 \pm 0,31$	$0,24 \pm 0,04$	$0,25 \pm 0,13$
	T3	$71,60 \pm 2,99$	$0,89 \pm 0,29$	$0,25 \pm 0,04$	$0,28 \pm 0,13$
A11	T1	$64,60 \pm 3,18$	$0,92 \pm 0,42$	$0,21 \pm 0,10$	$0,23 \pm 0,13$
	T2	$69,60 \pm 3,18$	$0,97 \pm 0,27$	$0,25 \pm 0,03$	$0,26 \pm 0,10$
	T3	$70,50 \pm 3,18$	$0,91 \pm 0,27$	$0,23 \pm 0,09$	$0,25 \pm 0,14$



De forma semelhante ao que havia sido observado para os ensaios de microabrasão-corrosão utilizando uma solução de NaCl, não houve uma variação significativa, seja nos coeficientes de atrito médio ou nos coeficientes de desgaste, entre as amostras A2 e A11 para a solução NaCl + FeCl<sub>3</sub>.

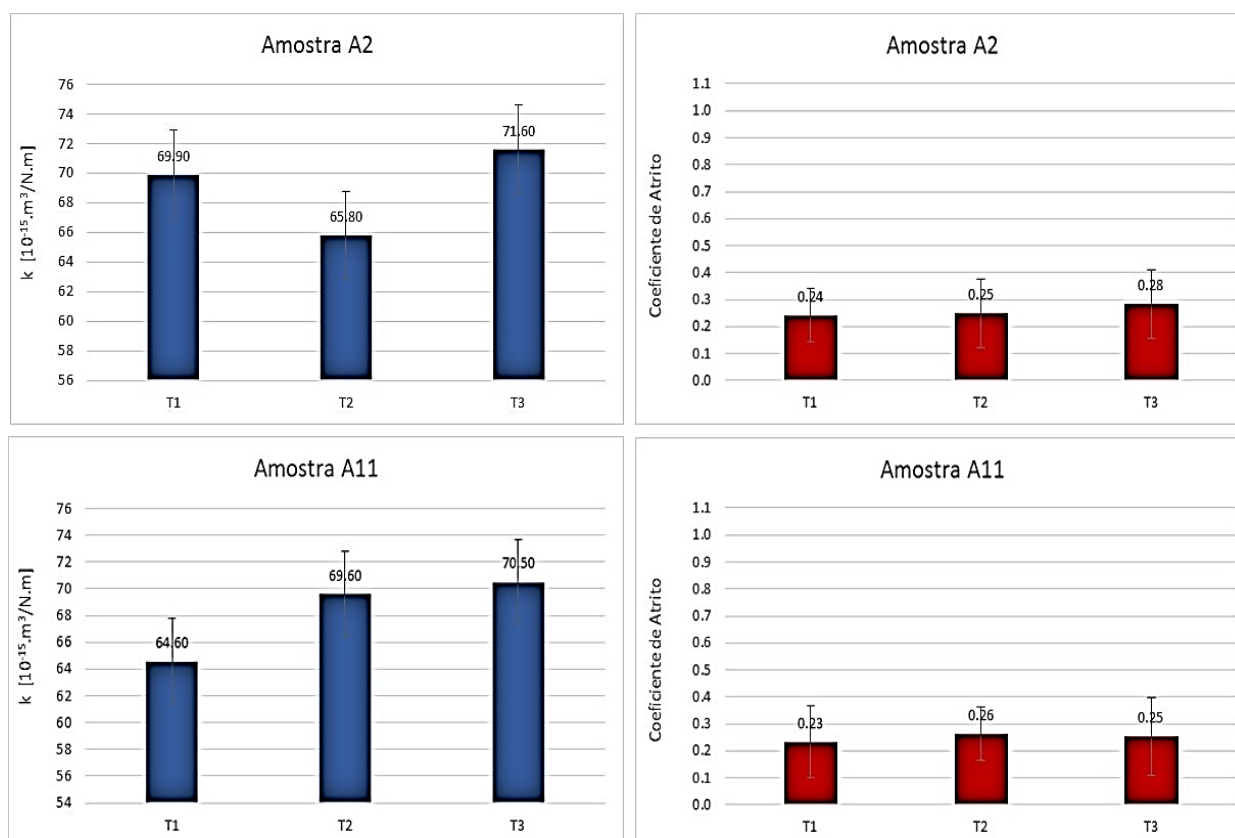


Figura 4.61: Coeficiente de desgaste e coeficiente de atrito para amostra A2 (maior diluição) e A11 (menor diluição).

Na Figura 4.62 tem-se imagens das calotas do ensaio de microabrasão-corrosão por microscopia ótica. Os mecanismos de desgaste apresentaram características muito semelhantes às encontradas após os ensaios de microabrasão pura para os dois grupos de amostras, caracterizando-se por maior concentração de riscos e sulcos no centro da calota gerada do que na sua borda, seguindo o caminho preferencial do fluxo de abrasivo (sentido entrada da partícula no contato e saída da partícula do contato).

As curvas potenciodinâmicas obtidas durante os ensaios de microabrasão-corrosão são mostradas na Figura 4.63. Todas as amostras apresentaram uma região de passivação pouco definida, ou seja, a partir do potencial de passivação ocorreu uma pequena variação da densidade de corrente em função da varredura do potencial. Essa variação ocorre numa faixa

de potencial que define a variável intervalo de passivação  $\Delta E_p$ , que para este meio assumiu um valor médio 462 (mV vs SCE).

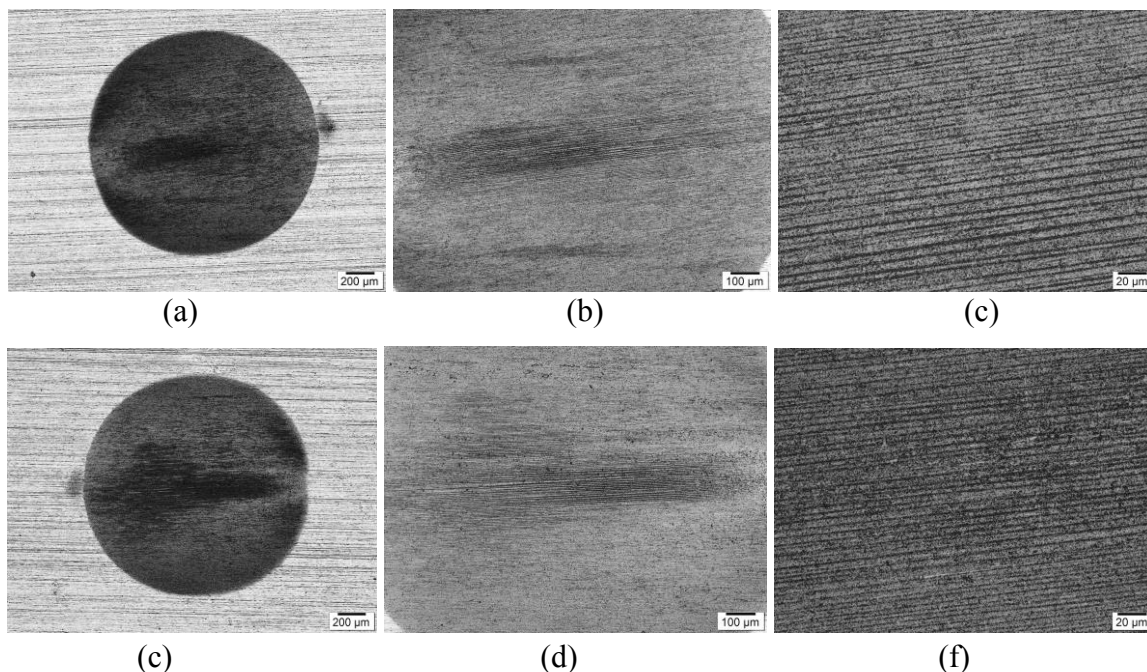


Figura 4.62: Calota avaliada via MO para identificação do mecanismo de desgaste: amostra A2, (a), (b) e (c); e para a amostra A11 (d), (e) e (f) para solução com NaCl e FeCl<sub>3</sub> com 20% SiO<sub>2</sub>.

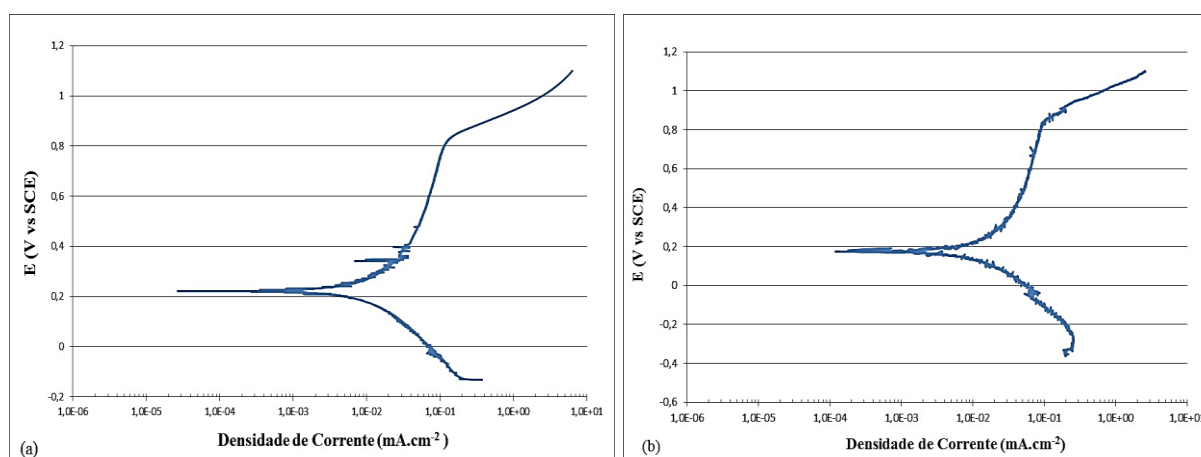


Figura 4.63: Exemplos de curvas potenciodinâmicas para os dois grupos de depósitos: maior diluição, (a) A2. E menor diluição: (b) A11 para FeCl<sub>3</sub> + NaCl.

A partir destas curvas foi obtida a Tabela 4.23, que sumariza os valores das principais variáveis eletroquímicas. Não houve diferenças significativas em termos de potencial de corrosão, potencial de passivação, corrente de passivação ou potencial de transpassivação

entre os dois grupos de amostras. Tais resultados demonstraram que para esse meio não houve uma influência significativa da diluição sobre a resistência à microabrasão-corrosão.

Ao avaliar-se Tabela 4.23 e a Figura 4.63, percebe-se que a partir de aproximadamente 848 (mV vs SCE) ocorreu um aumento da densidade de corrente para todas as curvas potenciodinâmicas, caracterizando a região onde ocorreu a transpassivação, fato provavelmente relacionado à dissolução do óxido.

Tabela 4.23: Valores das variáveis eletroquímicas obtidas das curvas potenciodinâmicas da Figura 4.63.

	Teste	$E_c$ (mV)	$E_{pas}$ (V)	$i_{pas}$ (mA)	$E_{trans}$ (V)	$I_p$ (V)
A2	1	0,153	0,417	4,43E-02	0,851	0,434
	2	0,221	0,384	3,04E-02	0,828	0,444
	3	0,203	0,317	3,59E-02	0,844	0,527
	Média	0,192 $\pm 0,035$	0,373 $\pm 0,051$	3,70E-02 $\pm 7,00E-03$	0,841 $\pm 0,012$	0,468 $\pm 0,051$
A11	1	0,190	0,410	3,47E-02	0,875	0,465
	2	0,159	0,396	3,82E-02	0,849	0,453
	3	0,181	0,396	3,87E-02	0,842	0,446
	Média	0,177 $\pm 0,016$	0,401 $\pm 0,008$	7,72E-02 $\pm 2,18E-03$	0,855 $\pm 0,017$	0,455 $\pm 0,010$

#### 4.5.3 Microabrasão-corrosão dos revestimentos de Inconel 625 com NaCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e SiO<sub>2</sub>.

Como os resultados anteriores não mostraram nenhuma diferença na microabrasão-corrosão entre os dois grupos de amostras, foram realizados ensaios utilizando-se condições eletroquímicas ainda mais severas, de forma a verificar se neste caso a diferença em diluição dos revestimentos, mesmo que pequena, poderia afetar a sua microabrasão-corrosão. Assim, nesta seção são apresentados os resultados dos ensaios de microabrasão-corrosão para a solução abrasivo-corrosiva composta de cloreto de sódio, ácido sulfúrico e sílica. De forma semelhante ao que foi realizado nos ensaios de corrosão pura e microabrasão pura, para este meio foi adotado uma quantidade maior de amostras para análise da resistência a microabrasão-corrosão do revestimento. A Tabela 4.24 apresentou os resultados referentes ao coeficiente de desgaste microabrasivo ( $k$ ) e aos esforços desenvolvidos durante os ensaios.

Para uma melhor visualização da comparação entre os coeficientes de atrito e de desgaste dos dois grupos de amostras, plotou-se a Figura 4-64 para as três réplicas de cada grupo. Apesar da utilização de condições eletroquímicas bem mais severas, não houve uma diferença significativa seja nos coeficientes de atrito médio ou nos coeficientes de desgaste entre as amostras de maior e menor diluição.

Tabela 4.24: Coeficiente de desgaste microabrasivo ( $k$ ) e esforços desenvolvidos durante os ensaios de microabrasão-corrosão para uma solução de concentração 180.000 ppm de NaCl com e 1N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 20% de SiO<sub>2</sub>.

	Amostra		$K [10^{-15}.m^2/N]$	$Fn[N]$	$Fat[N]$	$\mu$
Maior Diluição	A2	T1	$74,60 \pm 3,29$	$0,75 \pm 0,16$	$0,40 \pm 0,06$	$0,53 \pm 0,13$
		T2	$68,80 \pm 3,29$	$0,88 \pm 0,20$	$0,49 \pm 0,08$	$0,56 \pm 0,26$
		T3	$69,10 \pm 3,29$	$0,90 \pm 0,38$	$0,52 \pm 0,08$	$0,58 \pm 0,15$
	A7	T1	$66,10 \pm 3,20$	$0,72 \pm 0,22$	$0,42 \pm 0,07$	$0,58 \pm 0,31$
		T2	$63,90 \pm 3,20$	$0,90 \pm 0,39$	$0,48 \pm 0,10$	$0,53 \pm 0,18$
		T3	$70,20 \pm 3,20$	$0,78 \pm 0,17$	$0,44 \pm 0,07$	$0,56 \pm 0,11$
	A10	T1	$64,70 \pm 2,80$	$0,90 \pm 0,20$	$0,48 \pm 0,04$	$0,53 \pm 0,10$
		T2	$69,60 \pm 2,80$	$0,87 \pm 0,18$	$0,45 \pm 0,07$	$0,52 \pm 0,12$
		T3	$71,00 \pm 2,80$	$0,91 \pm 0,22$	$0,46 \pm 0,08$	$0,51 \pm 0,28$
Menor Diluição	A1	T1	$73,80 \pm 3,82$	$0,70 \pm 0,15$	$0,41 \pm 0,07$	$0,59 \pm 0,15$
		T2	$66,20 \pm 3,82$	$0,78 \pm 0,14$	$0,41 \pm 0,07$	$0,56 \pm 0,19$
		T3	$69,30 \pm 3,82$	$0,92 \pm 0,37$	$0,52 \pm 0,10$	$0,57 \pm 0,15$
	A6	T1	$72,00 \pm 3,20$	$0,76 \pm 0,12$	$0,44 \pm 0,06$	$0,58 \pm 0,28$
		T2	$69,60 \pm 3,20$	$0,87 \pm 0,13$	$0,49 \pm 0,10$	$0,56 \pm 0,14$
		T3	$65,60 \pm 3,20$	$0,90 \pm 0,21$	$0,52 \pm 0,08$	$0,58 \pm 0,11$
	A11	T1	$71,00 \pm 1,68$	$0,82 \pm 0,16$	$0,41 \pm 0,05$	$0,50 \pm 0,17$
		T2	$68,50 \pm 1,68$	$0,79 \pm 0,16$	$0,43 \pm 0,05$	$0,54 \pm 0,24$
		T3	$67,80 \pm 1,68$	$0,80 \pm 0,18$	$0,41 \pm 0,07$	$0,51 \pm 0,11$

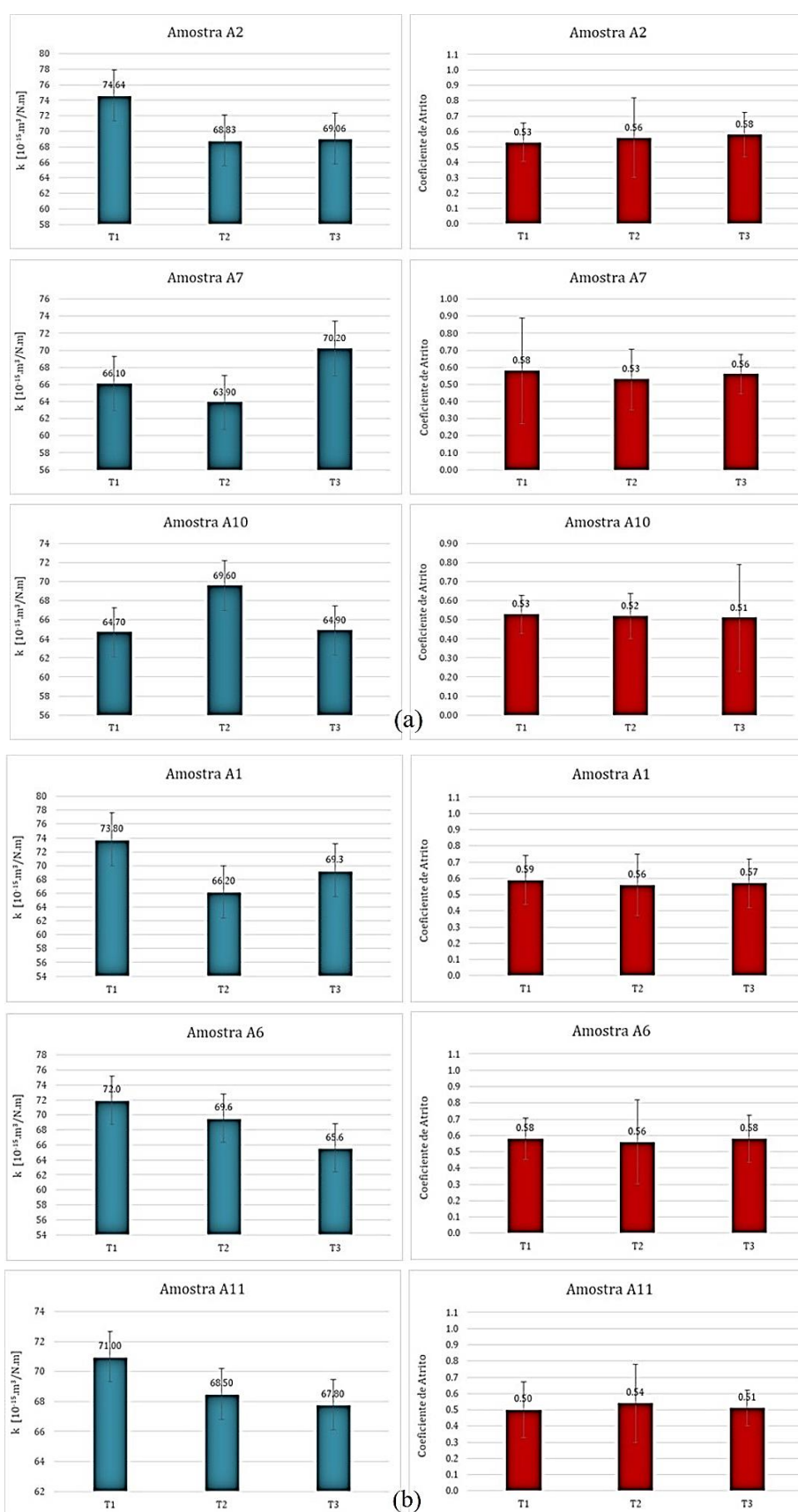


Figura 4-64: Coeficiente de desgaste e coeficiente de atrito para o grupo de maior diluição (a) e para o grupo de menor diluição (b).

As calotas de desgaste mostraram características semelhantes às observadas para as demais soluções, conforme mostrado na Figura 4.65.

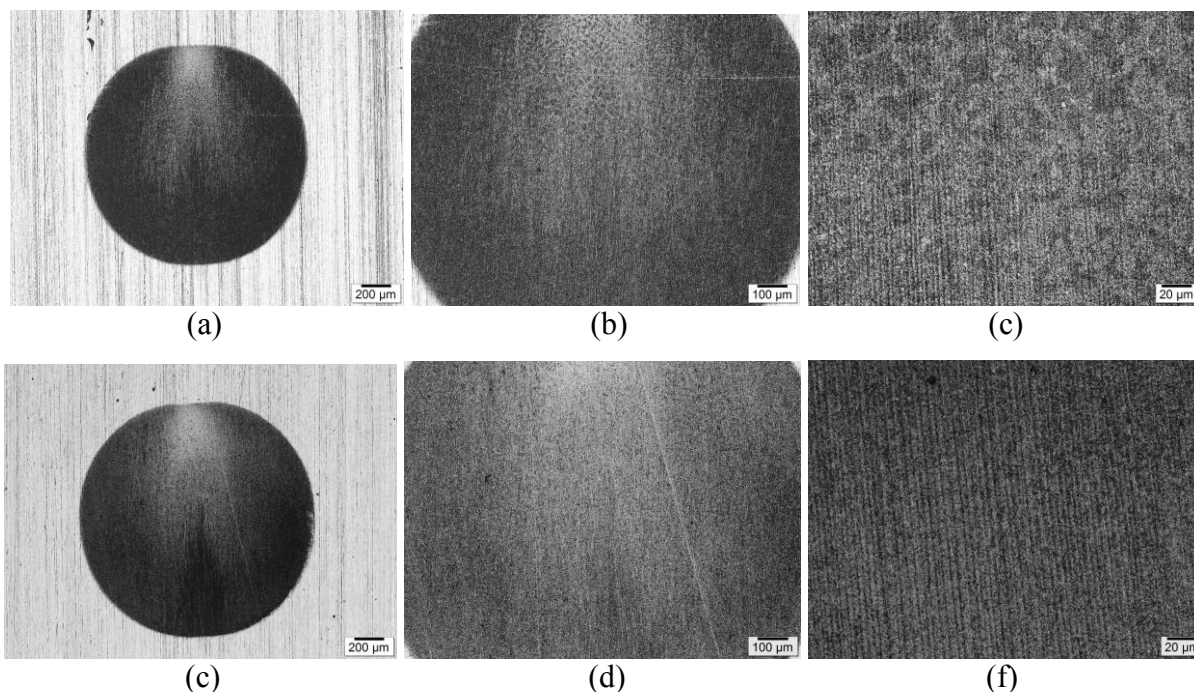


Figura 4.65: Calota avaliada via MO: amostra A2, (a), (b) e (c); e para a amostra A11 (d), (e) e (f) para solução com 180.000 ppm de NaCl com e 1N de  $H_2SO_4$  e 20% de  $SiO_2$ .

As curvas potenciodinâmicas apresentadas na Figura 4-66 para todas as amostras apresentaram uma região de passivação bem definida, a qual definiu a variável intervalo de passivação  $\Delta E_p$  para este meio comum valor médio 839 (mV vs SCE) para o grupo de maior diluição e 808 (mV vs SCE) para o de menor diluição.

As variáveis eletroquímicas obtidas a partir destas curvas são sumarizadas na Tabela 4.25. Observou-se que além de não afetar o coeficiente de desgaste microabrasivo, a diferença de diluição entre as amostras também não afetou de forma significativa o potencial de corrosão, o potencial de passivação, a corrente de passivação ou o potencial de transpassivação.

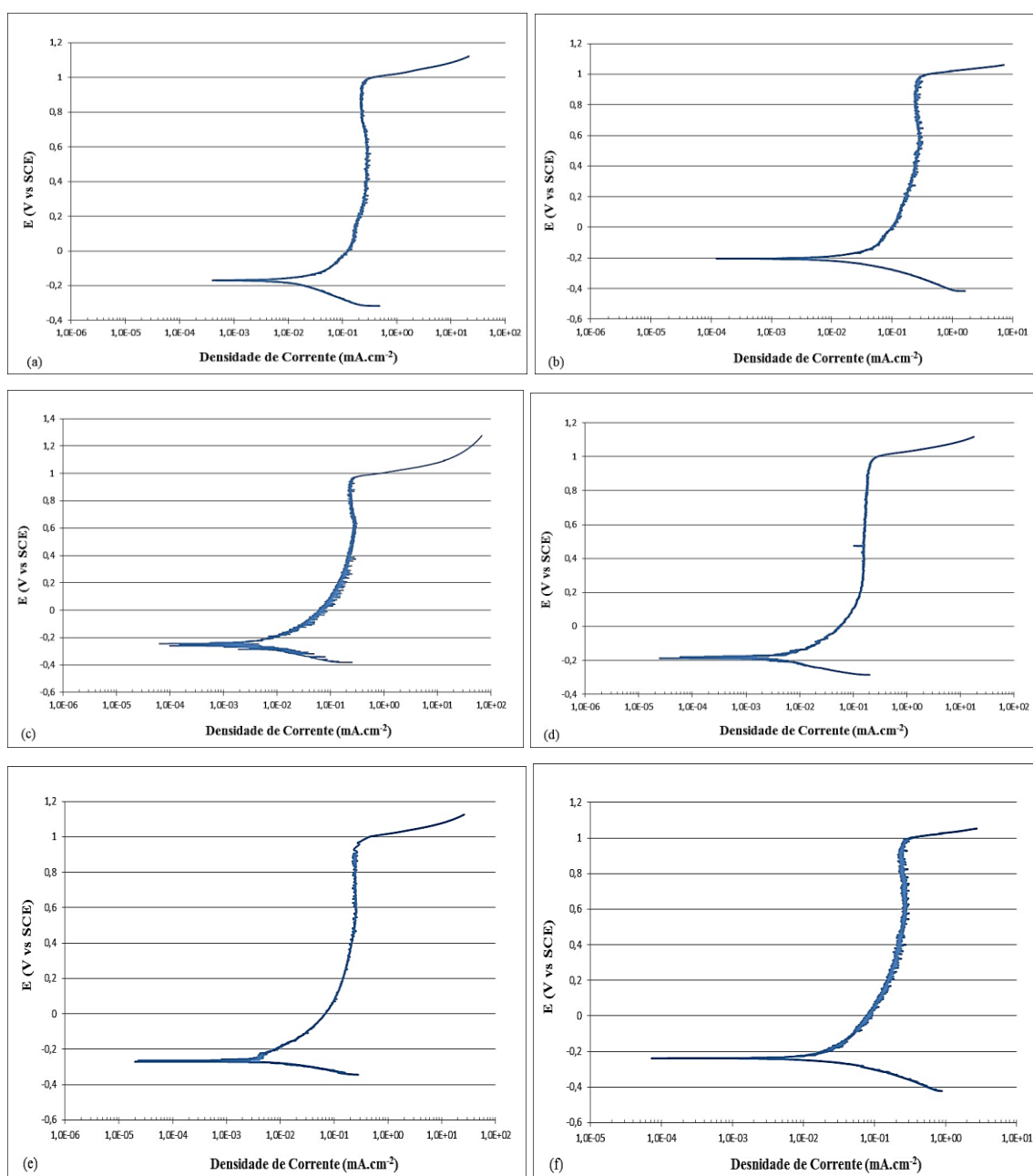


Figura 4-66: Exemplos de curvas potenciodinâmicas para os dois grupos de depósitos: maior diluição, (a) A2; (b) A7; (c) A10. E menor diluição: (d) A1; (e) A6; (f) A11.

Tabela 4.25: Valores das variáveis eletroquímicas obtidas a partir das curvas potenciodinâmicas da Figura 4-66.

	Teste	$E_c(V)$	$E_{pas}(V)$	$i_{pas} (mA)$	$E_{trans}(V)$	$\Delta E_p(V)$
A2	1	-0,188	0,117	1,50E-01	0,940	0,823
	2	-0,175	0,099	1,67E-01	0,967	0,868
	3	-0,150	0,112	1,17E-01	0,955	0,843
	Média	-0,171 $\pm 0,019$	0,109 $\pm 0,009$	1,45E-01 $\pm 2,54E-02$	0,954 $\pm 0,014$	0,845 $\pm 0,023$
A7	1	-0,212	0,116	1,01E-01	0,958	0,842
	2	-0,205	0,082	1,32E-01	0,955	0,873
	3	-0,179	0,124	1,22E-01	0,967	0,843
	Média	-0,199 $\pm 0,017$	0,107 $\pm 0,022$	1,18E-01 $\pm 1,58E-02$	0,960 $\pm 0,006$	0,853 $\pm 0,018$
A10	1	-0,202	0,095	1,50E-01	0,958	0,863
	2	-0,245	0,145	1,21E-01	0,948	0,803
	3	-0,229	0,171	1,91E-01	0,959	0,788
	Média	-0,225 $\pm 0,022$	0,137 $\pm 0,039$	1,54E-01 $\pm 3,52E-02$	0,955 $\pm 0,006$	0,818 $\pm 0,040$
A1	1	-0,219	0,199	1,89E-01	0,970	0,771
	2	-0,244	0,151	1,27E-01	0,967	0,816
	3	-0,187	0,177	1,32E-01	0,984	0,807
	Média	-0,217 $\pm 0,029$	0,176 $\pm 0,024$	1,50E-01 $\pm 3,44E-02$	0,974 $\pm 0,009$	0,798 $\pm 0,024$
A6	1	-0,254	0,242	1,90E-01	0,956	0,714
	2	-0,245	0,046	1,75E-01	0,949	0,903
	3	-0,271	0,131	1,22E-01	0,942	0,811
	Média	-0,257 $\pm 0,013$	0,140 $\pm 0,098$	1,63E-01 $\pm 3,57E-02$	0,949 $\pm 0,007$	0,809 $\pm 0,095$
A11	1	-0,186	0,145	1,46E-01	0,969	0,824
	2	-0,238	0,144	1,30E-01	0,958	0,814
	3	-0,288	0,124	1,86E-01	0,941	0,817
	Média	-0,237 $\pm 0,051$	0,138 $\pm 0,012$	1,54E-01 $\pm 2,88E-02$	0,956 $\pm 0,014$	0,818 $\pm 0,005$



#### *4.5.4 Análise comparativa dos ensaios de microabrasão pura, corrosão pura e microabrasão-corrosão.*

##### *4.5.4.1 Esforços mecânicos e coeficientes de desgaste nos ensaios de microabrasão-corrosão.*

A combinação de processos mecânicos (abrasão) e eletroquímicos (corrosão) resultam em mecanismos em que a atividade eletroquímica é influenciada pela abrasão e a mesma influenciada pela corrosão, denominada tribocorrosão. Essa perturbação do sistema tribológico ocorre devido ao movimento relativo de partículas (abrasivos) que perturbam continuamente a integridade da camada de óxido passivadora, e por outro lado da corrosão poder alterar a topografia e as propriedades mecânicas da superfície que sofre abrasão. O efeito combinado muitas vezes denominada sinergia, de abrasão e corrosão, pode levar a maiores danos do que quando simplesmente somam-se os efeitos de corrosão pura ou a abrasão pura. Essa interação entre os dois processos de desgaste de uma superfície metálica é complexa e de difícil identificação, podendo resultar tanto em aumento ou redução do desgaste. Em geral, a mecânica do contato será controlada por uma série de parâmetros diferentes, incluindo o arrastamento de partículas abrasivas, o qual dependerá dos coeficientes de atrito (entre a partícula abrasiva e a esfera, e entre a partícula abrasiva e a amostra), do tamanho das partículas, da concentração da lama abrasiva, da molhabilidade, e da dureza das superfícies envolvidas no contato. A tribocorrosão é influenciada tanto pelas variáveis relacionadas com a mecânica do contato como pelas variáveis eletroquímicas (meio eletroquímico, reações químicas, formação da película passivadora). Foi realizada uma análise da influência desse conjunto de variáveis nos resultados finais da microabrasão-corrosão para a caracterização do revestimento de Inconel 625.

Na Figura 4-67 são apresentados os resultados de coeficiente de desgaste ( $k$ ) para o ensaio de microabrasão pura e microabrasão-corrosão obtidos para as amostras do grupo de maior e menor diluição para as diferentes soluções abrasivo corrosivas avaliadas neste trabalho. A principal observação que se fez por meio da Figura 4-67 foi que o coeficiente de desgaste para a microabrasão-corrosão foi maior do que para os ensaios de microabrasão pura e tal comportamento foi reproduzido para as três soluções trabalhadas, configurando para estes tribossistemas uma sinergia positiva. Uma sinergia positiva em ensaios tribocorrosivos é também relatada por outros autores para diferentes meios e materiais (WOOD; HUTTON, 1990; SINNETT-JONES; WHARTON; WOOD, 2005; BELLO; WOOD; WHARTON, 2007).

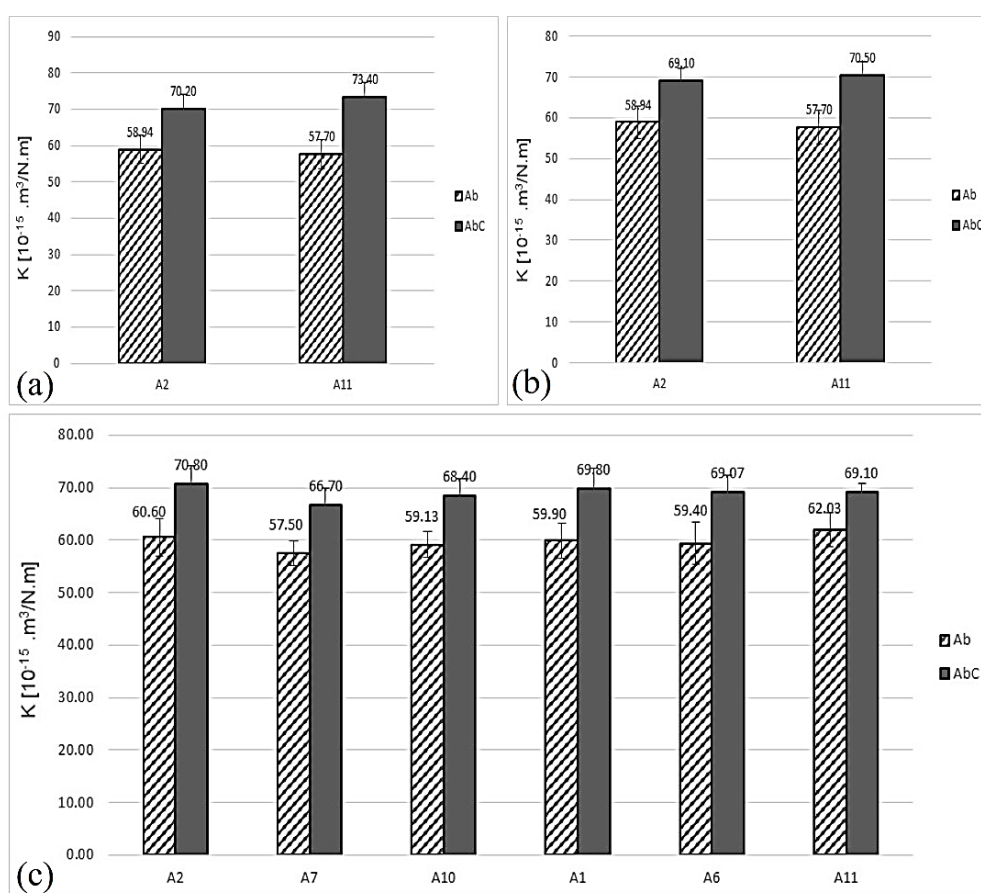


Figura 4-67: Comparativo do coeficiente de desgaste para a microabrasão pura e microabrasão corrosão para as diferentes soluções: (a) NaCl; (b) NaCl e  $\text{FeCl}_3$ ; (c) NaCl e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Diferentes formas para se determinar a sinergia têm sido estudadas na literatura no intuito de se obter uma metodologia mais precisa para se analisar os efeitos de ensaios tribocorrosivos. A norma (ASTM, 1998) estabeleceu a determinação da sinergia pela Equação 3, que propõe uma taxa de corrosão estática nos ensaios tribocorrosivos, o que não corresponderia à realidade dos fatos pois não seria possível prever nem o efeito do arrastamento de partículas nem a alteração da superfície do eletrodo de trabalho pela formação da calota, que foi a região de desgaste ativo formada durante a microabrasão. Os termos da Eq. 4.3 são:  $S$  (sinergia);  $AC$  (corresponde à microabrasão-corrosão);  $AP$  (microabrasão pura) e  $CP$  (corrosão pura).

$$S = AC - (AP + CP) \quad (4.3)$$

Uma abordagem alternativa seria substituir a parcela referente à corrosão de forma estática, por uma parcela de corrosão dinâmica. Essa parcela dinâmica da corrosão seria determinada rotacionando a esfera em contato com a amostra na presença de eletrólito corrosivo sem partículas abrasivas, identificando variações eletroquímicas da área de contato e a área sem contato conforme estudado por (BELLO; WOOD; WHARTON, 2007). Tal metodologia proporcionaria um desgaste tribocorrosivo, mas ainda assim promoveria um desgaste mecânico leve resultante do contato da esfera com a amostra. Em suma, a análise da sinergia dos resultados obtidos está diretamente relacionada com a metodologia empregada na realização dos ensaios, sendo relatado na literatura diferentes formas para esse cálculo (ZHANG et al., 1994); (THAKARE et al., 2008); (SINNETT-JONES; WHARTON; WOOD, 2005); (BELLO; WOOD; WHARTON, 2007). Na verdade, essa análise é complexa e nenhuma das abordagens expressam efetivamente o que está ocorrendo no contato e nas reações triboquímicas, sem contar as características e afinidade química do material e a interação desse meio com os produtos da corrosão que mudam continuamente. À medida em que a calota de desgaste aumenta, a resposta eletroquímica também aumenta quando a taxa de depassivação ultrapassa a taxa de repassivação.

O aumento do desgaste verificado na Figura 4-67 pode estar relacionado com o surgimento de partículas no contato que se somariam às partículas abrasivas. As partículas de desgaste também poderiam originar do corpo e do contracorpo e formariam componentes adicionais no contato. As propriedades e o comportamento das partículas adicionais no contato são de importância crucial na tribocorrosão (LANDOLT et al., 2004). Essas partículas adicionais tanto poderiam fazer parte do contato ou simplesmente seriam ejetadas do contato. Alternativamente, as partículas/detritos metálicos formados durante a tribocorrosão poderiam formar uma película que atuaria na transferência de espécies eletroquímicas na superfície metálica. Uma vez que estas partículas transferidas estariam em contato elétrico, com a esfera e com a amostra, isso pode levar a aglomeração de material, que se comportaria de forma catódica sobre uma superfície anódica. Da mesma forma, a oxidação das partículas de desgaste também poderia modificar as condições mecânicas no contato. Por exemplo, se as partículas oriundas do desgaste metálico se dissolvessem, elas não afetariam a mecânica do contato. Em contrapartida, se uma partícula metálica for transformada em um óxido de natureza frágil, suas propriedades abrasivas e a intensidade do desgaste abrasivo poderiam mudar. Dessa forma, qualquer evento que promovesse uma variação no número de partículas no contato poderia levar a um aumento na taxa de desgaste, como observado por (DA SILVA;

DE MELLO, 2009); (DA SILVA; COSTA; DE MELLO, 2011), independente se esse aumento é originado dos mecanismos de desgaste ou da atividade eletroquímica.

A dissolução eletroquímica dos metais pode resultar na liberação de íons dissolvidos ou na formação de uma camada triboquímica no contato, que também influenciaria a microabrasão. Também pode ocorrer o desprendimento por corrosão sob tensão de partículas metálicas de regiões deformadas plasticamente dentro do contato, devido à microabrasão, sendo essa outra possibilidade do aumento do desgaste devido à influência da corrosão. Um efeito sinérgico positivo de mais que 80% foi encontrado para ligas CoCrMo, o qual foi associado a um dano em maior grau à camada de óxido protetor e à ruptura da cinética de repassivação (SINNETT-JONES; WHARTON; WOOD, 2005). Este comportamento está associado aos processos de corrosão, provocando aumento do desgaste devido à constante remoção mecânica da película protetora, criando novos locais de corrosão ativa.

Thakare et al (2009) verificaram que os resíduos de desgaste, tais como carbonetos fraturados, partículas de óxido e fragmentos de partículas abrasivos, permaneceriam dentro da calota de desgaste levando à modificação das condições de contato. Estes autores verificaram para um metal duro sinterizado que os grãos de carboneto dentro da calota de desgaste pareciam fragmentar repetidas vezes e a remoção de pequenas quantidades de aglutinante entre os grãos de carboneto na superfície resultariam na propagação de microfissuras superficiais que acelerariam o desgaste. Pode se intuir que mecanismo semelhante esteja ocorrendo com o depósito de Inconel 625, uma vez que a corrosão está acontecendo em regiões preferenciais próximas à interface dos carbonetos, como verificado anteriormente no item 4.4, aumentando a chance que os mesmos se desprendam da matriz durante a microabrasão, aumentando as regiões propícias a sofrer desgaste e dificultando a passivação. Dessa forma, parece que a corrosão está acelerando o processo de desgaste abrasivo.

Na Figura 4-68, foram apresentadas imagens via MEV por elétrons secundários (SE) e por imagens por elétrons retroespalhados (BSE) das superfícies expostas a ensaios tribocorrosivos com a solução abrasiva corrosiva composta por ácido sulfúrico e cloreto de sódio, para uma amostra do grupo de menor diluição e outra do grupo de maior diluição. Apresentou-se a imagem de apenas uma amostra de cada grupo porque se observou características muito semelhantes entre as amostras para todas as soluções.

A Figura 4-68 foi realizada por MEV no centro da calota de desgaste, onde como já foi verificado existiu uma tendência de resultar em mecanismos de desgaste de modo misto, sendo possível observar alguns leves sulcos e muitas marcas de indentações ocasionadas pelo

rolamento. A ocorrência de tal mecanismo está relacionada à incorporação de abrasivos na superfície da esfera, gerando uma trilha preferencial de desgaste (TREZONA; ALLSOPP; HUTCHINGS, 1999).

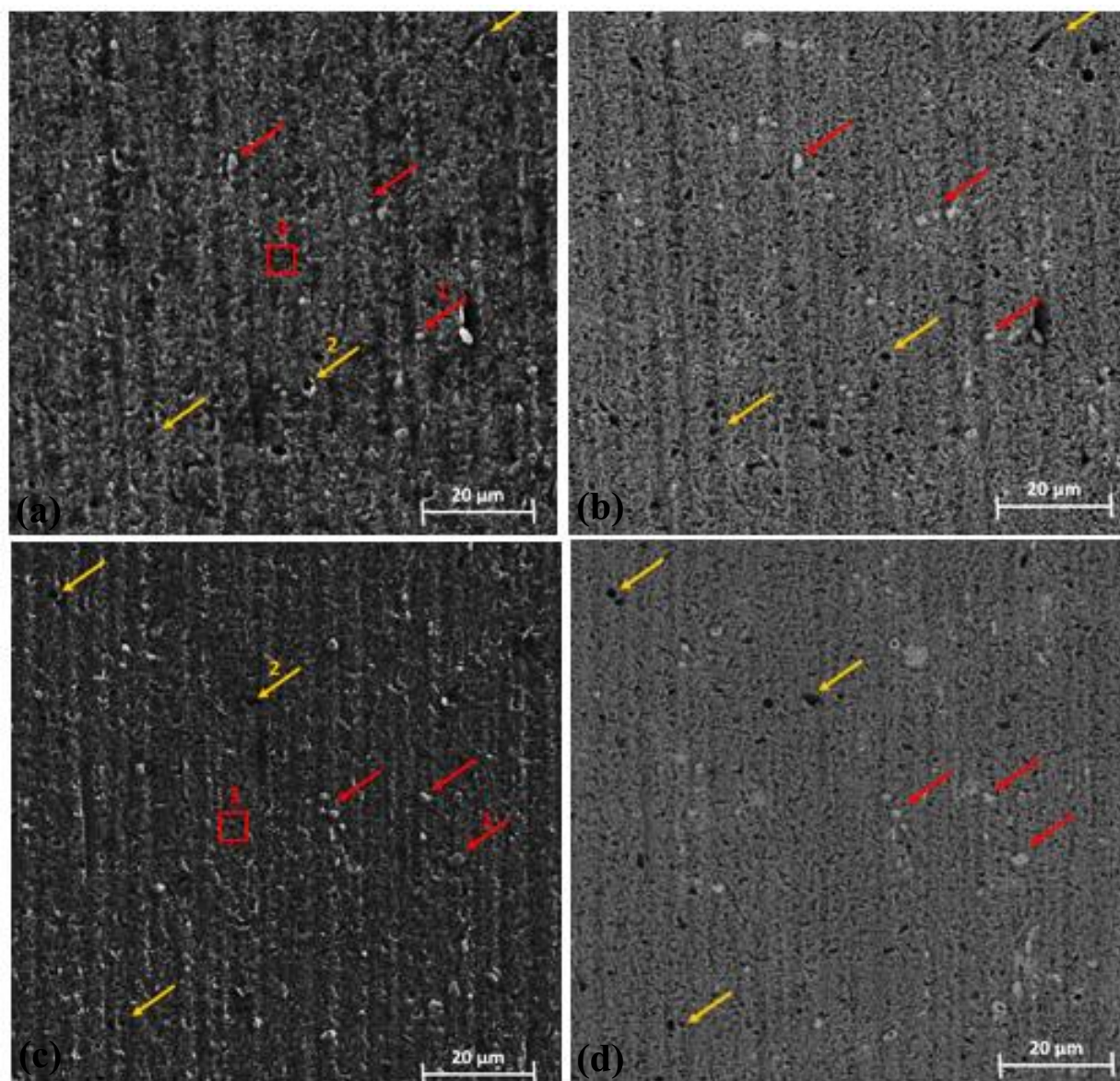


Figura 4-68: Imagens das calotas resultantes do teste de microabrasão-corrosão: amostra de menor diluição A6 (a) por (SE) e (b) por (BSE); maior diluição A7 (c) por (SE) e (d) por (BSE).

Porém, as calotas resultantes dos ensaios tribocorrosivos pareceram apresentar sulcos mais suaves quando comparados à microabrasão pura, isso foi evidente para os dois grupos de amostras. Isto sugere que a corrosão possivelmente tenha removido as superfícies endurecidas

por deformação geradas pelo processo microabrasivo. É possível que essa remoção ocorra por corrosão sob tensão (SINNETT-JONES; WHARTON; WOOD, 2005). Não foi observado na calota acúmulo de material que indicasse a formação de detritos da corrosão na superfície da calota como foi verificado por (SINNETT-JONES; WHARTON; WOOD, 2005) e (ARDILA, 2017). Ainda na Figura 4-68, as setas vermelhas indicam partículas de segunda fase ricas em Nb/Mo, enquanto as setas amarelas indicam regiões onde aparentemente essas partículas foram arrancadas, possivelmente porque não estavam bem ancoradas na matriz. Devido ao fato da corrosão ter ocorrido preferencialmente nas regiões adjacentes às mesmas, facilitando com que os processos mecânicos da microabrasão provocassem seu arrancamento. Mecanismos semelhantes foram verificados por (SUN; WHARTON; WOOD, 2009b).

Na Tabela 4.26 foram apresentadas as composições químicas de pontos específicos da Figura 4-68 que poderiam apresentar alguma diferença em relação às análises químicas anteriormente apresentadas. No ponto 2 da amostra A7 obteve-se uma reduzida concentração de Nb e Mo, realmente sugerindo o arrancamento das partículas de segunda fase, além de alto teor de oxigênio e cromo, sugerindo oxidação da região. No ponto 1 da mesma amostra, verificou-se um alto teor de Mo e C, sugerindo que tais partículas sejam carbonetos de Mo. Já no ponto 1 da amostra A6, observou-se um elevado teor de Nb, configurando a possibilidade de carbonetos de Nb/Mo.

Na Figura 4-69 foram apresentados os resultados obtidos de força normal para os ensaios de microabrasão-corrosão, tanto para as amostras do grupo de maior diluição quanto para o de menor diluição para as três soluções aqui estudadas. Não foi observada nenhuma tendência de aumento da força normal entre o grupo de maior e menor diluição e nem em relação aos diferentes meios eletroquímicos utilizados.

Tabela 4.26: Composição química para as áreas marcadas na Figura 4-68.

Amostra	Pontos	Composição Química (% em massa.)						
		Ni	Cr	Fe	Nb	Mo	C	O
A6	1	35,22	14,00	3,06	7,30	19,68	17,90	2,84
	2	57,35	18,74	10,59	1,42	4,45	3,52	3,93
	3	53,41	19,32	6,09	5,14	9,45	3,01	3,58
A7	1	21,94	9,55	3,32	46,01	6,05	8,67	4,47
	2	2,66	45,05	0,45	2,67	0,61	12,53	36,02
	3	51,49	19,13	7,61	3,95	11,71	2,52	3,60

Para os três meios, em todos os casos a força normal alcançou valores médios maiores para os ensaios de microabrasão-corrosão do que para os ensaios de microabrasão pura. Isso sugere que variações no contato devido a tribocamadas formadas nos ensaios de microabrasão-corrosão possam ser responsáveis pelo aumento do número de partículas no contato, alterando a distribuição de força no contato. Alguns autores (WANG et al., 1993) e (SADIQ; BLACK; STACK, 2014) já relataram a relação entre variação da força normal e da deformação plástica em superfícies passivadas. Essa variação de força normal não deveria ocorrer uma vez que o peso morto colocado no equipamento para gerar a força normal era sempre o mesmo.

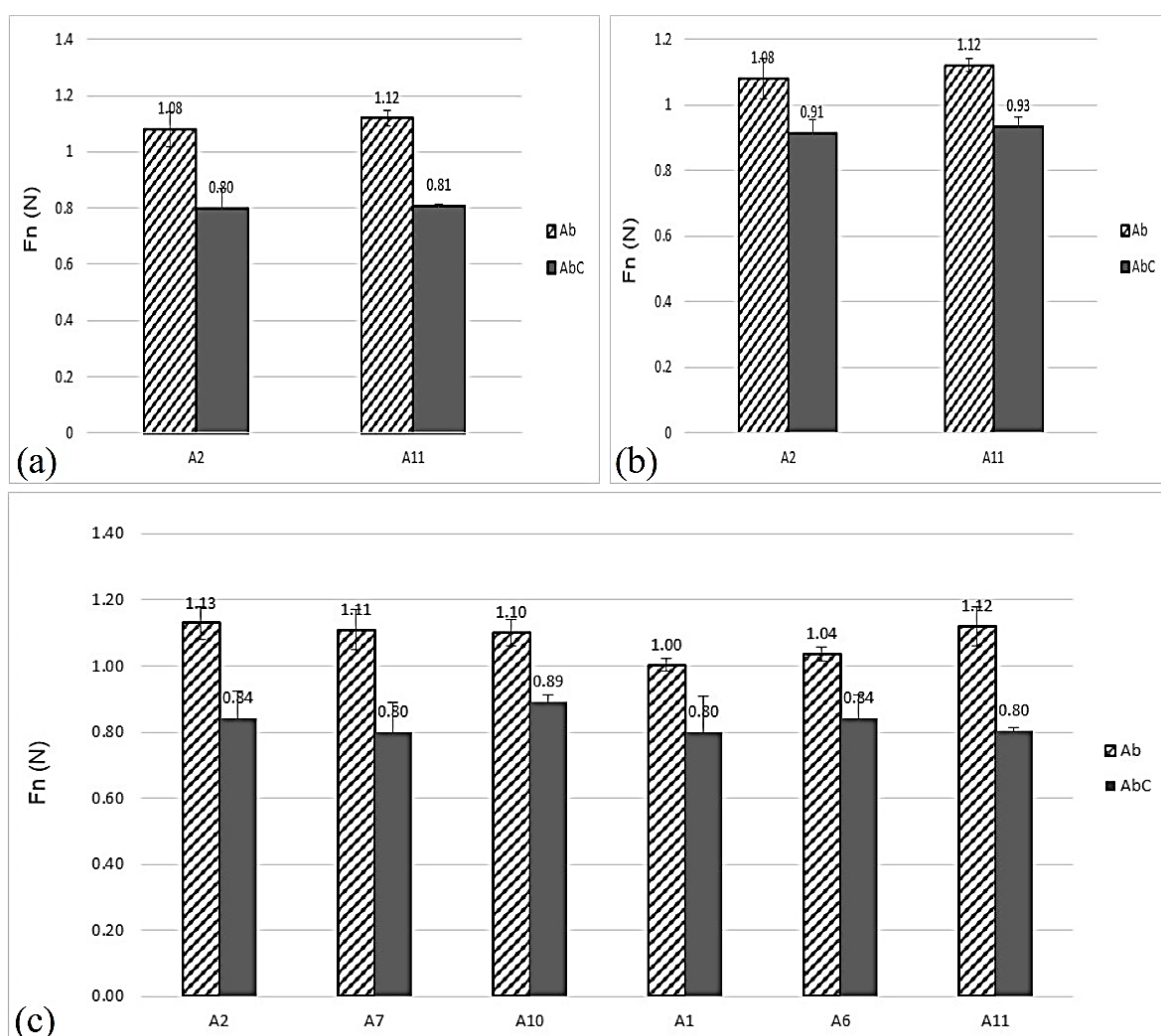


Figura 4-69: Comparativo da força normal ( $F_n$ ) para a microabrasão pura e microabrasão corrosão para as diferentes soluções: (a) NaCl; (b) NaCl e  $\text{FeCl}_3$ ; (c) NaCl e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Ardila (2017) encontrou resultados parecidos estudando microabrasão-corrosão em aços inoxidáveis e observou que tal fato são características do sistema e que para evitar variações na força normal seria necessário adaptações e melhorias no equipamento, o que se faz necessário uma vez que o entendimento e a elucidação do resultados tribocorrosivos são muito complexos e dentro desse sistema quanto menos variáveis, maiores as possibilidades de se entender o que está ocorrendo dentro da região de contato.

O aumento da taxa desgaste para os ensaios de microabrasão-corrosão aqui observados pode não ser resultado apenas do número de partículas abrasivas que estão sendo arrastadas para dentro do contato. Sugere-se que a tribocamada formada altere as características do contato, formando debris que participam do processo abrasivo, aumentando o desgaste e consequentemente variando a pressão de contato. Também é possível que esteja acontecendo o desprendimento de elementos de segunda fase (carbonetos) que tiveram sua ancoragem na matriz comprometidos devido à corrosão preferencial na região em torno dos mesmos. Com o contínuo arrancamento mecânico do filme passivador, a principal propriedade do Inconel 625 que é a resistência à corrosão fica comprometida, sendo que visivelmente a taxa de corrosão é aumentada, resultando numa taxa de desgaste final maior.

Na Figura 4.70 foram apresentados os resultados comparativos para o coeficiente de atrito para os ensaios de microabrasão-corrosão e para abrasão pura para os três meios estudados.

Observou-se que para todas as condições e para todas as amostras o coeficiente de atrito para os ensaios de microabrasão-corrosão foram menores que para a condição de microabrasão pura, coincidindo com os resultados encontrados por (LABIAPARI, 2015) e (ARDILA, 2017) para aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos. Para a solução com cloreto de sódio verificou-se que a redução do coeficiente de atrito é cerca de 29% para o grupo de maior diluição e cerca de 14% para o grupo de menor diluição. Já para a solução composta por cloreto de sódio e cloreto férrico essa redução foi de 23% para o grupo de maior diluição e 14% para o de menor diluição. Para a solução com cloreto de sódio e ácido sulfúrico na média a redução foi de 33% para o grupo de maior diluição e de 26% para o de menor diluição.



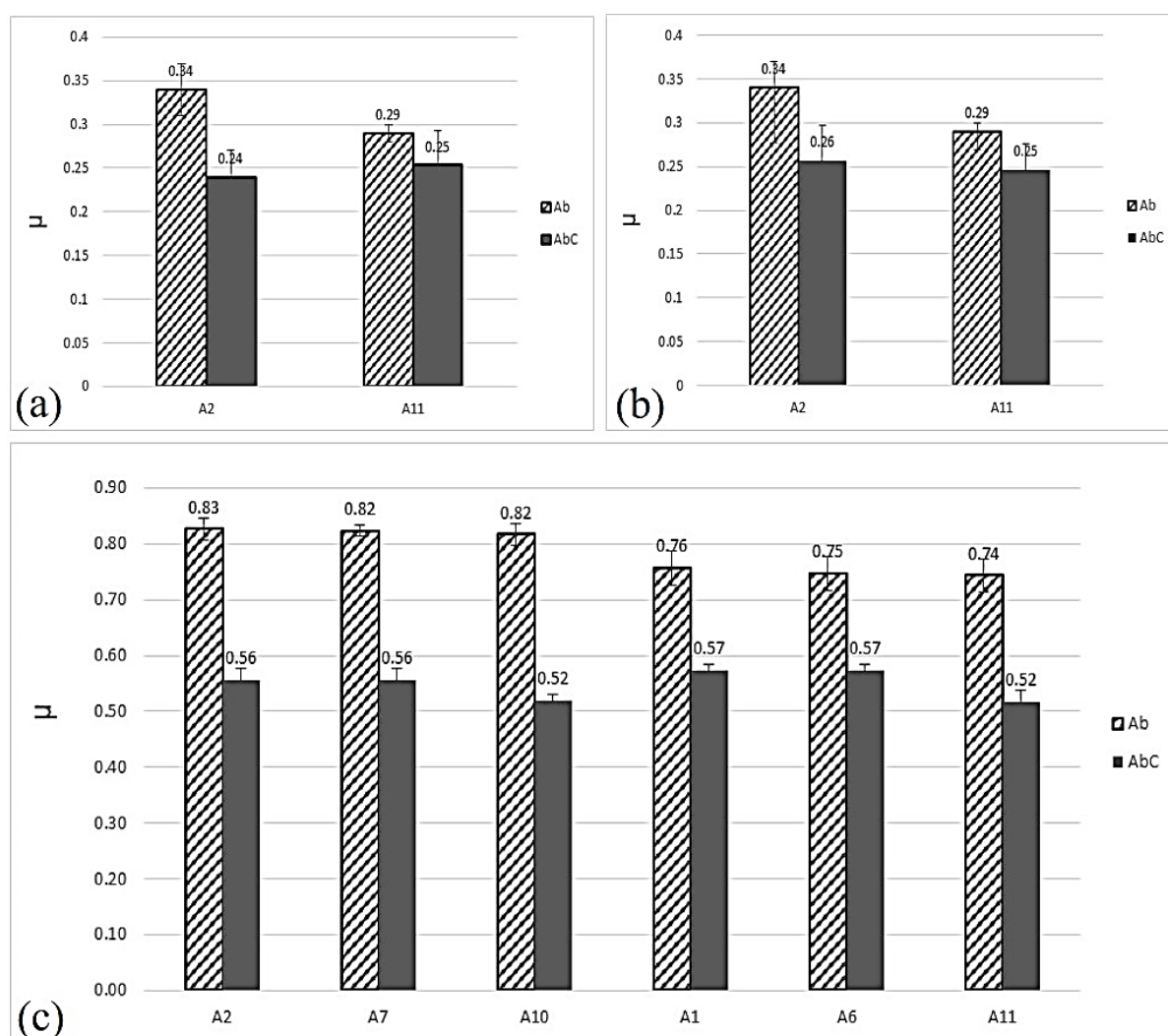


Figura 4.70: Comparativo do coeficiente de atrito ( $\mu$ ) para a microabrasão pura e microabrasão corrosão para as diferentes soluções: (a) NaCl; (b) NaCl e  $\text{FeCl}_3$ ; (c) NaCl e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

É possível perceber uma tendência de comportamento, onde para todas as soluções o grupo de maior diluição apresentou uma tendência maior na redução do coeficiente de atrito do que o grupo de menor diluição. Sugeriu-se que isso esteja ocorrendo porque esse grupo de amostras sofre um maior efeito da corrosão, devido a maior diluição e dessa forma sofrendo uma maior dissolução eletroquímica variando as características da tribocamada formada no contato. E essas sutis variações entre as soluções sugere o efeito do comportamento de cada tribossistema formado.

A dissolução eletroquímica do Fe ocorrendo num meio eletrolítico com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  induz a formação de  $\text{FeSO}_4$  (BALA, 1984). Labiapari (2015), utilizando soluções abrasivo corrosivas

com 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  observaram uma tendência maior para a formação do filme de  $\text{FeSO}_4$  do que para os filmes de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{F}_2\text{O}_3$  desse modo reduzindo o coeficiente de atrito. Ardila (2017) constatou que a natureza do tribofilme formado influencia o coeficiente de atrito independente do grau de pH da solução. O tipo de tribofilme gerado em situações de microabrasão-corrosão são capazes de influenciar tanto o atrito entre as partículas no contato e a amostra bem como o atrito entre a interação das partículas. A natureza desses filmes varia de acordo com eletrólito. Por exemplo, para uma solução de 3,5% de NaCl constatou-se a formação de  $\text{FeCl}_2$  (WANG et al., 2015) e para soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a formação de  $\text{FeSO}_4$  (BALA, 1984).

O Inconel 625 depositado por PTAP é um material com uma matriz dúctil que apresentou partículas de segunda fase de elevada dureza distribuídas em sua matriz. Por meio dos resultados obtidos referentes às variáveis da microabrasão foi possível inferir que o aumento da taxa de desgaste, aliada à redução do atrito, esteja associada à baixa resistência ao desgaste da matriz, pelo aumento de partículas no contato devido tanto a remoção de partículas de segunda fase, bem como a quebra dos óxidos durante o processo mecânico de arrancamento da película, característico do ensaio microabrasivo. Os processos eletroquímicos pareceram ter contribuído para o aumento do desgaste devido à corrosão preferencial nos arredores de algumas fases e sua consequente perda de ancoragem.

#### 4.5.4.2 Variáveis eletroquímicas nos ensaios de microabrasão-corrosão.

Assim, como foram avaliadas as variáveis relacionadas a microabrasão para tentar entender os efeitos sinérgicos da tribocorrosão nessa seção foram analisadas as variáveis eletroquímicas para este tipo de ensaio.

Na Figura 4.71 foram apresentados os resultados de potencial de corrosão para os três meios aqui estudados para amostras dos dois grupos, maior e menor diluição.

Os potenciais de corrosão para os ensaios tribocorrosivos na Figura 4.71 (a) para a solução com cloreto de sódio e (c) solução com cloreto de sódio e ácido sulfúrico apresentaram potenciais de corrosão negativos, enquanto a solução de cloreto de sódio e cloreto férrico Figura 4.71 (b) apresentou potencial de corrosão positivo. Ao comparar esses resultados com os de corrosão pura, observa-se o mesmo padrão de comportamento. Não foi possível identificar uma relação clara entre variação do potencial de corrosão, a diluição e a solução. Para a solução com cloreto de sódio, Figura 4.71 (a), a amostra de maior diluição apresentou um potencial mais corrosivo para microabrasão-corrosão do que para a corrosão pura. Já para a amostra de menor diluição não houve diferença.

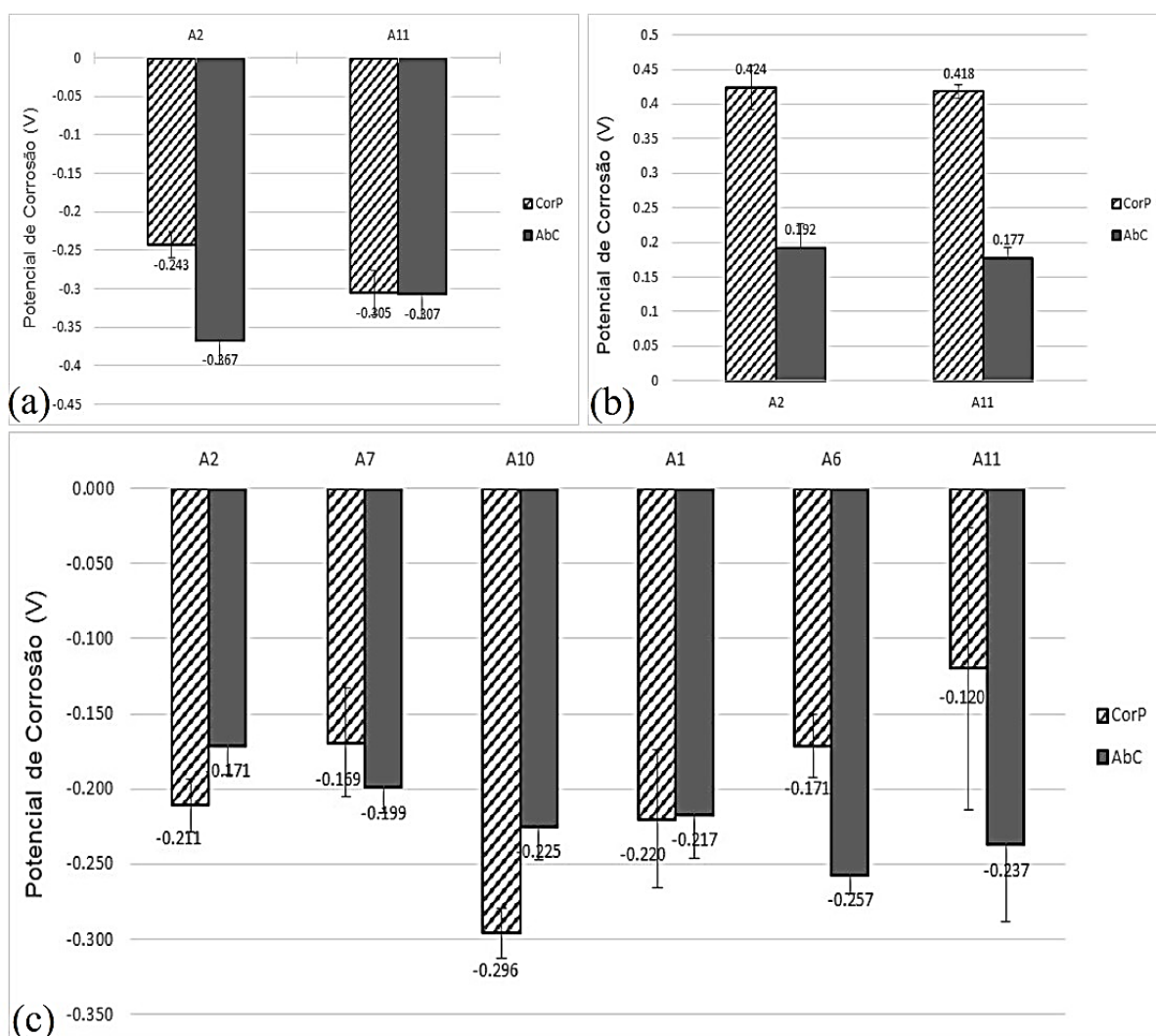


Figura 4.71: Comparativo do potencial de corrosão para a corrosão pura e microabrasão corrosão para as diferentes soluções: (a) NaCl; (b) NaCl e FeCl<sub>3</sub>; (c) NaCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Para a solução com cloreto férrico o potencial de corrosão na microabrasão-corrosão foi menor para os dois grupos de amostras. Já para a solução com ácido sulfúrico a amostra A7 do grupo de maior diluição e as amostras A6 e A11 do grupo de menor diluição apresentaram menor potencial de corrosão para os ensaios tribocorrosivos, enquanto as demais amostras apresentando menores potenciais para corrosão pura. Desse modo não foi possível estabelecer uma análise clara dos resultados, mas o fato é que a interação entre os meios corrosivos e o constante arrancamento da película passivadora nos ensaios tribocorrosivos aliados à variação da composição química, devido a diluição influenciaram nesses resultados.

Na Figura 4.72 foram apresentados os resultados para a variação de densidade de corrente de passivação entre os ensaios tribocorrosivos e de corrosão pura para os dois grupos de amostras para os três meios corrosivos.

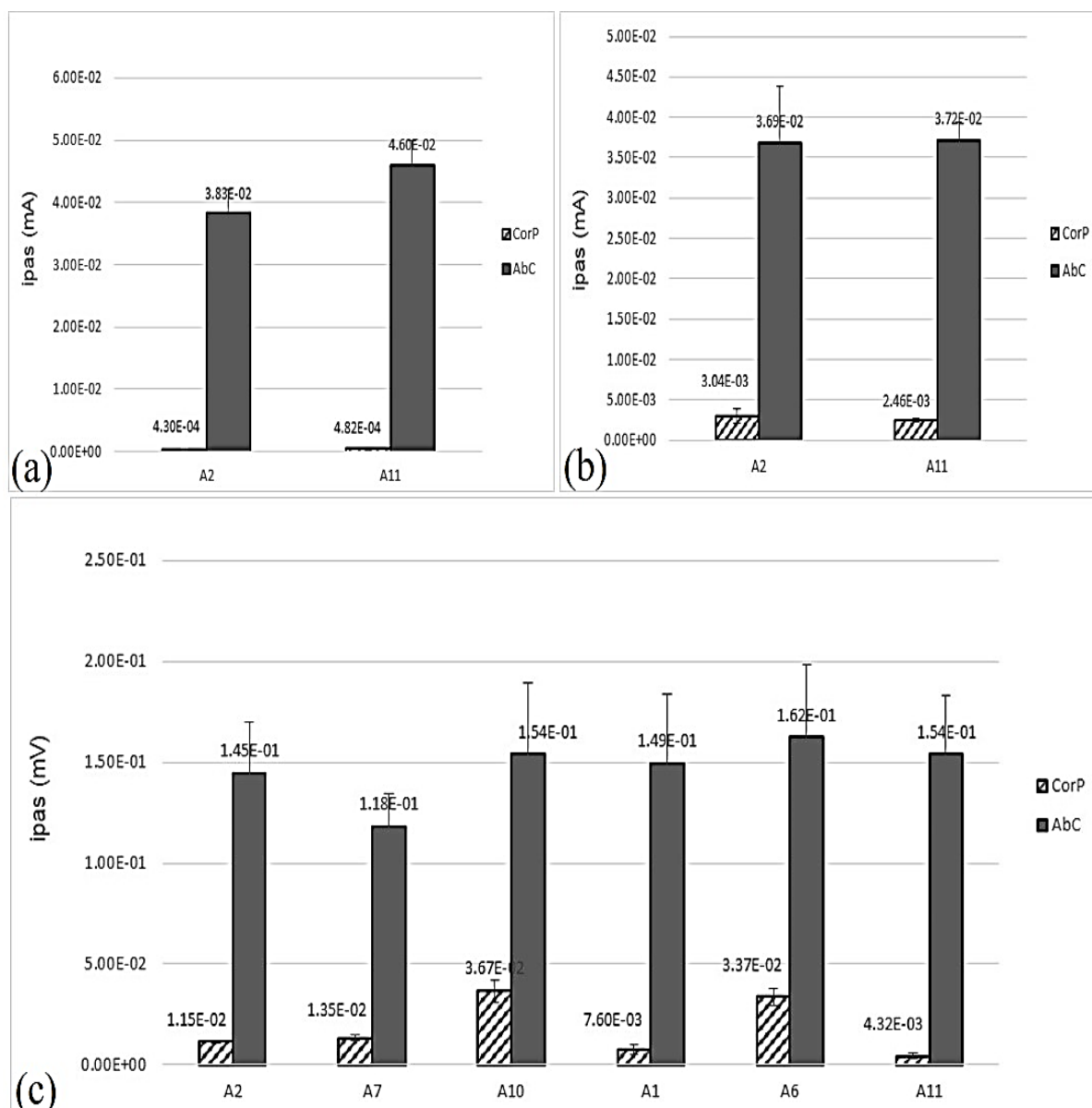


Figura 4.72: Comparativo da densidade de corrente para corrosão pura e microabrasão corrosão para as diferentes soluções: (a) NaCl; (b) NaCl e  $FeCl_3$ ; (c) NaCl e  $H_2SO_4$ .

Na Figura 4.72 foi observado um mesmo padrão de comportamento para todas as amostras para as três soluções. Houve um aumento na densidade de corrente de passivação para os ensaios de microabrasão-corrosão, indicando um maior grau de corrosão para esta

condição. Tal fato foi resultado da remoção constante da camada de óxido protetor devido à microabrasão na zona do contato, dificultando a capacidade de repassivar do material e criando novas áreas ativas de corrosão. A remoção irregular da camada de óxido devido aos mecanismos de desgaste resultou em camadas descontínuas ou regiões de repassivação altamente reativas, que induzem a uma atividade eletroquímica acelerada, formando um par microgalvânico entre regiões depassivadas e regiões passivadas. Isso resulta numa maior remoção de material quando o desgaste e a corrosão atuam juntos (BELLO; WOOD; WHARTON, 2007).

A correlação entre os processos mecânicos e eletroquímicos demonstrou que a corrente de corrosão induzida pelo desgaste aumenta geralmente à medida que a taxa de desgaste aumenta (SUN; WHARTON; WOOD, 2009a). Em ensaios de microabrasão-corrosão em revestimentos de uma liga WC-10Co-4Cr utilizando polarização potencioestática, (THAKARE et al., 2009) observaram um aumento acentuado na corrente imediatamente após o teste de microabrasão começar. Os níveis de corrente não mudaram consideravelmente durante o teste de microabrasão, apesar do aumento contínuo na área de desgaste e formação da calota. Ao finalizar os testes abrasivos corrosivos, os valores de corrente retornavam a valores próximos de antes do início da microabrasão, indicando a repassivação da calota. Vale salientar que esse aumento nos valores de densidade de corrente está relacionado com o tempo de repassivação da superfície metálica desgastada, isto é, se a velocidade de remoção da película passivadora for maior do que a sua formação e crescimento, assim expondo a superfície metálica desgastada ao ambiente corrosivo. A depassivação e repassivação que ocorrem dentro da calota de desgaste são processos complexos e podem ser influenciados por fatores como a separação das superfícies causadas pelas partículas abrasivas ou tribofilmes gerados, carga aplicada, concentração da pasta abrasiva e o pH.

Observou-se que a solução com ácido sulfúrico apresentou os maiores valores de densidade de corrente, tanto para a corrosão pura como para a microabrasão-corrosão, mostrando ser a solução mais agressiva do ponto de vista de corrosão. Porém, isso não resultou em taxas de desgaste maiores do que as outras soluções e foi a solução que apresentou a maior queda no coeficiente de atrito, sugerindo que a solução de ácido sulfúrico forme um filme  $\text{FeSO}_4$  com alta capacidade lubrificante e capaz de reduzir o efeito da corrosão sobre a microabrasão e não aumentar mais os níveis de desgaste.

Na Figura 4-73 foram apresentados os resultados para o intervalo de passivação para as amostras dos dois grupos de amostra para as três soluções estudadas. Observou-se por meio

da Figura 4-73 que para a solução de ácido sulfúrico a variação no intervalo de passivação é pouco significativa entre os resultados de corrosão pura e microabrasão-corrosão. Já para a solução de cloreto de sódio o aumento do intervalo de passivação para a condição abrasivo-corrosivo foi na média de 45% maior que para a condição de corrosão pura e para a solução com cloreto férrico foi cerca de 39%. Não se observa nenhuma diferença significativa entre as amostras de grupos de diluição diferentes, sugerindo que o grau de diluição dessas amostras não esteja influenciando significativamente na formação da película de óxido protetor.

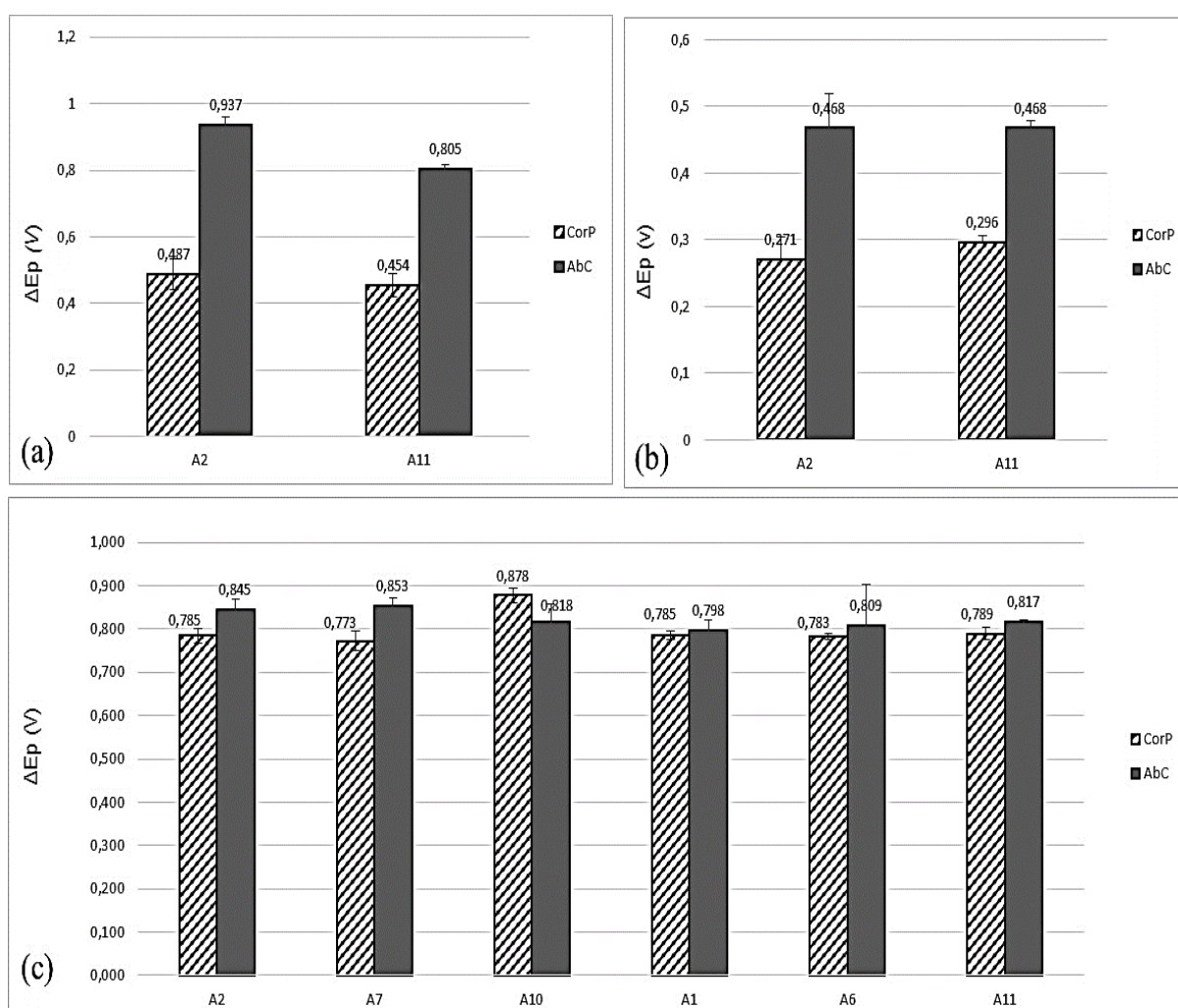


Figura 4-73: Comparativo do intervalo de passivação para corrosão pura e microabrasão corrosão para as diferentes soluções: (a) NaCl; (b) NaCl e  $FeCl_3$ ; (c) NaCl e  $H_2SO_4$ .

Os meios com NaCl e  $FeCl_3$ , como foi verificado pelos valores de densidade de corrente, são menos agressivos que a solução com  $H_2SO_4$ . Portanto, durante o processo

contínuo de arrancamento mecânico da camada de óxido pela microabrasão e a capacidade prontamente passivante da matriz em meios menos agressivos pode ter facilitado esse aumento no intervalo de passivação para estas soluções. Sugeriu-se que essa concorrência entre os mecanismos de depassivação e repassivação na microabrasão-corrosão possa ter elevado os valores do intervalo de passivação em meios menos agressivos, uma vez que na corrosão pura não houve essa concorrência entre os processos de arrancamento/formação da camada passivadora. A partir do momento que a mesma foi formada, a sua dissolução só ocorrerá a elevados potenciais (potencial de transpassivação). A solução de ácido sulfúrico mais agressiva confere à superfície da calota um grau de corrosão maior, o que associado aos processos mecânicos de remoção do filme passivo, interfere na sua regeneração.

## CAPÍTULO V

### CONSIDERAÇÕES FINAIS

A parametrização do processo permitiu identificar condições de soldagem que levaram a depósitos de boa qualidade. Todos os revestimentos produzidos apresentaram visualmente características homogêneas, livres de microfissuras e poros e apresentaram pequena diluição. Pequenas variações na corrente de soldagem, na taxa de alimentação de pó e velocidade de soldagem não produziram alterações significativas na qualidade e macrogeométrica dos depósitos. A análise da interação entre os parâmetros variáveis do processo de soldagem (corrente, velocidade de soldagem e taxa de alimentação) para a corrente de 180 A por ANOVA, caracterizou-se como um ponto crítico com inversão de comportamento sobre características geométricas do depósito como: o reforço; largura e para o índice de convexidade.

Foi observado que a corrente de 180 A também foi um ponto crítico de influência para a variável diluição quando avaliada a interação entre a corrente, a taxa de alimentação e a velocidade de soldagem. Dentro da análise estatística para se obter revestimentos que atendessem as condições geométricas (maiores larguras e altos reforços) estabelecidas por norma em um único passe, as análises estatísticas apontaram para uma combinação de parâmetros englobando maior velocidade de soldagem, corrente intermediária e maior taxa de alimentação de pó. Isso promoveria uma maior largura, um índice de convexidade dentro do que a literatura aponta como ótima (0,15) e uma baixa diluição (na ordem de 4%).

Foram produzidas duas famílias de depósitos, uma com diluição menor (inferior a 6%) e uma com maior diluição (entre 6 e 11,9%). A microestrutura dos depósitos foi muito complexa e variou dependendo da distância a partir da linha de fusão (interface). As análises por difração de raios X do revestimento obtido por PTAP, identificaram as fases  $\gamma$  (FeNi)



constituindo a matriz e região interdendrítica com carbonetos dispersos do tipo NbC e Nb<sub>2</sub>C. Os parâmetros de soldagem juntamente com a taxa de resfriamento e solidificação podem ter causado a variação microestrutural do depósito, provável evidência desse fato é amostra A7 que apresentou um teor maior de partículas de segunda fase diluídas na matriz e, por conseguinte uma maior dureza.

A metodologia definida para a caracterização dos revestimentos quanto a microabrasão-corrosão mostrou-se eficiente no sentido que foi possível determinar e calcular as variáveis características de cada ensaio. Como para a microabrasão-corrosão os ensaios devem acontecer de forma simultânea, talvez essa não seria a melhor metodologia para os ensaios ocorrendo de forma isolada, mas foi a melhor maneira detectada para os ensaios ocorrendo de forma simultânea. Para ensaios de microabrasão os revestimentos de Inconel 625 depositados por PTAP apresentaram mecanismos de desgaste do tipo misto, deslizamento no centro e rolamento nas bordas, tanto para a solução de 20% quanto para a de 40%. Não foram observadas variações significativas quanto ao mecanismo de desgaste, ao coeficiente de desgaste ( $k$ ), força normal e força de atrito tanto entre as amostras de maior e menor diluição e nem entre as amostras do mesmo grupo, isso pode ser resultado da homogeneidade microestrutural obtida entre os grupos do revestimento de Inconel 625 deposita por PTAP.

As análises via MEV e EDX para os ensaios de microabrasão pura não apresentaram uma diferença significativa, exceto para amostra A7 que apresentou um elevado teor de oxigênio indicando uma região possível de maior oxidação, o que pode estar relacionado com o maior teor de precipitados encontrados para essa amostra na análise microestrutural.

Para ambientes desaerados em solução de 3,5% de NaCl as curvas de polarização anódica potenciodinâmicas apresentaram um comportamento ativo-passivo pouco definido. Não foram detectadas variações significativas no que se refere às variáveis relacionadas à corrosão ou à diluição, entre os grupos de amostras analisadas para este ambiente. Levando em consideração o índice de passivação ( $\Delta Ep$ ) aqui definido, os testes desaerados da amostra de menor diluição apresentaram valores um pouco maiores que as amostras de maior diluição, fato que salienta o efeito da diluição para o meio 3,5% de NaCl.

Através do ensaio de cronopotenciometria determinou-se que o tempo de estabilização do OCP para o revestimento de Inconel 625 depositado por PTAP ocorreu aproximadamente com 6 horas após o lixamento da superfície. O aumento da taxa de varredura do potencial desloca a curva para valores de densidade de corrente mais elevados. Análises de imagens por meio de MEV e MO permitiram observar que não há formação de

pites sobre a superfície corroída para as amostras de maior e menor diluição nas posições a 0,5 mm e 1,5 mm do revestimento. Não são observadas diferenças significativas, seja em função da posição no revestimento (0,5 ou 1,5 mm) ou em função da diluição.

Tanto para os ensaios de polarização potenciodinâmica desaerados quanto para os ensaios aerados, a família de maior diluição mostrou uma tendência a passivação secundária. Em ambas as famílias de revestimentos e para as duas posições do revestimento para o meio 3,5% NaCl, não há diferenças significativas em termos de potencial de corrosão, potencial de passivação, corrente de passivação ou potencial de transpassivação. Tais resultados corroboram que o revestimento gerado pelo processo PTAP apresentou uma elevada resistência à corrosão para esse meio e que não houve uma influência significativa da diluição sobre a resistência à corrosão nem mesmo numa região muito próxima à interface.

Para o meio com cloreto de sódio e cloreto férrico, independentemente da região testada (0,5 e 1,5 mm), as amostras do grupo de maior diluição apresentaram uma pequena tendência para a passivação secundária em elevados potenciais, e tal fato não foi observado para as amostras de menor diluição, reiterando o resultado das curvas potenciodinâmicas na condição desaerada e para o meio com 3,5% de NaCl. Nos ensaios com cloreto férrico houve o deslocamento do potencial de corrosão para os potenciais mais positivos, provavelmente devido a uma despolarização catódica que provoca a dissolução da camada passivadora e, por conseguinte a corrosão generalizada, levando a uma redução da variável  $\Delta E_p$ . Para a solução com cloreto férrico, a região anódica passiva apresentou uma pequena variação na densidade de corrente, implicando na formação de uma camada de óxido menos estável e, portanto, menos resistente à corrosão. Aparentemente, a solução com cloreto férrico é mais severa e o efeito de uma maior diluição aumentou a dissolução preferencial da matriz em torno das partículas de segunda fase, devido ao empobrecimento de níquel nessa região.

Para a solução contendo NaCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as curvas de polarização potenciodinâmicas apresentaram um comportamento ativo/passivo para os dois grupos de amostras. Para o meio com ácido sulfúrico o grupo de maior diluição apresentou pequenas diferenças em termos de potencial de corrosão, potencial de passivação, potencial de transpassivação para todas as amostras. Porém, para a densidade de corrente, foram detectadas variações de uma ordem de grandeza tanto para amostras do mesmo grupo quanto entre os dois grupos (maior e menor diluição). Tal fato demonstrou, de forma sutil, o efeito da variação microestrutural obtida com os revestimentos soldados, apesar das amostras estarem dentro de um mesmo grupo de diluição. A distribuição e formação das partículas de segunda fase fora da condição equilíbrio

durante a solidificação parece ter deixado algumas amostras menos resistente à corrosão, caso das amostras A6 e A10. Todas as amostras do grupo de menor diluição apresentaram menor teor de ferro que as do grupo de maior diluição. O grupo de maior diluição para o meio com ácido sulfúrico apresentou uma densidade de corrente uma ordem de grandeza maior que o grupo de menor diluição (o que caracteriza a menor resistência à corrosão desse grupo).

Nos três meios estudados para se avaliar a resistência à corrosão do revestimento de Inconel 625 depositado por PTAP observou-se diferenças significativas no comportamento traçado pelo mesmo nas curvas potenciodinâmicas, mas não foi observado a formação de pites ou frestas para nenhum dos meios estudados, demonstrando que o revestimento gerado apresentou uma boa resistência à corrosão. A solução com ácido sulfúrico apresentou as maiores taxas de densidade de corrente, é a solução que possui o menor pH e uma alta concentração de cloretos, que são condições que favoreceriam a nucleação de pite. No entanto, nas análises micrográficas não foi detectada a ocorrência de pite sobre a superfície corroída. De acordo com os valores observados para a taxa de densidade de corrente é possível inferir que a taxa de corrosão para as soluções se estabeleceu numa ordem crescente cloreto de sódio < cloreto férrico < ácido sulfúrico.

Para a solução abrasivo-corrosiva com cloreto de sódio notou-se que no centro da calota gerada há uma concentração maior de riscos e sulcos do que na borda da calota, seguindo o caminho preferencial do fluxo de abrasivo. Os mecanismos eram idênticos aos encontrados no ensaio de microabrasão pura para os dois grupos de amostras. Nos ensaios tribocorrosivos com a solução de NaCl, a amostra de maior diluição apresentou um potencial de transpassivação ligeiramente maior do que a amostra de menor diluição, na média maior cerca de 15%. Isto naturalmente resultou num intervalo de passivação ( $\Delta Ep$ ) maior para esta amostra. Na solução abrasivo-corrosiva com NaCl, a densidade de corrente para os dois grupos de amostra permanece numa mesma ordem de grandeza, não sendo possível identificar assim um efeito da diluição no revestimento e na microabrasão-corrosão para este meio.

Na microabrasão-corrosão para os dois grupos de amostras não houve uma variação significativa nos coeficientes médio de atrito, desgaste e nem para as variáveis eletroquímicas, para as soluções contendo cloreto de sódio, cloreto férrico e ácido sulfúrico. O coeficiente de desgaste para a microabrasão-corrosão é maior do que para os ensaios de microabrasão pura e tal comportamento foi reproduzido para as três soluções trabalhadas, configurando para estes tribossistemas uma sinergia positiva. Nos ensaios tribocorrosivos as calotas resultantes apresentaram sulcos mais suaves quando comparados à microabrasão pura, sendo que isso

evidente para os dois grupos de amostras. Aparentemente nos testes tribocorrosivos houve o arrancamento de partículas de segunda fase ricas em Nb/Mo, possivelmente por não estarem bem ancorados na matriz devido à corrosão que ocorreu preferencialmente nas regiões adjacentes aos mesmos. Observou-se que para todas as condições e amostras os coeficientes de atrito para os ensaios de microabrasão-corrosão são menores que para a condição de microabrasão pura. Foi possível perceber uma tendência de comportamento, onde para todas as soluções o grupo de maior diluição apresentou uma tendência maior na redução do coeficiente de atrito do que o grupo de menor diluição.

Nos ensaios tribocorrosivos os potenciais de corrosão para as três soluções aqui estudadas mantiveram o mesmo padrão de comportamento quando comparados com a corrosão pura. Houve uma tendência do potencial de corrosão ser menor para os ensaios tribocorrosivos do que para a corrosão pura. Para todas as amostras e para as três soluções, houve um aumento na densidade de corrente de passivação para os ensaios de microabrasão-corrosão, indicando um maior grau de corrosão para esta condição. Observou-se que a solução com ácido sulfúrico apresentou os maiores valores de densidade de corrente, tanto para a corrosão pura como para a microabrasão-corrosão, mostrando ser a solução mais agressiva do ponto de vista de corrosão. Porém isso não resultou em taxas de desgaste maiores do que as outras soluções, e foi a solução que apresentou a maior queda no coeficiente de atrito. Observou-se que para a solução de ácido sulfúrico a variação no intervalo de passivação é pouco significativa entre os resultados de corrosão pura e microabrasão-corrosão. Já para a solução de cloreto de sódio o aumento do intervalo de passivação para a condição abrasivo corrosivo foi na média de 45% maior que para a condição de corrosão pura e para a solução com cloreto férrico foi cerca de 39%. Os meios com cloreto de sódio e cloreto férrico, como verificado pelos valores de densidade de corrente, são menos agressivos que a solução com ácido sulfúrico. Notou-se diferenças entre os grupos de diluição no que tange as variáveis eletroquímicas somente com a solução mais agressiva ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ ), que permitiu concluir que para essa baixa faixa de diluição do revestimento apresenta resistência à corrosão e que para caracterizar e detectar os efeitos da mesma faz necessário meios mais agressivos.

## CAPÍTULO VI

### CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram produzidos depósitos de Inconel 625 sobre substratos de aço carbono por PTAP e sua resistência à microabrasão-corrosão foi avaliada. Os resultados obtidos permitiram concluir que:

1. Foram obtidos depósitos de boa qualidade, com geometria adequada, isento de trincas e poros. Pequenas variações nos valores de taxa de alimentação de pó, velocidade de soldagem e corrente de soldagem, mesmo que combinadas, ainda permitiram a produção de depósitos com macrogeometria adequada. Porém, resultaram em pequenas alterações em reforço, largura, índice de convexidade e diluição dos cordões. Identificou-se que o uso de maiores velocidades de soldagem, corrente intermediária (180 A) e maiores taxas de alimentação de pó promovem um índice de convexidade dentro do que a literatura aponta como ótima (0,15) e uma baixa diluição, mas a faixa de variação destas variáveis deve ser estreita. Nas condições utilizadas neste trabalho, foram produzidas duas famílias de revestimentos, uma com menor diluição (<6%) e outra com maior diluição (entre 6 e 12%);
2. Os depósitos produzidos apresentaram uma microestrutura composta de dendritas de NiCrFe e uma fase eutética interdendrítica, composta de Ni e partículas de segunda fase, ricas em Nb e Mo, aparentemente carbonetos (MC e M<sub>2</sub>C);
3. Foram desenvolvidas metodologias para ensaios de corrosão pura utilizando-se diferentes soluções cujos resultados puderam ser posteriormente comparados com ensaios de microabrasão-corrosão a fim de identificar a sinergia entre

microabrasão e corrosão. Os ensaios de corrosão pura não mostraram um efeito significativo da diluição dos revestimentos sobre as variáveis eletroquímicas medidas, mas o grupo de amostras de maior diluição mostrou uma leve tendência a passivação secundária para todas as soluções testadas. A solução contendo NaCl + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> levou à condição mais severa de corrosão;

4. Ensaios de microabrasão pura foram realizados em condições que pudessem ser posteriormente comparados com os ensaios de microabrasão-corrosão. Não houve diferença significativa entre os dois grupos de amostras, seja em termos de esforços medidos, de coeficientes de desgaste ou de micromecanismos de desgaste, o qual caracterizou-se por um regime misto;
5. A metodologia desenvolvida para os ensaios de microabrasão-corrosão permitiu identificar diferenças entre as diferentes soluções utilizadas. A diluição somente influenciou as variáveis eletroquímicas medidas para a solução mais agressiva, constituída de NaCl + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Porém, mesmo com a solução mais agressiva, a diluição dos depósitos não influenciou a taxa de desgaste. Além disso, com esta solução foram medidos menores coeficientes de atrito, aparentemente devido à formação de uma camada de sulfato férrico;
6. Mesmo nas condições mais agressivas utilizadas, não foi detectada a formação de pites, seja nos ensaios de corrosão pura ou nos ensaios de microabrasão-corrosão. Aparentemente, a corrosão ocorre preferencialmente nas regiões vizinhas aos contornos das dendritas ou às partículas de segunda fase, regiões estas empobrecidas em Cr e Ni. Em seguida, as partículas de segunda fase são arrancadas devido à perda de suporte pela matriz;
7. PTAP é uma técnica adequada para a deposição de revestimentos de Inconel 625 sobre substratos de aço. Pequenas variações nos parâmetros de deposição, mesmo que combinadas, não comprometem geometria, microestrutura, resistência à abrasão, resistência à corrosão ou resistência à microabrasão-corrosão dos depósitos produzidos.

## **CAPÍTULO VII**

### **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Diante do trabalho realizado detectou-se a necessidade de outros estudos que possibilitem a investigação e esclarecimentos sobre esse tema, dentre os quais pode se destacar:

- Aplicar a metodologia desenvolvida para revestimentos de Inconel 625 depositados por outros processos de soldagem como MIG/MAG e TIG, para se avaliar o efeito da diluição sobre a microabrasão-corrosão, comparando a eficiência de depósito do PTAP em relação aos demais processos;
- Avaliar o revestimento com ensaios tribocorrosivos potencioestáticos com o intuito de se verificar possíveis variações na corrente e, por conseguinte na relação entre a depassivação e a repassivação da película de óxido formada;
- Realizar adaptações no microabrasômetro do LTM para a prática de ensaios microabrasivos com elevadas temperaturas para diferentes técnicas eletroquímicas;
- Desenvolver metodologia para uma melhor caracterização do tribofilme formado e melhor entendimento das reações triboquímicas que acontecem no contato, bem como com a microestrutura obtida no revestimento;
- Caracterizar a resistência à corrosão do revestimento por outras técnicas eletroquímicas com temperatura, como por exemplo: a espectroscopia de impedância, polarização potenciodinâmica cíclica;
- Promover uma investigação com ensaios de corrosão pura e microabrasão-corrosão para uma solução com HCl;
- Realizar ensaios de microabrasão-corrosão com diferentes cargas para verificar o efeito da mesma nas variáveis envolvidas e também na sinergia do processo.

## CAPÍTULO VIII

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALLAH, M. Corrosion behaviour of 304 stainless steel in sulphuric acid solutions and its inhibition by some substituted pyrazolones. **Materials Chemistry and Physics**, v. 82, n. 3, p. 786-792, 2003. ISSN 0254-0584.

ADACHI, K.; HUTCHINGS, I. M. Wear-mode mapping for the micro-scale abrasion test. **Wear**, v. 255, p. 23-29, Aug-Sep 2003. ISSN 0043-1648.

\_\_\_\_\_. Sensitivity of wear rates in the micro-scale abrasion test to test conditions and material hardness. **Wear**, v. 258, n. 1, p. 318-321, 2005/01/01/ 2005. ISSN 0043-1648.

AHMED, N.; BAKARE, 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 Coatings Technology**, v. 204, n. 14, p. 2294-2301, 2010/04/15/ 2010. ISSN 0257-8972.

ALANO, J. H. **Efeito da precipitação de fase secundária na resistência à corrosão da superliga UNS N26455**. 2013. 128 f. f. Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos.

ALLEN, D. M.; ALMOND, H. J. A. Characterisation of aqueous ferric chloride etchants used in industrial photochemical machining. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 149, n. 1, p. 238-245, 2004/06/10/ 2004. ISSN 0924-0136.

ALLEN, G. Inflation: the value of the pound 1750 – 2002. **House of the Commons, Research Paper 03/82**. 20p. Disponível em: <http://www.parliament.uk/commons/lib/research/rp2003/rp03-082.pdf> Acesso em: 30 mai. 05, 2002.

ALLSOPP, D. N.; TREZONA, R. I.; HUTCHINGS, I. M. The effects of ball surface condition in the micro-scale abrasive wear test. **Tribology Letters**, v. 5, n. 4, p. 259-264, 1998. ISSN 1023-8883.



ANP. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis. [http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/Anuario\\_Estatistico\\_ANP\\_2016.pdf](http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/Anuario_Estatistico_ANP_2016.pdf), 2016.

ANSI/API. **Specification 6A - ISO 10423:2003 (Modified), Petroleum and natural gas industries-Drilling and production equipment- Wellhead and Christmas tree equipment.** 2004.

ARDILA, M. A. **Influência da natureza e topografia da superfície na micro-abrasão e microabrasão-corrosão.** 2017. 143 f. Tese de Doutorado - UFU.

ASM. **Atlas of Microstructures of Industrial Alloys.** American Society for Metals-Lyman, T., 1972. p. ISBN 9780783718651.

\_\_\_\_\_. **Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special- Purpose Materials.** ASM International, 1990. 3470 p. ISBN 9780871703781.

ASME. **Boiler & Pressure Vessel Code IX - Qualification Standard for Welding and Brazing Procedures, Welders, Brazers, and Welding and Brazing Operators.** 2010.

ASTM-G119-93. **“Standard Guide for Determining Synergism Between Wear and Corrosion”.** ASTM Handbook: p529–534 p. 1998.

ASTM. **G119-93 Standard guide for determining synergism between wear and corrosion.** ASTM Handbook, ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 1998: 529–534. p. 1998.

\_\_\_\_\_. **INTERNATONAL. Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.** G5-94 2004.

AWS. **Welding handbook - materials and applications – part 1.** Miami, Fl: 8th edition: 526 p. 1998.

BADISCH, E.; KIRCHAGASSNER, M. Influence of welding parameters on microstructure and wear behaviour of a typical NiCrBSi hardfacing alloy reinforced with tungsten carbide. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, n. 24, p. 6016-6022, Aug 2008. ISSN 0257-8972.

BALA, H. The corrosion of iron in sulphate solutions at pH = 0–2. **Electrochimica Acta**, v. 29, n. 1, p. 119-129, 1984/01/01/ 1984. ISSN 0013-4686.

BATENI, M. R.; SZPUNAR, J. A.; WANG, X.; LI, D. Y. The effect of wear and corrosion on internal crystalline texture of carbon steel and stainless steel. **Wear**, v. 259, n. 1, p. 400-404, 2005/07/01/ 2005. ISSN 0043-1648.

BELLEZZE, T.; ROVENTI, G.; FRATESI, R. Electrochemical characterization of three corrosion-resistant alloys after processing for heating-element sheathing. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 17, p. 3005-3014, 2004/07/30/ 2004. ISSN 0013-4686.

BELLO, J. O.; WOOD, R. J. K.; WHARTON, J. A. Synergistic effects of micro-abrasion–corrosion of UNS S30403, S31603 and S32760 stainless steels. **Wear**, v. 263, n. 1–6, p. 149-159, 9/10/ 2007. ISSN 0043-1648.

BEWLEY, J. G. High Production Hard Surfacing with Versatile Metal Powders. **Welding Design & Fabrication**, p. 70-71, abr. 1978.

\_\_\_\_\_. Plasma-transferred-arc Wearfacing. **Tooling & Production**, v. December, p. 54-55, 1980.

BHADESHIA, H. K. D. H. Recrystallisation of practical mechanically alloyed iron-base and nickel-base superalloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 223, n. 1, p. 64-77, 1997/02/28/ 1997. ISSN 0921-5093.

BOJINOV, M.; FABRICIUS, G.; LAITINEN, T.; MÄKELÄ, K.; SAARIO, T.; SUNDHOLM, G. Influence of molybdenum on the conduction mechanism in passive films on iron–chromium alloys in sulphuric acid solution. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 9, p. 1339-1358, 2001/02/01/ 2001. ISSN 0013-4686.

CHANG, K.-M.; LAI, H.-J.; HWANG, J.-Y. Existence of Laves Phase in Nb-Hardened Superalloys In: LORIA, E. A. (Ed.). **Superalloys 718,625,706 and Various Derivatives** The Minerals, Metals & Materials Society, 1994. p.683-694.  
[https://doi.org/10.7449/1994/Superalloys\\_1994\\_683\\_694](https://doi.org/10.7449/1994/Superalloys_1994_683_694)

CIESLAK, M. J. The welding and solidification metallurgy of alloy 625. **Welding Journal**, v. 70, n. 2, p. 49-56, 1991.

CIESLAK, M. J.; HEADLEY, T. J.; KNOROVSKY, G. A.; ROMIG, A. D.; KOLLIE, T. A comparison of the solidification behaviour of INCOLOY 909 and INCONEL 718. **Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 21, n. 2, p. 479-488, Feb 1990. ISSN 0360-2133.

CIESLAK, M. J.; HEADLEY, T. J.; KOLLIE, T.; ROMIG, A. D. A melting and solidification study of Alloy 625. **Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 19, p. 2319-2331, 1988.  
<https://doi.org/10.1007/BF02645056>

COELHO, J. F. P. A nova ABRACO. ABRACO: Palestras. Rio de Janeiro. .  
<http://www.abraco.org.br/NAbracoP/slide0.htm>, 2016.

COSTA, H. L.; NARVAEZ, M. A. N.; LABIAPARI, W. S.; DA SILVA, W. M.; DE MELLO, J. D. B. Effect of surface topography on the dynamics of the abrasive particles. **Wear**, v. 324-325, p. 129-139, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2014.12.011>

COZZA, R. C. **Estudo do comportamento do coeficiente de desgaste e dos modos de desgaste abrasivo em ensaios de desgaste micro-abrasivo**. 2006. 217 f. Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo - SP, Brasil.  
<https://doi.org/10.11606/D.3.2006.tde-31032008-101929>

CRAMER, S. D.; COVINO, B. S.; COMMITTEE, A. I. H. **Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection**. ASM International, 2003. p. ISBN 9780871707055.

DA SILVA, W. M.; COSTA, H. L.; DE MELLO, J. D. B. Transitions in abrasive wear mechanisms: Effect of the superimposition of interactions. **Wear**, v. 271, n. 5, p. 977-986, 2011/06/22/ 2011. ISSN 0043-1648.

DA SILVA, W. M.; DE MELLO, J. D. B. Using parallel scratches to simulate abrasive wear. **Wear**, v. 267, n. 11, p. 1987-1997, 2009/10/29/ 2009. ISSN 0043-1648.

DAVIS, J. R. **Corrosion: Understanding the Basics**. ASM International, 2000. p. ISBN 9781615030682.

DAVIS, J. R.; COMMITTEE, A. S. M. I. H. **Nickel, Cobalt, and Their Alloys**. ASM International, 2000. p. ISBN 9780871706850.

DÍAZ, V. M. V. **Inovação do equipamento e avaliação do processo plasma de arco transferido alimentado com pó (PTAP) para soldagem fora de posição** 2005. 198 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

DIAZ, V. V.; DUTRA, J. C.; D'OLIVEIRA, A. S. C. Hardfacing by Plasma Transferred Arc Process. In: SUDNIK, W. (Ed.). **Arc Welding**: InTech, 2011. ISBN 978-953-307-642-3.

DONACHIE, M. J.; DONACHIE, S. J. **Superalloys: A Technical Guide, 2nd Edition**. ASM International, 2002. p. ISBN 9781615030644.

DUPONT, J. N. Solidification of an alloy 625 weld overlay. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27, n. 11, p. 3612-3620, November 01 1996. ISSN 1543-1940.

DUPONT, J. N.; MARDER, A. R. Dilution in single pass arc welds. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 27, n. 3, p. 481-489, June 01 1996. ISSN 1543-1916.

DUPONT, J. N.; ROBINO, C. V. The influence of Nb and C on the solidification microstructures of Fe-Ni-Cr alloys. **Scripta Materialia**, v. 41, n. 4, p. 449-454, Jul 23 1999. ISSN 1359-6462.

DUPONT, J. N.; ROBINO, C. V.; MICHAEL, J. R.; NOTIS, M. R.; MARDER, A. R. Solidification of Nb-bearing superalloys: Part I. Reaction sequences. **Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 29, n. 11, p. 2785-2796, Nov 1998. ISSN 1073-5623.

DURAND-CHARRE, M. **The Microstructure of Superalloys**. Taylor & Francis, 1998. 124 p.

ERNST, P.; NEWMAN, R. Explanation of the effect of high chloride concentration on the critical pitting temperature of stainless steel. **Corrosion Science**, v. 49, n. 9, p. 3705-3715, 2007. ISSN 0010-938X.

EVANS, K. J.; YILMAZ, A.; DAY, S. D.; WONG, L. L.; ESTILL, J. C.; REBAK, R. B. Using electrochemical methods to determine alloy 22's crevice corrosion repassivation potential. **JOM**, v. 57, n. 1, p. 56-61, January 01 2005. ISSN 1543-1851.

FERNANDES, F.; CAVALEIRO, A.; LOUREIRO, A. Oxidation behavior of Ni-based coatings deposited by PTA on gray cast iron. **Surface & Coatings Technology**, v. 207, p. 196-203, Aug 2012. ISSN 0257-8972.

FERNANDES, F.; RAMALHO, A.; LOUREIRO, A.; CAVALEIRO, A. Mapping the micro-abrasion resistance of a Ni-based coating deposited by PTA on gray cast iron. **Wear**, v. 292, p. 151-158, 2012/07/15/ 2012. ISSN 0043-1648.

FERRER, F.; IDRISSE, H.; MAZILLE, H.; FLEISCHMANN, P.; LABEEUW, P. A study of abrasion-corrosion of AISI 304L austenitic stainless steel in saline solution using acoustic emission technique. **NDT & E International**, v. 33, n. 6, p. 363-371, 2000/09/01/ 2000. ISSN 0963-8695.

FOX, G. R.; LIANG, H. Wear Mode Comparison of High-Performance Inconel Alloys. **Journal of Tribology-Transactions of the Asme**, v. 132, n. 2, Apr 2010. ISSN 0742-4787.

GALVELE, J. R. Transport processes and the mechanism of pitting of metals. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 123, n. 4, p. 464-474, 1976. ISSN 0013-4651.

GEDDES, B.; LEON, H.; HUANG, X. **Superalloys: Alloying and Performance**. ASM International, 2010. p. ISBN 9781615031429.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6 ed. LTC, 2011. 370 p. ISBN 9788521618041.

GLATZEL, U. Neutron scattering experiments with a nickel base superalloy part II: Analysis of intensity profiles. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 31, n. 3, p. 291-296, 1994/08/01/ 1994. ISSN 0956-716X.

GLYNN, T. Plasma Transferred Arc and HVOF Hardfacing Processes. **Apresentacao à AWS. 2007**, 2007.

GUOGE, Z.; SINGH CHANDEL, R.; HONG PHEOW, S.; HNG, H. H. **Effect of Bonding Temperature on the Precipitation of Phase in Diffusion Bonded Inconel 718 Joints**. 2006. 453-457 p.

HAYES, J.; GRAY, J.; SZMODIS, A.; ORME, C. Influence of chromium and molybdenum on the corrosion of nickel-based alloys. **Corrosion**, v. 62, n. 6, p. 491-500, 2006. ISSN 0010-9312.

HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A. **Coatings Tribology: Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering**. Elsevier Science, 1994. p. ISBN 9780080875927.

HOU, Q. Y.; HE, Y. Z.; ZHANG, Q. A.; GAO, J. S. Influence of molybdenum on the microstructure and wear resistance of nickel-based alloy coating obtained by plasma

transferred arc process. **Materials & Design**, v. 28, n. 6, p. 1982-1987, 2007. ISSN 0261-3069.

HOUGHTON, A.; LEWIS, R.; OLOFSSON, U.; SUNDH, J. Characterising and reducing seizure wear of inconel and incoloy superalloys in a sliding contact. **Wear**, v. 271, n. 9-10, p. 1671-1680, Jul 2011. ISSN 0043-1648.

HUANG, S.; SUN, D.; WANG, W. Microstructures and properties of Ni based composite coatings prepared by plasma spray welding with mixed powders. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 52, n. Supplement C, p. 36-43, 2015/09/01/ 2015. ISSN 0263-4368.

HUTCHINGS, I. M. **Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials**. Edward Arnold, 1992. p. ISBN 9780340561843.

ILEVBARE, G. O.; BURSTEIN, G. T. The role of alloyed molybdenum in the inhibition of pitting corrosion in stainless steels. **Corrosion Science**, v. 43, n. 3, p. 485-513, 2001/03/01/ 2001. ISSN 0010-938X.

JESHVAGHANI, R. A.; JABERZADEH, M.; ZOHDI, H.; SHAMANIAN, M. Microstructural study and wear behavior of ductile iron surface alloyed by Inconel 617. **Materials & Design**, v. 54, p. 491-497, Feb 2014. ISSN 0261-3069.

JOST, H. P. **Lubrication (tribology), education and research: a report on the present position and industry's needs**. Great Britain. Dept. of Education Science: H. M. Stationery Off., 1966. 79 p.

\_\_\_\_\_. Tribology — Origin and future. **Wear**, v. 136, n. 1, p. 1-17, 1990/02/01/ 1990. ISSN 0043-1648.

KANNAN, T.; MURUGAN, N. Effect of flux cored arc welding process parameters on duplex stainless steel clad quality. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 176, n. 1-3, p. 230-239, Jun 6 2006. ISSN 0924-0136.

KAWAI, T.; NISHIHARA, H.; ARAMAKI, K. Corrosion of iron in electrolytic anhydrous methanol solutions containing ferric chloride. **Corrosion Science**, v. 37, n. 5, p. 823-831, 1995/05/01/ 1995. ISSN 0010-938X.

KIM, H.; CHOI, J. H.; KIM, J. K.; HONG, H. S.; KIM, S. J. Reciprocating sliding wear of Inconel 600 tubing in room temperature air. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 351, n. 1-2, p. 309-313, Mar 2003. ISSN 0925-8388.

KIM, H.; MITTON, D. B.; LATANISION, R. M. Corrosion behavior of Ni-base alloys in aqueous HCl solution of pH 2 at high temperature and pressure. **Corrosion Science**, v. 52, n. 3, p. 801-809, 2010/03/01/ 2010. ISSN 0010-938X.

KONG, Y. H.; CHEN, Q. Z. Effect of minor additions on the formation of TCP phases in modified RR2086 SX superalloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 366, n. 1, p. 135-143, 2004/02/05/ 2004. ISSN 0921-5093.

KOU, S. **Welding metallurgy**. Wiley, 1987. p. ISBN 9780471840909.

KURZ, W., FISHER, D.J. . **Fundamentals of solidification**. 4th. Uetikon-Zuerich, Switzerland ; Enfield, N.H. : Trans Tech Publications: 1998. 305 p.

LABIAPARI, W. D. S. Abrasão-corrosão em aços inoxidáveis ferríticos. 2015.

LABIAPARI, W. S.; ARDILA, M. A. N.; COSTA, H. L.; DE MELLO, J. D. B. Micro abrasion-corrosion of ferritic stainless steels. **Wear**, v. 376, p. 1298-1306, 2017/04/15/ 2017. ISSN 0043-1648.

LANDOLT, D.; MISCHLER, S. **Tribocorrosion of passive metals and coatings**. Elsevier, 2011. p. ISBN 0857093738.  
<https://doi.org/10.1533/9780857093738>

LANDOLT, D.; MISCHLER, S.; STEMP, M.; BARRIL, S. Third body effects and material fluxes in tribocorrosion systems involving a sliding contact. **Wear**, v. 256, n. 5, p. 517-524, Mar 2004. ISSN 0043-1648.

LINNERT, G. E. **Welding Metallurgy – Carbon e Alloy Steels**. ed. 4. Miami: American Welding Society: 1995. 628 p.

LIU, Y.-F.; XIA, Z.-Y.; HAN, J.-M.; ZHANG, G.-L.; YANG, S.-Z. Microstructure and wear behavior of (Cr,Fe)7C3 reinforced composite coating produced by plasma transferred arc weld-surfacing process. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 3–4, p. 863-867, 2006. ISSN 0257-8972.

LIU, Y. F.; XIA, Z. Y.; HAN, J. M.; ZHANG, G. L.; YANG, S. Z. Microstructure and wear behavior of (Cr,Fe)(7)C-3 reinforced composite coating produced by plasma transferred arc weld-surfacing process. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, n. 3-4, p. 863-867, Oct 2006. ISSN 0257-8972.

LIU, Z. M.; CUI, S.; LUO, Z.; ZHANG, C.; WANG, Z.; ZHANG, Y. Plasma arc welding: Process variants and its recent developments of sensing, controlling and modeling. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 23, p. 315-327, 2016. ISSN 1526-6125.

LLOYD, A. C.; NOËL, J. J.; MCINTYRE, S.; SHOESMITH, D. W. Cr, Mo and W alloying additions in Ni and their effect on passivity. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 17, p. 3015-3027, 2004/07/30/ 2004. ISSN 0013-4686.

MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. 2001. f. - Universidade de São Paulo.

MALTIN, C. A.; GALLOWAY, A. M.; MWEEMBA, M. Microstructural Evolution of Inconel 625 and Inconel 686CPT Weld Metal for Clad Carbon Steel Linepipe Joints: A Comparator Study. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 45, n. 8, p. 3519-3532, 2014/07/01 2014. ISSN 1543-1940.

MATSUDA, F.; SHIBAYANAGI, T.; TSUKAMOTO, M.; ABE, N.; SOGA, Y.; MATSUMOTO, T. Carbide Addition on Aluminium Alloy Surface by Plasma Transferred Arc Welding Process. **Transactions of JWRI, Welding Research Institute of Osaka University**, v. 19, n. 2, p. 241-247, Osaka 1990.

MISCHLER, S. Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation. **Tribology International**, v. 41, n. 7, p. 573-583, 7// 2008. ISSN 0301-679X.

MISCHLER, S.; DEBAUD, S.; LANDOLT, D. Wear-accelerated corrosion of passive metals in tribocorrosion systems. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 145, n. 3, p. 750-758, 1998a.

<https://doi.org/10.1149/1.1838341>

\_\_\_\_\_. Wear-accelerated corrosion of passive metals in tribocorrosion systems. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n. 3, p. 750-758, 1998b. ISSN 0013-4651.

MISCHLER, S.; SPIEGEL, A.; LANDOLT, D. The role of passive oxide films on the degradation of steel in tribocorrosion systems. **Wear**, v. 225-229, n. Part 2, p. 1078-1087, 1999/04/01/ 1999. ISSN 0043-1648.

MODENESI, P. J.; MARQUES, P. V.; BRACARENSE, A. Q. **Soldagem - fundamentos e tecnologia**. UFMG, 2005. p. ISBN 9788570417480.

MOHAMMADI ZAHIRANI, E.; ALFANTAZI, A. M. Molten salt induced corrosion of Inconel 625 superalloy in PbSO<sub>4</sub>-Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PbCl<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO environment. **Corrosion Science**, v. 65, n. Supplement C, p. 340-359, 2012/12/01/ 2012. ISSN 0010-938X.

MÜLLER, W. On the passivity of metals. **Transactions of the Faraday Society**, v. 27, p. 737-751, 1931.

<https://doi.org/10.1039/TF9312700737>

MURUGAN, N.; GUNARAJ, V. Prediction and control of weld bead geometry and shape relationships in submerged arc welding of pipes. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 168, n. 3, p. 478-487, Oct 15 2005. ISSN 0924-0136.

NACE. **International: Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H<sub>2</sub>S containing environments in oil and gas production**. Part 1. NACE MR0175/ISO 15156-1 2001.

\_\_\_\_\_. Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States. <https://www.nace.org/uploadedFiles/Publications/ccsupp.pdf>, 2002.

NOËL, R. E. J.; BALL, A. On the synergistic effects of abrasion and corrosion during wear. **Wear**, v. 87, n. 3, p. 351-361, 1983/06/01/ 1983. ISSN 0043-1648.

NYSTROM, D. J.; M. POLLOCK, T.; H. MURPHY, W.; GARG, A. **Discontinuous cellular precipitation in a high-refractory nickel-base superalloy**. 1997. 2443-2452 p.

OGBORN, J. S.; OLSON, D. L.; CIESLAK, M. J. Influence of solidification on the microstructural evolution of nickel base weld metal. **Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 203, n. 1-2, p. 134-139, Nov 15 1995. ISSN 0921-5093.

OLIVEIRA, M. A. **Estudo da Soldagem Plasma com Alimentação Automática de Arame para Aplicação em Revestimentos Metálicos**. 2001. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal de Santa Catarina.

OTERO, E.; PARDO, A.; UTRILLA, M. V.; SÁENZ, E.; PEREZ, F. J. Influence of microstructure on the corrosion resistance of AISI type 304L and type 316L sintered stainless steels exposed to ferric chloride solution. **Materials Characterization**, v. 35, n. 3, p. 145-151, 1995/10/01/ 1995. ISSN 1044-5803.

PAVLENKO, A. **Neue Kenntnisse über Physikalische Grundlagen des Plasma-Pulver-Auftragschweißens als Basis für die Prozeßsteuerung, in German**. . 1996. 118 f. - Heinisch-Westfälisch Technisch Hochschule Aachen

PETROBRAS. N - 1707. **1999 Projeto de vaso de pressão com revestimento**. Rio de Janeiro - RJ 1999.

PIJANOWSKI, B. S.; MAHMUD, I. **A study of the effects of temperature and oxygen content on the corrosion of several metals**. CATHOLIC UNIV OF AMERICA WASHINGTON DC INST OF OCEAN SCIENCE AND ENGINEERING. 1969

RAGHU, D.; WEBBER, R. PTA Proves its Worth in High- Volume Hardfacing Jobs. **Welding Journal**, v. 75, n. 2, p. 34-40, Miami, fev 1996.

RAMESH, C. S.; DEVARAJ, D. S.; KESHAVAMURTHY, R.; SRIDHAR, B. R. Slurry erosive wear behaviour of thermally sprayed Inconel-718 coatings by APS process. **Wear**, v. 271, n. 9-10, p. 1365-1371, Jul 2011. ISSN 0043-1648.

REBAK, R. B.; KON, N. E.; COTNER, J. O.; CROOK, P. Passivity and Localized Corrosion. **The Electrochemical Society Proceedings**, v. 473, p. 27-99, 1999.

RIBEIRO, H. O. **Desenvolvimento de ligas para revestimentos por pta resistentes à cavitação**. 2007. 167 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

RUTHERFORD, K.; HUTCHINGS, I. Theory and Application of a Micro-Scale Abrasive Wear Test. 1997.

RUTHERFORD, K. L.; HUTCHINGS, I. M. A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems. **Surface & Coatings Technology**, v. 79, n. 1-3, p. 231-239, Feb 1996. ISSN 0257-8972.

SADIQ, K.; BLACK, R. A.; STACK, M. M. Bio-tribocorrosion mechanisms in orthopaedic devices: Mapping the micro-abrasion–corrosion behaviour of a simulated CoCrMo hip



replacement in calf serum solution. **Wear**, v. 316, n. 1, p. 58-69, 2014/08/15/ 2014. ISSN 0043-1648.

SAFARI, J.; NATEGH, S. Microstructure evolution and its influence on deformation mechanisms during high temperature creep of a nickel base superalloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 499, n. 1, p. 445-453, 2009/01/15/ 2009. ISSN 0921-5093.

SANTOS, M. B.; LABIAPARI, W. S.; ARDILA, M. A. N.; DA SILVA JR, W. M.; DE MELLO, J. D. B. Abrasion–corrosion: New insights from force measurements. **Wear**, v. 332–333, p. 1206-1214, 5// 2015. ISSN 0043-1648.

SANTOS, R. L. C. **Deposição por plasma de arco transferido com corrente contínua pulsada**. 2003. 88 f. Dissertação - UFPR, Curitiba.

SCHMUKI, P. **From Bacon to Barriers: A Review on the Passivity of Metals and Alloys**. 2002. 145-164 p.

SCHUMACHER, W. Service validation of corrosive wear synergy. **Wear**, v. 251, n. 1, p. 1279-1283, 2001/10/01/ 2001. ISSN 0043-1648.

SHANKAR, V.; RAO, K. B. S.; MANNAN, S. L. Microstructure and mechanical properties of Inconel 625 superalloy. **Journal of Nuclear Materials**, v. 288, n. 2-3, p. 222-232, Feb 2001. ISSN 0022-3115.

SILVA, C. C. **Revestimentos de ligas de níquel depositadas pelo processo TIG com alimentação de arame frio - aspectos operacionais e metalúrgicos**. 2010. 319 f. -, Fortaleza.

SILVA, C. C.; MIRANDA, H. C. D.; MOTTA, M. F.; FARIAS, J. P.; AFONSO, C. R. M.; RAMIREZ, A. J. New insight on the solidification path of an alloy 625 weld overlay. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 2, n. 3, p. 228-237, 2013.

SILVA, F. J. G.; CASAIS, R. B.; MARTINHO, R. P.; BAPTISTA, A. P. M. Role of abrasive material on micro-abrasion wear tests. **Wear**, v. 271, n. 9-10, p. 2632-2639, Jul 2011. ISSN 0043-1648.

SILVA, R. H. G. E. **Inovações em equipamentos e em parametrização no processo de revestimento por plasma-pó (PTA-P)** 2010. 265 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis

SIMS, C. T.; STOLOFF, N. S.; HAGEL, W. C. **Superalloys II**. Wiley, 1987. p. ISBN 9780471011477.

SINATORA, A. “Tribologia: um resgate histórico e o estado da arte”. **Prova de Erudição, São Paulo**. , 2005.

SINNETT-JONES, P. E.; WHARTON, J. A.; WOOD, R. J. K. Micro-abrasion–corrosion of a CoCrMo alloy in simulated artificial hip joint environments. **Wear**, v. 259, n. 7, p. 898-909, 2005/07/01/ 2005. ISSN 0043-1648.

SMITH, W. F. **Nickel and Cobalt Alloys: Structure and Properties of Engineering Alloy. Mc Graw Hill. 2ed. Materials Science and engineering Series.**  
. 1993. pp. 487-536 p.

SOLOMON, H. D. **Fundamentals of weld solidification: Welding, Brazing and Soldering.** Ohio: ASM International, 1993. p.

STACK, M. M.; JAWAN, H.; MATHEW, M. T. On the construction of micro-abrasion maps for a steel/polymer couple in corrosive environments. **Tribology International**, v. 38, n. 9, p. 848-856, Sep 2005. ISSN 0301-679X.

STEMP, M.; MISCHLER, S.; LANDOLT, D. The effect of mechanical and electrochemical parameters on the tribocorrosion rate of stainless steel in sulphuric acid. **Wear**, v. 255, n. 1, p. 466-475, 2003/08/01/ 2003. ISSN 0043-1648.

STIMMING, U. Photoelectrochemical studies of passive films. **Electrochimica Acta**, v. 31, n. 4, p. 415-429, 1986. ISSN 0013-4686.

SUN, D.; WHARTON, J. A.; WOOD, R. J. K. Micro-abrasion–corrosion of cast CoCrMo—Effects of micron and sub-micron sized abrasives. **Wear**, v. 267, n. 1, p. 52-60, 2009/06/15/ 2009a. ISSN 0043-1648.

\_\_\_\_\_. Micro-abrasion mechanisms of cast CoCrMo in simulated body fluids. **Wear**, v. 267, n. 11, p. 1845-1855, 2009/10/29/ 2009b. ISSN 0043-1648.

TAKEI, T.; YABE, M.; WEI, F.-G. Effect of cooling condition on the intergranular corrosion resistance of UNS S32506 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 122, n. Supplement C, p. 80-89, 2017/07/01/ 2017. ISSN 0010-938X.

THAKARE, M. R.; WHARTON, J. A.; WOOD, R. J. K.; MENDER, C. Exposure effects of alkaline drilling fluid on the microscale abrasion–corrosion of WC-based hardmetals. **Wear**, v. 263, n. 1, p. 125-136, 2007/09/10/ 2007. ISSN 0043-1648.

\_\_\_\_\_. Exposure effects of strong alkaline conditions on the microscale abrasion–corrosion of D-gun sprayed WC–10Co–4Cr coating. **Tribology International**, v. 41, n. 7, p. 629-639, 2008/07/01/ 2008. ISSN 0301-679X.

\_\_\_\_\_. Investigation of micro-scale abrasion–corrosion of WC-based sintered hardmetal and sprayed coating using in situ electrochemical current-noise measurements. **Wear**, v. 267, n. 11, p. 1967-1977, 2009/10/29/ 2009. ISSN 0043-1648.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações Vol. 17.** EDUSP, 1998. p. ISBN 9788531404245.

TREZONA, R. I.; ALLSOPP, D. N.; HUTCHINGS, I. M. Transitions between two-body and three-body abrasive wear: influence of test conditions in the microscale abrasive wear test. **Wear**, v. 225, p. 205-214, Apr 1999. ISSN 0043-1648.

UHLIG, H. H.; REVIE, R. W. Uhlig's corrosion handbook. 2000. ISSN 0471157775.

WANDERKA, N.; GLATZEL, U. Chemical composition measurements of a nickel-base superalloy by atom probe field ion microscopy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 203, n. 1, p. 69-74, 1995/11/15/ 1995. ISSN 0921-5093.

WANG, J. Q.; LI, J.; WANG, Z. F.; ZHU, Z. Y.; KE, W.; WANG, Z. G.; ZANG, Q. S. Influence of loading frequency on transient current behavior of Fe • 26Cr • 1Mo during low cycle corrosion fatigue in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.6M NaCl solutions. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 29, n. 11, p. 1415-1420, 1993/12/01/ 1993. ISSN 0956-716X.

WANG, Y.; CHENG, G.; WU, W.; QIAO, Q.; LI, Y.; LI, X. Effect of pH and chloride on the micro-mechanism of pitting corrosion for high strength pipeline steel in aerated NaCl solutions. **Applied Surface Science**, v. 349, n. Supplement C, p. 746-756, 2015/09/15/ 2015. ISSN 0169-4332.

WILLIAMS, J. A.; HYNICA, A. M. Mechanisms of abrasive wear in lubricated contacts. **Wear**, v. 152, n. 1, p. 57-74, Jan 1992. ISSN 0043-1648.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão Vol. 49**. EDUSP, 2003. p. ISBN 9788531407499.

WOOD, R. J. K.; HUTTON, S. P. The synergistic effect of erosion and corrosion: trends in published results. **Wear**, v. 140, n. 2, p. 387-394, 1990/11/01/ 1990. ISSN 0043-1648.

WOOD, R. J. K.; SUN, D.; THAKARE, M. R.; ROZAS, A. D.; WHARTON, J. A. Interpretation of electrochemical measurements made during micro-scale abrasion-corrosion. **Tribol. Intern.**, v. 43, n. 7, p. 1218-1227, Jul 2010. ISSN 0301-679X.

XIBAO, W.; CHUNGUO, L.; XIAOMIN, P.; LIBO, S.; HONG, Z. The powder's thermal behavior on the surface of the melting pool during PTA powder surfacing. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 2648-2654, 2006. ISSN 0257-8972.

XIBAO, W.; HUA, L. Metal powder thermal behaviour during the plasma transferred-arc surfacing process. **Surface and Coatings Technology**, v. 106, n. 2-3, p. 156-161, 1998. ISSN 0257-8972.

XIBAO, W.; WENYUE, Z. The Theoretical Evaluation of Powders Transportation in Plasma Transferred-arc Space under Coaxial Powder Feeding Condition. **China Welding**, v. v.10, n. n.2, p. p. 104-110, Nov 2001.

YANG, J. X.; ZHENG, Q.; SUN, X. F.; GUAN, H. R.; HU, Z. Q. Formation of  $\mu$  phase during thermal exposure and its effect on the properties of K465 superalloy. **Scripta Materialia**, v. 55, n. 4, p. 331-334, 2006/08/01/ 2006. ISSN 1359-6462.

YANG, L. **Techniques for corrosion monitoring**. Elsevier, 2008. p. ISBN 1845694058.

YIN, Z. F.; ZHAO, W. Z.; LAI, W. Y.; ZHAO, X. H. Electrochemical behaviour of Ni-base alloys exposed under oil/gas field environments. **Corrosion Science**, v. 51, n. 8, p. 1702-1706, 2009/08/01/ 2009. ISSN 0010-938X.

YUN, J. Y.; PARK, M. C.; SHIN, G. S.; HEO, J. H.; KIM, D. I.; KIM, S. J. Effects of amplitude and frequency on the wear mode change of Inconel 690 SG tube mated with SUS 409. **Wear**, v. 313, n. 1-2, p. 83-88, May 2014. ISSN 0043-1648.

ZHANG, H. Y.; LU, Y. H.; MA, M.; LI, J. Effect of precipitated carbides on the fretting wear behavior of Inconel 600 alloy. **Wear**, v. 315, n. 1-2, p. 58-67, Jul 2014. ISSN 0043-1648.

ZHANG, R.; JIANG, F.; CHEN, S. Comparison of energy acted on workpiece among Twin-body Plasma Arc Welding, Non-transferred Plasma Arc Welding and Plasma Arc Welding. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 24, Part 1, p. 152-160, 2016. ISSN 1526-6125.

ZHANG, T. C.; JIANG, X. X.; LI, S. Z.; LU, X. C. A quantitative estimation of the synergy between corrosion and abrasion. **Corrosion Science**, v. 36, n. 12, p. 1953-1962, 1994/12/01/ 1994. ISSN 0010-938X.

ZUMGAHR, K. H. Preface. In: GAHR, K.-H. Z. (Ed.). **Tribology Series**: Elsevier, v.10, 1987. p.v-vi. ISBN 0167-8922.

\_\_\_\_\_. Wear by hard particles. **Tribology International**, v. 31, n. 10, p. 587-596, 1998/10/01/ 1998. ISSN 0301-679X.