

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE REVESTIMENTOS DE ALUMÍNIO
APLICADOS PELAS TÉCNICAS DE ARCO ELÉTRICO E CHAMA CONVENCIONAL,
EM MEIO CLORETO

Dayanne Dutra de Menezes

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Lúcio Sathler, D. Sc.

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.

Prof. Luiz Roberto Martins de Miranda, D.Sc.

Dra. Olga Baptista Ferraz, Ph.D.

Prof. Ramón Sigifredo Cortés Paredes, Dr. Eng°.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
MAIO DE 2007

MENEZES, DAYANNE DUTRA

Avaliação da Resistência à Corrosão de Revestimentos de Alumínio Aplicados pelas Técnicas de Arco Elétrico e Chama Convencional, em meio Cloreto. [Rio de Janeiro] 2007

X. 168 p. 29.7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2007)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Revestimentos de Al
2. Aspersão Térmica
3. Caracterização dos Depósitos
4. Medidas eletroquímicas
5. Corrosão em Água do Mar
6. Temperatura de 80°C

I. COPPE/UFRJ

II. Título (Série)

Aos meus pais e a meu esposo, o meu muito obrigada por todo incentivo e pela
compreensão nos momentos difíceis.

AGRADECIMENTOS

A **Deus** pela presença constante em minha vida sempre direcionando os meus passos.

A meus pais, **Paulo Chagas de Menezes** e **Iza Maria Dutra de Menezes**, pelo amor incondicional, pelos ensinamentos de vida e por todo incentivo.

Ao meu querido esposo **Fernando Braga Campos de Araújo** não só pelo carinho, atenção e paciência nos momentos de dificuldade, mas também pela ajuda nas coletas de água do mar para a realização deste trabalho.

Ao mestre **Lúcio Sathler** por todos os ensinamentos transmitidos, pela dedicação e principalmente pela espetacular orientação.

Aos professores **José Antônio Ponciano da Cunha Gomes** e **Luiz Roberto Martins de Miranda** pelos ensinamentos que levarei por toda a vida e também pela amizade conquistada.

Aos técnicos do Laboratório de Corrosão da COPPE/UFRJ, **Flávio Antunes** e **Alecir Zenaide**, pela grande colaboração neste trabalho e pelos momentos de descontração compartilhados.

Ao professor **Ramón Sigifredo Cortés Paredes** pelos conhecimentos técnicos transmitidos e pela deposição metálica de algumas amostras.

Ao engenheiro **Guilherme** (VGK Engenharia/RJ) pelas aplicações de alguns dos revestimentos estudados.

Ao técnico da Petrobras, **Gérson Vianna**, pela grande ajuda prestada na realização dos ensaios de aderência.

Aos técnicos do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais / UFRJ, **Felipe Sabatino Vieira** e **Carla Woyames Gabriel**, pelo excelente trabalho realizado na caracterização das amostras.

A todos os colegas do Laboratório de Corrosão da COPPE/UFRJ que tornaram os meus dias mais alegres e estiveram sempre prontos para ajudar.

Aos amigos **Alysson Helton Bueno, Magda Martins Vieira, José Tarcísio Lima Ferreira e Ladimir José de Carvalho** pela amizade conquistada desde o início desta trajetória.

Ao amigo **Leandro Rosa dos Santos** pelo excelente convívio e pelos sábios conselhos.

À grande amiga **Rachel Henriques** que acompanhou de perto esta caminhada, estando sempre pronta para ouvir minhas alegrias e lamentações.

Aos grandes amigos da UFF, **Ana Paula Amorim, Cristine Juste, Éderson Gonçalves, Jorge Aurélio Costa, Juliana Tadros, Luciana Marins, Manuela Caversan e Mariana de Azevedo**, pela grande torcida.

E ao **CNPq** pelo apoio financeiro.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE REVESTIMENTOS DE ALUMÍNIO APLICADOS PELAS TÉCNICAS DE ARCO ELÉTRICO E CHAMA CONVENCIONAL, EM MEIO CLORETO.

Dayanne Dutra de Menezes

Maio/2007

Orientador: Lúcio Sathler

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O processo corrosivo ocorre facilmente se os materiais não são resistentes à corrosão ou não possuem um sistema de proteção adequado. Neste sentido, revestimentos aplicados por aspensão térmica vêm sendo amplamente utilizados na proteção de estruturas metálicas expostas à ambiente marinho severo. A grande vantagem destes revestimentos sobre os esquemas de pintura é a sua elevada vida útil, que pode ser superior a 20 anos.

O presente trabalho avaliou a resistência à corrosão de revestimentos de alumínio aplicados pelas técnicas de chama convencional e arco elétrico, com e sem selante, em água do mar natural e solução de NaCl 3% e temperatura de 80°C. Inicialmente, os revestimentos foram caracterizados com relação à aderência, porosidade e morfologia. A avaliação da corrosão foi feita através de ensaios de imersão total de longa duração, com acompanhamento do potencial de eletrodo e observações da superfície, ensaios de polarização anódica, polarização linear e impedância eletroquímica.

Os resultados indicaram um melhor desempenho das amostras imersas em água do mar, em relação ao meio de NaCl. Com base em estudos teóricos e análises de superfície, este comportamento diferenciado está associado à formação de um filme de óxido rico em magnésio e alumínio.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

CORROSION RESISTANCE EVALUATION OF ALUMINIUM COATINGS APPLIED BY
ARC SPRAY AND FLAME SPRAY, IN CHLORIDE MEDIUM.

Dayanne Dutra de Menezes

May/2007

Advisor : Lúcio Sathler

Department: Metallurgical Engineering and Materials Science

The corrosive process commonly occurs if the materials are not resistant to corrosion or do not have an adequate protection system. Coatings applied by thermal spray have been largely used in the protection of metallic structures exposed to severe marine environment. The great advantage of these coatings in relation to painting schemes is their long lifetime, which can be superior to 20 years.

The present work evaluated the corrosion resistance of aluminum coatings applied by flame and arc spray, with and without sealer, in natural seawater and 3% NaCl solution and 80°C of temperature. Initially, the coatings were characterized according to their adherence, porosity and morphology. The corrosion evaluation has been done through long duration total immersion tests, followed by electrode potential and surface observation, anodic polarization tests, linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy.

The results indicated a better performance of the samples in natural seawater than those in NaCl solution. According to the theoretical studies and surface analysis, this single behavior is associated to magnesium and aluminum enriched oxide film formation.

ÍNDICE ANALÍTICO

	PÁGINA
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. ASPERSÃO TÉRMICA	3
2.1.1. Técnicas de Aspersão Térmica	7
I. Chama Oxiacetilênica ou Chama Convencional	7
II. Arco Elétrico	10
III. Chama de Alta Velocidade	13
IV. Plasma	16
IV.1. Plasma de Arco Não-Transferido	16
IV.2. Plasma de Arco Transferido	18
V. Detonação	19
2.1.2. Preparação da Superfície antes da Deposição Metálica	25
I. Limpeza do Substrato	25
II. Rugosidade do Substrato	27
III. Pré-aquecimento	30
2.1.3. Características e Propriedades dos Revestimentos Depositados por Aspersão Térmica	30
I. Aderência	32
II. Porosidade	35
III. Oxidação das Partículas	39
2.1.4. Pós-tratamentos dos Revestimentos	40
2.2. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS	42

2.2.1. Medidas de Potencial a Circuito Aberto	42
2.2.2. Ensaio de Polarização	43
2.2.3. Ensaio de Polarização Linear	44
2.2.4. Ensaio de Impedância Eletroquímica	45
2.3. CORROSÃO EM MEIOS MARÍTIMOS	50
2.4. ALGUNS ESTUDOS SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE REVESTIMENTOS PRODUZIDOS POR ASPERSÃO TÉRMICA	53
3. MATERIAIS E MÉTODOS	77
3.1. MATERIAIS	77
3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS	78
3.2.1. Aderência	78
3.2.2. Porosidade	78
3.2.3. Morfologia	79
3.3. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS	79
3.3.1. Imersão Total	80
3.3.2. Polarização Anódica	81
3.3.3. Polarização Linear	81
3.3.4. Impedância Eletroquímica	82
3.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	83
4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	84
4.1. ADERÊNCIA	84
4.2. POROSIDADE	85

4.3. IMERSÃO TOTAL	86
4.3.1. Medidas de Potencial a Circuito Aberto	87
4.3.2. Avaliação da Superfície	95
4.3.3. Análise Morfológica	99
4.3.4. Difração de Raios-X	122
4.4. POLARIZAÇÃO ANÓDICA	123
4.5. POLARIZAÇÃO LINEAR	126
4.6. IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	129
4.7. ENSAIOS COMPLEMENTARES	139
5. DISCUSSÃO	148
6. CONCLUSÃO	161
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	163

1. INTRODUÇÃO

Atualmente revestimentos produzidos por aspersão térmica são amplamente utilizados na prevenção da corrosão, tornando-se grandes competidores aos sistemas tradicionais de proteção (esquemas de pintura). A elevada vida útil dos depósitos, a grande variedade de materiais que estão sendo desenvolvidos para serem usados nas mais diversas áreas de aplicação, a possibilidade de reparos de áreas danificadas e a utilização logo após sua aplicação têm contribuído para o sucesso da aspersão térmica. Além disso, as técnicas de aplicação do revestimento encontram-se em grande avanço tecnológico, onde importantes propriedades como aderência, porosidade e teor de óxidos estão sendo otimizados. Ainda assim, é comum a utilização de selantes para bloquear os poros e impedir a penetração de eletrólito até o substrato, evitando a falha prematura do revestimento.

Podemos encontrar revestimentos produzidos por aspersão térmica em pontes, tanques e estruturas petroquímicas, antenas, torres de aço, postes de eletrificação, componentes de navios, estruturas offshore, entre outros. Dentre as diversas áreas que utilizam estes sistemas protetores, a indústria offshore que no passado utilizava esquemas de pintura como principal forma de proteção contra corrosão de estruturas expostas a ambientes marinhos severos, vem aumentando significativamente o uso da aspersão térmica em suas estruturas de aço. E nestes casos, o alumínio tem sido o revestimento metálico mais adequado para proteger componentes de plataforma expostos a zonas de respingo e imersão total.

A grande preocupação por parte das empresas de petróleo em ampliar a vida útil do sistema protetor exposto à ambiente marinho severo deve-se ao fato de que o custo direto da corrosão marinha no mundo é algo em torno de 50 a 80 bilhões de dólares por ano e cerca de 40% do valor é gasto com a aplicação de revestimentos protetores [1].

O presente trabalho consistirá de revisão bibliográfica, capítulo 2, onde serão apontadas as principais características das técnicas de aspersão térmica, serão também comentadas algumas propriedades importantes como aderência e porosidade, além de alguns estudos de corrosão de revestimentos de alumínio.

No capítulo 3 serão apresentados os materiais e a metodologia experimental utilizada no estudo. Os resultados serão indicados no capítulo 4, seguido da discussão no capítulo 5. Finalmente, no capítulo 6 estarão apresentadas as conclusões.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ASPERSÃO TÉRMICA

Aspersão térmica é uma tecnologia que abrange um grupo de processos utilizados na aplicação de revestimentos metálicos ou não metálicos. As variações básicas dos processos de aspersão térmica ocorrem nos materiais de aspersão utilizados, no tipo de energia utilizada para aquecer ou fundir estes materiais e no método de propulsão das partículas aspergidas para o substrato. Em geral, materiais apropriados para uso na aspersão térmica são estáveis em temperaturas elevadas. Por outro lado, materiais que se dissociam ou decompõem tendem a ser inadequados. Assim, a grande maioria dos metais, intermetálicos, ligas, todas as formas de materiais cerâmicos, metal cerâmico e alguns polímeros podem ser utilizados como matéria-prima em pelo menos um dos processos de aspersão térmica [2,3].

Os materiais de deposição são fundidos ou aquecidos no bico de uma pistola através da combustão de gases, arco elétrico ou plasma. Logo após a fusão ou aquecimento, o material finamente atomizado é acelerado por gases sob pressão contra a superfície a ser revestida (substrato), atingindo-a no estado fundido ou semi-fundido. Ao se chocarem contra a superfície, as partículas achatam-se e aderem-se ao material base ou sobre as partículas já existentes, originando-se assim uma camada de estrutura típica. Estas camadas são constituídas de pequenas partículas achatadas em direção paralela ao substrato, com estrutura lamelar contendo inclusões de óxidos, vazios e porosidade [4]. A **figura 1** mostra de forma simplificada a formação de um revestimento depositado por um processo de aspersão térmica.

Metais aspergidos termicamente são, em geral, mais duros que os metais que os originaram, devido principalmente à inclusões de óxidos formadas durante o processo de aspersão. Eles também são menos dúcteis por causa da porosidade e dureza associada ao processo [3].

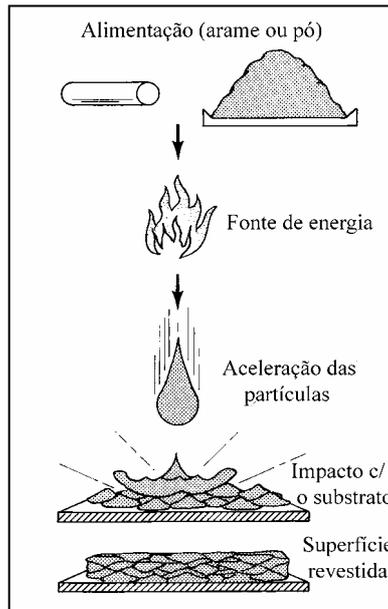


Figura 1: Esquema de deposição por aspersão térmica [3].

De acordo com os métodos de geração de energia, sendo os principais a combustão de gases e a energia elétrica, é possível classificar a aspersão térmica nos seguintes processos (**figura 2**):

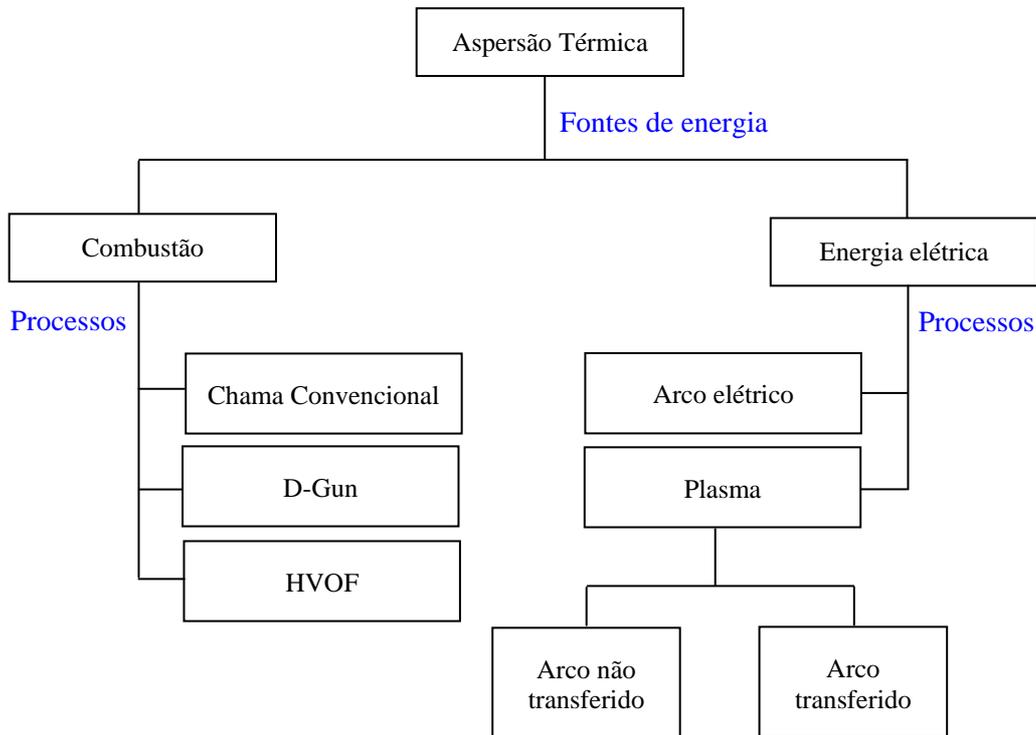


Figura 2: Fluxograma das principais técnicas de aspersão térmica a partir de suas fontes de geração de energia [3].

As necessidades tecnológicas e econômicas atuais têm contribuído para que a aspersão térmica apresente-se numa fase de desenvolvimento acelerado em diversos países. Se no início a aspersão térmica era utilizada unicamente para a proteção contra a corrosão, usando na maioria dos casos o zinco como material pulverizado, a evolução das técnicas de aplicação fez com que o seu uso fosse difundido para outros campos de aplicação [5]. Atualmente, devido a grande variedade de materiais de deposição, existe também uma ampla diversidade de aplicações, por exemplo [3]:

- ◆ Revestimentos para resistência ao desgaste (abrasão, cavitação, erosão, escoriação, etc.).

- ◆ Isolamento térmico.

Os revestimentos usados como barreiras térmicas são em geral feitos de zircônio e/ou óxidos de alumínio de baixa condutividade térmica, os quais são depositados para reduzir a condução de calor no metal de base.

- ◆ Resistência à corrosão.

Os materiais comumente utilizados no controle da corrosão incluem zinco, alumínio, ligas de níquel e ligas de níquel-cobalto.

- ◆ Isolamento elétrico.

Os materiais mais usados para desempenhar este tipo de função são: alumina pura, alumina-titânia e silicato de alumínio. Estes revestimentos podem ser encontrados em dispositivos de comunicação e instrumentos cirúrgicos.

- ◆ Condutores elétricos.

Aspersão térmica é usada com frequência para criar condutores para contatos, conexões elétricas, resistência de aquecimento, etc. Entre os materiais utilizados estão a prata, cobre, alumínio, ligas de estanho e ligas de bronze.

- ◆ Restauração dimensional de eixos e cilindros de laminação, por exemplo.

- ◆ Revestimentos para implantes médicos.

- ◆ Revestimentos com polímeros usados na proteção contra ataque químico, corrosão ou abrasão.

Os revestimentos produzidos por aspersão térmica possuem uma microestrutura única, pois eles são formados por partículas fundidas ou semi-fundidas de diferentes tamanhos que são aceleradas para um substrato com elevada velocidade e a posterior sobreposição destas partículas resultará no revestimento final. Assim esta morfologia diferente lhes confere várias vantagens e desvantagens, que são citadas a seguir.

VANTAGENS: [6]

- ◆ Não é necessário qualquer tempo de cura do revestimento, podendo o mesmo conferir proteção anti-corrosiva imediata.
- ◆ Alta adesão para a aplicação de selantes ou sistemas de pintura subseqüentes, consistindo num processo de fácil e rápida manutenção.
- ◆ Teor zero de compostos orgânicos voláteis da camada base emitidos para a atmosfera.
- ◆ Maior facilidade no controle da matéria-prima quando comparado às tintas.
- ◆ Possibilidade de aplicação mesmo em temperaturas próximas de 0°C.
- ◆ Resistência bastante elevada a trabalhos com soldagem próximos à áreas já metalizadas.
- ◆ Não apresentam degradação pela ação de radiação ultravioleta.
- ◆ Os equipamentos para processos de combustão de baixa velocidade ou arco elétrico são pequenos, portáteis e permitem sua utilização fora da fábrica [3].
- ◆ Com um controle adequado, o risco de degradação do substrato durante a aspersão é pequeno.

DESVANTAGENS: [6]

- ◆ Necessidade de mão-de-obra mais treinada e de um preparo de superfície de melhor qualidade que os sistemas de pintura (maior perfil de ancoragem), o que pode resultar num custo de aplicação inicial mais alto.
- ◆ A aplicação manual deste tipo de revestimento por longos períodos é relativamente cansativa quando comparados aos sistemas convencionais de pintura, o que também tende a aumentar o custo inicial.
- ◆ O alumínio aplicado por arco elétrico gera uma quantidade razoável de alumínio e óxido de alumínio na atmosfera. Estes resíduos podem se tornar explosivos caso não sejam tomadas as devidas precauções. O zinco aplicado por arco elétrico emite gases

tóxicos podendo causar no operador a chamada "febre de zinco", se não estiver devidamente protegido.

2.1.1. TÉCNICAS DE ASPERSÃO TÉRMICA

I. CHAMA OXIACETILÊNICA OU CHAMA CONVENCIONAL (FLAME SPRAY - FS)

A chama convencional foi o primeiro processo de aspersão térmica desenvolvido (~1910) e continua até hoje em uso, devido a sua facilidade de manuseio e baixo custo do equipamento. Esta técnica utiliza o calor gerado pela combustão de uma mistura de gases (oxigênio-acetileno ou oxigênio-propano) para fundir o material de deposição. Acetileno é o gás combustível mais utilizado pelo processo de aspersão à chama devido à alta temperatura da chama oxigênio-acetileno (3100°C). A utilização de outros gases combustíveis inclui propano ($T_{\text{chama}}=2640^{\circ}\text{C}$), hidrogênio ($T_{\text{chama}}=2690^{\circ}\text{C}$), gás natural ($T_{\text{chama}}=2735^{\circ}\text{C}$) e metilacetileno-propadieno (MAP). Os materiais para revestimento são fornecidos sob a forma de pó ou arame e podem ser metais, ligas metálicas, materiais cerâmicos e alguns plásticos [7].

As pistolas de aspersão com alimentação a pó ou arame são bastante simples, compactas e leves. No caso da utilização de pó, conforme mostrado na **figura 3**, a chama é utilizada tanto para fundir (energia térmica) como para acelerar o pó contra o substrato (energia cinética). As velocidades das partículas são, portanto baixas de modo que os revestimentos obtidos são normalmente de qualidade inferior aos obtidos por outros processos em termos de porosidade e aderência da camada. A qualidade desses revestimentos pode ser bastante melhorada com o auxílio de ar comprimido para acelerar as partículas e reduzir a temperatura na periferia da chama [4].

Uma maior eficiência nas deposições utilizando pós metálicos, é obtida através de materiais autofluxantes, isto é, materiais que contêm elementos que reagem com o oxigênio ou óxidos para formar óxidos de baixa densidade que flutuam para a superfície, melhorando a aderência dos revestimentos. Estes materiais têm pontos de fusão relativamente baixos e requerem tratamento térmico após a aspersão. Em geral são ligas à base de níquel ou cobalto, as quais têm adições de boro, fósforo ou silício, individualmente ou combinados, servindo como agentes fluxantes e abaixadores do ponto de fusão [2]. Este mercado engloba cerca de 20-30% do total de pó comercializado no mundo. A utilização de pós tem grande vantagem em relação à aspersão usando arames, devido ao fato de disponibilizar uma quantidade muito

superior de ligas para aspergir contra o substrato (plásticos, cerâmicos e ligas metálicas). Especificamente para a aplicação de materiais cerâmicos, o uso de barras sólidas, ao invés de pó ou arame, é prática comum. A fragilidade intrínseca dos materiais cerâmicos não permite o enrolamento de arame em carretéis.

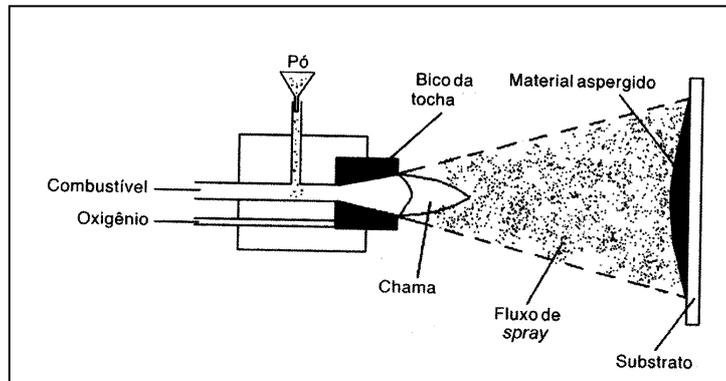


Figura 3: Esquema de parte do dispositivo de aspersão à chama, alimentado com pó [2].

Os sistemas de combustão externa que utilizam arames diferem dos sistemas a pó pelo fato da combustão do gás ser usada somente para fundir o material, conforme ilustrado na **figura 4**. A atomização e aceleração em direção ao substrato são realizadas com ar comprimido, podendo em casos especiais ser utilizado gás inerte. As velocidades típicas das partículas são de 210 m/s comparadas com 30 m/s para os sistemas a pó. A energia cinética deste processo, ou seja, a velocidade das partículas é basicamente controlada pela pressão e pela velocidade do gás de propulsão [8]. Outras características da técnica à chama são listadas abaixo [7]:

- ◆ Diâmetro do arame: 3-6 mm.
- ◆ Tamanho das partículas de pó: 5-100 μm (0,005 – 0,1 mm).
- ◆ Taxa de alimentação: 4,8 – 39 kg/h (arame) e 3 – 6 kg/h (pó).
- ◆ Razão oxigênio/combustível: 1:1 (atmosfera redutora), 1,1:1 (atmosfera oxidante).
- ◆ Temperatura alcançada pela chama: 2700-3100°C.
- ◆ Pressão e vazão de oxigênio e combustível depende o tipo da pistola.
- ◆ Meio gasoso de transporte das partículas fundidas – N_2 , O_2 , CO , CO_2 , etc.
- ◆ Aderência da camada: 4-20 MPa (Al, Zn e cerâmicos), 60 MPa para ligas NiAl.
- ◆ Porosidade: 10-20%.
- ◆ Espessuras depositadas: 100-2500 μm (0,1 – 2,5 mm).
- ◆ Distância para aspersão: 120-250 mm.
- ◆ ângulo da pistola: melhores resultados a 90°;

- ◆ Materiais mais comumente aspergidos com o uso de arames: alumínio, zinco, aços resistentes ao desgaste, aços inoxidáveis da série 300, bronze e molibdênio.

Quando é utilizado arame, este é alimentado de forma contínua até o bico de combustão por uma turbina movida geralmente a ar comprimido. As velocidades de transferência das partículas fundidas são maiores, resultando em maior energia cinética. Esta energia é aumentada pelo ar comprimido de duas maneiras: pela distribuição dos gases combustíveis ao redor do arame para uma fusão uniforme e, assegurando um tempo suficiente de permanência do arame na chama para uma fusão eficiente, mesmo utilizando-se velocidades de ar comprimido elevadas.

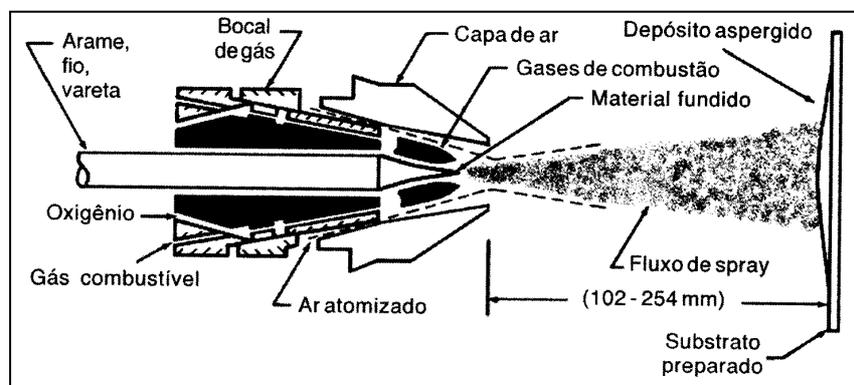


Figura 4: Esquema de parte do dispositivo de aspersão à chama, alimentado com arame [2].

As principais variáveis que devem ser reguladas na técnica à chama são: pressão e fluxo de ar comprimido utilizado para transferir as partículas da fonte de calor até o substrato e para fornecer à turbina a pressão necessária para alimentar com arame o bico da pistola e, o fluxo de acetileno e oxigênio para formar e manter a chama que permite a fusão do material.

II. ARCO ELÉTRICO (ARC SPRAY PROCESS – ASP)

No processo de aspersão térmica a arco elétrico, o qual é também conhecido como processo Arco Arame, os dois eletrodos consumíveis de arame, que se encontram inicialmente isolados um do outro, avançam automaticamente para se encontrar num ponto em uma névoa de gás atomizante. Uma diferença de potencial entre 18 e 40 Volts é aplicada através dos arames, iniciando um arco elétrico que funde as pontas dos arames eletrodos. Um gás, usualmente ar comprimido, é dirigido através da zona de arco, atomizando o metal fundido e projetando as partículas sobre um substrato preparado. Irregularidades na atomização são função da uniformidade de alimentação do arame, da voltagem do arco e estabilidade da corrente, das variações na abertura do arco, entre outras coisas [3]. Para aplicações especiais, gases inertes como argônio e hélio podem ser usados ao invés de ar comprimido, com a finalidade de reduzir a oxidação dos revestimentos. Os arames podem ser verticais em algumas pistola e horizontais em outras.

Um típico sistema de aspersão a arco elétrico consiste em [3]:

- ◆ Fonte de voltagem constante, retificador de corrente dc / suprimento de energia.
- ◆ Suprimento de ar comprimido.
- ◆ Alimentador de arame consistindo de motor elétrico ou acionado a ar, roda motriz e dispositivo tensionador da roda motriz.
- ◆ Pistola de arco elétrico consistindo do corpo da pistola, bocal de ar e capa de ar.
- ◆ Mangueiras e cabos.

Na **figura 5** está apresentado um esquema simplificado da técnica a arco elétrico.

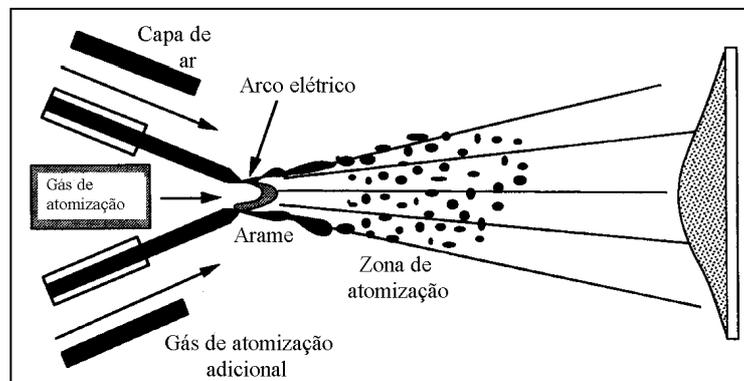


Figura 5: Esquema de parte do dispositivo de aspersão a arco elétrico [3].

Esta técnica difere de outras técnicas de aspersão térmica nas quais não há fonte externa de calor, tais como chama de gás ou plasma induzido eletricamente. Aquecimento e fusão ocorrem quando os arames, material a ser aspergido, carregados eletricamente com cargas opostas (um arame é positivo - anodo, o outro negativo - catodo) são alimentados conjuntamente e um arco controlado é gerado quando de sua interseção. Um fator limitante para esta técnica é o fato de os materiais aplicados terem de ser eletricamente condutores [2].

As temperaturas do arco excedem consideravelmente os pontos de fusão dos materiais aspergidos. Durante o ciclo de fusão, o metal aspergido é superaquecido até um ponto onde pode ocorrer alguma volatilização, especialmente com alumínio e zinco. As altas temperaturas das partículas produzem, após o impacto com o substrato, "interação metalúrgica", zonas de difusão ou ambos. Estas reações localizadas formam pequenas zonas "soldadas", levando a um revestimento com boa resistência adesiva e coesiva. Um efeito negativo do alto estado de energia das partículas atomizadas é a tendência a mudar a composição das ligas aplicadas devido à oxidação seletiva ou vaporização, ou mesmo à ocorrência simultânea destes dois fenômenos. A natureza destes efeitos é bastante complexa, mas pode ser minimizada pela criteriosa seleção da composição do arame [2].

Os aspectos atraentes na técnica a arco elétrico são basicamente as altas eficiências e taxas de deposição, pois neste caso são utilizados dois arames enquanto que na técnica à chama convencional utiliza somente um, tornando assim bastante econômico a aplicação de revestimento em grandes superfícies. Valores da ordem de 13,5 kg/h comparados com 1,8-9 kg/h para a combustão com pó e 5,4 kg/h para a combustão com arame são reportados na literatura [9]. Alguns fabricantes de pistolas a arco elétrico reportam valores de até 52,9 kg/h para a aspersão do zinco [8].

Os únicos fatores que controlam a taxa de deposição são a corrente elétrica e a taxa de alimentação do arame necessária para esta corrente. A ausência de gases de combustão leva a uma redução do aquecimento do substrato, o que é desejável para alguns componentes. A literatura dos fabricantes de pistola a arco normalmente fornecem valores maiores de aderência e coesão e menor porosidade em relação à técnica à chama com arame ou pó, por possuírem velocidades de partículas mais altas (100-330 m/s). Desenvolvimentos recentes utilizam atmosfera inerte (argônio ou nitrogênio) para aplicação de metais extremamente reativos, como o zircônio e o

titânio, para a proteção contra a corrosão na indústria química [8]. Outras características são listadas abaixo [7]:

- ◆ Potência elétrica: 5 a 10 kW.
- ◆ Temperatura do arco: 5800°C a 280 A de corrente.
- ◆ Voltagem: 20-40 Volts.
- ◆ Distância de aspersão: 50-170 mm.
- ◆ Pressão do gás de atomização: 0,2-0,7 MPa.
- ◆ Vazão de gás atomizado: 1-80 m³/h.
- ◆ Aderência da camada: 10-30 MPa (Zn e Al), 70 MPa (ligas NiAl).
- ◆ Porosidade: 2-10%.
- ◆ Espessuras típicas depositadas: 100-1500 µm (0,1 -1,5 mm).
- ◆ Ângulo de aspersão: melhores resultados a 90°C.
- ◆ Taxa de deposição: 3-18 kg/h.
- ◆ Diâmetros típicos dos arames: 2-5 mm.

Apesar dos fundamentos das técnicas ainda continuarem os mesmos, sua evolução tem ocorrido com avanços no que concerne à alimentação contínua de arame, através da utilização de motor elétrico e não somente ar comprimido, melhoria da estabilidade do arco, aumento da taxa de propagação da chama, introdução de bocal tipo fechado e capa de ar secundária, gases de combustão, entre outros. Especificamente no caso do uso de gases de combustão, técnica também conhecida como "combustion-arc", a introdução de uma pequena câmara de combustão interna à pistola e anterior ao arco elétrico, gera gases de combustão, misturas de ar comprimido e propano, por exemplo, com temperatura e pressão elevadas o suficiente para gerar partículas de menor diâmetro e eventualmente de maior velocidade. Como resultado, níveis de porosidade (<1%) e rugosidade superficial inferiores ao arco elétrico convencional são obtidos.

O arco elétrico oferece melhores propriedades e vantagens econômicas em relação à técnica à chama convencional. A seguir são indicadas as principais vantagens do processo de aspersão a arco elétrico [6]:

- ◆ Taxa de deposição bastante superior, podendo chegar no caso de revestimentos de Al em condições ótimas de aplicação, a valores da ordem de 80-120 m²/hora (espessura aplicada de 250 µm).
- ◆ Depósitos mais densos (menor porosidade).

- ◆ Preparo de superfície menos crítico (admite grau de limpeza Sa 2½). Na deposição de alumínio, o grau Sa 2½ leva a um consumo maior deste metal além de maior ocorrência de salpicos durante a aspersão. Assim, para o alumínio é recomendável o grau de limpeza Sa 3.
- ◆ Partículas com maior velocidade, calor e fluidez determinando maior aderência do revestimento pela possibilidade de formação de microsoldas e processos de difusão no estado sólido. Os valores de adesão transversal da camada dos revestimentos de Al com selante orgânico alcançam facilmente valores superiores a 10 MPa quando aplicados pelo arco elétrico.
- ◆ Microestrutura de depósitos mais consistentes pela maior simplicidade na regulação do processo.

Os depósitos produzidos pela técnica de arco elétrico são caracterizados por panquecas mais espessas e de tamanhos variados do que as produzidas por chama convencional ou plasma e com maior quantidade de óxidos. Outra característica desta técnica está no fato de partículas resolidificadas antes do impacto fazerem parte da microestrutura do material. Estrutura esta que pode ser melhorada pelo uso de arames de menores diâmetros e taxas de alimentação menores, pelo uso de gases de atomização inertes para reduzir a oxidação, pela redução da distância de aspersão para minimizar a oxidação e pela redução da voltagem do arco para minimizar o superaquecimento das gotas [3].

III. CHAMA DE ALTA VELOCIDADE (HIGH VELOCITY OXI-FUEL – HVOF)

A primeira pistola HVOF ("Jet Kote") foi desenvolvida no início dos anos 80 pelo engenheiro americano J. A. Browning, cujo objetivo principal era aumentar a energia cinética da chama. Tal fato era conseguido ao aumentar consideravelmente a pressão e a vazão de gases de combustão gerando assim, um jato de gases de combustão de altíssima velocidade capaz de conduzir o material até o substrato nas velocidades necessárias para obter revestimentos de alta densidade, baixa porosidade e elevada adesão ao substrato. Posteriormente se mostrou como uma alternativa à técnica D-Gun, que na época monopolizava o mercado, principalmente na aplicação de carbetos metal-cerâmicos para resistência ao desgaste em turbinas à gás. Contrariamente à técnica D-Gun, os sistemas HVOF são processos de funcionamento contínuo tendo como semelhança a existência de uma câmara de combustão e a utilização de pó como consumível [8].

Nos sistemas HVOF o combustível a ser processado é queimado com oxigênio a alta pressão dentro de uma câmara de combustão, gerando um jato de exaustão de alta velocidade. Os gases de combustão fluem através de um bocal para fora da pistola a velocidades supersônicas. O pó é introduzido no bocal axialmente, em geral, e é aquecido e acelerado para fora do bocal. A câmara de combustão e o bocal são resfriados a água. A característica mais proeminente destes sistemas é a presença visível na chama de "diamond shocks", os quais são resultantes de ondas estacionárias representando nós de velocidade. Não há correlação direta entre o número de diamantes e a velocidade do som. Entretanto, caracterizam correntes de gás de altíssima velocidade. Quanto maior a quantidade de nós, maior a velocidade do gás. A distância e o ângulo entre os nós estão também relacionados à velocidade do jato de gás. A **figura 6** mostra esquematicamente uma tocha de HVOF.

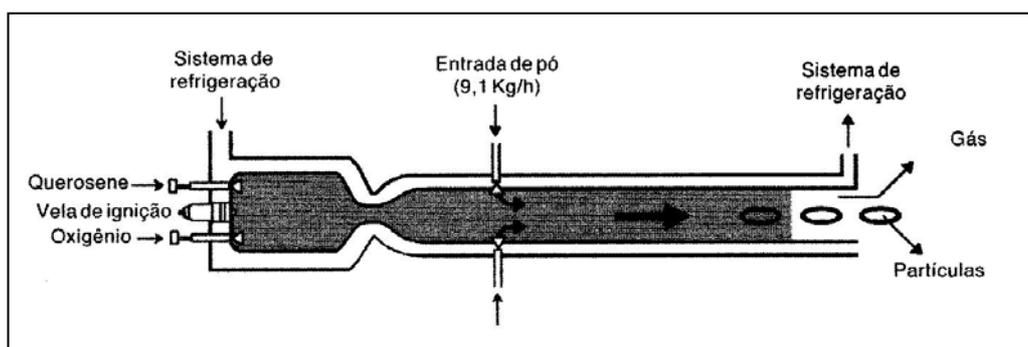


Figura 6: Esquema de parte do dispositivo de aspersão supersônico (HVOF) [2].

Os combustíveis usuais são acetileno, querosene, propano, propileno, hidrogênio e metilacetileno-propadieno (MAP). A razão de vazão de oxigênio/gás combustível determina a temperatura alcançada pela chama. Por exemplo, a mistura oxigênio-acetileno (1,5:1 em volume) alcança 3170°C e oxigênio-propileno (4:1 em volume) alcança 2900°C.

As altas velocidades das pistolas HVOF têm provocado discussões sobre a real necessidade de que as partículas estejam mesmo no estado líquido para serem obtidos revestimentos de alta qualidade. Admite-se que o impingimento da partícula contra o substrato, ou contra as partículas já depositadas, possa levar a uma fusão superficial pela alta deformação imposta à partícula. A plastificação das partículas sem superaquecimento, ao invés de sua fusão, tem sido considerada relevante de modo a minimizar as tensões residuais [8].

Os processos de aspersão HVOF, apesar de terem sido desenvolvidos como uma alternativa ao processo de aspersão D-Gun, atualmente emergem como competidores ao processo de aspersão a plasma, possuindo como vantagem: custo inicial de instalação bastante inferior a estes dois processos. Além da maior qualidade do revestimento e nível inferior de tensões residuais, as técnicas HVOF possuem eficiência de deposição superior, menor sensibilidade a mudanças no ângulo de aspersão e menos variáveis críticas no processo. Outras características são listadas abaixo [7]:

- ◆ Taxa de alimentação de pó: 1,2 – 4,8 kg/h.
- ◆ Distância de aspersão: 150-300 mm.
- ◆ Aderência da camada: > 90 MPa.
- ◆ Porosidade: < 1%.
- ◆ Espessuras típicas depositadas: 100-300 μm (0,1 – 0,3 mm).
- ◆ Pressões típicas do gás combustível: 3-7 atm.

A alimentação do material de deposição, na forma de pó, é feita de forma concêntrica ao bico da pistola, utilizando gás nitrogênio para transferir o pó, inclusive no trajeto até o bico. O pó é atomizado ao passar por uma câmara quente tipo venturi sendo, além de aquecido, aumentada sua velocidade. O pó não funde devido ao curto intervalo de tempo que estas partículas ficam na fonte de calor, sendo elas apenas aquecidas, permitindo assim um aumento significativo de sua energia cinética. Desta forma, no momento do impacto contra o substrato, elas transferem elevada energia (cinética + impacto \rightarrow elevado calor) [5].

A velocidade de projeção das partículas pelo jato de transferência (fluxo de nitrogênio + propagação na chama) pode atingir até 1200 m/s, sendo este conhecido como processo supersônico. Na atualidade, pistolas mais modernas permitem gerar velocidades dos gases que transferem as partículas entre 3200 e 5000 m/s. Neste tipo de pistola, o gás combustível e o oxigênio se misturam e são atomizados antes de passar através de orifícios para a câmara de combustão, criando assim, uma combustão estável, limpa e uniforme. A pressão da câmara de combustão é monitorada para assegurar a pressão constante e a combustão apropriada [5].

IV. PLASMA

No final dos anos 50 com o rápido crescimento da indústria aeronáutica, uma nova geração de revestimentos teve de ser desenvolvida para serviços a alta temperatura envolvendo o controle da corrosão/erosão, a aplicação de barreiras térmicas, etc. Novas ligas a base de óxidos refratários e carbetos foram desenvolvidas, as quais não podiam ser aplicadas pelos métodos convencionais à chama ou arco elétrico [8]. As pistolas a plasma foram então desenvolvidas para este fim.

Conforme mostrada no fluxograma da **figura 2**, esta técnica pode ser produzida por arco transferido e não transferido. A seguir é mostrada uma descrição destas duas técnicas.

IV.1. PLASMA DE ARCO NÃO TRANSFERIDO (AIR PLASMA SPRAYING)

O processo de aspersão térmica por plasma utiliza o calor de um arco plasma para fundir os materiais de revestimento, na forma de pó. O termo "arco plasma" é utilizado para descrever uma família de processos de trabalho em metais que usam um arco elétrico constringido para fornecer energia térmica de alta densidade. A constringimento do arco é usualmente conseguida fornecendo o arco plasma através de um orifício em um anodo de cobre refrigerado por água. O propósito da constringimento é controlar e aumentar a densidade de energia do fluxo de arco. No processo de aspersão por plasma, um arco elétrico "não transferido" é constringido entre um eletrodo de tungstênio coaxialmente alinhado em um bocal de constringimento. A zona central do plasma é constituída pelo gás inerte ionizado (em geral argônio, podendo ser também nitrogênio) envolvido por um ou mais gases inertes de proteção (argônio, hélio, hidrogênio, nitrogênio ou mistura) [2].

Durante o aquecimento, o gás é parcialmente ionizado, produzindo um plasma. Quando o plasma sai da pistola, moléculas dissociadas de um gás diatômico recombina e liberam calor. O pó é introduzido no plasma, fundido e propelido para o substrato através de um fluxo de alta velocidade. A quantidade de calor, temperatura e velocidade do jato plasma são controladas pelo tipo de bocal, corrente de arco, razão de mistura de gases e taxa de fluxo de gás. O arco opera com corrente contínua de

uma fonte de energia do tipo retificadora. O processo produz um nível de ruído acima de 140 decibéis, exigindo, portanto, instalação em ambiente com isolamento acústico.

Na **figura 7** é mostrado um esquema simplificado do processo a plasma de acordo com o que foi dito anteriormente.

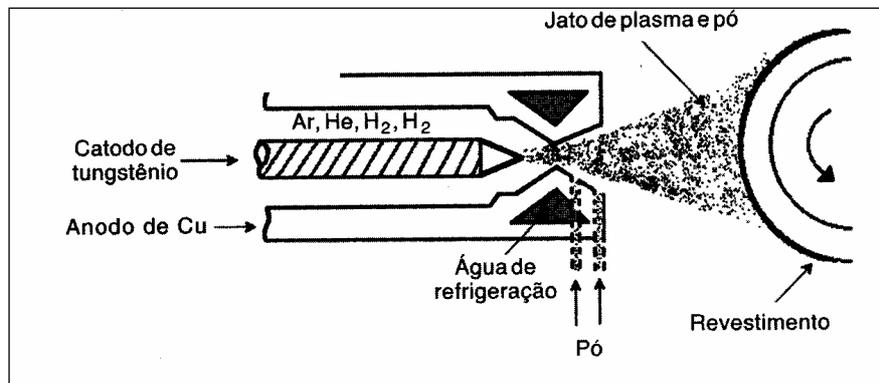


Figura 7: Esquema de parte do dispositivo de aspersão a plasma [2].

A temperatura dos gases no plasma formado pode chegar a 17000°C [9]. Utiliza-se em geral como gás de trabalho, ar ou uma mistura de ar + H₂, ar + He e ar + N₂, algumas vezes N₂ e uma mistura de N₂ + H₂ também são usados. A velocidade na saída da pistola pode alcançar 800 m/s ou mais. A escolha dos gases é feita principalmente pela maior habilidade em fundir as partículas aspergidas. Sendo esta habilidade em geral maior para gases moleculares, especialmente H₂, em vista de uma maior condutividade térmica quando comparado com os gases atômicos. Por outro lado, jatos de gases monoatômicos alcançam maior velocidade [4].

Segundo Bernecki [11], as taxas de deposição podem alcançar 25 kg/h para algumas ligas e velocidades de partícula na faixa de 300 m/s para sistemas de 40 kW e 500 m/s para um sistema de 80 kW. Esta técnica é ainda hoje extensamente usada na indústria aeronáutica, principalmente para aplicação de revestimentos duros de ligas de cobalto. É um equipamento de alto custo inicial, complexo em termos de operação e de pouca mobilidade. Possui a vantagem de depositar praticamente qualquer material pelas altas temperaturas alcançadas, embora pouco calor seja introduzido na superfície a ser revestida. A porosidade destes revestimentos se situa na faixa de 1-7 %. Os valores de aderência da camada variam de 15-25 MPa, podendo alcançar 70 MPa para ligas de NiAl, NiCrAl e Mo [7]. Outras características do processo são listadas abaixo [7]:

- ♦ Taxa de alimentação de pó: 3 – 6,6 kg/h.

- ◆ Dimensão das partículas do pó: 5-100 μm (0,005 – 0,1 mm).
- ◆ Distância de aspersão: 60-130 mm.
- ◆ Espessuras depositadas: 50-500 μm (0,05 – 0,5 mm).
- ◆ Ângulo de aspersão: usualmente 90°.

Algumas variações do processo de aspersão a plasma de arco não transferido são realizadas com controle da atmosfera. A técnica de *Aspersão no Vácuo* (Vacuum Plasma Spraying- VPS), muitas vezes chamada de *Aspersão a Plasma de Baixa Pressão* (Low Pressure Plasma Spraying- LPPS) teve seu desenvolvimento iniciado em função da aplicação de revestimentos resistentes à corrosão a quente, seguindo para aplicações de revestimentos de cobre e tântalo puros na indústria eletrônica. As características desta técnica são basicamente as mesmas da técnica de plasma de arco não transferido, porém operando em atmosfera de vácuo [2].

A *Aspersão a Plasma em Atmosfera Controlada* (Controlled Atmosphere Plasma Spraying – CAPS) é usada com dois propósitos: confinar materiais perigosos (tóxicos ou de auto-ignição) e restringir a formação de óxidos que poderiam ocorrer na aspersão ao ar atmosférico. Neste processo, a resistência adesiva é aumentada, pois mais altas temperaturas do substrato permitem a difusão do revestimento.

Uma outra variação do processo de aspersão a plasma é o chamado *Plasma de Indução* (Radio Frequency Plasma Spraying - RFPS), onde o plasma é gerado por acoplamento eletromagnético, sem o contato com os eletrodos metálicos e apresenta uma atmosfera oxidante. Um aspecto importante desta técnica é uma relativa facilidade de fundir partículas grandes (100-150 μm) devido ao longo tempo de permanência das partículas na chama, em função da baixa velocidade do plasma (da ordem de 10-50 m/s).

IV.2. PLASMA DE ARCO TRANSFERIDO (PLASMA TRANSFERRED ARC -PTA)

O processo de aspersão a plasma de arco transferido, mais conhecido como PTA, adiciona ao processo de aspersão a plasma a capacidade de aquecimento e fusão superficial do substrato. É, praticamente, uma combinação de processos de soldagem e aspersão térmica. A **figura 8** é uma representação esquemática do processo de aspersão a plasma de arco transferido. Nesta técnica, uma corrente secundária é estabelecida entre o eletrodo da pistola e a peça de trabalho condutora

(substrato). A fusão superficial e a profundidade de penetração são controladas pela corrente do arco secundário. O material de adição pode estar na forma de pó, mais comum, ou arame.

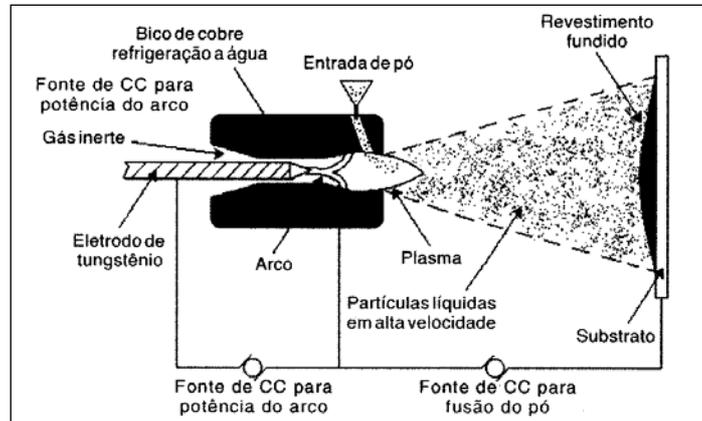


Figura 8: Esquema de parte do dispositivo de aspersão a plasma de arco transferido [2].

Entre as vantagens resultantes deste aquecimento direto, podem-se citar ligação metalúrgica, alta densidade dos revestimentos, altas taxas de deposição e altas espessuras por passe. Nesta técnica menos energia é necessária, quando comparado ao processo de aspersão de arco não transferido. Para a aplicação de alguns carbonetos, por exemplo, o processo de aspersão a plasma de arco transferido usa em torno de 5% da energia necessária no processo de aspersão a arco não transferido, para o mesmo volume de deposição.

V. DETONAÇÃO

Este processo de aspersão é classificado em separado, muito embora pudesse estar colocado junto aos processos de aspersão à chama, visto que ele também emprega a combustão de mistura de gases, porém de forma explosiva.

O sistema D-Gun foi desenvolvido na década de 50 pela Union Carbide, hoje Praxair Surface Technologies, antes mesmo do desenvolvimento da aspersão a plasma e continua sendo a tecnologia mais avançada para aplicações de revestimentos com elevada resistência ao desgaste. Consiste de uma câmara de reação com comprimento longo (450-1350 mm), diâmetro interno de entre 21-25 mm e resfriamento a água. Opera com uma mistura de oxigênio e acetileno (ou propano-

butano) e uma carga de pó. É um processo intermitente que repetidamente aquece e projeta cargas de pó contra o substrato através de sucessivas detonações. Após a ignição do gás, as ondas de detonação aceleram o pó a velocidades da ordem de 750-900 m/s. Cerca de 1-15 detonações por segundo são geradas com purgas de nitrogênio após cada ejeção de pó e antes das sucessivas detonações. A temperatura máxima alcançada pela mistura detonada chega a 4227°C com 45% de acetileno. O ciclo de purga, injeção e detonação é repetido numa frequência de 3 a 6 Hz [3].

A pistola de detonação produz jatos com elevada energia cinética e térmica através do confinamento da combustão na parte interna do tubo em que os pós são introduzidos e isto faz com que depósitos mais densos sejam formados [3].

A taxa de deposição deste processo é relativamente baixa (0,3-0,9 kg/h). O nível de ruído gerado é bastante alto, cerca de 150 dB, devendo o sistema ser instalado em uma sala com isolamento acústico (sendo comum paredes com espessuras de 45 cm de concreto), devendo o operador estar fora da sala. Esta característica implica que o sistema tenha de ser totalmente mecanizado e/ou robotizado. Acredita-se que as partículas que emergem da D-Gun não necessariamente precisam estar fundidas. As ondas de choque e a conversão de energia cinética em calor durante o impacto, determinam revestimentos de grande aderência e baixíssima porosidade, admitindo-se que minúsculos pontos de solda são formados entre as partículas e o substrato e entre as partículas previamente depositadas. Eventualmente as tensões residuais são compressivas como no caso de revestimentos de WC-Co, uma importante vantagem para resistir a condições críticas de desgaste e fadiga [8]. Outras características são citadas a seguir [7]:

- ◆ Taxa de alimentação de pó: 0,96 – 2,4 kg/h.
- ◆ Distância de aspersão: 100 mm.
- ◆ Ângulo de aspersão: pode alcançar valores inferiores ao processo a plasma.
- ◆ Diâmetro do ponto aspergido: 25 mm.
- ◆ Espessura por ciclo de ponto aspergido: 3-10 μm (0,003 – 0,01 mm).
- ◆ Porosidade: 0,5 % para WC-Co, 2 % para Al_2O_3 .
- ◆ Aderência da camada: > 83 MPa (WC-Co), > 70 MPa (Al_2O_3).
- ◆ Espessuras típicas depositadas: 300 μm (0,3 mm).
- ◆ Granulometria de pó necessária: 5-60 μm (0,005 – 0,06 mm).

A pistola consta basicamente de um corpo em forma de barril alongado, no interior do qual é introduzida uma mistura de oxigênio, gás combustível e pó do material de revestimento. Quando se produz a ignição da mistura de gases por meio de uma vela apropriada, uma onda controlada de detonações aquece e acelera as partículas do pó, expulsando-as do barril. A velocidade de saída das partículas pode atingir até 760 m/s, mais do dobro da velocidade do som no ar. A **figura 9** mostra um esquema da pistola do processo D-Gun.

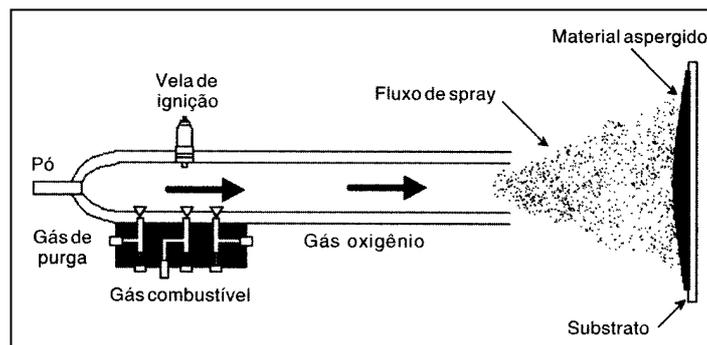


Figura 9: Esquema de parte do dispositivo de aspersão do tipo D-Gun [2].

A **tabela 1** mostra de forma comparativa, algumas propriedades dos processos de aspersão térmica.

Tabela 1: Tabela comparativa entre os processos de aspersão térmica e algumas propriedades [3].

Processo	Fluxo de gás (m ³ /h)	Temp. da chama ou de saída do plasma (°C)	Veloc. de impacto da partícula (m/s)	Força adesiva relativa (a)	Resistência à tração	Teor de óxidos (%)	Custo relativo do processo (a)	Taxa máx. de aspersão (kg/h)	Energia (kW)	Energia requerida p/ fusão (kW/kg)
Chama convencional c/ pó	11	2200	30	3	baixa	6	3	7	25-75	11-22
Chama convencional c/ arame	71	2800	180	4	média	4	3	9	50-100	11-22
Arco elétrico	71	5500	240	6	alta	0,5-3	1	16	4-6	0,2-0,4
HVOF	28-57	3100	610-1060	8	muito alta	0,2	5	14	100-270	22-200
D-gun	11	3900	910	8	muito alta	0,1	10	1	100-270	220
Plasma convencional	4,2	5500	240	6	alta	0,5-1	5	5	30-80	13-22
Plasma de alta energia	17-28	8300	240-1220	8	muito alta	0,1	4	23	100-250	9-13
Plasma a vácuo	8,4	8300	240-610	9	muito alta	(b)	10	10	50-100	11-22

(a) 1(baixa) a 10 (alta), (b): níveis de ppm

A **tabela 2** indica os parâmetros a serem considerados em alguns dos processos de aspersão térmica indicados anteriormente.

Tabela 2: Principais parâmetros de controle dos processos de aspersão térmica [5].

Processos	Parâmetros
Chama convencional – FS	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Pré-aquecimento ◆ Distância ◆ Fluxo de oxigênio ◆ Fluxo de acetileno ◆ Pressão de ar ◆ Fluxo de ar
Arco Elétrico – ASP	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Pressão de ar primário ◆ Pressão de ar secundário ◆ Voltagem ◆ Corrente ◆ Limpeza ◆ Pré-aquecimento
HVOF -modelo DJ Metco	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Pressão de oxigênio ◆ Fluxo de oxigênio ◆ Fluxo de nitrogênio ◆ Pressão de propano ◆ Fluxo de propano ◆ Distância
HVOF -modelo TAFA	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Pressão de oxigênio ◆ Fluxo de oxigênio ◆ Fluxo de querosene ◆ Pressão de querosene ◆ Fluxo de água de refrigeração ◆ Distância

As tabelas mostradas a seguir (**tabelas 3 e 4**) apresentam algumas aplicações para os revestimentos produzidos por aspersão térmica em função da técnica empregada, do tipo de revestimento, da sua finalidade e da temperatura de serviço.

Tabela 3: Revestimentos produzidos por aspersão térmica para aplicações petroquímicas [3].

Componente	Aplicação	Técnica utilizada	Tipo de revestimento
Válvula esfera	Desgaste / corrosão	HVOF	Carbeto de tungstênio
Válvula gaveta	Desgaste / corrosão	HVOF	Carbeto de tungstênio
Haste de êmbolo	Desgaste	Chama convencional	Óxido de cromo
Plataformas de petróleo	Corrosão	Chama convencional	Alumínio
Carcaça de bombas	Restauração dimensional	Arco elétrico	Alumínio-bronze
Cilindros de compressores	Restauração dimensional	Arco elétrico	Aço inoxidável 420
Tanques de processamento	Corrosão	Chama convencional	Alumínio

Tabela 4: Revestimentos produzidos por aspersão térmica para serviços em temperatura elevada [3].

Temperatura de serviço (°C)	Tipo de revestimento	Espessura do revestimento (µm)
Superior a 550	Alumínio	175
Superior a 550, em presença de gases de enxofre	Ni-43Cr-2Ti	375
550-900	Alumínio ou liga alumínio-ferro	175
900-1000	Liga níquel-cromo	375
900-1000, em presença de gases de enxofre	Liga níquel-cromo *	375
	Alumínio *	100

* Este sistema de revestimento consiste de uma camada de alumínio depositada sobre uma camada de níquel cromo.

2.1.2. PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE ANTES DA DEPOSIÇÃO METÁLICA

I. LIMPEZA DO SUBSTRATO

O primeiro passo na preparação do substrato é a remoção de contaminantes como óleo, graxa, tintas, ferrugem, películas de óxidos e umidade. Contaminantes remanescentes entre o substrato e a camada de revestimento irão minimizar o contato metal-metal na interface e reduzir a aderência [3].

O jateamento abrasivo é a técnica mais utilizada para obtenção de limpeza e rugosidade da superfície, consistindo na propulsão de partículas abrasivas na direção do substrato a velocidades relativamente altas [3]. Na aspersão de peças de grande porte, utiliza-se o jateamento para obter ao mesmo tempo limpeza e rugosidade. Superior aderência é atingida com abrasivos que sem contaminar a superfície, proporcionam rugosidade adequada. Aqueles que melhor se enquadram são os abrasivos à base de Al_2O_3 (óxido de alumínio) [12].

Para selecionar de maneira correta o abrasivo mais adequado para determinado jateamento, deve-se considerar o tipo de substrato, a condição da superfície antes da limpeza, a técnica de jateamento abrasivo utilizada, os graus de limpeza e de rugosidade desejados com o jateamento e a reutilização ou não do abrasivo. Além disso, os abrasivos devem estar secos, limpos, pontudos e cortantes, livres de óleo, graxa, umidade e outros contaminantes [13].

A seleção do abrasivo é importantíssima quando o substrato é um metal mole, por exemplo, alumínio, zinco e ligas de magnésio, pois dependendo do tamanho da peça e do material o jateamento pode provocar distorções ou mudanças dimensionais [2]. Os abrasivos também influenciam na velocidade do jateamento. Em geral, partículas abrasivas de tamanho grandes tornam a operação mais lenta [14]. Uma questão importante a ser considerada, diz respeito à reciclagem de abrasivos. Abrasivos podem ser reutilizados desde que pelo menos 80% do material possua granulometria original. Os grãos finos ou contaminados devem ser retirados a fim de não comprometer o desempenho do revestimento.

A forma das partículas do abrasivo também tem influência primordial na aderência, isto é, o impacto de partículas com formas angulares acarreta o arrancamento do material da superfície, originando mais irregularidades e pontos de ancoramento favoráveis à aderência do material depositado, elevando a energia da base de ancoramento [5].

O ângulo de jato abrasivo deve estar compreendido entre 75° e 90° . A distância do bocal ao substrato pode variar de 10 a 30 cm de acordo com o tamanho e o tipo de abrasivo usado, a abertura do bocal e a capacidade do equipamento. Com relação ao tempo, deve-se ficar atento, pois jateamento excessivo pode resultar em textura de superfície inadequada, sendo o controle realizado por inspeção visual. Segundo a norma Petrobras 2568 [15] um tempo de 3 a 4 segundos é normalmente suficiente para conferir a rugosidade necessária.

A norma ISO 8501-1 [16] especifica graus de preparação de superfície e entre os citados na norma, o grau Sa (limpeza por jateamento abrasivo) é o mais comumente

utilizado na limpeza de superfícies antes da deposição metálica. A limpeza Sa é classificada em:

♦ *Grau Sa 1*: Quando examinada a olho nu, a superfície deve estar isenta de óleo, gordura, sujeiras visíveis, carepa de laminação, ferrugem, tinta e matérias estranhas de fraca aderência.

♦ *Grau Sa 2*: Quando examinada a olho nu, a superfície deve estar isenta de óleo, gordura, sujeiras visíveis e de grande parte da carepa de laminação, ferrugem, tinta e matérias estranhas. Todos os contaminantes residuais devem permanecer firmemente aderentes.

♦ *Grau Sa 2½*: Quando examinada a olho nu, a superfície deve estar isenta de óleo, gordura, sujeiras visíveis e também da carepa de laminação, ferrugem, tinta e matérias estranhas. Quaisquer resíduos remanescentes de contaminação devem aparecer somente como ligeiras marcas sob a forma de manchas ou riscas.

♦ *Grau Sa 3*: Quando examinada a olho nu, a superfície deve estar isenta de óleo, gordura, sujeiras visíveis e também da carepa de laminação, ferrugem, tinta e matérias estranhas. A superfície deve apresentar uma cor metálica uniforme.

Para aplicação de revestimentos através da técnica de chama oxiacetilênica, o grau de limpeza Sa 3 é requerido e para a técnica de arco elétrico é possível usar os graus Sa 3 ou Sa 2½.

É importante ressaltar que o grau de limpeza da superfície deve ser mantido até o final da aspersão. Desta forma, é necessário que a superfície seja protegida de contaminações provenientes do transporte, armazenamento e manuseio, pois do contrário ocorrerá recontaminação [2].

II. RUGOSIDADE DO SUBSTRATO

Antes da aplicação do revestimento é necessário que a superfície passe pelo processo de texturização, que em geral já é obtida durante a limpeza, através do jateamento abrasivo [2].

Os principais parâmetros utilizados para avaliar a rugosidade das superfícies são:

- ♦ R_a (*rugosidade média*): parâmetro calculado efetuando-se a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento (y_i) dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média de medição (l_m). R_a pode corresponder à altura de um retângulo de área igual à soma das áreas delimitadas pelo perfil de rugosidade e pela linha média (**figura 10**), tendo como comprimento o percurso de medição (l_m) [17].

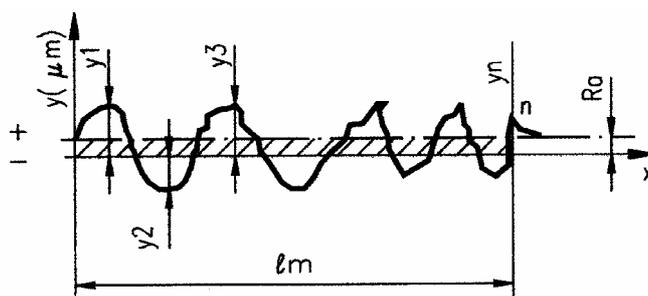


Figura 10: Esquema de medição de R_a [18].

A expressão matemática que representa R_a é dada por:

$$R_a = \frac{(y_1 + y_2 + \dots + y_n)}{n}$$

O parâmetro R_a é o mais utilizado no mundo, apesar disso possui alguns inconvenientes como: (a) caso ocorra um pico ou vale não típico na superfície, o valor da média não sofrerá grande alteração e o defeito será ocultado; (b) outro ponto negativo está no fato de que o valor de R_a não define a forma das irregularidades do perfil, podendo existir um mesmo valor de R_a para superfícies originadas de diferentes processos de usinagem; (c) não faz distinção entre picos e vales [17].

Na **tabela 5** estão apresentados valores mínimos de comprimento de amostragem para diferentes faixas de rugosidade média (R_a), tais valores são recomendados pela norma ABNT NBR 6405 [18].

Tabela 5: Valores de R_a para comprimentos mínimos de amostragem [18].

Rugosidade R_a (μm)	Comprimento mínimo de amostragem (mm)
$0 = R_a \leq 0,3$	0,25
$0,3 < R_a \leq 3,0$	0,80
$R_a > 3,0$	2,50

♦ R_y (*rugosidade máxima*): é o maior valor das rugosidades parciais (Z_i) apresentado no percurso de medição (l_m), isto é, R_y é o somatório da máxima altura e máxima profundidade de rugosidade dentro de l_m , conforme mostra a **figura 11** [17].

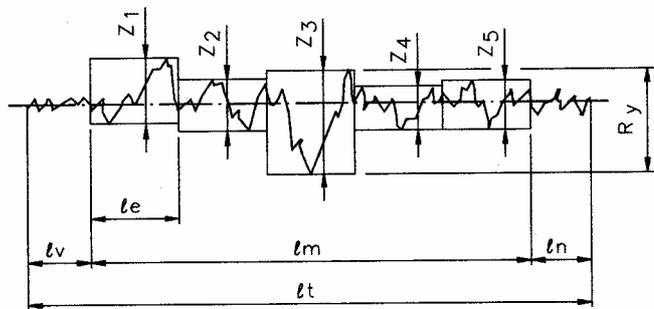


Figura 11: Esquema de medição de R_y [17].

♦ R_z (*rugosidade média*): corresponde à média aritmética dos cinco valores de rugosidade parcial (Z_i), sendo Z_i equivalente à soma dos valores absolutos das ordenadas dos pontos de maior afastamento, acima e abaixo da linha média, existente num comprimento de amostragem (l_e), como mostrado na **figura 11**. Matematicamente, [17]

$$R_z = \frac{(Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5)}{5}$$

A norma Petrobras N-2568 [15] recomenda que a rugosidade da superfície jateada (R_y) deve estar compreendida entre os valores de 75 μm e 120 μm . Ainda segundo a norma Petrobras, é recomendável que sejam realizadas três medidas de rugosidade a cada 10 m^2 de área jateada contínua, sendo que a medida deve abranger cinco medições numa área de 200 x 200 mm, uma no centro geométrico e as outras quatro em cada diagonal da área.

III. PRÉ-AQUECIMENTO

Outra atividade que deve tomar parte do processo de preparação da superfície de aspersão térmica é o pré-aquecimento do substrato, o qual tem como objetivo proporcionar a queima e volatilização de graxas, óleos e umidade retidos junto à superfície do metal. Em outros casos, ele pode retardar o resfriamento das partículas para melhorar o contato substrato / partícula e promover ligação térmica. Todavia, cuidados devem ser tomados, pois altas temperaturas, por tempos longos, podem resultar na produção de espessas camadas de óxidos. Na prática, sugere-se que as superfícies sejam pré-aquecidas a temperaturas entre 80 e 120°C (para depositar alumínio). Este pré-aquecimento pode ser feito por uma chama redutora da própria pistola de aspersão térmica [2,5].

2.1.3. CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS POR ASPERSÃO TÉRMICA

Os revestimentos aspergidos são formados por depósitos de sucessivas camadas de gotículas líquidas que se achatam e solidificam, resultando em uma macroestrutura conhecida como lamelar ou lenticular. Quando do impacto das partículas aquecidas e aceleradas sobre o substrato, estas se achatam na forma de pequenas panquecas. Ao incidirem sobre o substrato, essas pequenas panquecas se resfriam a uma velocidade extremamente alta e se ancoram mecanicamente nas irregularidades da superfície. Uma estrutura típica de revestimentos aspergidos é constituída de lamelas do material aspergido entremeada de inclusões de óxidos, microtrincas, partículas sólidas e porosidade. A **figura 12** mostra, de maneira esquemática, a estrutura típica de um revestimento produzido por aspersão térmica, onde são identificados seus principais defeitos. Uma maior ou menor quantidade desses defeitos influenciará diretamente nas propriedades do revestimento [2].

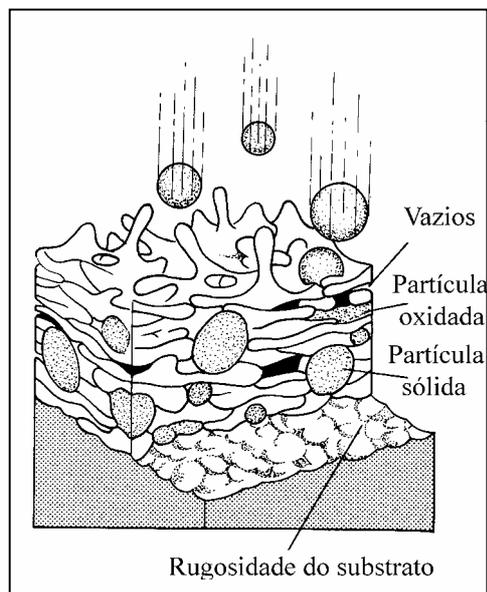


Figura 12: Estrutura típica de um revestimento produzido por aspersão térmica [3].

No impacto com o substrato ou com o próprio revestimento, as partículas aspergidas podem estar total ou parcialmente líquidas. Isto porque na prática, um mesmo jato resulta em uma ampla faixa de distribuição de velocidades e temperaturas. No impacto, as partículas sólidas irão rebater ou serão aprisionadas, formando ligações fracas com o resto do revestimento. Este é um dos motivos porque os parâmetros de aspersão, para a maioria dos métodos de deposição, devem ser otimizados de tal forma que a grande maioria das partículas seja fundida no jato [2].

A qualidade dos revestimentos depende de um grande número de variáveis, tais como: material, distribuição de tamanhos das partículas a serem aspergidas, distância pistola / substrato, velocidade de solidificação, ângulo de aspersão, velocidade de fluxo, pressão, tipo de gás e também características do substrato como material, temperatura, rugosidade e limpeza [2]. Estando estas variáveis diretamente ligadas às propriedades dos revestimentos aspergidos (aderência, porosidades e teor de óxidos), uma vez alcançadas as condições ideais, o material possuirá uma elevada vida útil.

A seguir será feita uma descrição de algumas propriedades dos revestimentos.

I. ADERÊNCIA

A resistência de um revestimento produzido por aspensão térmica depende da aderência entre a camada e o substrato, bem como da coesão entre as partículas depositadas. A aderência é um requisito essencial para o bom desempenho do revestimento, pois de nada adianta ter uma camada com espessura ideal e livre de poros se a mesma não tem aderência suficiente. Ela é medida, em geral, como a força necessária para separar o revestimento do substrato, sendo o preparo adequado da superfície do substrato o fator determinante para obtenção de bons resultados [5].

De forma geral, pode-se afirmar que as propriedades físicas e o comportamento mecânico de um depósito aspergido dependem da aderência entre as lamelas e o substrato, da resistência coesiva entre as lamelas, do tamanho e morfologia dos poros, da presença de trincas e da microestrutura das lamelas [2].

As lamelas não fazem um contato perfeito em toda sua superfície. Por uma série de razões, existem entre elas camadas de óxido e impurezas. A própria forma com que as gotículas atingem o substrato vai interferir na presença de uma maior ou menor área de contato entre as lamelas. Em uma mesma lamela pode existir uma série de áreas de contato, e estas são chamadas de “regiões de microssoldagem” ou “zonas ativas” e, normalmente correspondem de 20 a 30% da área total da lamela.

Uma grande quantidade de testes pode ser usada para avaliar a aderência de um revestimento aplicado por aspensão térmica. Atualmente o ensaio mais utilizado é o de tração (*Pull-off test*). Este método é baseado na aplicação de uma força trativa crescente perpendicularmente ao plano da interface revestimento/substrato, até que ocorra a falha. Para a aplicação da força trativa é necessário a utilização de adesivo apropriado entre a face revestida do corpo-de-prova e a face de um corpo extrator. Para que o ensaio tenha validade, a resistência do adesivo deve ser no mínimo igual à aderência entre o revestimento e o substrato que se pretende medir [2,19]. A **figura 13** mostra um esquema básico do ensaio de tração.

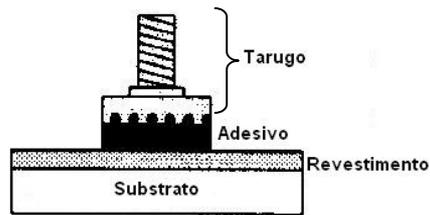


Figura 13: Arranjo básico de um ensaio de tração.

Através do ensaio de aderência por tração, quatro tipos básicos de fraturas podem ocorrer e elas são classificadas em função do local predominante da ruptura:

- 1- **Adesiva:** a ruptura ocorre na interface revestimento / substrato (falha devido à perda de aderência);
- 2- **Coesiva:** a ruptura ocorre entre as camadas do revestimento (falha devida à falta de coesão);
- 3- **No adesivo:** a ruptura ocorre em qualquer posição no interior do adesivo ou nas suas interfaces. Neste caso, o teste deve ser considerado inválido, pois somente será possível saber que a aderência do revestimento é superior ao valor obtido.

A **figura 14** mostra um esquema do tipo de fratura resultante do teste de aderência.

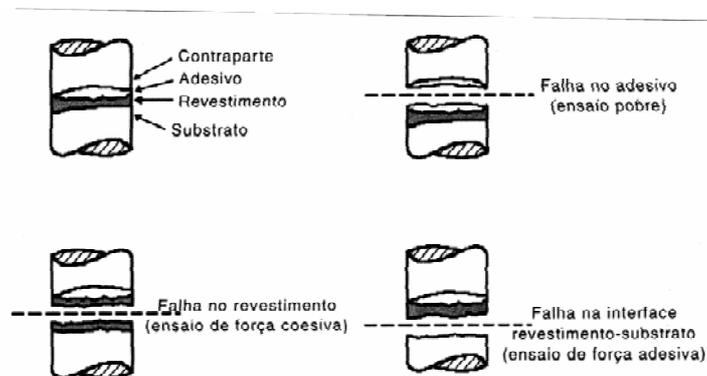


Figura 14: Tipos de fratura resultante do teste de aderência [2].

Uma alternativa para medir a aderência é a realização de ensaios de dobramento. Este ensaio consiste no dobramento do corpo-de-prova, até atingir 180°, apoiado em cutelos ou livre. Para realizar o teste de dobramento, amostras com o mesmo material e com as mesmas condições de aspensão devem ser confeccionadas. A ocorrência de trincas ou desprendimento do revestimento fornece um valor relativo da ductilidade,

permitindo a comparação de materiais e processos de deposição. As superfícies testadas podem ser analisadas tanto a olho nu, como com a utilização de uma lupa com 10 vezes de aumento [2].

A norma Petrobras N2568 [15] propõe critérios de avaliação para os ensaios de dobramento, que estão apresentados na **tabela 6**.

Tabela 6: Critério de avaliação dos ensaios de dobramento para aprovação das camadas [15].

<i>Condição</i>	<i>Aparência da Superfície</i>
Ideal	Sem micro-trincas ou micro-trincas superficiais
Marginal	Contém micro-trincas sem desgarramento ou deslocamento da camada
Rejeitada	Contém trincas e fendas com desgarramento ou deslocamento da camada

Após o ensaio, o revestimento do corpo-de-prova não pode ter indícios de trincamento grosseiro ou deslocamento (**figura 15 c**). Trincas finas e curtas na região próxima ao dobramento são permitidas (**figura 15 a**). De forma geral, a camada é considerada reprovada quando é possível remover a camada pela incisão de uma lâmina de faca ou canivete junto às trincas existentes após o ensaio (**figura 15 b**).

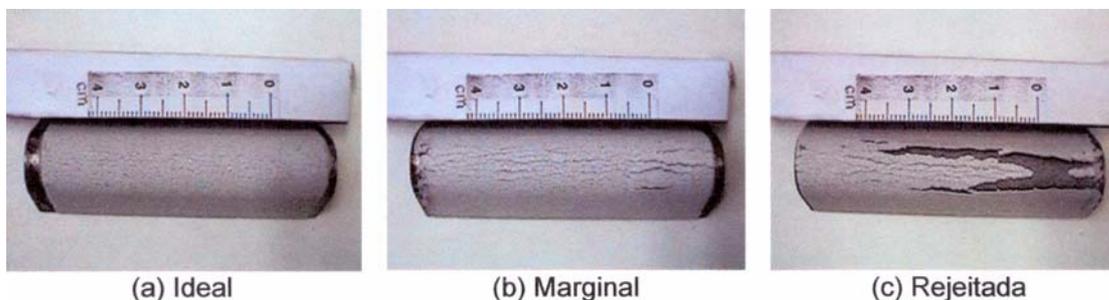


Figura 15: Padrões para avaliação das trincas e descontinuidade em corpos de prova revestidos e ensaiados por dobramento [15].

II. POROSIDADE

Como os revestimentos obtidos por aspersão térmica são formados por superposição de partículas achatadas, eles apresentam um alto grau de porosidade. Esta porosidade consiste tanto em cavidades isoladas, como em cavidades interconectadas capazes de permitir que líquidos e até gases penetrem até o substrato, tal fato constitui um grave problema, pois a penetração de espécies agressivas irá acelerar o processo de degradação do revestimento.

Vazios presentes entre o substrato e o revestimento também podem ocorrer. A porosidade que expõe o substrato é conhecida como permeabilidade. A porosidade é função do tipo de pistola utilizada e das condições de operação. Normalmente, depósitos obtidos com pós metálicos são mais porosos, devido ao grande número de partículas sólidas incorporadas, isto ocorre, por exemplo, quando algumas partículas metálicas não sofrem fusão na pistola ou sofrem solidificação durante o trajeto do bico da pistola até a superfície do substrato [12].

Estudos realizados por McPherson [20, 21] estimaram que a área real de contato da lamela com o substrato e posteriormente com as outras camadas de revestimento é de 30% da área disponível em suas redondezas e medidas diretas de porosidade interlamelar mostraram que a porosidade possui um tamanho de 10 a 100 μm .

Como a porosidade é inerente à maioria dos processos convencionais de aspersão térmica, Vreijling [22] em seus estudos classificou em sete tipos as porosidades de revestimentos produzidos por aspersão térmica, de acordo com o mecanismo de formação, conforme mostra a **figura 16**.

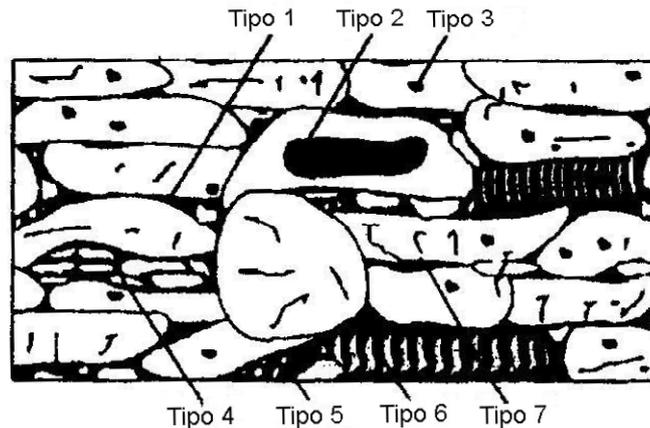


Figura 16: Possíveis tipos de porosidade existentes em um revestimento aplicado por aspersão térmica [23].

- ◆ Tipo 1: porosidade formada entre as lamelas e causada pelo empilhamento de partículas separadas. Este tipo de porosidade pode estar relacionada ao tamanho da partícula aspergida e a característica do material de alimentação.
- ◆ Tipo 2: porosidade formada por bolsas de gás preso causadas pela turbulência do fluxo de gás durante o processo de aspersão.
- ◆ Tipo 3: porosidade manifestada na forma de bolhas de gás causada pela dissolução do gás no metal fundido que se desenvolveram com o resfriamento do metal.
- ◆ Tipo 4: porosidade causada pela desintegração de partículas sólidas após o impacto, durante o processo de deposição.
- ◆ Tipo 5: porosidade ocasionada pela condensação de partículas parcialmente evaporadas e que foram identificadas como partículas contendo resíduos de pó.
- ◆ Tipo 6: porosidade resultante de contração de solidificação.
- ◆ Tipo 7: porosidade que resulta em micro-trincas, independente de sua origem de formação.

Apesar de não existir um consenso de opiniões com relação aos mecanismos de porosidade, existe um entendimento comum de que a porosidade precisa ser controlada através da seleção de parâmetros de aspersão apropriados. Por exemplo, o controle da temperatura e da velocidade das partículas durante o processo de aspersão térmica está diretamente relacionado ao mecanismo de deformação da lamela no impacto com o substrato ou com outras lamelas e com formação de porosidades [23].

Do ponto de vista de propriedades dos revestimentos, é importante entender que os poros finos entre as lamelas são característicos da estrutura dos revestimentos aspergidos e não podem ser completamente eliminados através de variações nas condições do processo. Ao trabalhar em atmosferas de baixa pressão ou com maiores velocidades de partículas, pode-se em alguns casos, reduzir esse efeito, porém não eliminá-lo completamente [2].

Uma maneira de minimizar os efeitos da porosidade é a aplicação de selantes sobre a superfície revestida ao término da aspersão térmica para a impregnação ou vedação dos poros. A vedação dos poros reduz a área exposta minimizando a corrosão.

A quantificação da porosidade pode ser feita através da observação de corpos-de-prova em microscópio ótico, auxiliado por analisador de imagens. O equipamento permite quantificar os seguintes parâmetros: área da camada examinada, fração de área de poros, área média dos poros e número de poros.

As mais comuns fontes de porosidade são:

♦ **Ângulo de aspersão:** A porosidade do revestimento diminui quando o ângulo se aproxima de 90° . Sendo 45° o ângulo de impacto mínimo aceitável, pois a partir deste valor propriedades como força de ligação e coesão do revestimento ficará comprometida. A **figura 17** mostra um esquema com diferentes ângulos de aspersão.

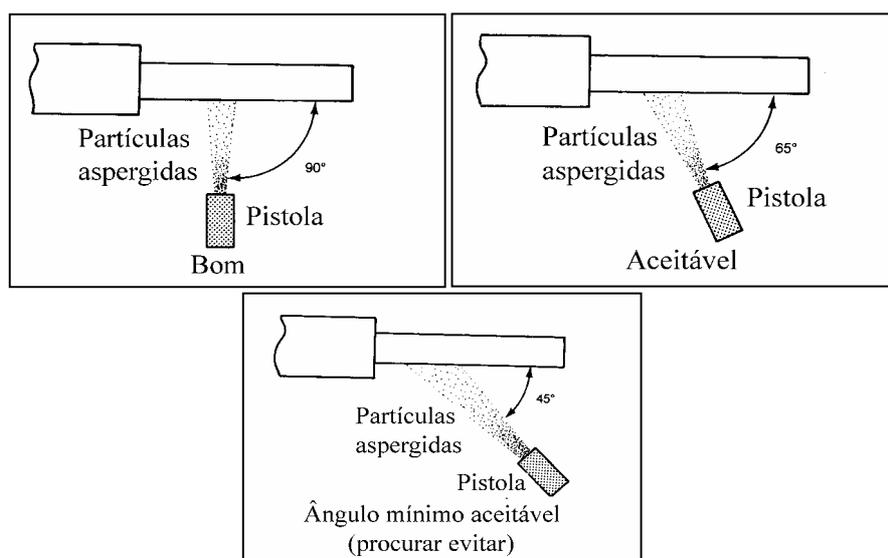


Figura 17: Ângulos da pistola de aspersão [3].

♦ Partículas sólidas ou não fundidas: Dependendo da temperatura das partículas, as gotículas que irão de encontro ao substrato / revestimento podem se encontrar desde o estado fundido até o estado sólido. As partículas no estado líquido escoam facilmente e fecham a maior parte dos vazios. Por outro lado, as partículas sólidas irão aderir superficialmente na rugosidade do depósito dificultando o contato entre as partículas posteriores, acarretando assim vazios / porosidades no revestimento (**figura 18**) [3].

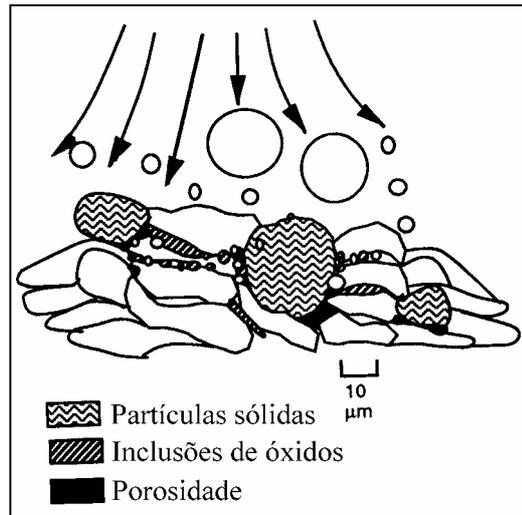


Figura 18: Esquema de formação dos depósitos contendo partículas sólidas, inclusões de óxidos e porosidades [3].

Apesar de na maioria das vezes as porosidades causarem diminuição da aderência entre o revestimento e o substrato e diminuição da resistência à corrosão, a existência de poros num revestimento pode não ser prejudicial. Pelo contrário, existem casos onde a porosidade é desejada, por exemplo, em revestimentos usados como barreira térmica (TBC: Thermal Barrier Coatings) que são geralmente compostos por óxidos cerâmicos, onde a inclusão de 8 a 15 % de porosidade aumenta ainda mais suas capacidades isolantes. A porosidade também aumenta a resistência a choques térmicos e ciclos de temperatura, além de ser muito útil em próteses de implantes médicos, onde 4% de poros são incluídos com o objetivo de permitir que a matéria do osso cresça entre o revestimento e com isso o processo de cicatrização seja acelerado.

III. OXIDAÇÃO DAS PARTÍCULAS

Inclusões de óxidos em revestimentos metálicos são geralmente vistas como fases escuras e alongadas que podem ser observadas na seção transversal do revestimento, paralelas ao substrato. Óxidos são produzidos pela interação partícula aspergida / atmosfera e/ou pelo aquecimento da superfície do revestimento durante a deposição. Interação entre as partículas quentes com o ambiente, geralmente ar, faz com que a superfície das partículas sejam cobertas por filmes de óxidos. Quando as partículas espalham-se no impacto com o substrato ou com camadas já formadas de revestimento, a superfície do filme óxido rompe e eles tornam-se parte do depósito como gotículas solidificadas entre as camadas [3].

Outro fator importante de ser mencionado é que as inclusões de óxidos aumentam a dureza do revestimento e isto pode gerar revestimentos quebradiços, pois óxidos fraturam facilmente. Caso o teor de óxidos seja bastante elevado, pode haver uma dificuldade de coesão entre as camadas depositadas, provocando uma diminuição da força coesiva do revestimento. Desta forma, inclusões de óxidos são normalmente consideradas prejudiciais às propriedades dos revestimentos, pois diminuem a adesão / coesão e aumentam a porosidade do revestimento. Por outro lado, em algumas aplicações inclusões de óxidos são desejadas, pois podem aumentar a resistência ao desgaste e diminuir a condutividade térmica [3].

Existem alguns parâmetros que podem minimizar as inclusões de óxidos, são eles [3]:

- ◆ Remoção de ambiente reativo através do uso de câmaras de gases inertes;
- ◆ Redução da temperatura média das partículas pela diminuição do poder calorífico dos jatos de aspersão;
- ◆ Redução da temperatura na superfície substrato / revestimento usando jatos de ar ou aumentando a velocidade de aspersão;
- ◆ Uso de partículas de pó para a alimentação com tamanho adequado. Partículas grandes têm uma razão área superficial por volume menor, o que minimiza a quantidade total de óxidos.
- ◆ O controle da distância entre a pistola e o substrato é de vital importância para a qualidade dos revestimentos. Fatores como oxidação em movimento, perda de energia

cinética durante o transporte das partículas e temperatura da partícula no impacto estão relacionados com a distância. Pistolas automatizadas evitam tais problemas.

2.1.4. PÓS-TRATAMENTOS DOS REVESTIMENTOS

Como a porosidade é inerente aos processos de aspersão térmica, é comum a utilização de revestimentos orgânicos (selantes e/ou esquemas de pintura) logo após a deposição metálica a fim de fechar os poros. Este procedimento é de grande importância quando o revestimento metálico for utilizado em ambientes corrosivos.

A combinação de revestimentos metálicos produzidos por aspersão térmica com esquemas de pintura é denominada de "sistemas duplex". Revestimentos duplex utilizando zinco ou alumínio como metal de revestimento são bastante utilizados para proteção contra corrosão de pontes, navios e instalações de óleo e gás. Este sistema protetor pode fornecer uma vida útil longa (superior a 20 anos), mas casos de rápidas degradações, principalmente para os revestimentos de alumínio vem limitando sua utilização [24].

Segundo estudos existentes na literatura [25], quando revestimentos duplex estão galvanicamente ligados ao aço nú, um processo de corrosão galvânica do metal aspergido termicamente inicia-se, com a reação catódica de redução de oxigênio ocorrendo na superfície do aço, enquanto que a reação anódica de oxidação do revestimento metálico ocorre sob o revestimento orgânico. Em ambientes contendo cloreto, como a atmosfera marinha, os íons cloreto migram para debaixo do revestimento orgânico a fim de equilibrar as cargas positivas dos íons metálicos. No caso de revestimentos duplex de alumínio, há formação de cloreto de alumínio sob a camada orgânica. Como o cloreto de alumínio é altamente instável em presença de água, ocorre a formação de ácido clorídrico, havendo assim uma acidificação do eletrólito nesta região e uma nova reação catódica, evolução de hidrogênio, inicia. Como os filmes de óxido de alumínio são instáveis em pH ácido, o revestimento de alumínio produzido por aspersão térmica não estará protegido pelo filme passivante e o alumínio irá corroer ativamente [24].

No caso dos revestimentos duplex de zinco esta rápida degradação não é observada, pois o cloreto de zinco formado não acidifica o meio ao se dissolver em água, não há formação de ácido clorídrico [24].

Quando aplicada somente uma fina camada de selante sobre o revestimento de alumínio, não haverá degradação através do mecanismo indicado acima, pois o eletrólito não penetrará sob a fina camada de selante e dificilmente o pH nesta região será ácido. Avaliações realizadas em amostras expostas em meio offshore mostraram a presença de óxido de alumínio sobre a superfície do revestimento, não sendo observada corrosão significativa do alumínio [24].

Existem algumas vantagens na utilização de selantes como pós-tratamento dos revestimentos produzidos por aspersão térmica, são elas [26]:

- ◆ A penetração do selante nos poros reduz a área total exposta e com isso há redução também da taxa de dissolução do revestimento.
- ◆ A superfície fica com uma textura menos rugosa, prevenindo a retenção de sujeiras e outros contaminantes.
- ◆ Há uma melhor manutenção do revestimento, que permanece mais limpo através do efeito de "alisamento" da superfície.
- ◆ O selante pode conter pigmentos e com isso obter coloração.
- ◆ O revestimento selado é um sistema protetor completo, não havendo necessidade de pinturas adicionais sobre a superfície.

O bom desempenho dos selantes está diretamente relacionado com as seguintes propriedades: [24]

- ◆ Baixa viscosidade (3 poise ou menos para facilitar uma boa penetração).
- ◆ Baixa razão de sólidos por volume.
- ◆ Caso o selante seja pigmentado, os pigmentos sólidos devem ser pequenos para não impedir o bom escoamento do selante pelos poros.
- ◆ O selante deve absorver pouca água para resistir à umidade.
- ◆ Deve existir uma compatibilidade entre pigmento e o metal de aspersão.
- ◆ O selante deve ser compatível com ambiente de trabalho.
- ◆ O selante deve possuir baixa espessura, geralmente 75 µm ou menos.

Resinas vinis, fenólicas, epóxi-fenólicas ou resinas poliuretânicas são muito utilizadas em revestimentos de zinco e alumínio, para proteção anti-corrosiva. Ao contrário dos selante de borracha clorada que não são adequados para uso nestes revestimentos [2].

É possível alcançar melhores resultados em revestimentos de alumínio e suas ligas, misturando-se ao selante flocos de alumínio, pois desta forma o alumínio preenche os poros retardando a penetração do eletrólito. Selantes de silicone pigmentados com alumínio são recomendados em atmosferas oxidantes e em altas temperaturas (até 480°C) com revestimentos de alumínio e zinco-15%alumínio [2].

Para aplicações tanto em água doce como em água salgada, pode ser utilizado o selante de piche de carvão epóxi. Quando pigmentado com alumínio, este selante é recomendado em revestimentos de liga de alumínio e níquel-cromo operando em temperaturas de 870 a 980°C [2].

2.2. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Estudos sobre corrosão e determinação da resistência à corrosão de materiais podem ser obtidos a partir de técnicas eletroquímicas. Determinação de potencial a circuito aberto, curvas de polarização anódica e catódica, polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica são algumas das técnicas existentes. A seguir serão feitos alguns comentários sobre as técnicas mencionadas.

2.2.1. MEDIDAS DE POTENCIAL A CIRCUITO ABERTO

As medidas de potencial a circuito aberto são realizadas em função do tempo de imersão. De uma forma geral, o aumento do potencial indica que o meio tem tendência oxidante com possibilidade de formação de filmes protetores (óxidos do metal ou filmes de inibidores). Ao contrário, se o potencial diminui é porque o meio apresenta características redutoras ou não oxidantes, e pode indicar dissolução ativa ou formação de filme catódico. As medidas de potencial devem ser seguidas de outras técnicas eletroquímicas para melhor caracterização do estado de superfície do material.

2.2.2. ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO

A interface de um metal imerso em uma dada solução pode ser caracterizada por uma relação corrente-potencial. Por esta razão, o estudo eletroquímico desta interface pode ser feito através da análise de curvas de polarização (curvas $E \times i$) do sistema em condição estacionária. Estas curvas representam o registro da corrente, resultante de variações do potencial (ou vice-versa) aplicado em um dado material.

Esta técnica é uma ferramenta muito utilizada para a análise de potenciais de proteção e no estudo de películas depositadas nas superfícies de diversos tipos de metais. Na **figura 19**, encontra-se uma representação típica onde são mostradas as curvas de polarização anódica e catódica e as respectivas retas de Tafel.

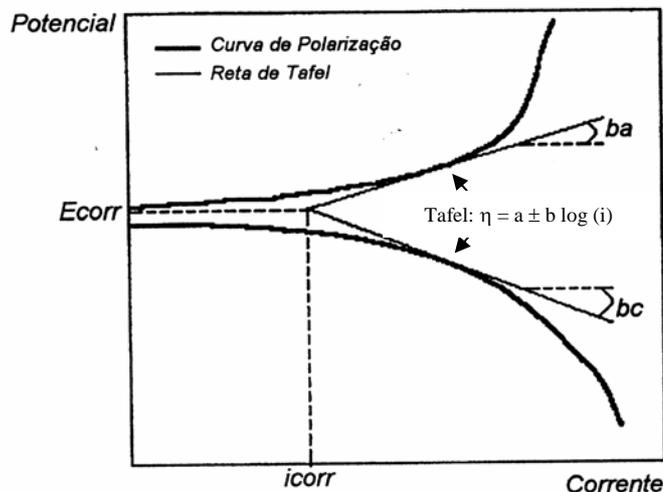


Figura 19: Curva de polarização.

Embora seja um método bastante tradicional, as informações obtidas a partir das curvas de polarização são muito limitadas do ponto de vista cinético, uma vez que apenas o processo mais lento, dentre as diversas etapas usualmente envolvidas nos processos de interface (transporte de massa entre a interface e o seio da solução, recobrimento da superfície por espécies adsorvidas, transferência de carga na interface, formação de filmes na superfície do eletrodo e queda ôhmica na solução e/ou filme), será o

responsável pela curva obtida. Dessa forma, a caracterização do processo de interface não pode ser feito apenas com esse método, sendo necessária a utilização de métodos não estacionários, como a impedância eletroquímica, por exemplo.

2.2.3. ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO LINEAR

A técnica eletroquímica de resistência à polarização linear é muito utilizada para a determinação da taxa de corrosão em laboratório e aplicações em campo. Seu procedimento experimental envolve ensaios com a polarização do corpo-de-prova, porém numa faixa de potencial muito reduzida (geralmente de 5 a 20 mV). Portanto, a resistência à polarização linear (R_p) é definida como a inclinação da curva de polarização no ponto correspondente ao potencial de corrosão, ou seja:

$$R_p = \left(\frac{\partial E}{\partial i} \right)_{E_{corr}} \quad (1)$$

As bases teóricas do método foram estabelecidas por Stern & Geary [26], através da relação:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)} * \frac{1}{\left(\frac{\partial E}{\partial i} \right)_{i=0}} \quad (2)$$

onde, β_a e β_c são as constantes de Tafel anódica e catódica.

Considerando,

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)}$$

chega-se à seguinte relação:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (3)$$

A equação (3) permite obter o valor de i_{corr} a partir dos valores experimentais de R_p e B . A taxa de corrosão poderá ser calculada, então, através da equação de Faraday:

$$\frac{\Delta W}{\Delta t} = e \cdot i_{corr} \quad (4)$$

sendo,

$$e = \frac{M}{nF}$$

onde,

ΔW : variação da massa do metal;

Δt : tempo;

e : equivalente eletroquímico;

M : massa atômica;

n : número de valência;

F : constante de Faraday.

Stern & Geary [26], sugerem uma aproximação, que considera R_p não como a tangente à curva E_{xi} , mas como a inclinação de um trecho linearizado desta curva próximo ao E_{corr} , ou seja:

$$R_p = \frac{\Delta(E - E_{corr})}{\Delta i} \quad (5)$$

Dessa forma, a curva determinada por uma polarização de até, no máximo, 20 mV nos sentidos anódico e catódico, é linearizada e o valor de R_p é determinado através da inclinação dessa reta.

2.2.4. ENSAIOS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Em geral, os processos que ocorrem em uma interface metal / solução podem ser separados em diversas etapas.

No caso onde ocorre a formação de uma camada de filme passivo na superfície do metal, devem ser considerados:

1. Transporte de massa entre a interface metal/solução.
2. A adsorção de espécies químicas ativas na superfície do metal.
3. A transferência de carga na interface metal/solução.

4. A formação do filme passivo.
5. A queda ôhmica na solução e/ou no filme.

Métodos não-estacionários são muito utilizados para a caracterização desses processos de interface. Neste caso, estuda-se a resposta da interface metal/solução a uma perturbação, seja em potencial ou corrente. Dessa forma, torna-se possível a análise do sistema em estudo, separando-se as etapas de 1 a 5, descritas acima.

Dentre as diversas técnicas não-estacionárias, destacaremos a seguir a impedância eletroquímica.

As perturbações introduzidas no sistema podem ser realizadas a grandes sinais ou a pequenos sinais. As perturbações a pequenos sinais são importantes, pois quaisquer que sejam as formas de perturbações, podem ser sempre interpretadas em termos de impedância eletroquímica, que, por definição, é a relação entre uma perturbação em potencial ΔE e sua resposta em ΔI , ambas senoidais.

Para uma melhor compreensão da técnica de impedância eletroquímica será introduzida, a seguir, uma breve descrição do chamado "degrau de potencial ou corrente" [27].

O degrau de potencial ou corrente consiste em sobrepor à regulação potencioestática uma perturbação $\Delta E = E_2 - E_1$ em potencial ou, no caso, da galvanostática ou uma perturbação em corrente $\Delta I = I_1 - I_2$, observando-se a respectiva resposta em corrente ou potencial.

Se a perturbação aplicada no ΔE for de baixa amplitude (da ordem de $\cong 10\text{mV}$) [28], o sistema em torno de E_1 poderá ser considerado linear, facilitando o tratamento matemático. Nos métodos não lineares o sistema pode mudar consideravelmente suas características, sofrendo diversos processos eletroquímicos, enquanto que nos métodos lineares, estuda-se apenas o processo que ocorre em torno de um ponto em questão. Variando-se o ponto de estudo, é possível explorar todo o aspecto de uma determinada curva de polarização.

Sendo a perturbação linear, pode-se calcular a impedância de um eletrodo, efetuando-se a divisão da Transformada de Laplace da perturbação ΔE pela transformada de sua resposta ΔI , conforme a equação (6):

$$Z(\omega) = \frac{\int_0^{\infty} \exp(-j \omega t) \Delta E(t) dt}{\int_0^{\infty} \exp(-j \omega t) \Delta I dt} \quad (6)$$

onde, $j = \sqrt{-1}$

De outra forma, pode-se chegar à expressão da impedância eletroquímica, fazendo-se uma analogia à Lei de Ohm.

O sinal de potencial, expresso como função do tempo, tem a forma:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (7)$$

onde,

$$\omega = 2 \pi f ;$$

E_0 : amplitude do sinal do potencial;

ω : frequência em rad/s;

f : frequência em Hertz.

O sinal de resposta em corrente, em um sistema linear, é defasado em relação ao sinal de potencial, e possui amplitude distinta, sendo expresso como:

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \varphi) \quad (8)$$

onde,

I_0 : amplitude do sinal da corrente;

φ : ângulo de defasagem.

Conhecendo-se a Lei de Ohm,

$$R = \frac{V}{I}$$

é possível calcular a impedância de um sistema linear conforme a equação (9), descrita abaixo:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \varphi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \varphi)} \quad (9)$$

Utilizando-se a relação de Euler,

$$\exp(jx) = \cos x + j \operatorname{sen} x \quad (10)$$

é possível representar a impedância como uma função complexa:

$$E(t) = E_0 \exp(j \omega t) \quad (11)$$

$$I(t) = I_0 \exp(j \omega t - j \varphi) \quad (12)$$

\therefore

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = Z_0 \exp(j \varphi) = Z_0 (\cos \varphi + j \operatorname{sen} \varphi) \quad (13)$$

onde,

Z :impedância do eletrodo em função da freqüência.

Um método utilizado para avaliação da linearidade do sistema é o da análise da Curva de Lissajous. Ao plotarmos no eixo das abscissas a senóide aplicada no potencial e, no eixo das ordenadas, a resposta também senoidal em corrente, obtém-se uma elipse conhecida como Lissajous, representada de forma esquemática na **figura 20**.

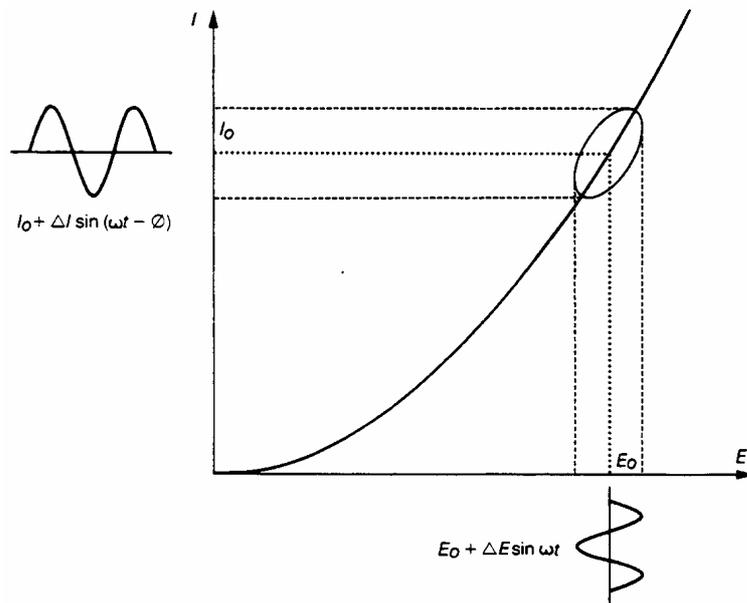


Figura 20: Curva de Lissajous.

O Diagrama de Nyquist (**figura 21**) é obtido plotando-se a parte real da impedância no eixo das abscissas e o inverso da parte imaginária, nas ordenadas. Cada ponto do Diagrama representa um vetor impedância em uma dada frequência, de módulo $|Z_0|$, e ângulo de fase φ entre o vetor e o eixo x . Entretanto, nessa representação a frequência de medida deve ser associada a cada ponto no gráfico.

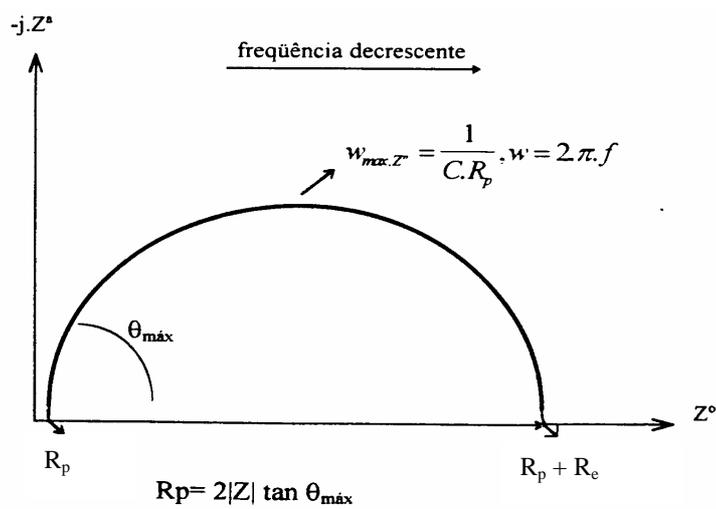


Figura 21: Diagrama de Nyquist.

Outra forma de representar os dados de impedância é o Diagrama de Bode (**figura 22**), onde são plotados gráficos do tipo $\log|Z| \times \log(\omega)$ e $\log|Z| \times \phi$, permitindo, dessa forma, a identificação da frequência em cada ponto.

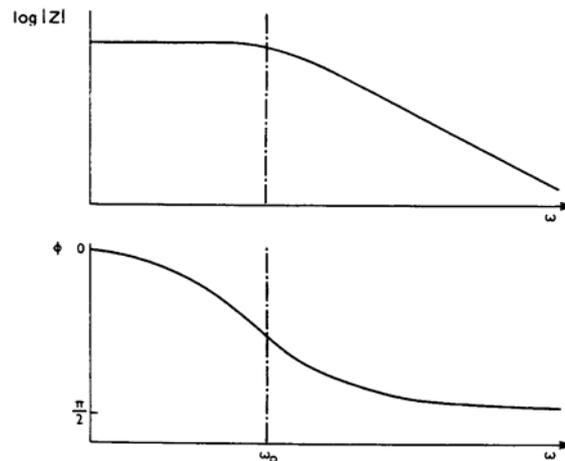


Figura 22: Diagrama de Bode.

2.3. CORROSÃO EM MEIOS MARÍTIMOS [29]

O meio marítimo é o mais corrosivo de todos os meios naturais e compreende desde a atmosfera contaminada com sal do mar até as regiões mais profundas do oceano e o lodo do fundo do mar. Os componentes e estruturas que são normalmente expostos a meios marítimos são, por exemplo, as bombas e tubulações de água do mar, navios, submarinos, cais, estacas e plataformas de petróleo costeiras. A água do mar é um meio muito complexo e os seus principais parâmetros do ponto de vista da corrosão, são o teor de oxigênio, temperatura, salinidade e pH. Estes parâmetros variam com a localização geográfica, tempo do ano e profundidade.

O meio marítimo pode ser dividido do ponto de vista da corrosão em 5 zonas: zona lodosa, zona de imersão total, zona entre marés, zona de respingos e zona atmosférica. A posição destas zonas sobre qualquer estrutura depende de sua localização e variação de marés e da estabilidade do nível do leito do mar. A zona lodosa pode variar dependendo do nível de sedimentação, força das marés e da ação das hélices dos navios próximo às regiões costeiras. As zonas de imersão total e entre marés são geralmente

cobertas com acumulações espessas de fauna e floras marinhas. O limite superior da zona entre marés delimita o limite inferior da zona de respingos. A zona de respingos é exposta a ondas e borrifos de água e a zona atmosférica é exposta ao sol, chuva e vento.

O teor de oxigênio na água do mar varia consideravelmente dependendo da temperatura e profundidade do oceano. Em águas superficiais, o teor de oxigênio é geralmente próximo do nível de saturação à pressão atmosférica normal. A maiores profundidades, o consumo de oxigênio devido à oxidação bioquímica da matéria orgânica, reduz o teor, produzindo condições anaeróbicas. O pH médio da água do mar é cerca de 8,1 e tende a permanecer constante entre 7,4 e 8,4, devido à ação tamponante de carbonatos. A água do mar normal, embora neutra em relação ao pH, contém íons cloreto que reagem com metais formando sais solúveis e tornam o meio agressivo. A **figura 23** ilustra as variações de teor de oxigênio, temperatura, pH e salinidade em função da profundidade, numa estação de testes no Oceano Pacífico.

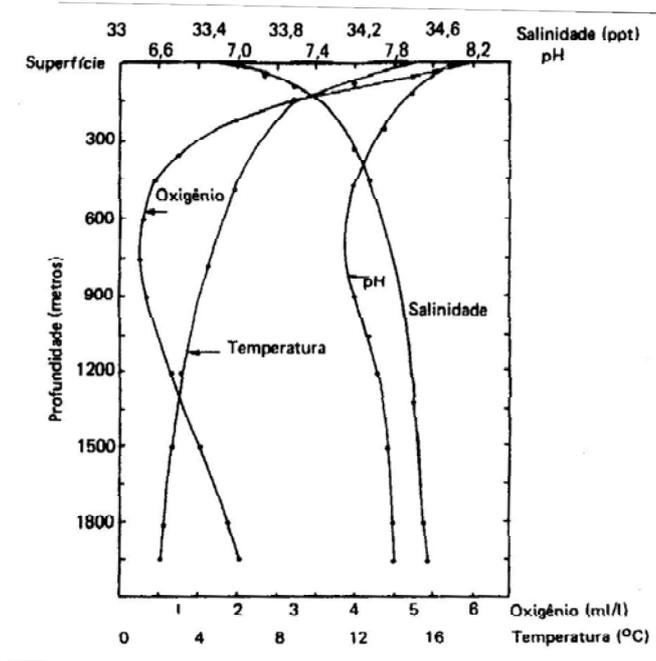


Figura 23: Variações de diversos parâmetros da água do mar em função da profundidade, numa estação de testes no Oceano Pacífico [29].

A redução de oxigênio é a reação mais importante na corrosão dos aços e outras estruturas metálicas expostas à água do mar. O potencial dos metais na água do mar é um fator que controla o comportamento da corrosão. Ele varia com o teor de oxigênio,

velocidade, temperatura e condição metalúrgica, bem como com a condição superficial do metal. A velocidade da água é outro fator que afeta as taxas de corrosão dos metais no mar, uma vez que a velocidade influencia a taxa de transporte de reagentes para o local da corrosão, e também a remoção de produtos de corrosão pouco aderentes.

Na zona lodosa e abaixo dela, a taxa de corrosão é geralmente bem baixa, devido à pouca disponibilidade de oxigênio. Nas regiões mais altas da zona de imersão total, a taxa de corrosão geralmente diminui lentamente com a profundidade, devido à diminuição da concentração de oxigênio, ou à diminuição da velocidade de escoamento de água do mar. Independente da localização no mundo, a corrosão na zona de imersão é inicialmente alta, mas com o tempo observa-se uma taxa de corrosão aproximadamente linear de 0,08 mm/ano. Na linha da água, a concentração de oxigênio é maior e o metal nesta zona torna-se o catodo onde ocorre a redução de oxigênio. Logo abaixo da linha da água, ou a alguma distância abaixo dela, é estabelecida uma zona anódica. Isto resulta na conhecida "corrosão na linha d'água".

A zona de respingos é afetada pela ação das ondas e da umidade, devido aos borrifos de água do mar. Este efeito, juntamente com a abundância de oxigênio, dá origem a uma corrosão bastante severa, com taxas variando de 0,1 a 0,25 mm/ano. Acima da zona de respingos, isto é, na zona atmosférica, a corrosão aproxima-se da taxa atmosférica, mas em geral é maior que em atmosfera normais, devido às altas umidades. Nesta zona, a corrosão varia dependendo da altura da estrutura acima da altura da onda pico, e seus valores encontram-se entre 0,05 e 0,1 mm por ano. A **figura 24** ilustra esquematicamente o perfil de corrosão de uma estaca de aço em água do mar [29].

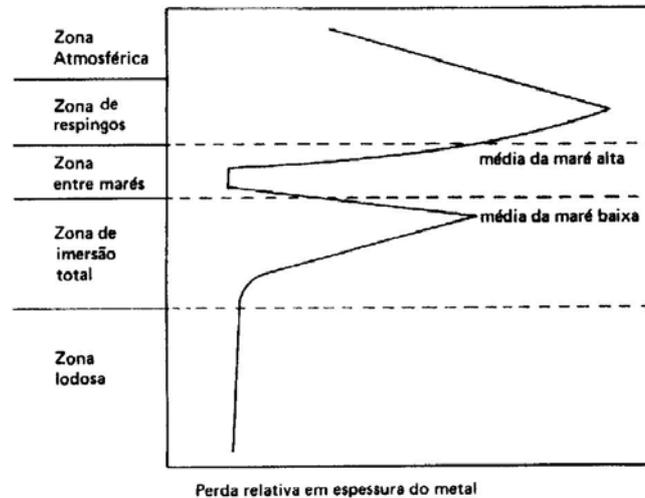


Figura 24: Ilustração do perfil de corrosão de estruturas de aço em água do mar [29].

2.4. ALGUNS ESTUDOS SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE REVESTIMENTOS PRODUZIDOS POR ASPERSÃO TÉRMICA

O alumínio é um metal muito reativo e sua resistência à corrosão é totalmente dependente da estabilidade do filme de óxido. Termodinamicamente, este filme é estável dentro de uma determinada faixa de pH. As **figuras 25 e 26** apresentam os diagramas de equilíbrio potencial – pH para o sistema Al-H₂O a 25 e 80°C, respectivamente. Os diagramas definem regiões onde o alumínio é solúvel sob a forma de íons Al³⁺, Al(OH)₂⁺ e AlO₂⁻ e regiões onde o metal é estável sob a forma de uma fase sólida tal como o metal puro ou de um dos seus óxidos Al₂O₃.3H₂O – hidrargillite por ser o mais estável entre as outras formas de alumina (bayerite, boehmite, corundum e Al(OH)₃ amorfo). Observa-se nestas figuras que o aumento da temperatura de 25°C para 80°C reduz o domínio de estabilidade do óxido, especialmente no meio alcalino. De fato, a linha de solubilidade -06 ((AlO₂⁻) = 10⁻⁶) que corresponde ao pH 9,3 no diagrama a 25°C passa para o pH 7,25 quando a temperatura é 80°C.

Entretanto, os diagramas mostrados nas **figuras 25 e 26** não refletem o típico ataque corrosivo sofrido pelo alumínio, que é a corrosão por pite. O acúmulo de íons Al³⁺ nos poros atraem íons Cl⁻, a fim de manter a neutralidade das cargas, e com isso permitem o ataque interno dos poros nos revestimentos de alumínio [30]. Quando o pH da

solução encontra-se fora da faixa de estabilidade do óxido, o alumínio inicia um processo rápido de corrosão por perda do filme protetor, como mostra a **figura 27**.

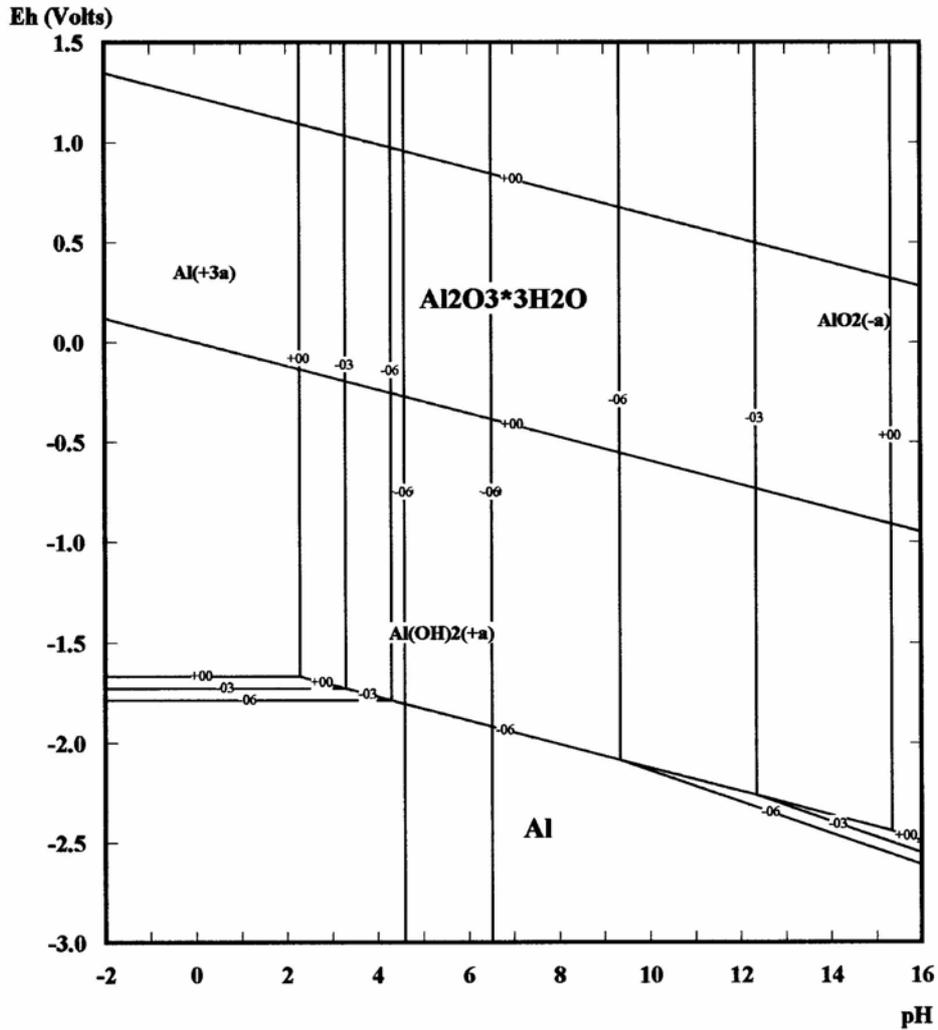


Figura 25: Diagrama de equilíbrio E-pH para o sistema alumínio- água, a 25°C [31].

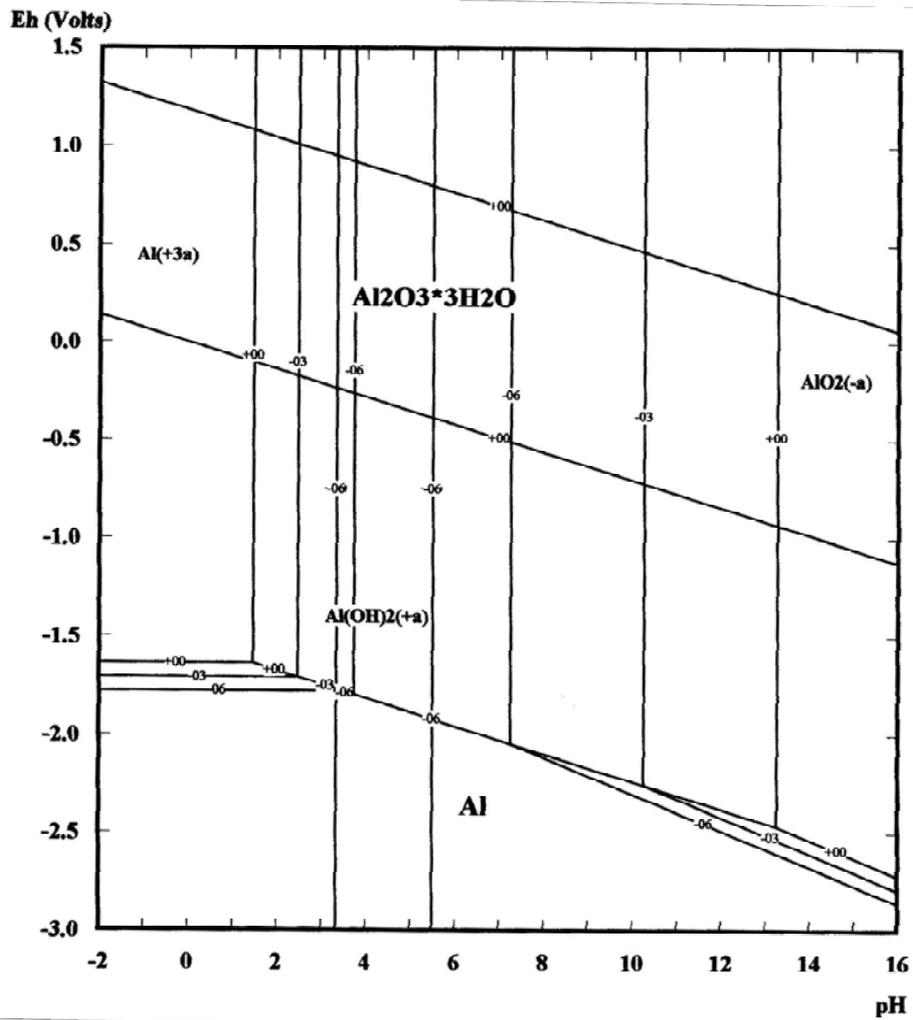


Figura 26: Diagramas de equilíbrio E-pH para o sistema alumínio-água a 80°C [31].

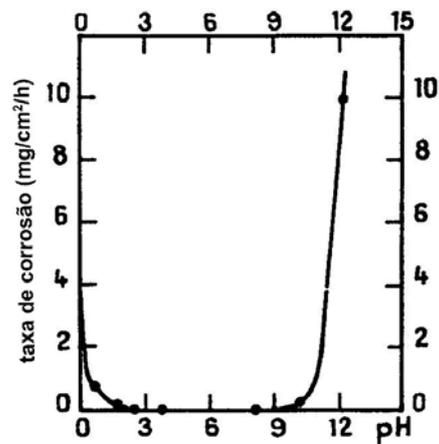


Figura 27: Taxa de corrosão do alumínio em função do pH da solução [32].

Conforme mencionado anteriormente, fatores ambientais como temperatura, quantidade de oxigênio e fluxo de água do mar podem afetar o comportamento do potencial de corrosão para amostras imersas neste meio. Um aumento na temperatura da água do mar pode levar a uma diminuição do potencial de corrosão de revestimentos de alumínio. Segundo Rowland e Dexter [33], o potencial do alumínio metálico fica cerca de 10 mV mais negativo para cada grau Celsius aumentado na temperatura.

Para o alumínio, além do efeito da temperatura deve ser levada em consideração a faixa de pH onde há estabilidade do filme de óxido, pois se a temperatura acima de um determinado valor crítico corresponder a um pH fora da região de passivação, um rápido aumento na taxa de corrosão é verificado [34].

Com relação à quantidade de oxigênio presente na água do mar, um aumento desta substância tornará o potencial dos revestimentos de alumínio produzidos por aspersão térmica mais positivos [34]. Segundo Thomason [35], que realizou testes em laboratório com amostras de alumínio produzidas por chama oxiacetilênica, o revestimento imerso em água do mar alcançou valores de -1200 mV quando purgado com nitrogênio. Por outro lado, o potencial alcançou -600 mV quando o mesmo sistema foi purgado com oxigênio.

E por último, um aumento no fluxo de água do mar pode ocasionar uma diminuição no potencial de corrosão. Mas poucos casos foram avaliados, pois em geral trabalha-se com baixo ou nenhum fluxo [34].

Shaw, Berti, et al. [36] avaliaram amostras de aço revestidas com alumínio 100% através das técnicas de chama oxiacetilênica e arco elétrico. Foram realizados ensaios de imersão total com medidas de potencial a circuito aberto, polarização anódica e resistência de polarização. Utilizou-se como referência o eletrodo de calomelano saturado, como contra-eletrodo um eletrodo de aço inoxidável platinizado e como eletrólito água do mar artificial.

O acompanhamento do potencial foi realizado durante três horas. Para os ensaios de polarização anódica e resistência de polarização, o início se deu após três horas de estabilização, sendo a taxa de varredura de 0.167 V/s. As amostras foram caracterizadas através de microscopia ótica e eletrônica antes dos ensaios eletroquímicos. Através da análise morfológica foi possível verificar que os depósitos produzidos pela técnica de arco elétrico foram irregulares e com menores espessuras. Segundo os autores, a variação de espessura ao longo da seção de corte, pode ser inerente da técnica de arco elétrico.

Os dois revestimentos apresentaram valores de potencial estabilizados na faixa de -850 mV a -1000 mV. Algumas das amostras produzidas por arco elétrico e chama, foram seladas / pintadas e depois lixadas de modo a expor somente o alumínio do revestimento. O propósito deste procedimento foi avaliar o potencial a circuito aberto do revestimento, onde os poros interconectados e camadas de óxidos haviam sido selados, sem que o selante influenciasse nas medidas. E nestes casos os resultados observados foram de -810 mV para amostras revestidas pela técnica de chama oxiacetilênica e -750 mV para arco elétrico. Como estes valores foram mais positivos do que aqueles observados nos revestimentos sem selante, os autores sugerem que neste caso, o potencial a circuito aberto é um indicativo de potencial galvânico (revestimento de alumínio / substrato de aço) e no primeiro caso seria o potencial do revestimento.

As curvas obtidas através dos ensaios de polarização anódica revelaram um comportamento de passivação clássico, com região passiva e potencial de pite bem definidos, para os revestimentos aplicados por aspersão térmica à chama oxiacetilênica. Por outro lado, para os revestimentos obtidos por arco elétrico o mesmo não foi verificado e isto pode ser devido à grande quantidade de defeitos existentes neste revestimento, os quais foram observados através de microscopia ótica.

Os valores médios encontrados para a resistência de polarização foram de 11,9 $k\Omega \cdot cm^2$ e 2,11 $k\Omega \cdot cm^2$ para os revestimentos de alumínio aplicados por aspersão térmica à chama e arco elétrico, respectivamente. Uma vez que a resistência de polarização é inversamente proporcional à taxa de corrosão, os autores verificaram que os revestimentos aplicados por arco elétrico obtiveram as maiores taxas de corrosão (4,441 mpy ou 0,122 mm/ano), seguido pelo revestimento à chama (0,852 mpy ou 0,023 mm/ano). Segundo os autores [36], apesar das baixas taxas de corrosão verificadas

para as amostras produzidas pela técnica de chama, estes valores podem subir bastante no caso de longas exposições devido à porosidade inerente do processo. Já os resultados dos revestimentos produzidos por arco elétrico são bastante significativos.

Young e Reep [37] também estudaram revestimentos de alumínio (99,9% de pureza) aplicados por arco elétrico, com espessura variando de 376 a 582 μm , distância de aspersão variando de 8 a 12 in (20,3 a 30,5 cm) e utilizando dois ângulos de deposição, 45° e 90°. Foram testados quatro selantes diferentes: vinil cromato de zinco, resina epóxi, uretano de baixa viscosidade e por último, um selante com elevado teor de sólidos.

Foram realizados testes de aderência por tração, sendo utilizado o equipamento pneumático Patti JrTM. Os tarugos foram colados em amostras com e sem selante, com um adesivo a base de resina epóxi. Foram obtidos resultados em torno de 10,4 MPa e a falha variou de adesiva à coesiva para os materiais selados, enquanto que os revestimentos sem selante sempre apresentaram falha no substrato. Ensaio de dobramento também foram realizados, não sendo verificado descolamentos.

Com relação à avaliação da corrosão, foram realizados ensaios de imersão total e de imersão alternada (15 minutos de imersão e 75 minutos de exposição ao ambiente marinho) em água do mar natural. A imersão cíclica é muito útil, pois acelera a corrosão das amostras devido ao molhamento / secamento da superfície, além de servir para simular a ação das variações de maré.

Os resultados obtidos após 12 meses de exposição mostraram-se satisfatórios em ambos os ensaios de imersão, não havendo distinção de resultados para variações de ângulos (45° e 90°) e distância de aspersão (20,3 ou 30,5 cm). Também não foi verificado empolamento nos corpos-de-prova e os selantes apresentaram desempenhos similares, isto é, resistiram muito bem aos ensaios de imersão.

Estudos realizados por Paredes, Rodriguez e colaboradores [38] com revestimentos de alumínio produzidos pelas técnicas de arco elétrico, chama convencional e chama de alta velocidade (HVOF), sem selante, tiveram como objetivo a avaliação da resistência à corrosão destes materiais em câmara de névoa salina durante

25000 horas. Amostras com corte superficial também foram avaliadas, sendo que os cortes foram realizados somente após 10000 horas de névoa salina. Os autores também realizaram medidas de aderência, porosidade e análise morfológica através de microscopia eletrônica.

Na **tabela 7** estão apresentados os resultados de espessura de camada, aderência e porosidade obtida pelos autores. Segundo eles, os resultados de aderência para as amostras de chama convencional e arco elétrico foram bastante satisfatórios, uma vez que foram atingidos valores superiores aos mínimos aceitáveis pela norma AWS C2.18/93, a qual estabelece uma média de 13,8 MPa e que nenhum valor individual pode ser inferior a 10,3 MPa. No caso das amostras de chama convencional, eles relacionam os elevados valores ao pré-aquecimento do substrato e para as amostras de arco elétrico a elevada aderência foi atribuída à maior energia de transferência das partículas neste processo, que faz com que haja o rompimento da camada de óxido e com isso a partícula de alumínio alcança o substrato no estado líquido. Por outro lado, como a ruptura de todos os corpos-de-prova de HVOF ocorreu no adesivo, não foi possível uma definição exata dos valores mínimos que a camada suporta.

Os percentuais de porosidade e tamanho médio de poros encontrados em todas as amostras foram considerados satisfatórios por Paredes e colaboradores [38], sendo verificado através do MEV que as amostras de chama convencional e arco elétrico apresentaram um revestimento mais homogêneo, com menos poros e com um mínimo de salpicos e melhor adesão da “panqueca” à textura rugosa do substrato quando numa etapa inicial, o substrato foi pré-aquecido. A observação no microscópio eletrônico das amostras produzidas por HVOF mostrou que as partículas não formam panquecas no impacto com o substrato.

Tabela 7: Resultados de propriedades mecânicas* obtidas para os revestimentos de alumínio[38].

Processo de Aspersão Térmica	Espessura média (μm)	Aderência média (MPa)	Porosidade (%)	Tamanho médio dos poros (μm^2)
Chama Convencional	386	20,2	5,5	42
Arco Elétrico	379	20,6	3,9	30
HVOF	378	23,4	1,6	15

* Foram realizadas 5 medidas para cada tipo de material.

Através do ensaio em câmara de névoa salina os autores [38] verificaram que apenas os revestimentos produzidos por chama convencional apresentaram produtos de corrosão (óxidos e/ou hidróxidos de alumínio) aderentes e que atuaram como barreira adicional de proteção. Por outro lado, as amostras produzidas por arco elétrico apresentaram perda significativa de espessura após 25000 horas de ensaio e com isso os autores deduziram que o efeito protetor destes materiais foi inferior àqueles de chama convencional. Com relação aos corpos-de-prova com 2,5% da área exposta durante 15000 horas de ensaio, foi concluído que a proteção ocorreu por efeito anódico do alumínio e os produtos de corrosão superficiais protegeram o substrato de aço. E por fim, os revestimentos aplicados pela técnica de HVOF, os quais apresentaram maior aderência e menor porosidade, mostraram-se inadequados na proteção contra corrosão de substratos de aço. Diante de tal fato, Paredes e colaboradores concluíram que a seleção de revestimentos através de maiores valores de aderência e menor percentual de porosidade não são os mais indicados para qualificar o efeito protetor do alumínio contra a corrosão salina.

Laliberte, Miller et. al [39] avaliaram o desempenho anticorrosivo de sistemas de revestimento aplicados sobre aço através de eletrodeposição, galvanização, esquemas de pintura e aspersão térmica. No caso da aspersão térmica, foram estudados revestimentos de zinco, alumínio e liga Zn-15%Al aplicado pelas técnicas de arco elétrico e chama

oxiacetilênica. A espessura variou de 190 a 278 µm, foram utilizados dois tipos de selante e alguns corpos-de-prova foram riscados.

A avaliação foi realizada através de ensaios em câmara de névoa salina por 2000 horas, exposição de corpos-de-prova durante 12 meses na praia de Kure – Carolina do Norte e testes cíclicos de 3 estágios em meio de 0,5% NaCl, 0,1% CaCl₂ e 0,075% NaHCO₃ durante 120 dias, sendo que os ciclos consistiam em:

- ◆ Estágio de umidade, 50°C e 100% umidade por 6 horas;
- ◆ Estágio de aplicação de sal, 15 minutos de imersão ou exposição à névoa em temperatura ambiente;
- ◆ Estágio seco, 60°C e 50% umidade relativa por 17 horas e 45 minutos;

Os resultados obtidos pelos autores [39] foram bastante satisfatórios para os depósitos produzidos por aspersão térmica. Os revestimentos de zinco e liga Zn-15%Al aplicados por arco elétrico e chama oxiacetilênica e o de alumínio produzido por arco elétrico ficou entre os 15 sistemas de revestimentos que apresentaram melhor desempenho nos testes cíclicos. Os depósitos de zinco produzidos pelas duas técnicas ficaram entre os quatro melhores no ensaio cíclico e também na câmara de névoa salina. Os revestimentos de Zn-15%Al (chama e arco elétrico) e os de alumínio (chama) apresentaram desempenho inferior ao zinco, mas ainda assim bastante satisfatórios. Nos ensaios de exposição atmosférica, os três materiais apresentaram excelente desempenho.

Os depósitos sem selante apresentaram desempenho insatisfatório nos ensaios cíclicos e em câmara de névoa salina. Entretanto, quando expostos na atmosfera marinha os resultados foram muito bons [39].

Schiefler [20] em seus estudos avaliou a resistência à corrosão de alguns revestimentos aplicados por aspersão térmica sobre substrato de aço. Dentre os materiais estudados estão os revestimentos de alumínio (99,5%), os quais foram produzidos pelas técnicas de chama convencional, arco elétrico e combustão de alta velocidade com arame (High Velocity Combustion Wire – HVCW). Os depósitos foram caracterizados antes dos ensaios eletroquímicos e os resultados obtidos estão apresentados na **tabela 8**.

Tabela 8: Alguns dos Resultados obtidos por Schiefler em seus estudos [20].

Resultados	Técnica utilizada		
	Chama Convencional	Arco Elétrico	HVWC
Espessura (μm)	235 \pm 35	200 \pm 10	610 \pm 10
Teor de oxigênio (% peso)	0,80 \pm 0,03	1,20 \pm 0,10	0,34 \pm 0,01
Porosidade (% vol)*	3	11	2
Rugosidade, R_a (μm)	17,6 \pm 3,4	19,7 \pm 1,4	10,4 \pm 0,6
Dureza (HV0.1)	43 \pm 2	42 \pm 4	40 \pm 5
Aderência (MPa)*	39,2	21,1	25,9

* Valores médios.

Com relação à avaliação eletroquímica, foram realizados ensaios de imersão total com medidas de potencial de corrosão durante 960 horas e ensaios de polarização. Foi utilizado como eletrólito uma solução de cloreto de sódio (1 mol NaCl / 1litro H₂O destilada) com pH = 6,5, a temperatura ambiente e como referência, o eletrodo de calomelano saturado.

O potencial de corrosão dos revestimentos de alumínio produzidos pelas três técnicas sofreu uma oscilação inicial e após cerca de 100 horas estabilizou entre -900 e -1100 mV, até o final do ensaio. Medidas de potencial também foram realizadas com amostras de aço, cujo valor ficou estabilizado em torno de -727 mV. Como os valores medidos para todas as amostras de alumínio ficaram distantes do potencial do aço, isto indica que os revestimentos forneceram adequada proteção catódica, sendo que o revestimento produzido pela técnica de chama convencional exerceu melhor o papel de anodo de sacrifício, pois seu potencial foi o mais negativo (-1092 mV após 960 horas de imersão).

Os valores de resistência de polarização foram obtidos polarizando as amostras numa faixa de \pm 10 mV em torno do potencial de corrosão, nos tempos de 1, 96 e 960 horas. Os resultados revelaram comportamentos bastante distintos de acordo com o tipo de revestimento. Inicialmente, as taxas de corrosão são relativamente altas e os poros e

trincas presentes na microestrutura vão sendo gradativamente bloqueados pelos produtos de corrosão formados. Conseqüentemente, os primeiros valores de R_p , medidos após uma hora são relativamente baixos. Após essa fase inicial, o substrato torna-se efetivamente isolado do eletrólito e o tempo necessário para que esta situação seja alcançada depende das características de cada revestimento. O autor verificou que após quatro dias de imersão os valores do potencial de corrosão permaneceram aproximadamente constantes, mas os valores de R_p dos revestimentos aspergidos a chama continuaram aumentando, provavelmente tal fato seja devido ao desenvolvimento contínuo de um filme óxido passivante, o qual adicionalmente limita as taxas de reação de eletrodo sobre a superfície dos revestimentos.

Para os revestimentos aplicados por arco elétrico, os valores de resistência de polarização sofreram bastantes oscilações, ficando próximos daqueles produzidos por chama convencional até cerca de 250 horas, mantendo-se em seguida em torno de $12 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ até 550 horas, baixando um pouco até 850 horas e depois voltando a subir até atingir $17,4 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Segundo o autor, este comportamento pode estar relacionado com a morfologia bastante irregular do revestimento, fazendo com que o filme de óxido protetor eventualmente formado seja instável.

As curvas de polarização anódica foram realizadas após 1, 96 e 960 horas de imersão, numa faixa de 250 mV acima do potencial de corrosão. Comparações entre as curvas de 1 e 960 horas para depósitos de alumínio produzidos por arco elétrico e chama convencional, mostraram que em ambos os casos os potenciais de corrosão tornaram-se mais negativos cerca de 120 e 190 mV, respectivamente. Analisando estas curvas (com 1 e 960 horas) o autor verificou apenas uma moderada ampliação na faixa de passivação para as amostras produzidas por arco elétrico. Por outro lado, nas amostras de chama convencional a faixa de potenciais de passivação praticamente dobrou de tamanho e passou de 160 para 300 mV, aproximadamente. Segundo Schiefler, este comportamento parece estar em concordância com a evolução de seus elevados valores de R_p , ao longo de 960 horas de imersão [20].

A **tabela 9** mostra alguns dos resultados eletroquímicos obtidos por Schiefler.

Tabela 9: Resultados eletroquímicos para os diversos revestimentos de alumínio estudados [20].

Revest.	Resultados Eletroquímicos								
	E (mV) _{ECS}			R_p (k Ω .cm ²) ¹			i_{corr} (μ A/cm ²) ²	β_a (mV/dec) ²	β_c (mV/dec) ²
	1 h	96 h	960 h	1 h	96 h	960 h			
FS	-967	-1102	-1092	5,8	14,1	34,6	2,2	137,4	132,2
AS	-796	-1069	-1040	6,7	8,0	17,4	1,8	55,8	114,7
HW	-761	-976	-1002	7,0	7,3	20,7	1,2	54,3	341,0

¹ Medidos na faixa de ± 10 mV em torno do E_{corr} . ²Valores obtidos de curvas de Tafel.

Magome [40] e colaboradores fizeram um acompanhamento do potencial de corrosão com o tempo de imersão em meio de água do mar sintética e temperatura de 25°C para arames de alumínio com diferentes percentuais de pureza (99,99%, 99,9% e 99,7%), revestimentos de alumínio produzidos por chama convencional utilizando os mesmos tipos de arames e também revestimentos produzidos por chama convencional e plasma com pós contendo pureza de 99%.

Os autores [40] verificaram que em todos os casos o potencial a circuito aberto das amostras revestidas era mais negativo do que o potencial a circuito aberto dos arames, concluindo assim que o processo de aspersão térmica ativa o alumínio a potenciais mais negativos. Por exemplo, para 30 minutos de imersão o potencial dos arames mantiveram-se em torno de -925 mV_{ECS} enquanto que o potencial observado para os revestimentos foi de aproximadamente -1150 mV_{ECS}. Outra diferença verificada entre arames e revestimentos foi que o potencial dos corpos-de-prova apresentou uma oscilação inicial (nos tempos inferiores a 5 minutos) maior em comparação com os valores dos arames, durante o mesmo período.

Outro trabalho que avaliou a performance de revestimentos de alumínio, foi realizado por Shaw e Moran [41]. Neste caso, os autores investigaram durante 30 dias o comportamento do potencial de corrosão de revestimentos de alumínio produzidos por aspersão térmica a chama convencional com arame, de corpos-de-prova de alumínio série 1100 (99,0% de pureza) e arames de alumínio utilizados na deposição metálica (pureza $\geq 99,0\%$), a fim de determinar se revestimentos de alumínio alcançariam valores

de potencial de corrosão mais negativos do que as amostras de alumínio puro e arame de alumínio, conforme verificado por Magome e colaboradores [40].

Os depósitos de alumínio foram aspergidos sobre substrato de aço e também sobre material inerte (politetrafluoretileno – PTFE), a temperatura de trabalho foi $25 \pm 2^\circ\text{C}$, uma solução de água do mar sintética aerada ($\text{pH} = 8,2$) foi utilizada como eletrólito e o eletrodo de calomelano foi usado como referência.

Shaw e Moran [41] verificaram que o potencial para os corpos-de-prova de alumínio aplicados por aspersão térmica sobre aço, após a medida inicial de $-700 / -750$ mV sofreu uma acentuada diminuição, alcançando valores mínimos após dois dias e a partir de então, aumentando gradativamente até se estabilizar em cerca de -800 mV, após oito dias. Segundo os autores, o valor inicial obtido para o potencial de corrosão seria devido a uma mistura dos potenciais do aço e do alumínio, visto que o revestimento possui uma elevada porosidade, a qual permitiria a penetração do eletrólito até o substrato. A diminuição do potencial após dois dias de ensaio estaria relacionada com a formação de produtos de corrosão do alumínio e do aço que estariam bloqueando os poros. Após este tempo de exposição todos os poros estariam bloqueados e um resistente filme de óxido de alumínio estaria se formando, estabilizando assim o potencial de corrosão.

Por outro lado, os revestimentos de alumínio aplicados sobre superfície inerte exibiram valores iniciais de potencial em torno de -900 mV, neste caso não existe um potencial misto (aço-alumínio) e o valor medido seria referente somente ao potencial do revestimento. Da mesma forma que no aço, os revestimentos sobre a superfície inerte apresentaram flutuações iniciais e após a formação do filme de óxido de alumínio (Al_2O_3) houve estabilização do potencial com oito dias de imersão, em torno de -800 ± 50 mV.

O corpo-de-prova de alumínio puro apresentou o mesmo desempenho dos revestimentos, a partir do potencial inicial de -980 mV, mostrou uma leve diminuição após 24 horas devido à quebra do filme óxido, seguida de elevação do potencial após dois dias, quando um espesso filme de Al_2O_3 se formou novamente, até a estabilização em $\cong -820$ mV, após treze dias de ensaio. Para os arames de alumínio, o valor inicial do

potencial foi de -980 mV e os potenciais estáveis foram alcançados após 13 dias entre -800 e -900 mV.

Como os resultados obtidos por Shaw e Moran mostraram-se contrários àqueles encontrados por Magome e colaboradores [40], isto é, tanto o arame como o corpo-de-prova de alumínio puro apresentou caráter mais ativo (potenciais de corrosão mais negativos) do que o revestimento de alumínio, os autores repetiram os ensaios de imersão sob as mesmas condições propostas por Magome (preparação de superfície, pH mais ácido \cong 6,5, entre outras condições não citadas no artigo). Os novos valores encontrados foram -688 mV para o revestimento de alumínio e -748 mV para o alumínio, após trinta minutos de estabilização, enquanto que os resultados obtidos por Magome [40] nas mesmas condições de ensaio foram -1150 mV para os revestimentos de alumínio e -940 mV para o arame de alumínio.

Como nenhum dos resultados obtidos pelos autores [41] evidenciou um caráter mais ativo do alumínio quando produzido por aspersão térmica e como também não foram verificadas grandes diferenças entre o potencial de corrosão do depósito aspergido e o alumínio puro ou sob a forma de arame, os autores sugerem que esta diferença de comportamento esteja relacionada com os parâmetros de aspersão utilizados para os revestimentos de alumínio, os quais não foram citados no artigo.

Schiefler e colaboradores [42] avaliaram a resistência à corrosão de revestimentos de alumínio e alumínio-5% magnésio aplicado pelas técnicas de arco elétrico, chama convencional e chama de alta velocidade com arame, através de ensaio de névoa salina. Em algumas amostras de ambos os materiais foram realizados furos (de 1, 3 e 6 mm de diâmetro) através de usinagem, com o objetivo de simular diferentes graus de exposição do substrato de aço-carbono ao meio corrosivo. Apenas uma das faces dos corpos-de-prova ficou exposta à névoa salina. A face oposta, as laterais e parte da face revestida foram isoladas com resina orgânica. A duração do ensaio foi de 800 horas e foi acompanhada de observação da superfície com registro fotográfico e avaliação das seções transversais das amostras após o ensaio também foram realizadas.

Os autores [42] verificaram que o revestimento de alumínio aplicado por chama de alta velocidade e sem furo apresentou pequenas bolhas após aproximadamente 48 horas

de ensaio, as quais com a continuidade dos ensaios acabaram gerando defeitos em toda sua extensão. Eles não observaram corrosão vermelha na superfície com exposição do substrato dos três tipos de revestimento de alumínio. Por outro lado, a amostra de alumínio produzida por chama convencional apresentou maior susceptibilidade à formação de pites, principalmente junto aos furos.

A amostra de Al-5%Mg produzido por chama de alta velocidade também apresentou bolhas em toda extensão da área exposta a partir de 48 horas de ensaio. Neste caso, o revestimento com furo produzido pela mesma técnica também apresentou o mesmo problema, mas somente após 96 horas de teste. Ao contrário do que foi verificado nas amostras de alumínio, todas as amostras de Al-5%Mg apresentaram pequenas quantidades de corrosão vermelha associada aos furos de maior diâmetro. Os autores observaram também que nas amostras de Al-5%Mg produzidas por arco elétrico houve uma maior formação de produtos de corrosão branca, os quais preencheram total e parcialmente os furos de 1 e 3 mm de diâmetro, respectivamente. E novamente os revestimentos produzidos por chama convencional voltaram a apresentar pites em regiões próximas aos furos. Os autores sugerem que o revestimento de Al-5%Mg, o qual apresentou uma maior formação de produtos de corrosão quando comparado aos depósitos de alumínio, sofreu um maior consumo de material para fornecer ao substrato um mesmo grau de proteção catódica.

Segundo Schiefler et al. [42], é possível que as bolhas formadas com a exposição à névoa salina nos revestimentos produzidos por chama de alta velocidade sejam devido à maior espessura destes depósitos, a qual estaria ocasionando uma menor aderência revestimento-substrato. Eles verificaram que de uma forma geral os revestimentos de alumínio se comportaram melhor que os de Al-5%Mg e que as amostras de alumínio produzidas pela técnica de chama convencional mostrou melhor desempenho, enquanto que para as amostras de Al-5%Mg, as técnicas de chama convencional e arco elétrico foram equivalentes.

Rodriguez e Paredes [43] também testaram revestimentos de alumínio produzidos pelas técnicas de chama convencional e arco elétrico, sem selante, em câmara de névoa salina durante 4000 horas. Após os ensaios, os produtos de corrosão formados foram avaliados através de microscopia eletrônica, espectroscopia de raios-x, observação da

superfície acompanhada de registro fotográfico e microscopia ótica (apenas para a amostra de arco elétrico).

Numa etapa anterior à aspersão térmica, os corpos-de-prova passaram por limpeza Sa 3 através de jateamento abrasivo com óxido de alumínio branco. Apenas nas amostras em que seria utilizada a técnica de chama convencional foi realizado um pré-aquecimento de 120°C. As espessuras médias das camadas observadas antes do ensaio de névoa salina foram 334,34 μm para a amostra de chama convencional e 174,18 μm para a amostra de arco elétrico.

Com 1000 horas de ensaio em névoa salina os autores verificaram a formação de corrosão branca do alumínio em forma de flocos para os dois tipos de amostra. Ao final do ensaio, com 4000 horas, os precipitados em forma de flocos brancos não foram observados, mas a superfície apresentou escurecimento total para a amostra de arco elétrico e apenas em alguns pontos para a amostra de chama convencional. Segundo eles [43], tal escurecimento pode ser devido no caso da amostra de arco elétrico, à sua menor espessura e para a amostra de chama convencional a irregularidades na espessura.

A observação da superfície em microscópio eletrônico de varredura mostrou uma grande quantidade de produtos de corrosão branca nas amostras de chama convencional, os quais se mostraram bastante aderentes. Enquanto que as amostras de arco elétrico apresentaram poucos precipitados brancos.

Através da espectroscopia de raios-x os autores detectaram como primeiro composto nas amostras de chama convencional a bayerite. Boehmite e gibbsite também foram identificadas nesta amostra. Segundo os autores, estes dois últimos compostos podem ter sido formados devido a modificações da bayerite formada no processo de aspersão térmica ou podem estar relacionados com a exposição do revestimento de alumínio ao ambiente úmido da névoa salina.

Para a amostra de arco elétrico foi detectado alumínio como componente principal e não bayerite como esperado. De acordo com Rodriguez e Paredes, como os produtos de corrosão no caso desta amostra foram pouco aderentes e como os corpos-de-prova

ficaram dispostos na câmara de névoa salina em um ângulo de 30° com a vertical, a maior parte dos óxidos formados foram “lixiviados”, mas ainda assim foi possível a detecção de bayerite. Ainda segundo os autores, o aparecimento de boehmite na superfície da amostra deve ser devido ao processo de aspersão térmica.

Uma possível explicação para este comportamento diferenciado das amostras, de acordo com os autores é que durante a aspersão térmica à chama seria formada bayerite e esta permite o ancoramento dos produtos de corrosão. Enquanto que no processo de aspersão usando arco elétrico, seja formado um tipo diferente de óxido, boehmite por exemplo, o qual é formado em altas temperaturas e não permite que os produtos de corrosão formados, principalmente bayerite, fiquem aderidos ao filme de óxido superficial [43].

A análise metalográfica da amostra de arco elétrico comprovou a perda de espessura após o ensaio de névoa salina.

Herman, Clayton e Lieberman [30] em trabalhos realizados para a Marinha Americana, avaliaram o desempenho anti-corrosivo de revestimentos de alumínio, com espessuras de 100 e 200 μm , aplicados pelas técnicas de arco elétrico e chama oxiacetilênica. Foram realizados ensaios de imersão total e polarização anódica em solução de NaCl 3% aerada através de borbulhamento de ar comprimido filtrado. Algumas das amostras foram seladas com epóxi poliamida.

Nos ensaios de imersão total, todas as amostras de alumínio apresentaram instabilidade inicial no potencial de corrosão, partindo de aproximadamente $-750 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, alcançando valores mais negativos logo em seguida, para estabilizar (após 48 minutos) em torno de $-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, no caso do alumínio aplicado por arco elétrico e chama com 100 μm e $-900 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ para o alumínio produzido por chama e com 200 μm de espessura. O revestimento depositado por arco elétrico com 200 μm apresentou um comportamento diferente, também iniciou com potencial em torno de $-750 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, mas não sofreu grandes flutuações, estabilizando-se após poucos minutos em torno deste mesmo valor. Os autores sugerem que logo após a imersão do corpo-de-prova, o potencial medido seria uma mistura de potenciais do alumínio e do aço devido à estrutura porosa do revestimento. Após poucos minutos, os produtos de corrosão formados bloqueiam os

poros, reduzindo o efeito da interface revestimento / substrato e isto faz com que a superfície exposta do alumínio torne-se mais ativa. Caso o filme de óxido formado não tenha características muito protetoras, haverá uma dissolução do filme e o alumínio iniciará um processo de corrosão.

O ensaio de polarização anódica teve início após 30 a 60 minutos de estabilização. Fazendo uma análise das curvas potencial x densidade de corrente, é possível observar que as amostras de alumínio aplicadas pela técnica de chama oxiacetilênica com 100 e 200 μm de espessura, apresentaram potencial de corrosão próximos (-825 e -850 mV_{ECS} , respectivamente). Para 100 mV de polarização, a densidade de corrente para essas amostras foi de aproximadamente 7,4 e 80 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e quando polarizadas 200 mV acima do potencial de corrosão, as densidades de corrente foram de 85 e 30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente.

No caso dos revestimentos de alumínio produzidos pela técnica de arco elétrico, somente os corpos-de-prova com 100 μm de espessura apresentaram comportamento similar às amostras aplicadas por chama. O potencial de corrosão neste caso ficou em torno de -800 mV_{ECS} e as densidades de corrente medidas foram de aproximadamente 8,1 e 3,5 $\times 10^4$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, para 100 e 200 mV de polarização, respectivamente. Para a espessura de 200 μm , o potencial de corrosão foi de -740 mV_{ECS} e as densidades de corrente foram de 1 $\times 10^4$ e 6,85 $\times 10^4$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, para 100 e 200 mV de polarização. Este comportamento bastante ativo provavelmente seja devido a uma estrutura mais irregular do depósito, que deve possuir poros passantes, os quais estariam expondo o substrato e causando corrosão.

Além dos ensaios mencionados anteriormente, foram também realizados ensaios em câmara de névoa salina e os resultados revelaram que os revestimentos com espessura de 100 μm aplicados por chama oxiacetilênica, após 2000 horas de exposição apresentaram alguns pites, mas sem danos no substrato. Por outro lado, os revestimentos produzidos por arco elétrico com a mesma espessura, apresentaram severa corrosão por pite, expondo o substrato em determinadas áreas. O revestimento de alumínio com 200 μm de espessura, aplicado por chama oxiacetilênica após 2000 horas de exposição permaneceu em perfeito estado, possuindo apenas produtos de corrosão ao longo da região riscada, no caso de amostras riscadas antes dos ensaios. Quando aplicados por

arco elétrico, os revestimentos apresentaram pontos de corrosão após cerca de 3700 horas, os quais evoluíram com o andamento dos ensaios.

Quando seladas com epóxi poliamida, as amostras aplicadas pelas duas técnicas e em ambas as espessuras, mostraram desempenho satisfatório, isto é, em todos os casos o substrato foi bem protegido [30].

Menezes [44] avaliou a resistência à corrosão de revestimentos aplicados por arco elétrico, em água do mar natural e solução de NaCl 3%, pH = 8,0 e temperatura de 25°C. Dentre os revestimentos estudados, está o alumínio, metal de interesse no presente trabalho. A espessura dos revestimentos de alumínio foi de $300 \pm 50 \mu\text{m}$ e após a deposição metálica um selante a base de resina epóxi foi aplicado em alguns corpos-de-prova. Foram realizados ensaios eletroquímicos de imersão total, polarização anódica, polarização linear e impedância eletroquímica.

A autora verificou uma grande variação no potencial de eletrodo dos revestimentos de alumínio durante a etapa inicial do ensaio. Para o revestimento de alumínio com selante imerso em solução de NaCl 3%, o potencial variou de -847 à -1251 mV_{ECS} durante os primeiros 11 dias de imersão, após este período o potencial se estabilizou em cerca de -1025 mV_{ECS}. Para o alumínio sem selante imerso no mesmo meio, a variação do potencial foi de -726 à -1238 mV_{ECS} durante os 24 dias iniciais, quando se estabilizou em torno de -1059 mV_{ECS}. Para o revestimento de alumínio sem selante imerso em água do mar natural também foi observada uma variação inicial do potencial medido, ficando entre -730 e -1244 mV_{ECS} e se estabilizando após 38 dias no potencial de -1000 mV_{ECS}.

Foi realizado também um acompanhamento do potencial a circuito aberto em função do tempo de imersão para os arames utilizados na deposição metálica e também para o substrato de aço-carbono. O arame de alumínio apresentou variações do potencial durante todo o período de ensaio. Para o tempo zero, o potencial medido foi de -862 mV_{ECS}, alcançando -776 mV_{ECS} em 18 dias, retornando a -860 mV_{ECS} após 139 dias de imersão e permanecendo neste valor até o final do ensaio. O potencial a circuito aberto do corpo-de-prova de aço-carbono manteve-se estável em cerca de -700 mV_{ECS} durante todo o ensaio.

No ensaio de polarização anódica, os corpos-de-prova sem selante foram imersos em solução de NaCl 3%, pH = 8,0, sem agitação e o início das medidas ocorreu após 24 horas de imersão. Analisando as curvas, verificou-se que o alumínio apresentou as menores densidades de corrente. Por exemplo, para 100 mV de polarização ($\cong -1050$ mV), a densidade de corrente foi de $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. No caso da polarização dos arames utilizados na deposição metálica as densidades de corrente foram superiores às encontradas nos depósitos. Considerando o mesmo valor de polarização, 100 mV, tem-se $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para os arames de alumínio.

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados durante 125 dias de imersão em solução de NaCl 3%, na faixa de frequência de 10 kHz a 5 mHz. Os diagramas de Nyquist para os revestimentos de alumínio apresentaram arcos capacitivos incompletos com tendência a diminuir com o tempo de exposição. Os valores de impedância foram da ordem de $10^2 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ e $10 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, para os revestimentos com e sem selantes, respectivamente [44].

Eggen e Garthland [45] também acompanharam o potencial de corrosão de revestimentos de alumínio, com e sem selante, aplicados por arco elétrico e chama oxiacetilênica, imersos em água do mar durante 11 meses. Os autores verificaram apenas pequenas influências no potencial de corrosão de acordo com o método de aspersão ou utilização de selantes, cujos potenciais ficaram em torno de $-994 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ para o alumínio depositado por arco elétrico e sem selante, enquanto que quando selado o potencial medido foi de $-988 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Quando utilizou-se a técnica de chama oxiacetilênica os valores foram de -954 mV e $-994 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, sem e com selante, respectivamente.

Devido à necessidade de preenchimento das porosidades existentes nos revestimentos produzidos por aspersão térmica, estudos vêm sendo realizados a fim de selecionar os selantes mais adequados ao tipo de revestimento e ambiente de trabalho do mesmo. O Instituto de pesquisa norueguês SINTEF [46] avaliou através de microscopia ótica, quatro diferentes selantes: epóxi poliamida, epóxi waterborne, silicone e o copolímero vinil-fenóxi, aplicados sobre revestimentos de alumínio. Alguns destes selantes continham pigmentos em forma de flocos e outros não eram pigmentados.

Neste estudo foram classificados dois tipos de poros. Poros causados pelo aprisionamento de ar ou vapor de solvente, sendo geralmente localizados onde o selante é bastante espesso e poros devido à incompleta penetração do selante no revestimento, principalmente onde a geometria do depósito é complexa.

Todos os selantes sem pigmentação apresentaram excelente penetração e poucos poros, alguns dos selantes pigmentados também mostraram bons resultados. Outra observação importante foi que os selantes com pigmentos grandes apresentaram maiores quantidades de poros e a microscopia mostrou que estes poros situavam-se entre os pigmentos que bloqueavam as descontinuidades mais profundas.

Os selantes de epóxi-poliamida apresentaram capacidade de penetração variando de excelente a pobre e isto indica que outras propriedades além do aglutinante, são mais importantes para a penetração. Selantes waterborne mostraram boa penetração. Por outro lado, os selantes de silicone e os copolímeros vinil-epóxi apresentaram poros.

Os pesquisadores não conseguiram, entretanto correlacionar a quantidade de poros na interface revestimento / selante com o grau de corrosão nos ensaios de névoa salina, pois algumas das amostras que não continham poros apresentaram corrosão e outras com poros mostraram pouca corrosão. Provavelmente isto ocorreu, pois a espessura do selante não foi levada em consideração, isto é, como as medidas de espessura foram realizadas em apenas um ponto da seção de corte das amostras, os resultados obtidos não foram representativos. Da mesma forma a medição de porosidade também foi realizada através da seção de corte e isto pode não representar a real condição da amostra [46].

Cunningham e Avery [47] também realizaram estudos sobre selantes. Segundo os autores, os selantes de vinil e os de silicone pigmentado com alumínio estão entre os mais usados para aplicações em temperaturas elevadas. Para serviço de imersão em água do mar, a Empresa Conoco obteve bons resultados com o silicone pigmentado com alumínio, que não apresentou empolamento após vários anos de imersão na plataforma Hutton. Entretanto, existem alguns problemas com o uso do selante de silicone –alumínio, os quais dificultam as operações diárias, particularmente quando a aplicação não é automatizada. Um dos problemas está relacionado com a espessura da camada de

selante, como esta deve ser bem fina ($< 25 \mu\text{m}$) torna-se muito difícil visualizá-la durante a aplicação e mesmo depois na inspeção do revestimento.

Outro ponto negativo relatado pelos autores foi que o selante de silicone pigmentado com alumínio que deve ser curado a quente em serviço, não recebe calor suficiente dos revestimentos aplicados por aspersão térmica e, portanto não cura. O selante não curado torna-se instável e provavelmente dissolve imediatamente em condições de imersão.

Experimentos com selantes à base de resina epóxi estão sendo realizados em laboratório e os resultados são bastante satisfatórios, sendo suas maiores vantagens: a possibilidade de ser encontrados em qualquer coloração e ser visualizado por operadores e inspetores durante e após a sua aplicação [47].

Como ainda hoje as técnicas de arco elétrico e chama convencional são amplamente utilizadas, existe uma grande preocupação em tentar otimizar os resultados obtidos através delas. Algumas soluções existentes são trabalhar com a técnica de arco elétrico em atmosfera inerte, usando, por exemplo, nitrogênio ao invés de ar comprimido e aumentar as pressões dos gases utilizados no processo de aspersão térmica por chama convencional, pois desta forma elevadas velocidades de partículas serão alcançadas. Dentro deste contexto de modificações dos processos mais simples, Shrestha e Sturgeon [48] avaliaram o desempenho (microestrutura e resistência à corrosão) de revestimentos de alumínio depositados pelas técnicas de chama convencional com arame (**A**), arco elétrico (**B**), arco elétrico em atmosfera de nitrogênio (**C**) e chama convencional com arame utilizando gases a alta pressão (**D**).

Avaliações das microestruturas destes quatro depósitos mostraram que os maiores valores de porosidade ($6,3 \text{ \%}_{\text{vol}}$), teor de óxido ($2,1 \text{ \%}_{\text{peso}}$), rugosidade ($R_a = 15,4 \mu\text{m}$) e aderência (20 MPa) foram encontrados nos revestimentos produzidos por arco elétrico (**B**). Ao utilizar a atmosfera de nitrogênio (técnica **C**) foi verificada uma redução na porosidade ($5,4 \text{ \%}_{\text{vol}}$) e teor de óxido ($1,0 \text{ \%}_{\text{peso}}$). A rugosidade sofreu uma leve redução ($R_a = 12,6 \mu\text{m}$) e a aderência praticamente não foi afetada (19 MPa). Os menores valores de teor de óxido ($0,5 \text{ \%}_{\text{peso}}$) e aderência (7 MPa) foram obtidos com a técnica de chama convencional (**A**). A porosidade e a rugosidade destes depósitos (**A**) ficaram em

torno de 4,7 %_{vol} e $R_a = 10,5 \mu\text{m}$, respectivamente. A técnica de chama convencional modificada (**D**) apresentou o menor percentual de porosidade (2,4 %_{vol}), baixo teor de óxido (1,0 %_{peso}), a menor rugosidade ($R_a = 5,5 \mu\text{m}$) e aderência em torno de 11 MPa.

Através dos ensaios eletroquímicos de polarização anódica, imersão total durante 31 dias de amostras com e sem 5% de sua área danificada e medidas de resistência de polarização também durante 31 dias em amostras danificadas ou não, todos em meio de NaCl 3,5%, os autores obtiveram importantes resultados.

Nos ensaios de polarização anódica, os revestimentos produzidos por arco elétrico (**B**) apresentaram os potenciais de corrosão menos negativos (-900 mV_{ECS}), segundo os autores [48] provavelmente tal fato seja devido ao elevado teor de óxidos e grandes quantidades de poros verificados nos depósitos obtidos por esta técnica, gerando um potencial misto revestimento-substrato de aço. Ao contrário dos demais depósitos, estas amostras não apresentaram uma região passiva bem definida.

Todos os revestimentos com 5% de sua área danificada apresentaram bons níveis de proteção catódica do aço exposto após 31 dias de ensaios e os potenciais mantiveram-se estáveis entre -1030 e -1080 mV_{ECS}.

As taxas de corrosão obtidas a partir dos ensaios de resistência de polarização mostraram o melhor desempenho dos sistemas modificados mesmo com a superfície danificada. Taxas de 11 e 4 $\mu\text{m}/\text{ano}$ para os revestimentos de chama convencional modificada com e sem dano, respectivamente. Os revestimentos de arco elétrico modificado apresentaram taxas similares aos citados anteriormente, 12 e 5 $\mu\text{m}/\text{ano}$ com e sem dano, respectivamente. E mostrando os mais elevados valores de taxa de corrosão estão os depósitos produzidos por arco elétrico convencional 19 e 14 $\mu\text{m}/\text{ano}$ com e sem dano, respectivamente.

Os autores também realizaram uma estimativa de custo para depositar 250 μm de revestimentos de alumínio sobre uma área de 1 m², através das quatro técnicas. Para realizar este cálculo foram considerados gastos com consumíveis, mão-de-obra (30£/hora) e energia. As técnicas de arco elétrico e arco elétrico modificado levaram a revestimentos de mais baixo custo (13,52 e 16,15 £/m², respectivamente). O custo ao

utilizar a técnica de chama convencional foi cerca de 25% superior à técnica de chama modificada (32,43 e 24,21 £/m², respectivamente) [48].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

O presente trabalho avaliou a resistência à corrosão de revestimentos de alumínio produzidos por aspersão térmica através das técnicas de arco elétrico e chama convencional, sobre um substrato de aço-carbono AISI 1020. Selantes à base de silicone e resina epóxi, ambos pigmentados com alumínio, foram aplicados em algumas amostras de arco elétrico e chama convencional, que juntamente com as amostras sem selante foram avaliadas através de ensaios eletroquímicos.

Os corpos-de-prova apresentaram as dimensões de 140 x 90 x 3,1 mm. Antes da deposição metálica as chapas passaram por uma limpeza mecânica, grau Sa 3, através de jateamento abrasivo com óxido de alumínio. O jateamento também tem a função de conferir maior rugosidade à superfície do substrato, o que resulta em maior aderência do revestimento. Os depósitos de alumínio aplicados pela técnica de arco elétrico foram produzidos pela empresa VGK Engenharia, situada no Rio de Janeiro / RJ e a aplicação através da técnica de chama convencional foi realizada no laboratório de Aspersão Térmica e Soldagens Especiais da Universidade Federal do Paraná sob os cuidados do professor Ramón Paredes.

Os revestimentos foram aplicados nas duas faces das chapas e a espessura solicitada foi de $300 \pm 50 \mu\text{m}$.

Com relação à aplicação dos selantes, vale mencionar que tanto os selantes de silicone quanto a resina epóxi foram fornecidos pela VGK Engenharia, que na época da aplicação dos revestimentos os utilizava em seus serviços. Desta forma, aplicação dos selantes nas amostras de arco elétrico foram efetuadas pelos próprios funcionários desta empresa. Por outro lado, como as amostras de chama convencional foram produzidas no Paraná, os selantes cedidos pela empresa VGK Engenharia foram aplicados no Laboratório de Corrosão da COPPE/UFRJ, após pré-aquecimento das amostras em estufa.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

Os revestimentos foram caracterizados com relação à aderência, porosidade e morfologia, antes de serem submetidos aos ensaios de corrosão. A seguir é feita uma breve descrição dos procedimentos de avaliação dos revestimentos.

3.2.1. ADERÊNCIA

A quantificação da aderência foi realizada no Cenpes/Petrobras com o auxílio do medidor de aderência por tração, modelo PATTI -110 (Pneumatic Adhesion Tensile Testing Instrument), fornecedor SEMICRO.

O ensaio consiste na colagem de um tarugo de 12,5 mm de diâmetro sobre a superfície do revestimento e após um tempo de cura de aproximadamente 24 horas é então aplicada uma força trativa a qual provoca o descolamento do tarugo. É através da quantificação desta força e da inspeção visual do descolamento que se caracteriza a aderência do revestimento.

Este ensaio foi realizado somente em corpos-de-prova sem selante, sendo efetuada um total de 6 medidas para cada amostra (arco elétrico e chama convencional). Utilizou-se como adesivo araldite AW 2104 + endurecedor AW 2934 da marca Hunstman.

3.2.2. POROSIDADE

Para quantificar a porosidade dos revestimentos foi necessário, primeiramente, preparar uma amostra que constituiu no corte, embutimento em resina de cobre e polimento até ao diamante 1 μm , de uma seção transversal da chapa revestida. Após o preparo da superfície, esta foi examinada num microscópio ótico OLYMPUS BX60M acoplado a uma vídeo-câmera modelo SONY CCD-Iris-Color e a um computador que com o auxílio do programa Snappy 4.0 possibilitou a captura das imagens. Uma vez obtidas as imagens, elas foram tratadas no programa Adobe Photoshop versão 7.0, o qual permite a quantificação dos poros e também as medidas de área dos mesmos.

Assim como nas medidas de aderência, a quantificação da porosidade também foi efetuada somente em amostras sem selante.

3.2.3. MORFOLOGIA

A morfologia da seção de corte dos depósitos, bem como a análise de elementos segundo uma linha ao longo da espessura do revestimento, foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura, no Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro. As superfícies observadas não sofreram ataque químico, apenas recobrimento com ouro e a imagem foi produzida por elétrons secundários e retroespalhados BSE (Back Scattered Eletrons). A análise dos elementos foi feita por EDS (Eletronic Dispersion Spectroscopy).

É importante ressaltar que a avaliação morfológica foi efetuada em amostras não-ensaiadas e também ao final dos ensaios de imersão total.

3.3. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

A resistência à corrosão dos revestimentos de alumínio aplicados por arco elétrico e chama convencional foi estudada nos meios de água do mar natural e solução de NaCl 3% (pH = 8.0), ambos na temperatura de 80°C, através de medidas eletroquímicas e observações visuais da superfície. A escolha da temperatura de 80°C está associada ao fato de se conseguir trabalhar em laboratório sem o uso de autoclave e também para aumentar a agressividade dos ensaios.

Para manter a temperatura dos ensaios eletroquímicos na temperatura escolhida foi utilizado um sistema de banho-maria. O ajuste do nível tanto do banho-maria quanto das cubas contendo os corpos-de-prova foi realizado semanalmente com a adição de água destilada. O pH da solução de NaCl 3% e da água do mar contida no interior das cubas foi monitorado na mesma frequência. No caso da solução de NaCl 3% quando necessário o pH era ajustado com solução de NaOH 1M.

A coleta de água do mar utilizada nestes ensaios foi realizada em duas etapas, sendo a primeira amostragem coletada na praia da Barra da Tijuca / Rio de Janeiro e a

segunda na praia de Copacabana / Rio de Janeiro, tal fato foi devido à longa duração dos ensaios eletroquímicos.

Para realizar as medidas eletroquímicas, a cada corpo-de-prova revestido foi soldado um fio condutor com o objetivo de obter contato elétrico, sendo isolado em seguida com massa epóxi. As bordas, bem como parte da superfície dos corpos-de-prova foram cobertas por uma demão de tinta a base de epóxi, deixando uma área exposta de cerca de 60 cm² em cada face.

A seguir será apresentada uma breve descrição dos ensaios eletroquímicos realizados no presente trabalho.

3.3.1. IMERSÃO TOTAL

Os ensaios de imersão total foram realizados nos meios de água do mar natural (pH = 8.0) e de solução de NaCl 3% (pH= 8.0), na temperatura de 80°C e sem agitação. Neste ensaio foram avaliadas amostras de arco elétrico e chama convencional sem selante, com selante epóxi, com selante silicone e com selante silicone e com risco. A **tabela 10** mostra a distribuição dos corpos-de-prova nos meios estudados e na **figura 28** está apresentada uma fotografia do sistema usado no ensaio de imersão total.

As medidas de potencial a circuito aberto foram efetuadas em função do tempo de imersão. Utilizou-se como referência um eletrodo de calomelano saturado (ECS) com uma ponte salina na extremidade a fim de evitar contaminação do eletrodo por íons metálicos eventualmente presentes no meio (íons Al³⁺).



Figura 28: Fotografia do conjunto banho-maria + cubas com corpos-de-prova utilizados nos ensaios de imersão total.

3.3.2. POLARIZAÇÃO ANÓDICA

As polarizações anódicas foram realizadas somente em amostras sem selante (arco elétrico e chama convencional) imersas nos meios de NaCl 3% e água do mar. As medidas foram iniciadas após 24 horas de imersão, partindo do potencial a circuito aberto e sendo realizadas sob controle potenciostático. O equipamento utilizado foi um AUTOLAB modelo PGSTAT 30 com módulo GPES (General Purpose Electrochemical System) ligado a um computador para a aquisição de dados.

Células a três eletrodos com capacidade variando de 2,8 a 5,4 litros, colocadas dentro do sistema de banho-maria foram utilizadas neste ensaio. Como contra-eletródo foi usado uma chapa de aço-inoxidável AISI 316 em formato de "U" com área de 215 cm² e como referência um eletródo de calomelano saturado. Os eletrodos de trabalho apresentaram uma área exposta de aproximadamente 120 cm².

3.3.3. POLARIZAÇÃO LINEAR

Ao contrário da polarização anódica onde foi realizada somente 1 medida de cada amostra após 24 horas de imersão, nos ensaios de polarização linear amostras de arco elétrico e chama convencional com selante (epóxi e silicone) e sem selante foram

testadas nos intervalos de 1, 10, 20 e 30 dias de imersão nos meios de NaCl 3% e água do mar.

O mesmo tipo de corpo-de-prova e célula eletroquímica descritos anteriormente foi utilizado e as primeiras medidas também iniciaram após 24 horas de imersão, quando então os corpos-de-prova foram submetidos à polarização linear em torno do potencial a circuito aberto, numa faixa de ± 15 mV.

Ao término deste ensaio esperou-se alguns minutos para que o sistema retornasse às condições iniciais, isto é, ao potencial a circuito aberto e a partir deste ponto foi então realizado o ensaio de impedância eletroquímica.

3.3.4. IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados nas mesmas condições das medidas de polarização linear, ou seja, foram utilizadas células eletroquímicas a três eletrodos mantidas na temperatura de 80°C, cujas medidas foram iniciadas após 1 dia de imersão e realizadas num período de 30 dias. Os corpos-de-prova de arco elétrico e chama convencional com e sem selante imersos nos meios de NaCl 3% e água do mar foram testados na faixa de frequência de 2,5 kHz a 10 mHz. O mesmo equipamento AUTOLAB modelo PGSTAT 30 conectado a um computador para a aquisição de dados nos ensaios de polarização também foi usado para realizar medidas de impedância, mas neste caso utilizou-se o módulo FRA (Frequency Response Analysis). A **figura 29** mostra o equipamento utilizado nos ensaios de polarização e impedância.

Na **tabela 10** está apresentada a distribuição de corpos-de-prova em função do tipo de ensaio e do meio estudado.



Figura 29: Imagem do conjunto AUTOLAB + computador utilizado nos ensaios de polarização e impedância.

Tabela 10: Distribuição dos corpos-de-prova de acordo com o tipo de ensaio e meios estudados.

Amostras de Alumínio	Ensaio de Imersão Total		Ensaio de Polarização Anódica		Ensaio de Polarização Linear e Impedância	
	Solução NaCl 3%	Água do mar	Solução NaCl 3%	Água do mar	Solução NaCl 3%	Água do mar
Arco s/ selante	3	3	2	2	1	1
Arco c/ silicone	3	3	-	-	1	1
Arco c/ epóxi	3	3	-	-	1	1
Chama s/ selante	2	2	2	2	1	1
Chama c/ silicone	2	2	-	-	1	1
Chama c/ epóxi	2	2	-	-	1	1
Arco silicone c/ risco	1	1	-	-	-	-
Chama silicone c/ risco	1	1	-	-	-	-

3.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Ao final dos ensaios de imersão total os precipitados que formaram quantidades suficientes sobre a superfície das amostras foram analisados por difração de raios-x.

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentados, inicialmente, os resultados de aderência e porosidade dos revestimentos de alumínio sobre aço-carbono. Em seguida será examinado o comportamento dos revestimentos através das medidas de potencial a circuito aberto, em função do tempo de imersão, acompanhado de observações de superfície e avaliações morfológicas. Posteriormente serão apresentados os resultados obtidos através de ensaios de polarização anódica e resistência de polarização. Finalmente serão apresentados os resultados de impedância eletroquímica das amostras de revestimento.

4.1. ADERÊNCIA

O resultado do ensaio de aderência por tração realizado com amostras de arco elétrico e chama convencional, ambas sem selante, está apresentado na **tabela 11**. Em todas as amostras foi utilizado o mesmo adesivo, araldite AW 2104 + endurecedor AW 2934 da marca Hunstman.

De acordo com a norma Petrobras N-2568 [16] a resistência individual de cada revestimento de alumínio produzido tanto por arco elétrico como chama convencional deve ser de no mínimo 7 MPa.

De acordo com a **tabela 11** é possível observar que os mais altos valores de aderência foram obtidos com as amostras de arco elétrico, onde todas as 6 amostras apresentaram valores individuais bastante superiores aqueles recomendados pela norma Petrobras 2568 [15]. As amostras de chama também alcançaram os valores mínimos de 7 MPa sugeridos pela norma.

Com relação ao tipo de falha, 4 amostras de arco elétrico apresentaram falha na interface substrato-revestimento (falha adesiva) e 2 amostras romperam no interior do revestimento (falha coesiva). No caso das amostras de chama convencional, ocorreram 2 falhas na interface substrato-revestimento, 2 falhas na camada de revestimento e 2 falhas no adesivo. Quando ocorre falha no adesivo a única afirmação

possível é que a medida de aderência do revestimento é um valor superior ao observado.

Tabela 11: Resultados de aderência.

Processo	Amostra	Aderência (MPa)	Tipo de Falha
Arco elétrico	1	23,0	Adesiva
	2	22,5	Adesiva
	3	20,5	Coesiva
	4	16,0	Coesiva
	5	21,0	Adesiva
	6	26,0	Adesiva
Chama Convencional	1	12,9	Coesiva
	2	9,3	Coesiva
	3	> 21,6	No adesivo
	4	> 20,2	No adesivo
	5	9,0	Adesiva
	6	9,8	Adesiva

4.2 POROSIDADE

A **tabela 12** mostra informações de porosidade encontradas através do tratamento das imagens de amostras de arco elétrico e chama convencional, sem selante, obtidas através de microscopia ótica. Foram analisadas 5 amostras de cada técnica de aspersão e nenhuma delas havia sido avaliada com relação à sua resistência à corrosão. Na **figura 30** estão apresentadas algumas das imagens utilizadas nas medidas de porosidade.

Tabela 12: Resultados de porosidade.

Processo	Amostra	Nº de poros	Área _{total} (cm ²)	Área _{poros} (cm ²)	% de poros
Arco elétrico	1	296	624,8	62,0	9,9
	2	213	517,7	50,1	9,7
	3	196	619,3	47,6	7,7
	4	209	597,3	68,7	11,5
	5	208	594,6	59,6	10,0
Chama Convencional	1	43	921,5	6,9	4,8
	2	65	648,6	15,1	2,3
	3	78	644,3	21,3	3,3
	4	125	801,3	11,2	1,4
	5	37	738,4	5,4	0,7

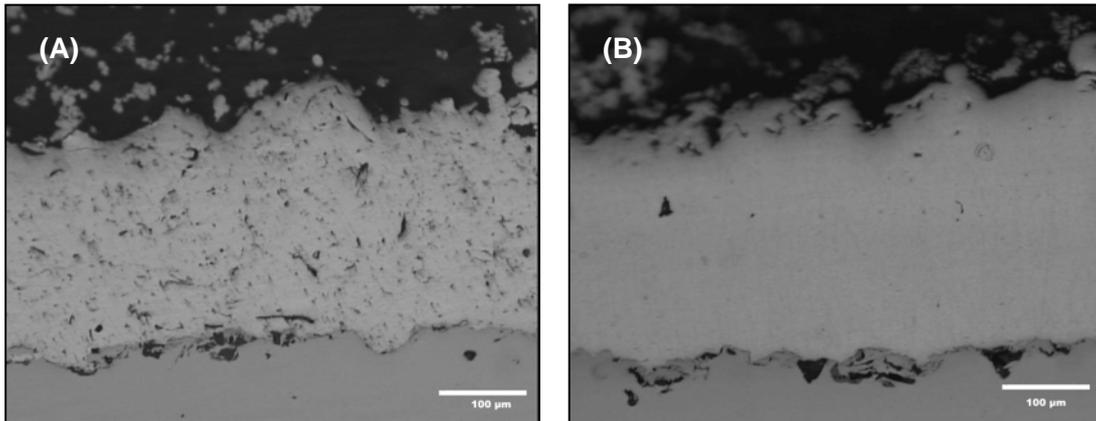


Figura 30: Imagens obtidas a partir do microscópio ótico acoplado a uma câmera digital para os revestimentos de alumínio produzidos pelas técnicas de: (A) arco elétrico e (B) chama convencional.

4.3. IMERSÃO TOTAL

Conforme foi descrito no item 3.3.1, no ensaio de imersão total foram avaliadas amostras de arco elétrico e chama convencional com selante à base de resina epóxi, selante de silicone, ambos pigmentados com partículas de alumínio, amostras sem selante e amostras com silicone e com risco. Foram escolhidos dois meios para trabalho, água do mar natural ($\text{pH} \approx 8,0$) e solução de NaCl 3% ($\text{pH} \approx 8,0$) e a temperatura foi mantida em 80°C através de um sistema de banho-maria.

Durante os testes também foi realizado o acompanhamento do pH das cubas contendo solução de NaCl 3% e água do mar natural. Sendo verificada uma queda no pH de todas as cubas contendo solução de NaCl 3% (valores em torno de 7,5) nos primeiros 20 dias e nestes casos, foi realizado o ajuste com solução de NaOH 1M até o pH de trabalho ($\text{pH} \approx 8,2$). Com a continuidade dos ensaios, foi verificado o aparecimento e evolução de precipitados brancos sobre a camada de revestimento para as amostras de arco elétrico sem selante, arco elétrico com silicone e chama convencional sem selante, e o pH das soluções de NaCl 3% onde encontravam-se imersos estes corpos-de-prova, mantiveram-se em torno de 8,6.

As soluções com amostras contendo pouco ou nenhum precipitado branco, (arco elétrico com epóxi, chama convencional com silicone e chama convencional com epóxi)

também apresentaram uma estabilização de pH entre 8,3 e 9,0, mas somente na fase inicial dos testes.

Um comportamento diferente do pH foi observado nas cubas contendo água do mar. Todas elas apresentaram uma queda no seu valor, o qual oscilou durante todo o ensaio em torno de 7,5.

4.3.1. MEDIDAS DE POTENCIAL A CIRCUITO ABERTO

Nas próximas páginas serão apresentados os resultados obtidos com os ensaios de imersão total, os quais se encontram sob a forma de gráfico potencial a circuito aberto em função do tempo de ensaio. Os gráficos estão organizados de forma a apresentar numa mesma figura os resultados das amostras produzidas pela mesma técnica de aspersão térmica e imersas em meio de trabalho similar.

Com o objetivo de obter uma maior confiabilidade dos resultados, para cada amostra de arco elétrico (com e sem selante) foram utilizados 3 corpos-de-prova e para as amostras produzidas por chama convencional (com e sem selante), 2 corpos-de-prova.

Todas as amostras imersas tanto em água do mar natural como em solução de NaCl 3% apresentaram uma variação no potencial a circuito aberto nos primeiros 60 minutos de imersão, conforme mostram as **figuras 31, 32, 33 e 34**. Após este tempo inicial houve uma tendência à estabilização diferente para cada amostra.

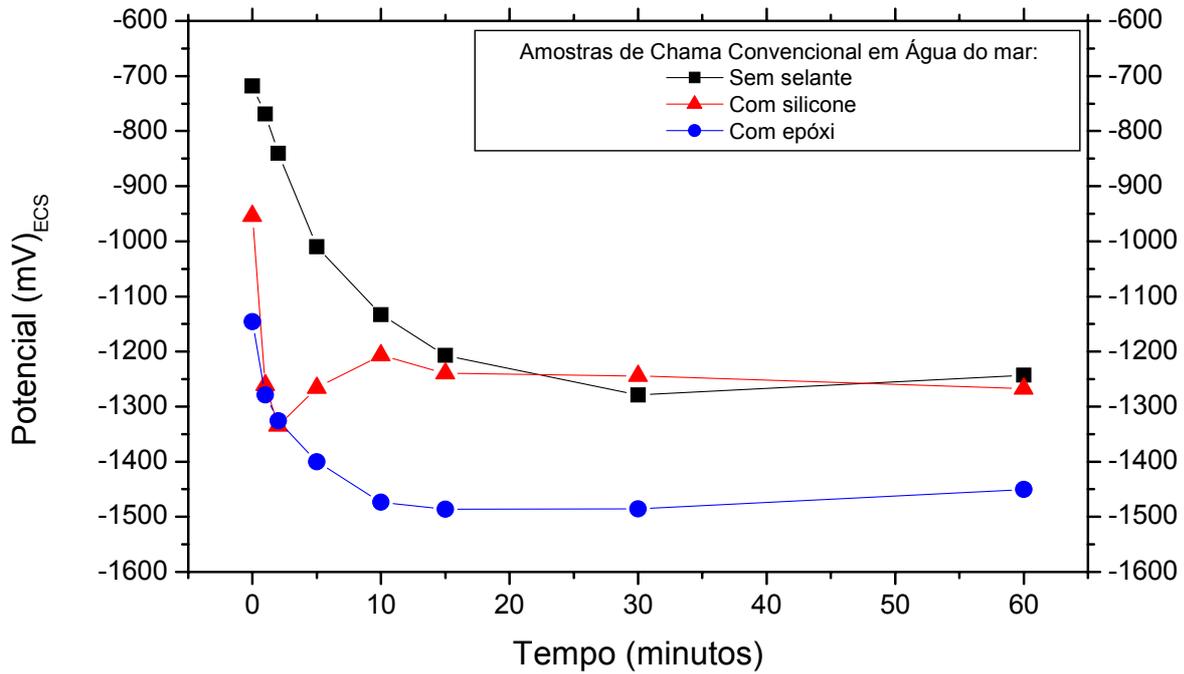


Figura 31: Gráfico potencial a circuito aberto x tempo de imersão para amostras de chama convencional imersas em água do mar natural, nos 60 minutos iniciais.

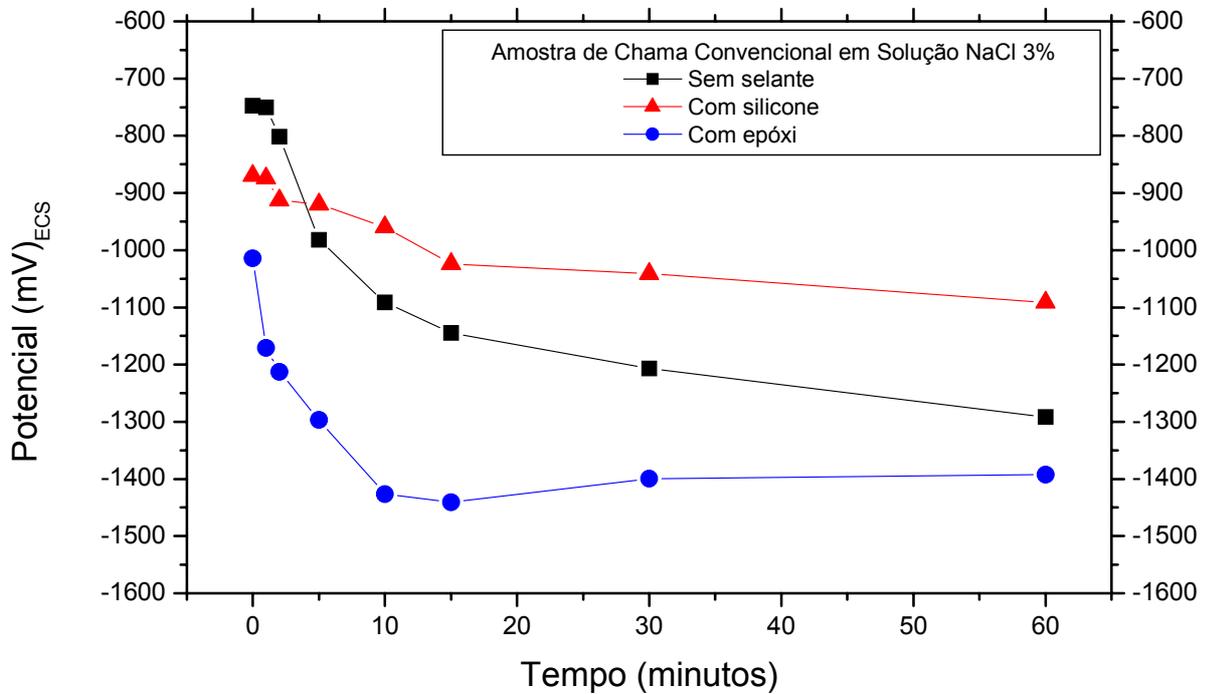


Figura 32: Gráfico potencial a circuito aberto x tempo de imersão para amostras de chama convencional imersas em solução de NaCl 3%, nos 60 minutos iniciais.

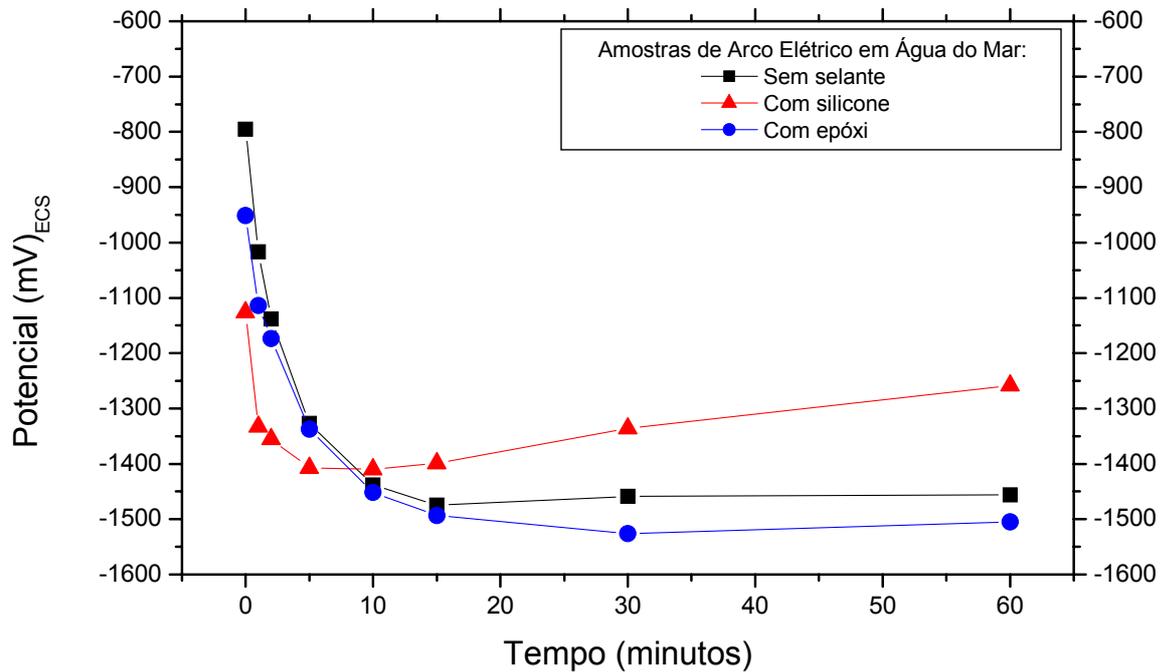


Figura 33: Gráfico potencial a circuito aberto x tempo de imersão para amostras de arco elétrico imersas em água do mar natural, nos 60 minutos iniciais.

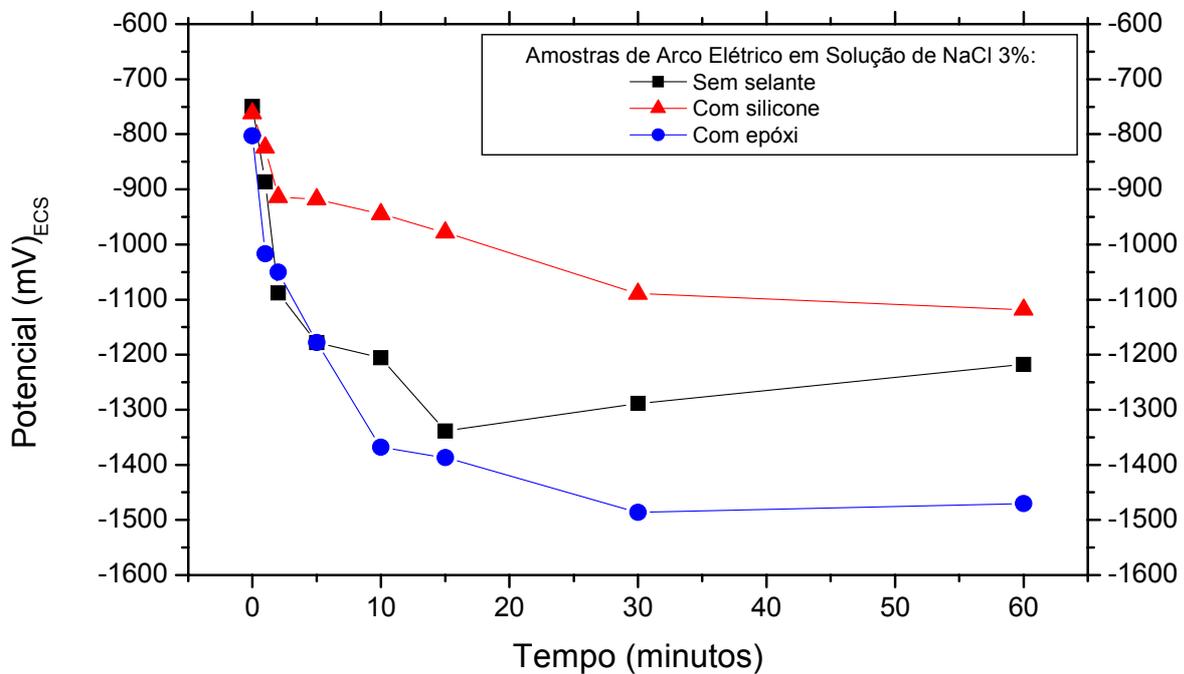


Figura 34: Gráfico potencial a circuito aberto x tempo de imersão para amostras de arco elétrico imersas em solução de NaCl 3%, nos 60 minutos iniciais.

A **figura 35** mostra o comportamento do potencial das amostras de alumínio produzidas pela técnica de chama convencional durante 138 dias de ensaio em água do mar natural. Após as variações iniciais, o potencial das amostras sem selante manteve-se estável em torno de -1100 mV por 20 dias. Passado este período as medidas se estabilizaram em cerca de -1000 mV por mais 50 dias quando a partir de então foram observados variações em potenciais mais negativos, porém ao final do ensaio foi alcançado o valor de -1014 mV. Com relação às amostras seladas com silicone (**figura 35**) foi observado um comportamento praticamente uniforme em torno do valor de -1100 mV durante todo o ensaio, e o último valor medido foi -1055 mV. As amostras com epóxi, também na **figura 35**, apresentaram após as variações iniciais, potencial em cerca de -980 mV durante os primeiros 80 dias. Após este tempo foram observadas oscilações em torno deste valor e a última medida foi -948 mV.

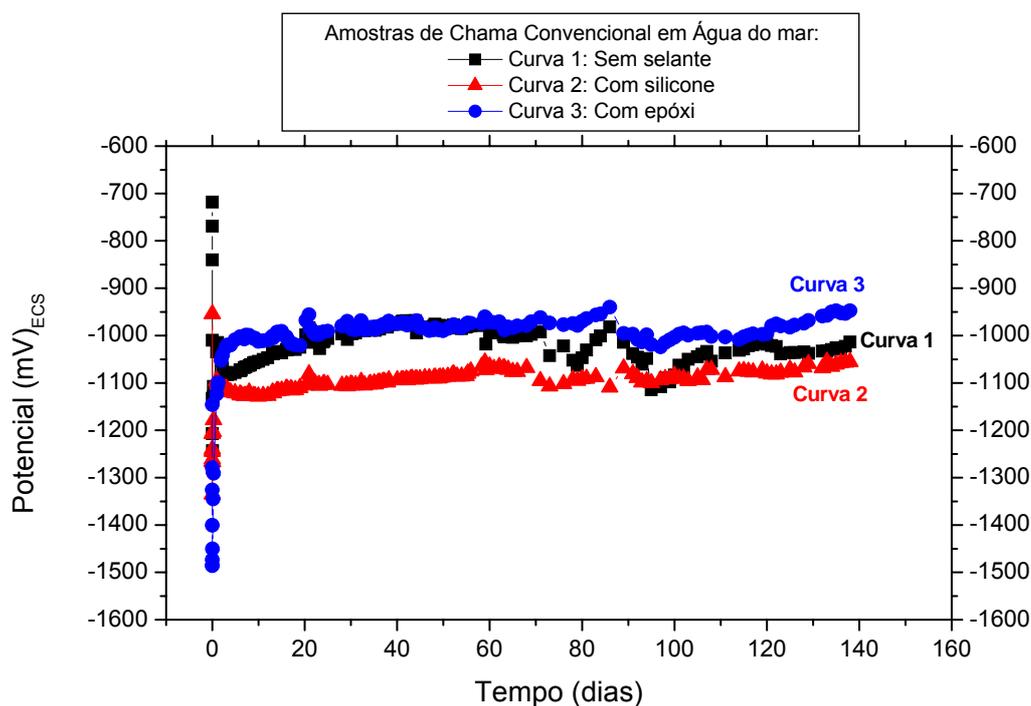


Figura 35 : Gráfico potencial a circuito aberto x tempo de imersão para amostras de chama convencional imersas em água do mar natural.

Através dos ensaios em solução de NaCl 3% as amostras aplicadas por chama convencional sem selante (**figura 36**) apresentaram um valor aproximado de -1100 mV durante os primeiros 20 dias. Após este período observou-se um leve aumento nas medidas, sendo verificado o valor de -1031 mV em 76 dias de ensaio. Logo em seguida, o ensaio foi interrompido durante 2 dias para retoques na tinta de borda, a qual apresentou inúmeros problemas de empolamento. Com o reinício dos testes, o potencial partiu do valor de -1120 mV até alcançar -1059 mV ao final de 138 dias de ensaio.

O potencial das amostras com silicone (**figura 36**) apresentou um aumento gradual durante o ensaio de imersão total, com valores variando entre -1165 mV e -1035 mV. Já os corpos-de-prova selados com epóxi e testados em solução de NaCl 3% (**figura 36**) apresentaram um potencial em torno de -1040 mV por 76 dias. Após este período algumas alterações nas medidas foram observadas e ao final dos ensaios foram obtidos valores em torno de -1000 mV.

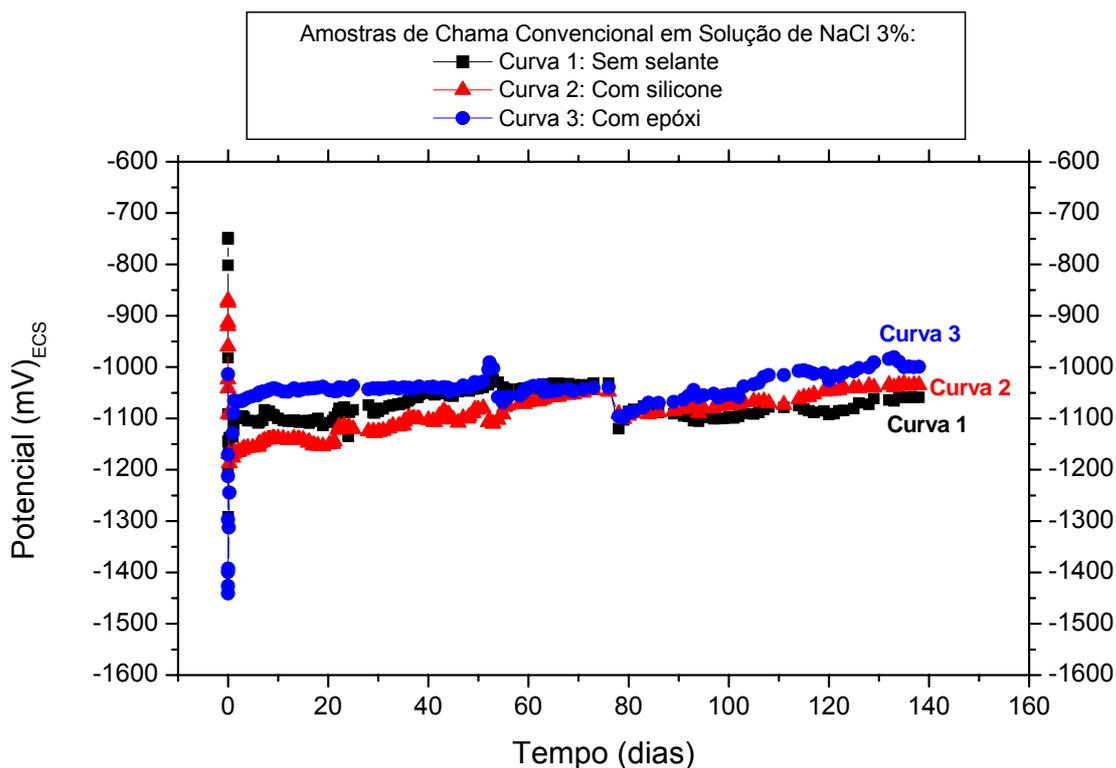


Figura 36: Gráfico potencial a circuito aberto x tempo de imersão para amostras de chama convencional imersas em solução de NaCl 3%.

As **figuras 37 e 38** apresentadas a seguir mostram o desempenho das amostras de alumínio aplicadas pela técnica de arco elétrico e avaliadas nos meios de água do mar natural e solução de NaCl 3%, respectivamente.

Observando a **figura 37** é possível verificar que os 3 tipos de amostra (arco sem selante, arco silicone e arco epóxi) apresentaram um comportamento quase uniforme durante os primeiros 86 dias de imersão em água do mar, com valores aproximados de -1050 mV para os corpos-de-prova sem selante, -1140 mV para os corpos-de-prova selados com silicone e -990 mV para os corpos-de-prova com epóxi. Após este período, amostras sem selante e amostras com epóxi tiveram valores de potencial similares em torno de -1030 mV, permanecendo com este potencial até o final dos ensaios. Para as amostras com silicone, notou-se um aumento no valor de potencial a circuito aberto de cerca de 60 mV após os 86 dias iniciais, sendo -1080 mV o último potencial observado.

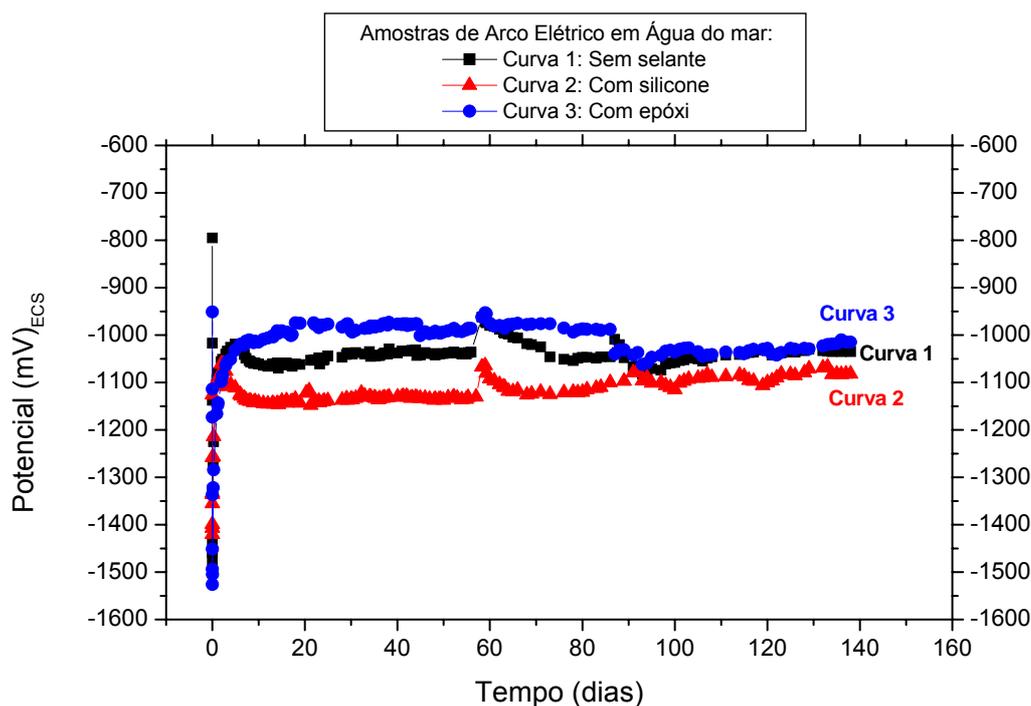


Figura 37: Gráfico potencial a circuito aberto x tempo de imersão para amostras de arco elétrico imersas em água do mar natural.

Através da análise do gráfico potencial a circuito aberto versus tempo de imersão em solução de NaCl 3% (**figura 38**), verificou-se um comportamento similar entre as

amostras de arco elétrico sem selante e aquelas seladas com epóxi no período de 10 a 68 dias de ensaio, com valores de potencial em torno de -1060 mV e -1010 mV. Após este período as duas amostras sofreram oscilações e terminaram os ensaios com potenciais levemente mais positivos, -954 mV para amostras sem selante e -996 mV para amostras seladas com epóxi.

Por outro lado, as amostras de arco elétrico seladas com silicone apresentaram um contínuo aumento do potencial desde o início do ensaio, alcançando -853 mV ao final dos testes e apresentando superfície coberta por produtos de corrosão brancos e também vermelhos.

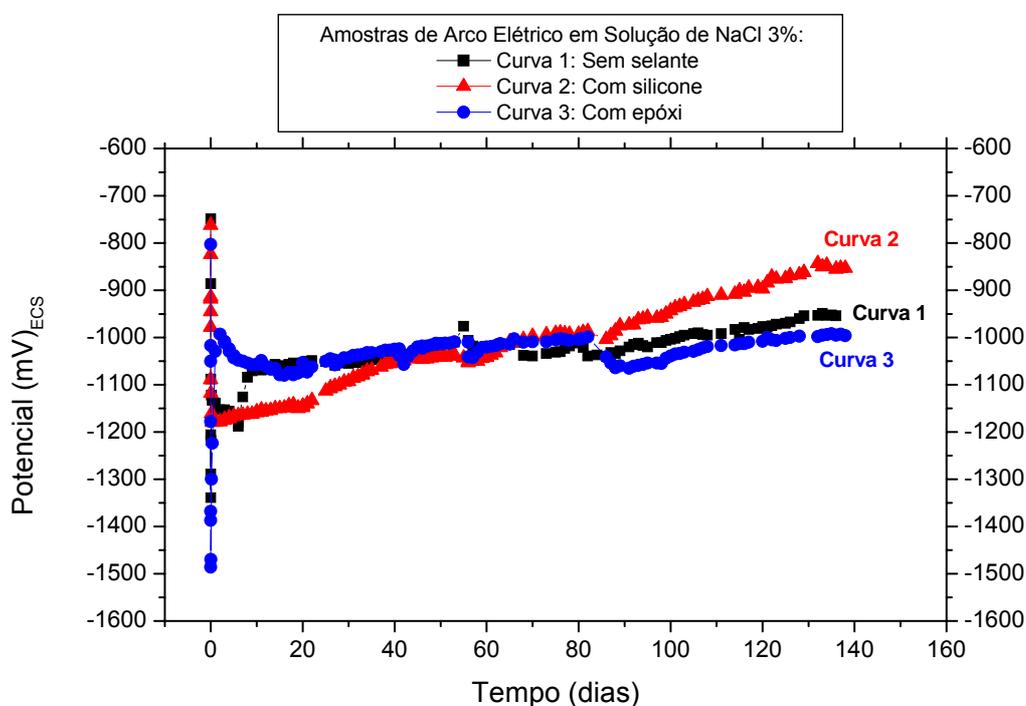


Figura 38: Gráfico potencial a circuito aberto x tempo de imersão para amostras de arco elétrico imersas em solução de NaCl 3%.

Nos ensaios de imersão total também foram avaliadas amostras de arco elétrico e chama convencional, seladas com silicone e riscadas. Vale mencionar que devido a limitações de ensaio os testes de imersão com amostras com risco foram realizados com somente um tipo de selante e neste caso, o uso do silicone foi uma escolha aleatória. O risco foi realizado em diagonal partindo de uma extremidade a outra do corpo-de-prova e

de forma a expor o substrato. O objetivo neste caso foi avaliar o desempenho do revestimento quando danificado.

A amostra de chama convencional em água do mar (**figura 39**) apresentou um pequeno aumento de potencial nos primeiros 89 dias de ensaio, cujos valores partiram de -1100 mV com 2 dias de ensaio e alcançaram -1033 mV com 89 dias. Após este período foram observadas variações em torno de -1060 mV, mas ao final de 138 dias alcançou novamente valores mais positivos, aproximadamente -1039 mV. Isto é, ao longo de 138 dias de ensaio o potencial variou numa faixa estreita de -1100 a -1039 mV

No caso da amostra de arco elétrico imersa no mesmo meio (**figura 39**), verificou-se uma variação mais tênue dos potenciais, com valores oscilando entre -1111 mV e -1079 mV durante todas as medidas.

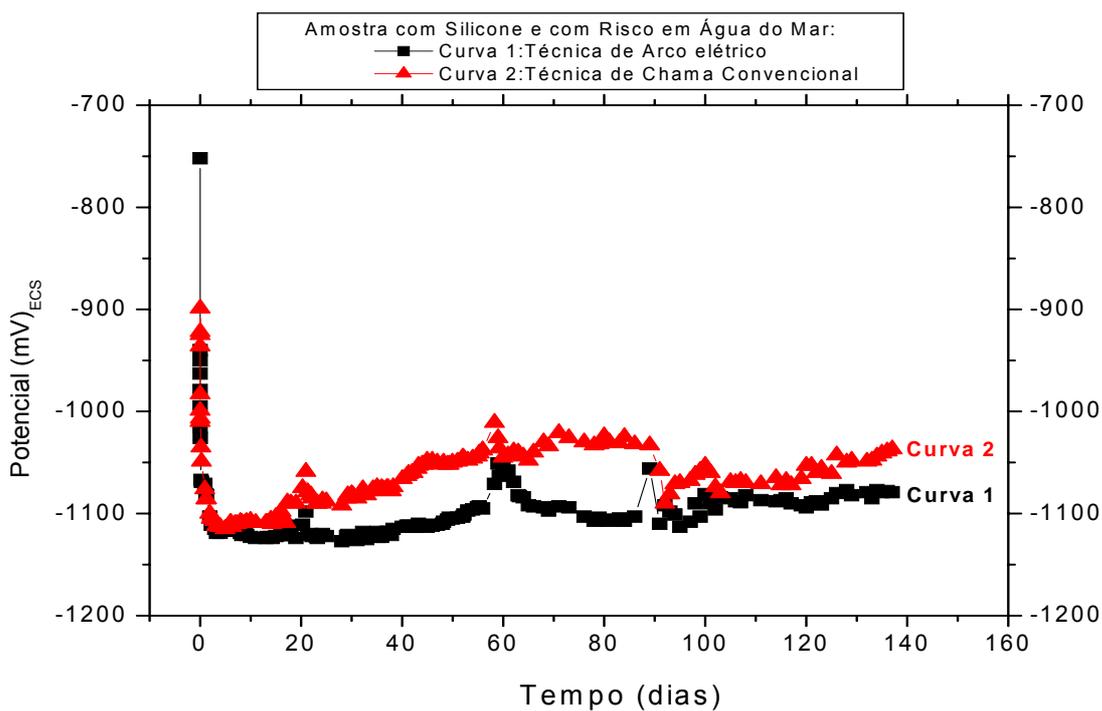


Figura 39: Gráfico potencial a circuito aberto x tempo de imersão para amostras com selante de silicone e com risco imersas em água do mar natural.

Com relação às amostras imersas em solução de NaCl 3% (**figura 40**) é importante mencionar que o tempo de ensaio foi consideravelmente mais curto, 61 dias. Tal fato está relacionado ao péssimo desempenho da amostra de arco elétrico.

O gráfico potencial versus tempo de imersão para a amostra de chama convencional com selante de silicone e com risco em solução de NaCl 3% (**figura 40**) mostra um crescimento gradual com o potencial a circuito aberto partindo de -1137 mV com 1 dia de ensaio e alcançando -987 mV após 61 dias. A curva potencial – tempo para a amostra de arco elétrico com silicone e com risco em solução de NaCl (**figura 40**) indica um aumento contínuo do potencial, culminando com o valor de -777 mV aos 61 dias. A superfície deste revestimento apresentava muito precipitado branco e também bastante corrosão vermelha.

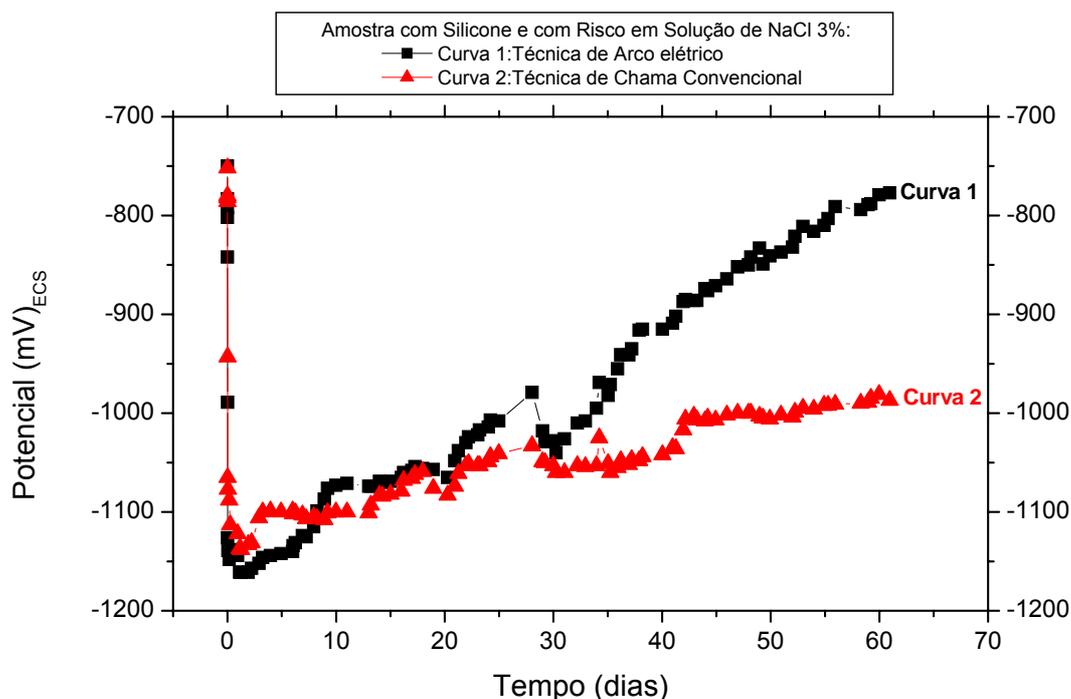


Figura 40: Gráfico potencial a circuito aberto x tempo de imersão para amostras com selante de silicone e com risco imersas em solução de NaCl 3%.

4.3.2 AVALIAÇÃO DA SUPERFÍCIE

Durante os ensaios de imersão total foram realizadas inspeções visuais na superfície dos corpos-de-prova a fim de detectar alterações de aspecto, surgimento e

evolução de precipitados e degradação do revestimento e da tinta de borda. Deste modo, as próximas figuras mostram o aspecto das amostras de arco elétrico e chama convencional, com e sem selante, ao final dos ensaios de imersão total nos meios de água do mar natural e solução de NaCl 3%.

No caso dos revestimentos produzidos por chama convencional, selados com silicone, epóxi e sem selante, e imersos em água do mar (**figura 41 A, B e C**), as superfícies permaneceram em boas condições. Somente o depósito de alumínio com silicone apresentou pontos isolados de corrosão vermelha, ainda assim seu desempenho foi satisfatório. Para a amostra de chama com risco (**figura 41 D**) também foi verificada uma superfície em perfeito estado, com apenas pequenos pontos de corrosão vermelha dispersos na superfície (visualizados somente com aumento) e sobre o risco houve formação de produtos brancos de alumínio.

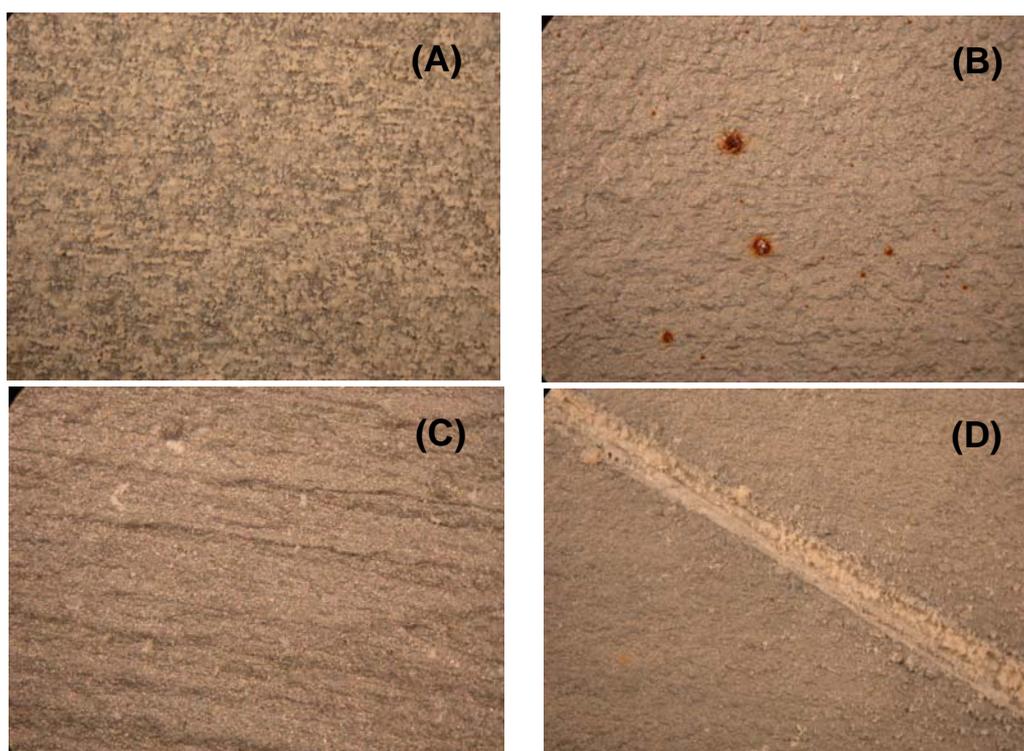


Figura 41: Aspecto da superfície dos revestimentos de chama convencional após ensaio de imersão total em água do mar natural. (A): sem selante, (B): com silicone, (C): com epóxi e (D): com silicone e com risco (20 X de aumento).

Na **figura 42** estão apresentados os aspectos dos corpos-de-prova produzidos por chama convencional após o ensaio de imersão total em solução de NaCl 3%. As amostras sem selante e aquelas seladas com silicone apresentaram produtos brancos sobre sua superfície. Já as amostras com epóxi não sofreram alterações significativas no aspecto das superfícies.

Na amostra com risco e testada em solução de NaCl (**figura 42 D**) foi observada corrosão vermelha em toda a região riscada e precipitados brancos no restante da superfície.

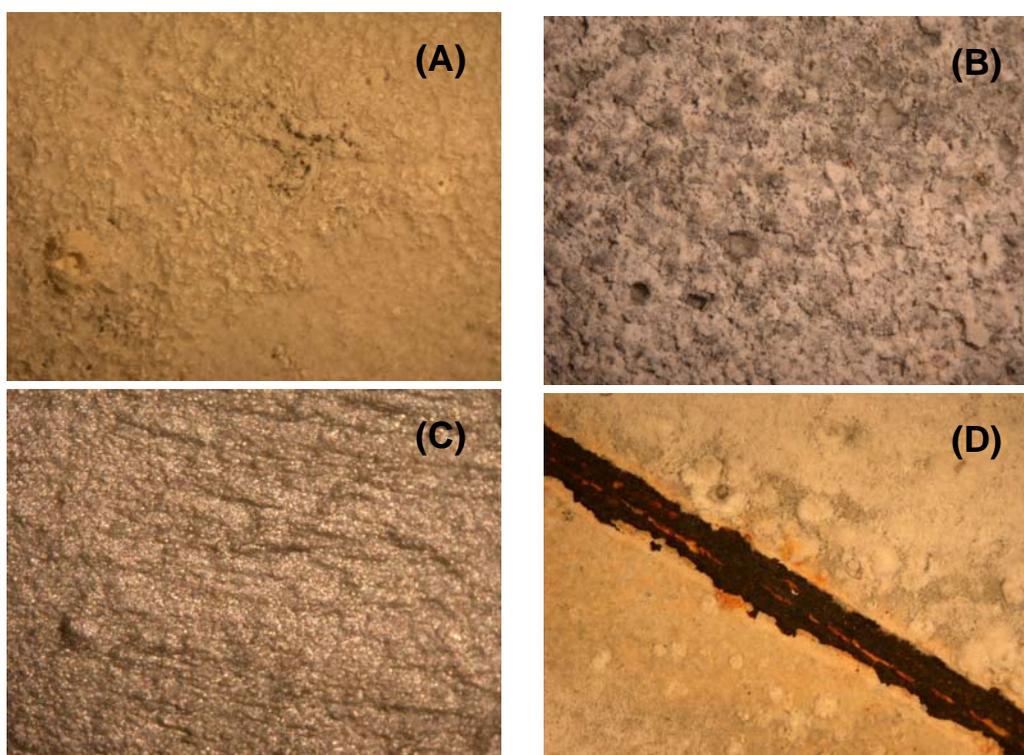


Figura 42: Aspecto da superfície dos revestimentos de chama convencional após ensaio de imersão total em solução de NaCl 3%. (A): sem selante, (B): com silicone, (C): com epóxi e (D): com silicone e com risco (20 X de aumento).

A **figura 43** mostra o aspecto dos corpos-de-prova de arco elétrico após imersão total em água do mar natural. As superfícies sem selante e também aquelas com epóxi apresentaram excelente desempenho sem formação de produtos de corrosão. Nas amostras com silicone verificou-se a existência de precipitados brancos sobre toda superfície. Com relação à amostra com risco, observou-se boas condições na parte sem dano e a formação de precipitados de corrosão de alumínio em todo o risco.

Conforme mostra a **figura 44**, as amostras de arco sem selante apresentaram pontos isolados de corrosão vermelha e também precipitados brancos, em solução de NaCl. As amostras com epóxi de uma forma geral se comportaram bem em solução de NaCl, apresentando apenas alguns precipitados brancos em regiões isoladas além de pontos isolados de corrosão vermelha em regiões de imperfeições do depósito. Por outro lado, nas amostras seladas com silicone foi verificada uma grande quantidade de precipitado branco e também pontos com corrosão do substrato. O ensaio em solução de NaCl mostrou-se bastante agressivo para as amostras de arco elétrico com risco. Sendo observada uma grande quantidade de precipitados brancos esponjosos sobre sua superfície e severa corrosão na região danificada.

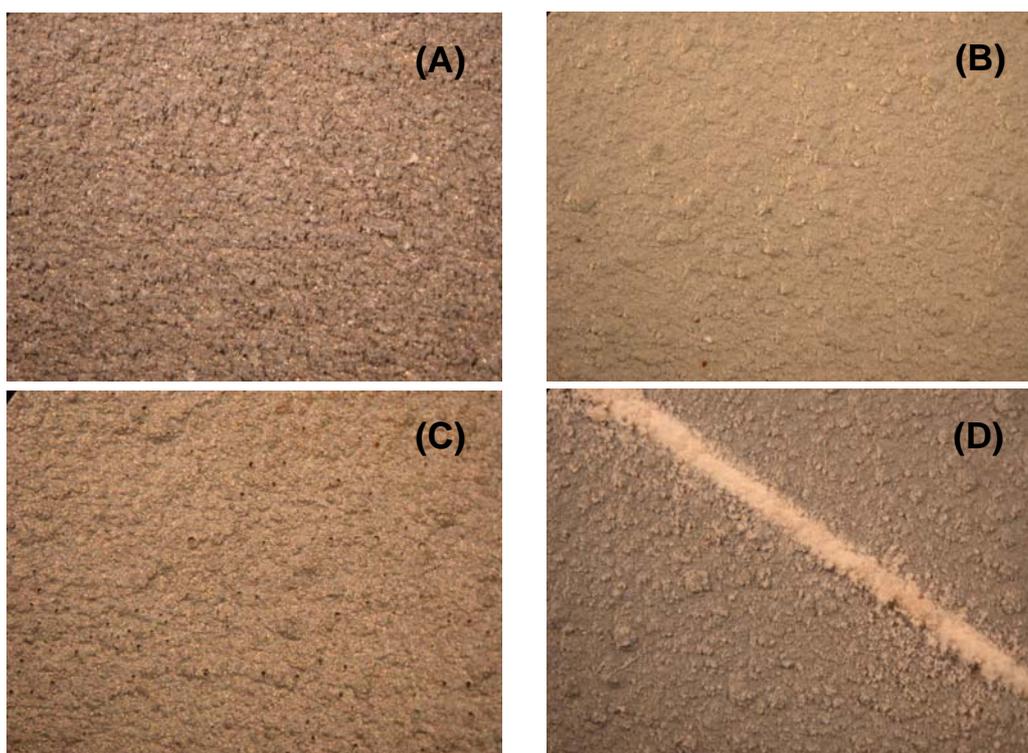


Figura 43: Aspecto da superfície dos revestimentos de arco elétrico após ensaio de imersão total em água do mar natural. (A): sem selante, (B): com silicone, (C): com epóxi e (D): com silicone e com risco (20 X de aumento).

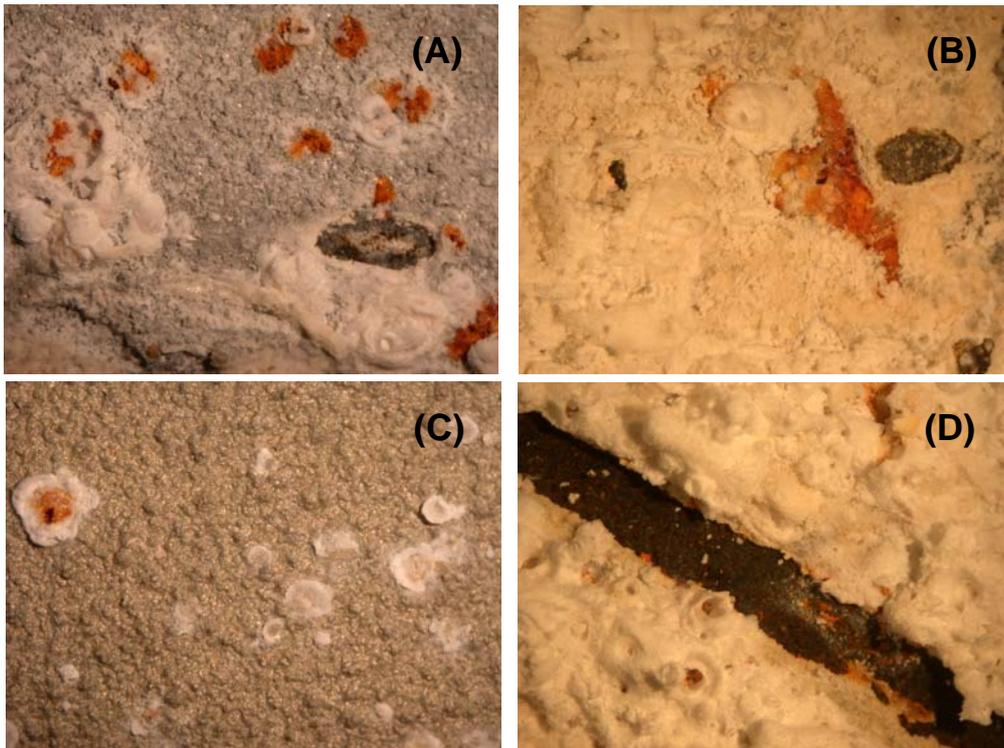


Figura 44: Aspecto da superfície dos revestimentos de arco elétrico após ensaio de imersão total em solução de NaCl 3%. (A): sem selante, (B): com silicone, (C): com epóxi e (D): com silicone e com risco (20 X de aumento).

4.3.3. ANÁLISE MORFOLÓGICA

Conforme mencionado no item 3.2.3, a análise morfológica da seção de corte das amostras de aço-carbono revestido com alumínio através das técnicas de chama convencional e arco elétrico foi realizada antes dos ensaios de imersão total e ao término dos mesmos. Com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura foram efetuadas tanto varreduras de linha na seção de corte da amostra quanto, varreduras de pequenas áreas da amostra a fim de obter os espectros dos elementos constituintes das camadas.

Com o objetivo de obter uma melhor visualização da superfície, algumas amostras foram recobertas com ouro. Com isso, em alguns casos verificou-se a ocorrência de trincas entre a resina de embutimento e a camada de revestimento, devido, provavelmente ao alto vácuo utilizado no sistema. Todas as figuras apresentadas a seguir

serão compostas de uma visão geral da seção de corte, de um espectro de elementos e da respectiva imagem que gerou tal espectro.

A **figura 45** mostra a morfologia e também o espectro obtido de uma amostra de alumínio produzida por chama convencional sem selante antes do ensaio de imersão total. Neste caso, o revestimento mostrou-se homogêneo e com alguns poucos poros próximo à sua superfície. Ao realizar uma varredura de linha ao longo da camada foi possível comprovar a presença de alumínio ao longo do depósito. Somente no início do espectro verificou-se uma queda na quantidade de alumínio, provavelmente devido a passagem por um vazio.

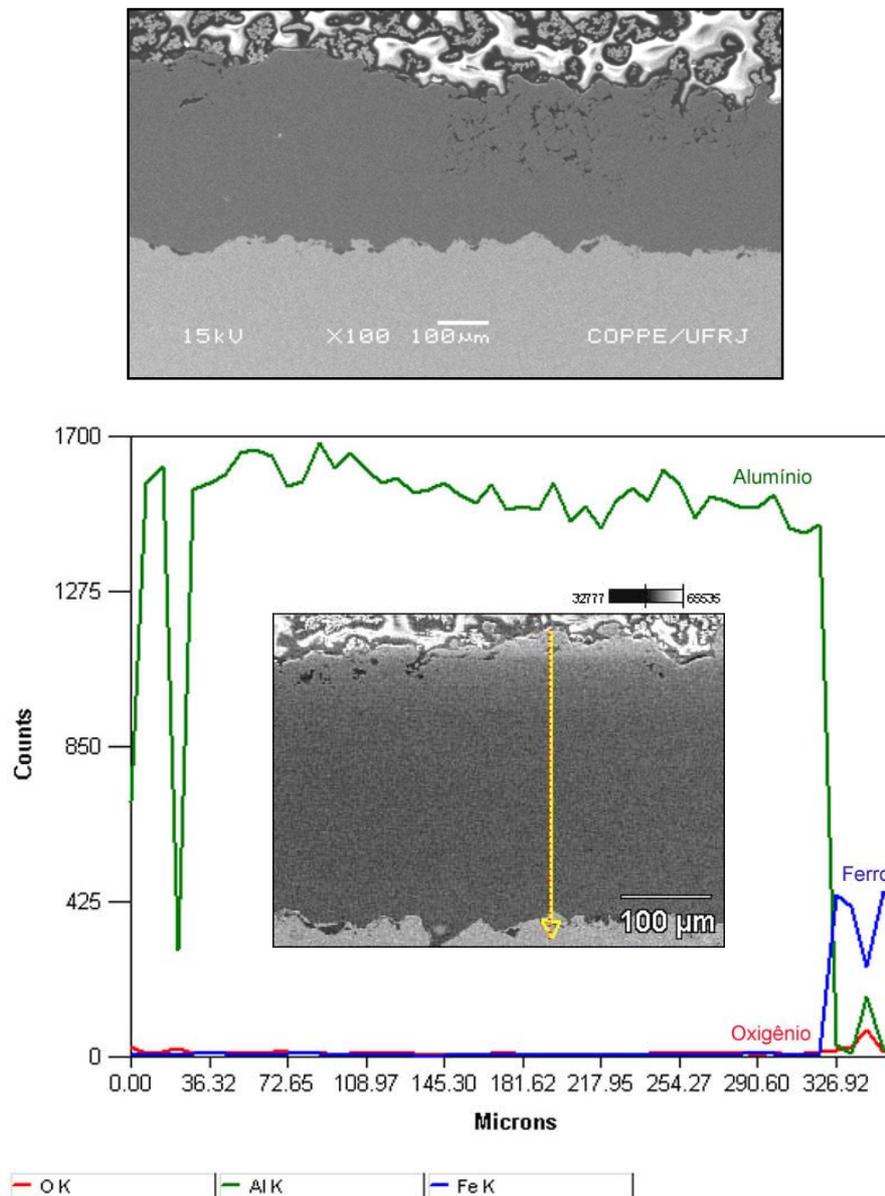


Figura 45: Morfologia e espectro de elementos para amostras de chama convencional sem selante antes do ensaio de imersão total.

Após imersão em água do mar (**figura 46**) foi verificada a formação de produtos de corrosão localizada na superfície das amostras de chama convencional sem selante, os quais se mostraram ricos em alumínio, oxigênio e magnésio como pode ser observado no espectro da **figura 46**.

Com relação às amostras imersas em solução de NaCl 3% (**figura 47**) observou-se a formação de uma camada contínua, porosa, sobre toda a superfície do revestimento, possivelmente óxido de alumínio. A existência de oxigênio e alumínio sobre a superfície do revestimento foi comprovada através de uma varredura de linha ao longo desta camada, conforme mostra a **figura 47**.

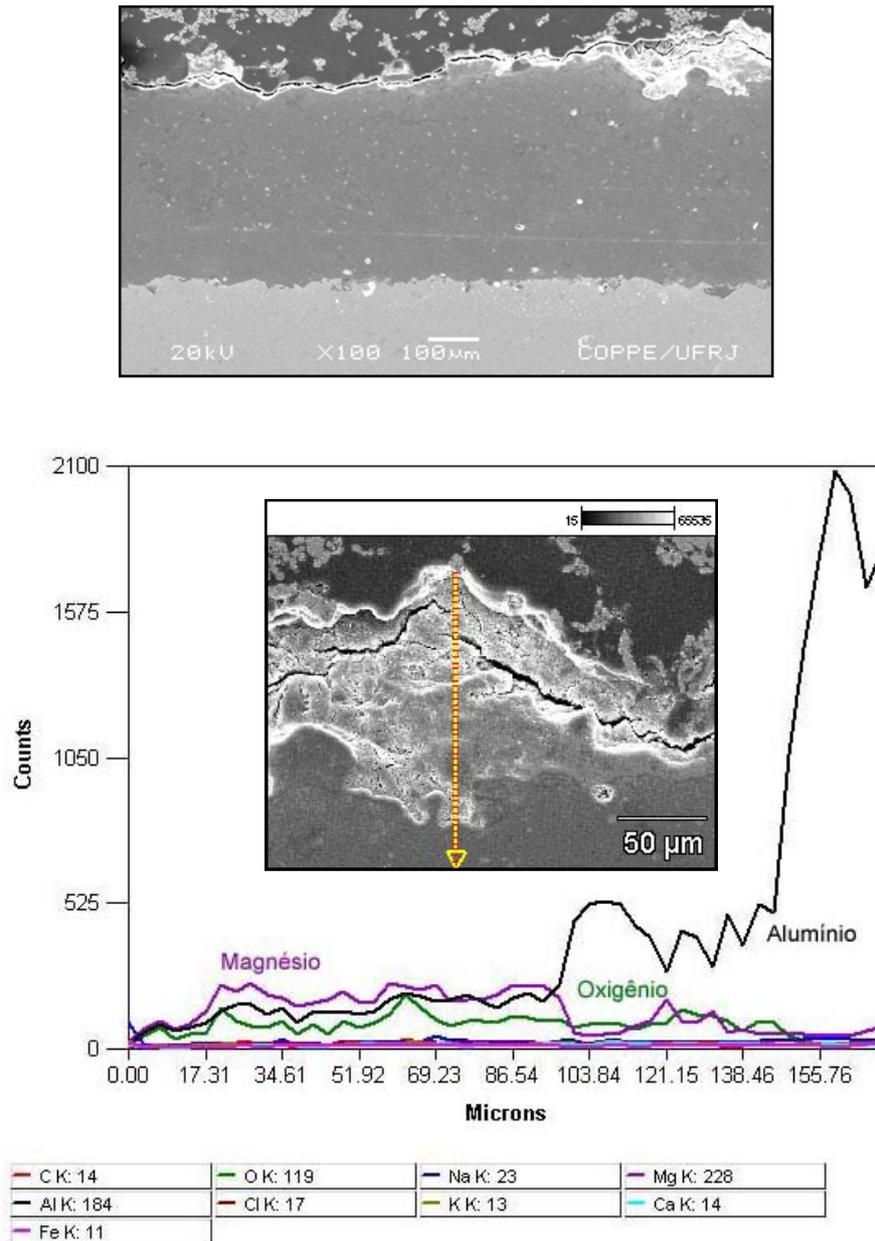


Figura 46: Morfologia e espectro de elementos para amostras de chama convencional sem selante após o ensaio de imersão total em água do mar natural.

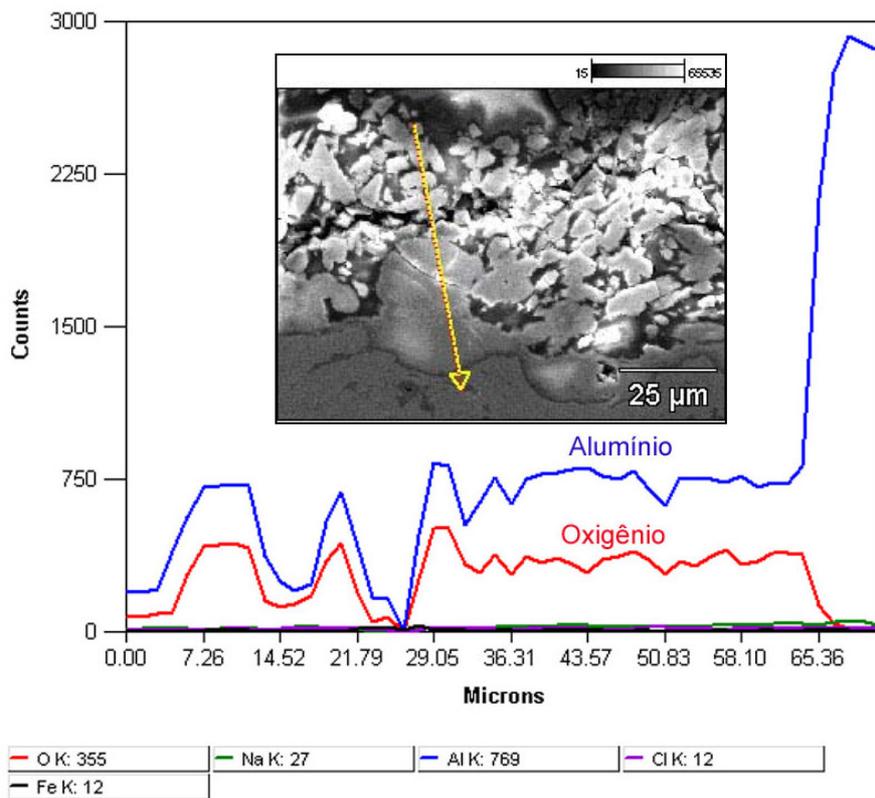
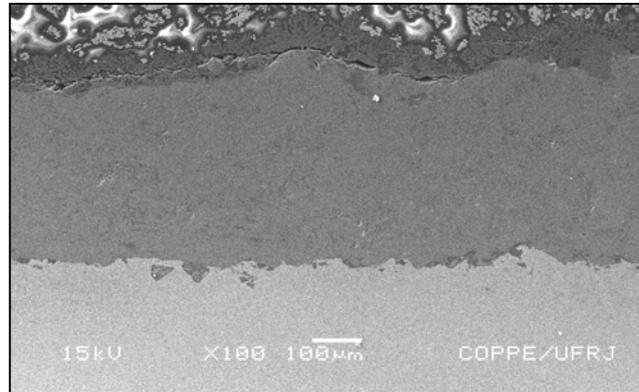


Figura 47: Morfologia e espectro de elementos para amostras de chama convencional sem selante após o ensaio de imersão total em solução de NaCl 3%.

Em todas as amostras de chama seladas com silicone, antes e após os ensaios (**figuras 48, 49 e 50**) foi observada a existência da camada de selante distribuída ao longo da superfície do revestimento, assim como alguns pequenos poros. O espectro antes dos ensaios (**figura 48**) confirmou a presença de alumínio ao longo do depósito e detectou ferro ao final da varredura, elemento característico do substrato.

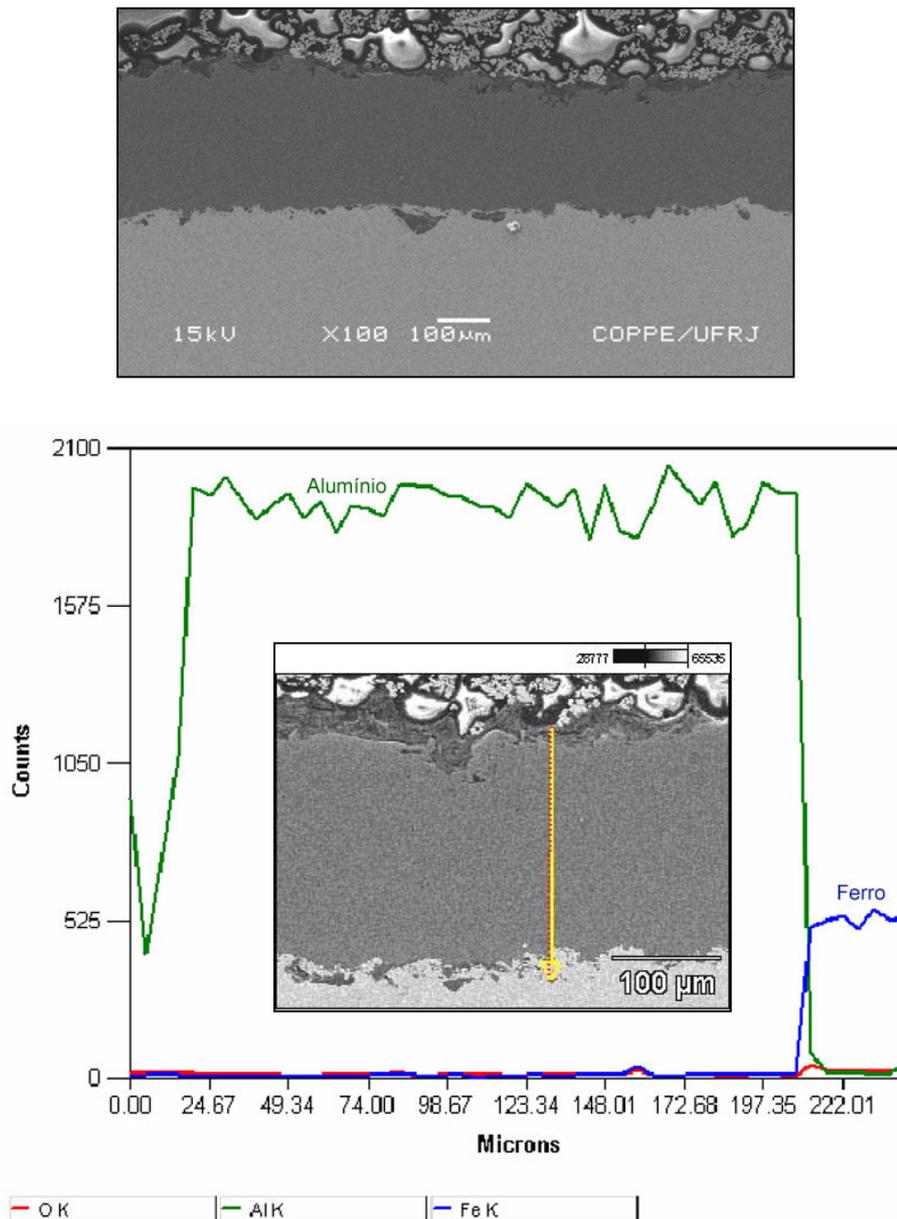


Figura 48: Morfologia e espectro de elementos para amostras de chama convencional com selante de silicone antes do ensaio de imersão total.

Nas amostras de chama com silicone em água do mar também foi verificada a existência de uma camada superficial de aproximadamente 8 μm rica em magnésio, alumínio e oxigênio. Na **figura 49** estão apresentados dois espectros. No primeiro foi realizada uma varredura partindo da resina de embutimento até o início do depósito. No segundo caso foi efetuado um aumento de 3300 vezes de modo a avaliar a suposta região rica em magnésio. Foram realizadas duas avaliações de elementos pontuais, onde no ponto 1 detectou-se magnésio, alumínio e oxigênio como esperado, cobre provavelmente provenientes da resina, carbono do selante, silício da pasta de polimento e ouro do recobrimento. No ponto 2, por ser mais interno observou-se praticamente só alumínio.

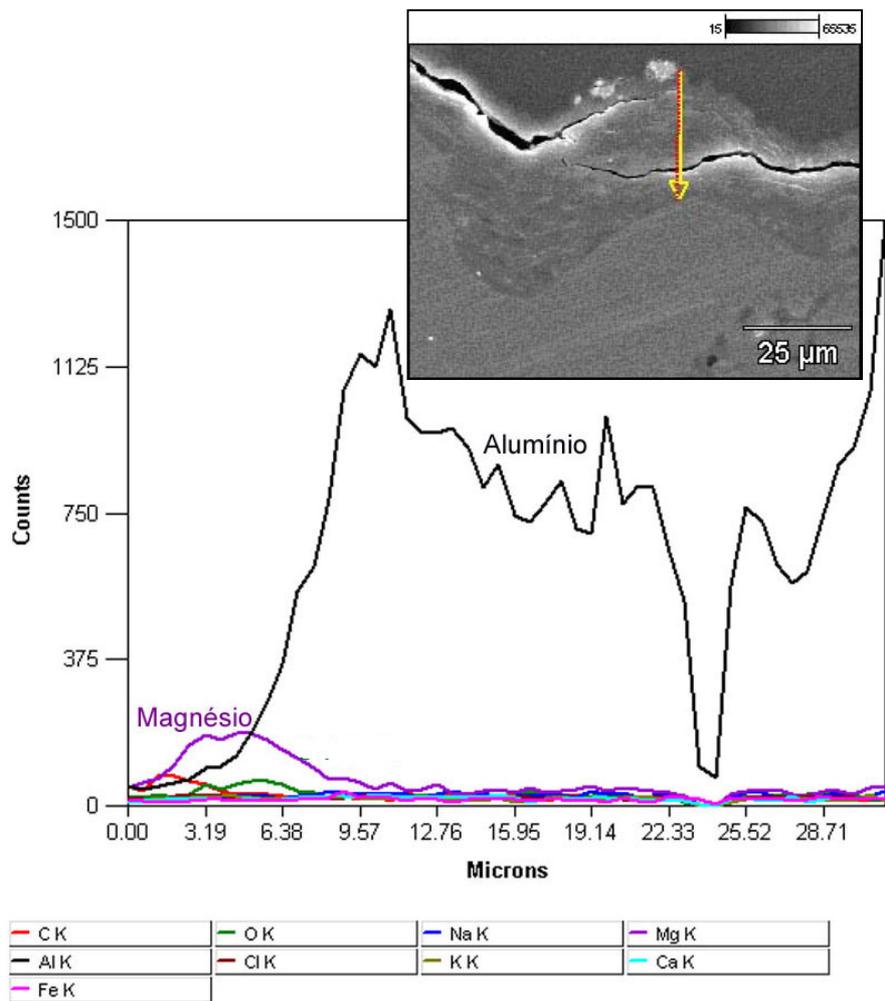
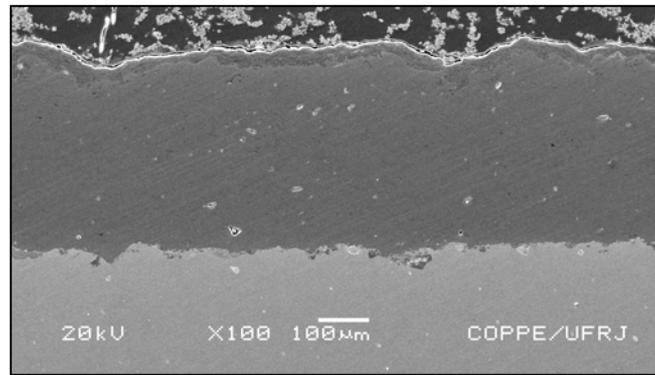


Figura 49: Morfologia e espectro de elementos para amostras de chama convencional com selante de silicone após o ensaio de imersão total em água do mar natural.

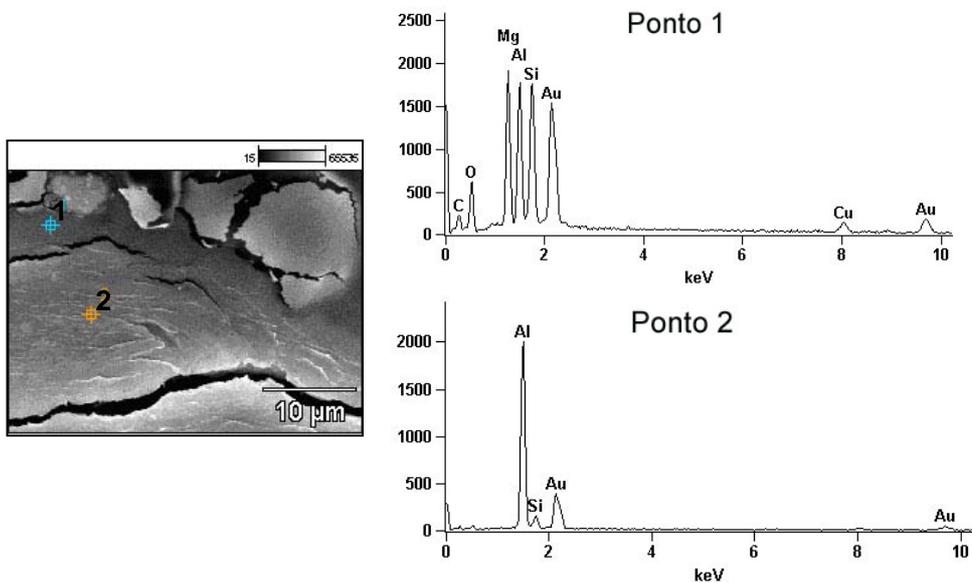


Figura 49: CONTINUAÇÃO

O espectro da **figura 50** indica que a amostra de chama com silicone apresentou oxigênio na parte inicial do depósito (até $\cong 38 \mu\text{m}$) após imersão em solução de NaCl. Provavelmente devido à formação de óxidos de alumínio, conforme verificada nas inspeções visuais.

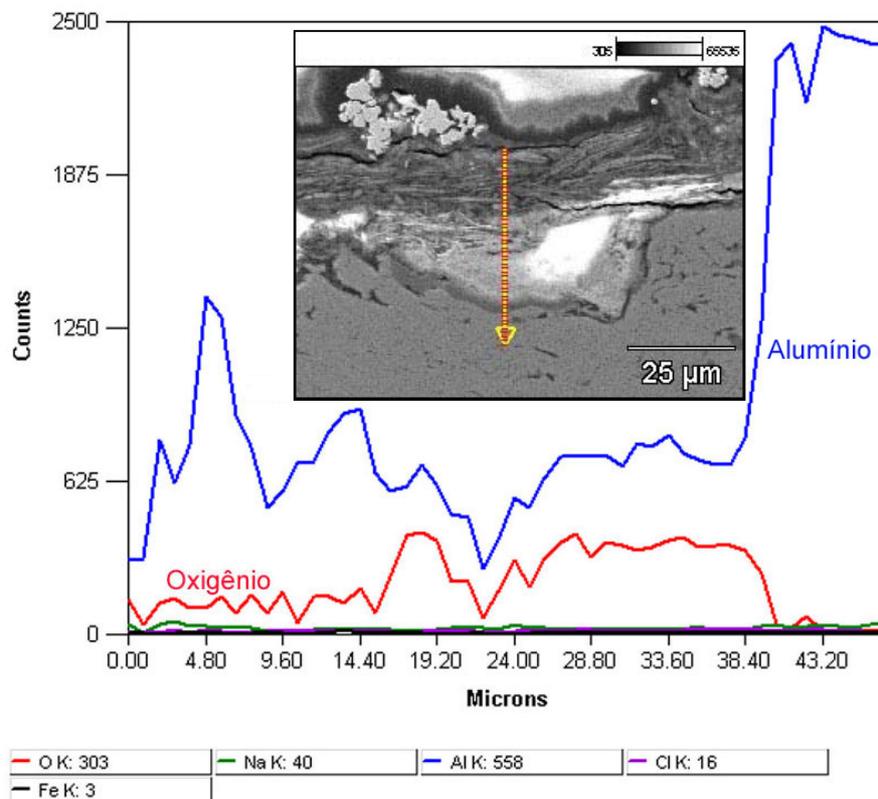
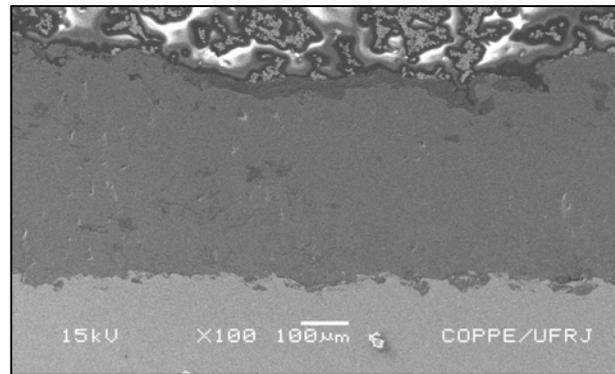


Figura 50: Morfologia e espectro de elementos para amostras de chama convencional com selante de silicone após o ensaio de imersão total em solução de NaCl 3%.

Antes do ensaio de imersão total as amostras produzidas por chama convencional e seladas com epóxi (**figura 51**) apresentaram uma espessa camada de selante uniformemente distribuída ao longo da superfície do revestimento. Também foram observados alguns pequenos poros próximos à superfície.

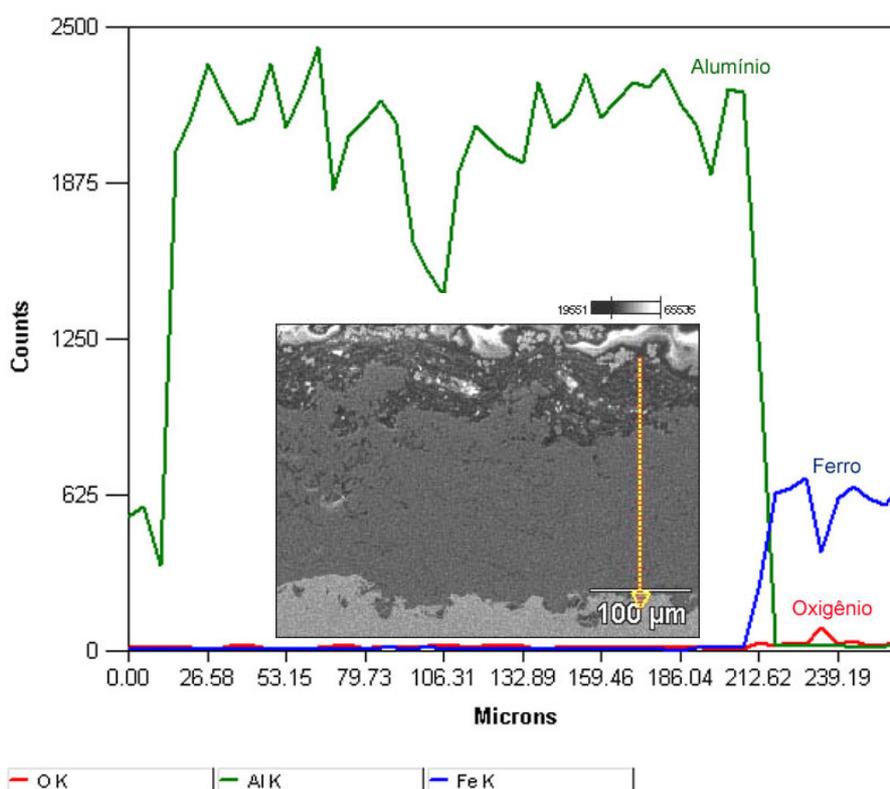
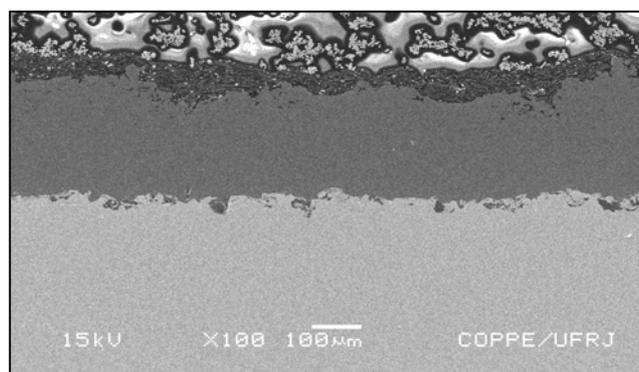


Figura 51: Morfologia e espectro de elementos para amostras de chama convencional com selante epóxi antes do ensaio de imersão total.

Após os ensaios em água do mar (**figura 52**) e solução de NaCl 3% (**figura 53**) verificou-se que os revestimentos permaneceram em boas condições. A camada de selante epóxi permaneceu intacta e existiam apenas alguns poros. Fazendo uma varredura desde a interface resina de embutimento-selante até o início do depósito,

notou-se uma maior quantidade de oxigênio e alumínio presente nas amostras imersas em solução de NaCl (**figura 53**) quando comparada com amostras em água do mar (**figura 52**), conforme mostram os respectivos espectros.

Vale mencionar que as análises de EDS (varredura de linha e análise pontual) realizadas nas amostras de chama com epóxi após imersão em água do mar (**figura 52**) detectaram a presença do elemento oxigênio e magnésio na superfície dos revestimentos.

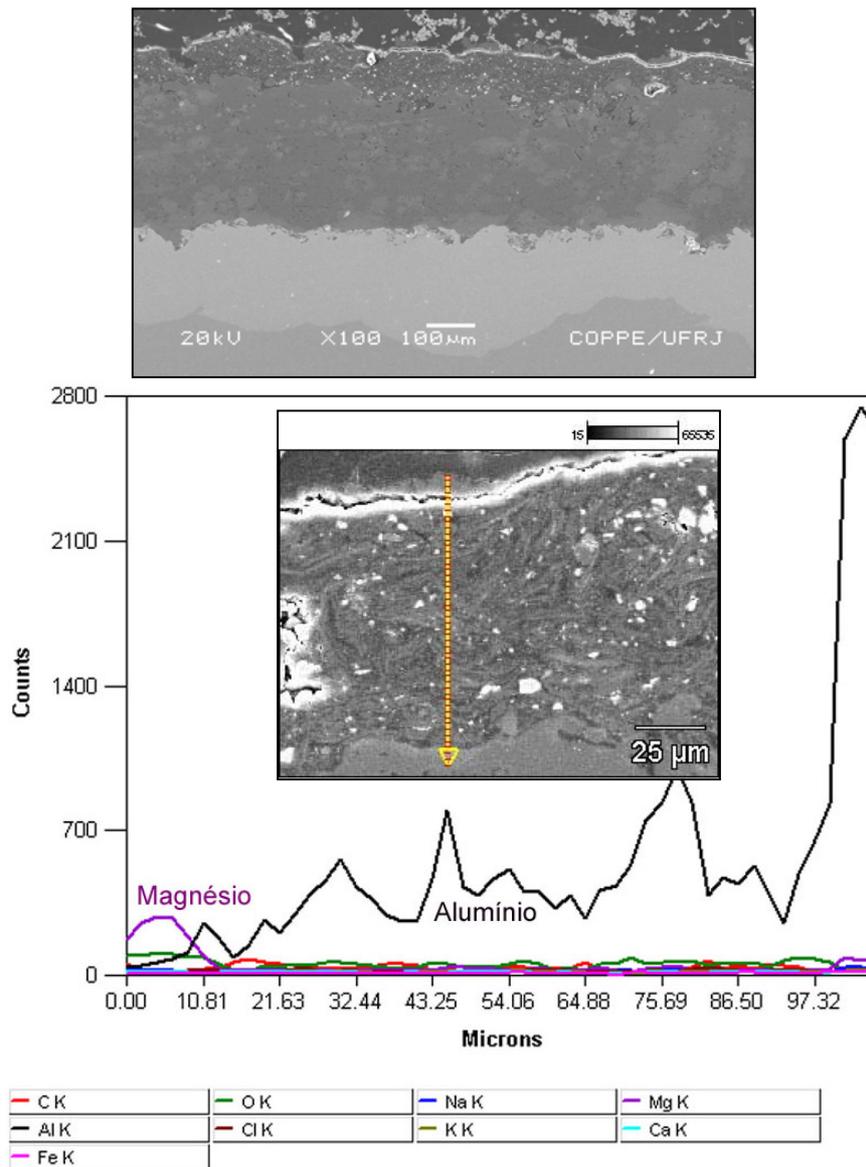


Figura 52: Morfologia e espectro de elementos para amostras de chama convencional com selante epóxi após ensaio de imersão total em água do mar natural.

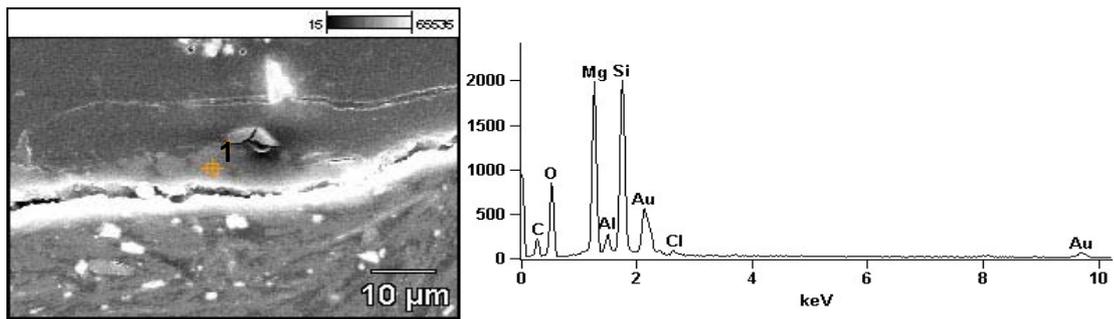


Figura 52: CONTINUAÇÃO.

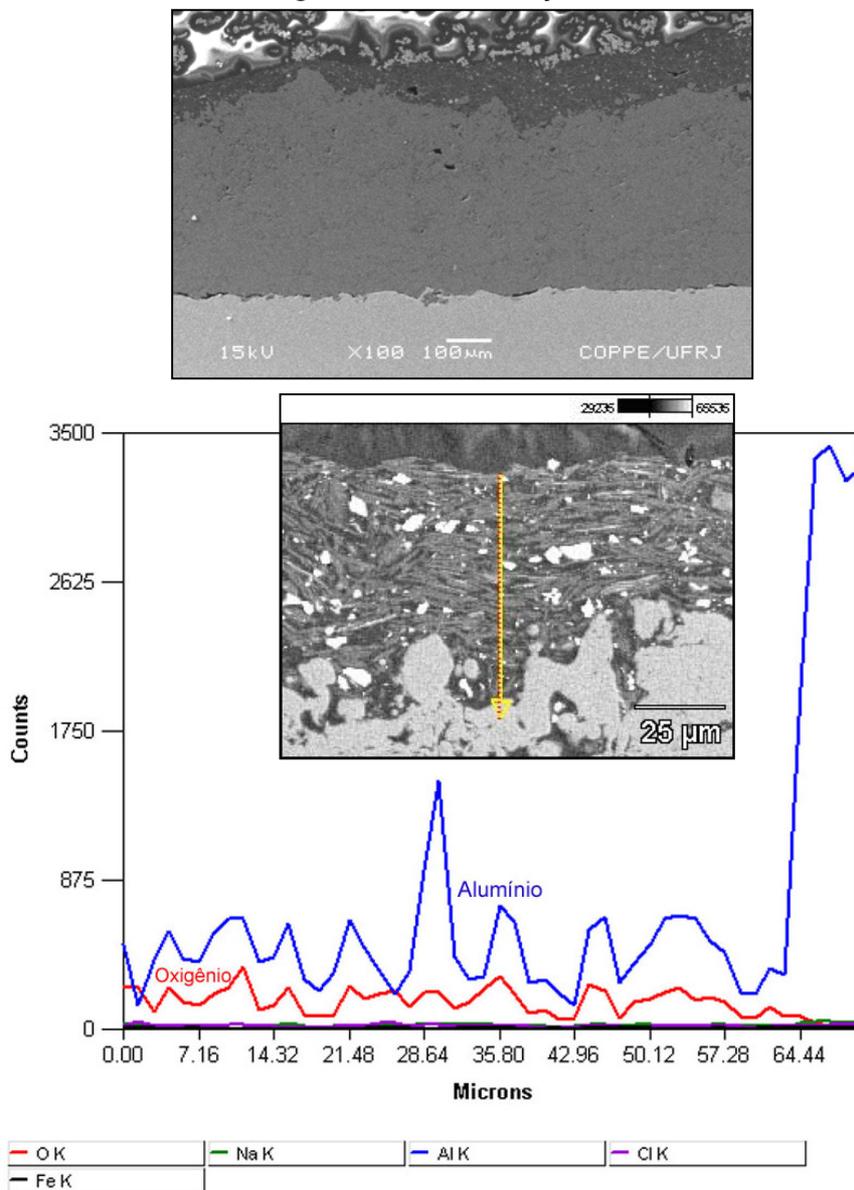


Figura 53: Morfologia e espectro de elementos para amostras de chama convencional com selante epóxi após ensaio de imersão total em solução de NaCl 3%.

As amostras de arco elétrico sem selante apresentaram um revestimento homogêneo e com alguns poros próximos à superfície, como pode ser visto na **figura 54**. O espectro mostra variações na quantidade de alumínio. Tal fato pode ser devido à presença de vazios ao longo da linha de varredura. No início do espectro verifica-se um pequeno pico do elemento oxigênio indicando a presença de óxido do metal.

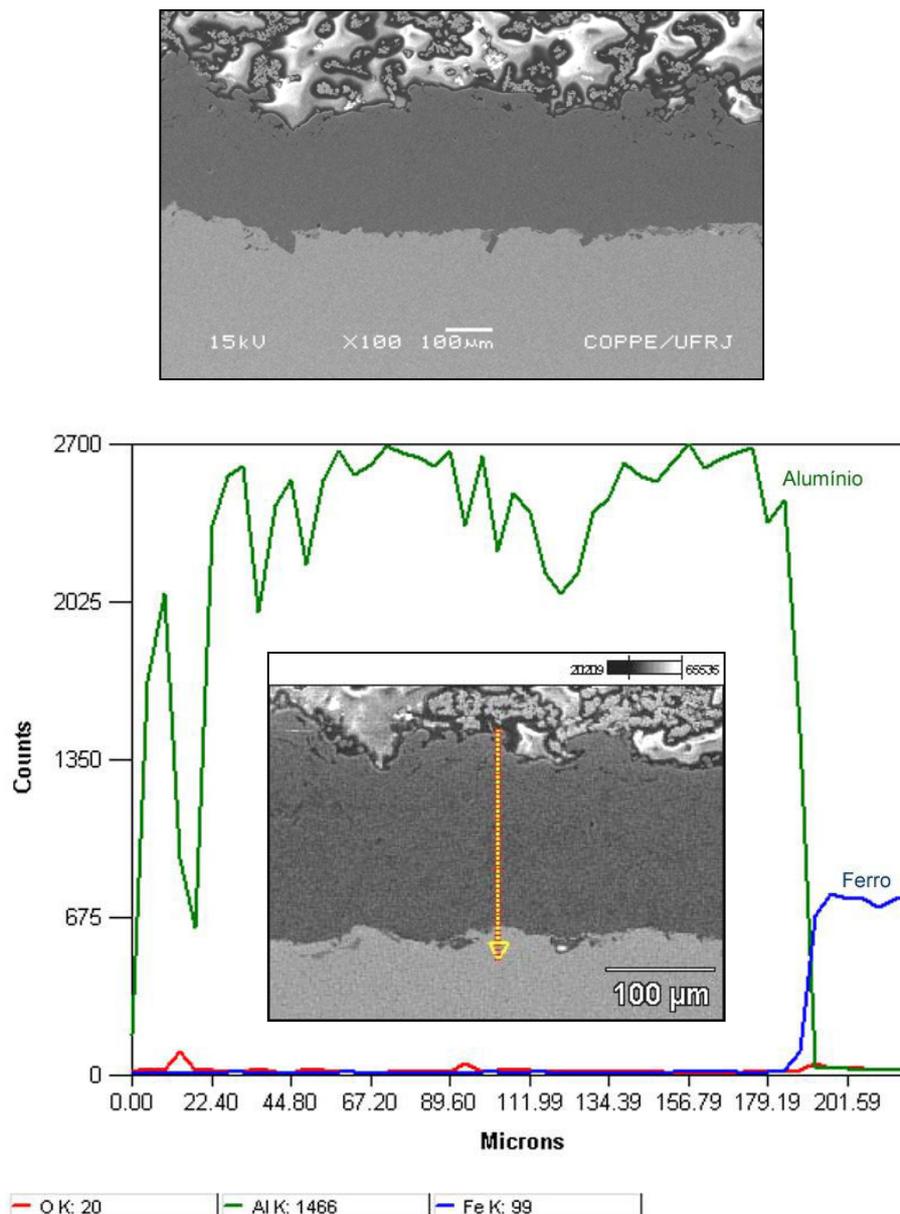


Figura 54: Morfologia e espectro de elementos para amostras de arco elétrico sem selante antes do ensaio de imersão total.

Ao final dos ensaios foi observada uma maior degradação do revestimento no caso das amostras imersas em solução de NaCl (**figura 56**) em relação às expostas à água do mar natural (**figura 55**). No primeiro caso, verificou-se a formação de produtos de corrosão sobre a superfície do revestimento ricos em oxigênio e alumínio como mostra o espectro da **figura 56** e também a presença de vazios e porosidade distribuídos ao longo do depósito.

Ao realizar análise pontual sobre algumas regiões na superfície do revestimento imerso em água do mar, os espectros nos pontos 1 e 3 mostraram a presença de oxigênio, magnésio e alumínio na camada formada após imersão, além de silício e nos pontos 2 e 4 somente alumínio proveniente do depósito.

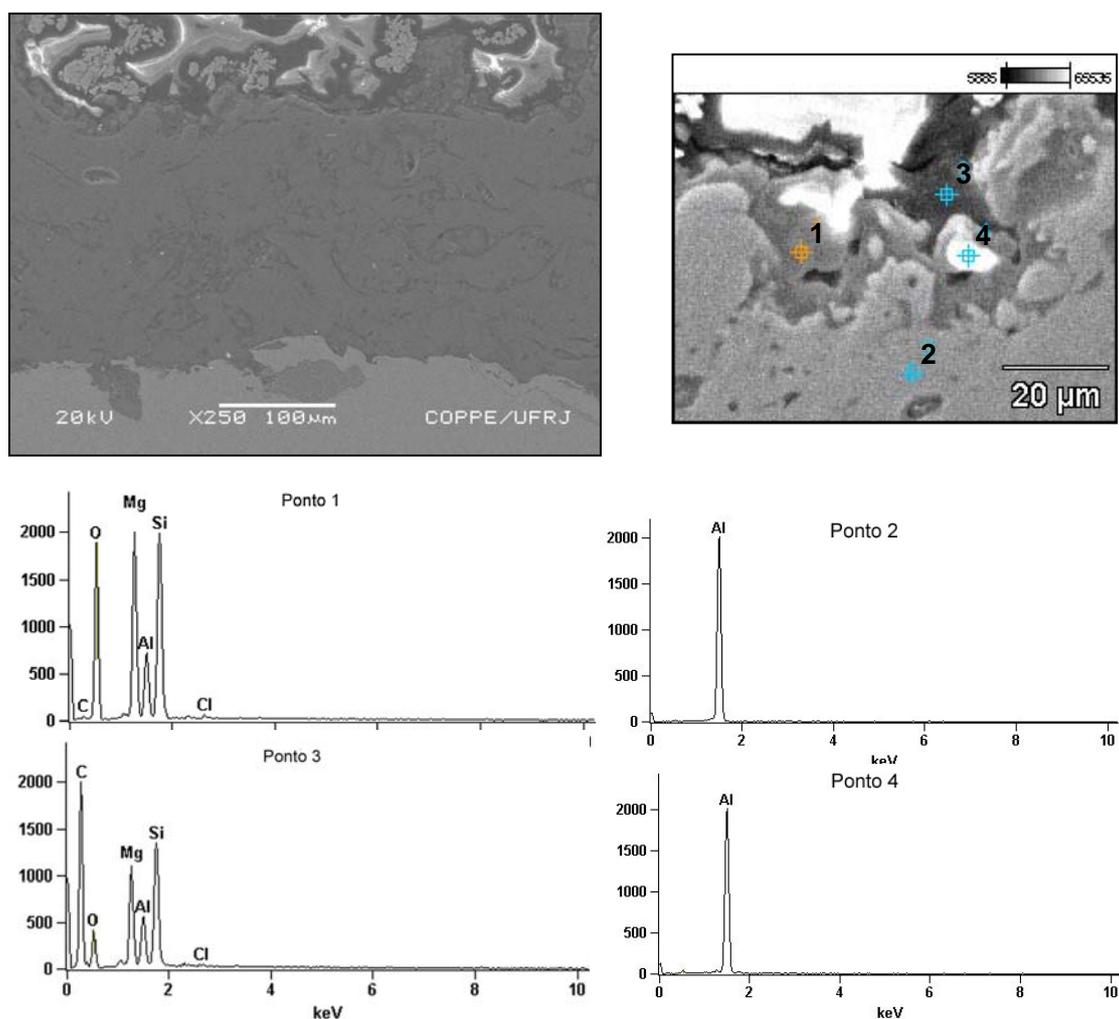


Figura 55: Morfologia e espectro de elementos para amostras de arco elétrico sem selante após o ensaio de imersão total em água do mar natural.

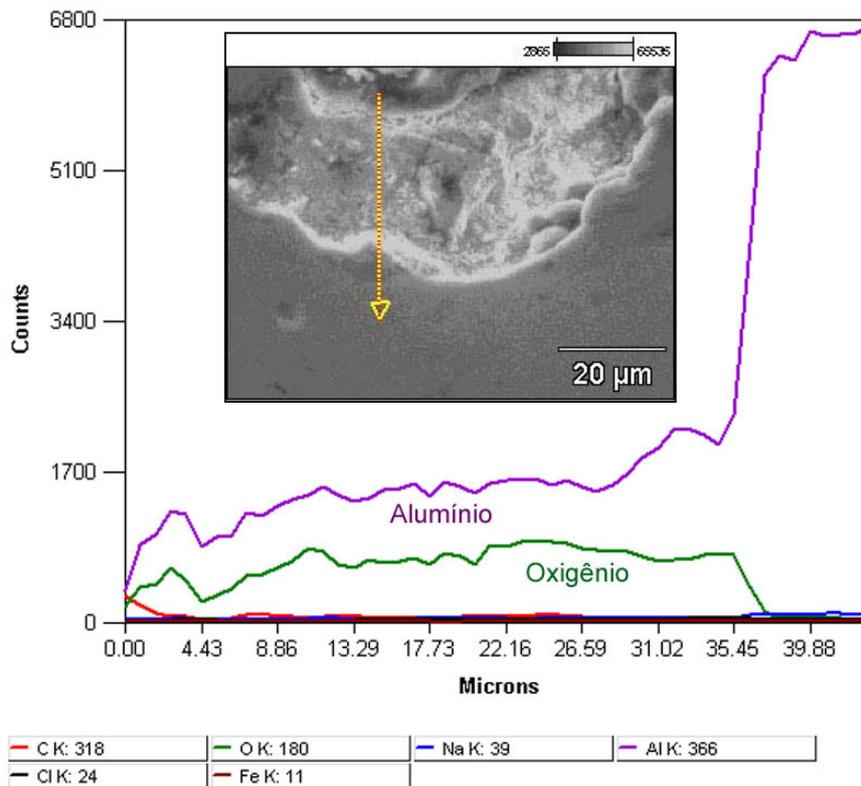
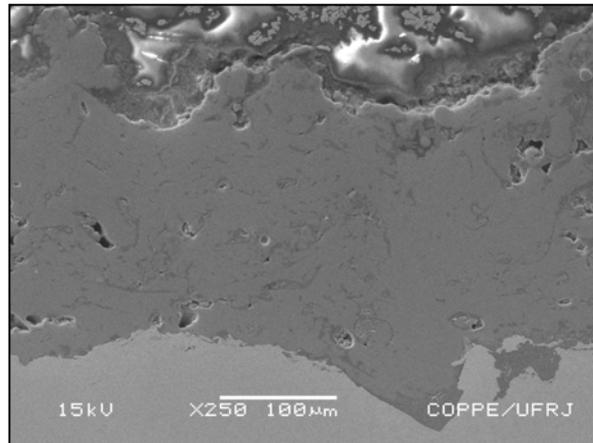


Figura 56: Morfologia e espectro de elementos para amostras de arco elétrico sem selante após o ensaio de imersão total em solução de NaCl 3%.

A observação da superfície da amostra de arco elétrico selada com silicone antes da imersão (**figura 57**) mostrou um revestimento com significativa quantidade de poros e vazios e ausência de selante em alguns trechos da superfície. As irregularidades da

camada ficaram evidentes na análise de EDS, que durante toda a varredura apresentou queda nas quantidades de alumínio, provavelmente devido aos vazios e porosidades.

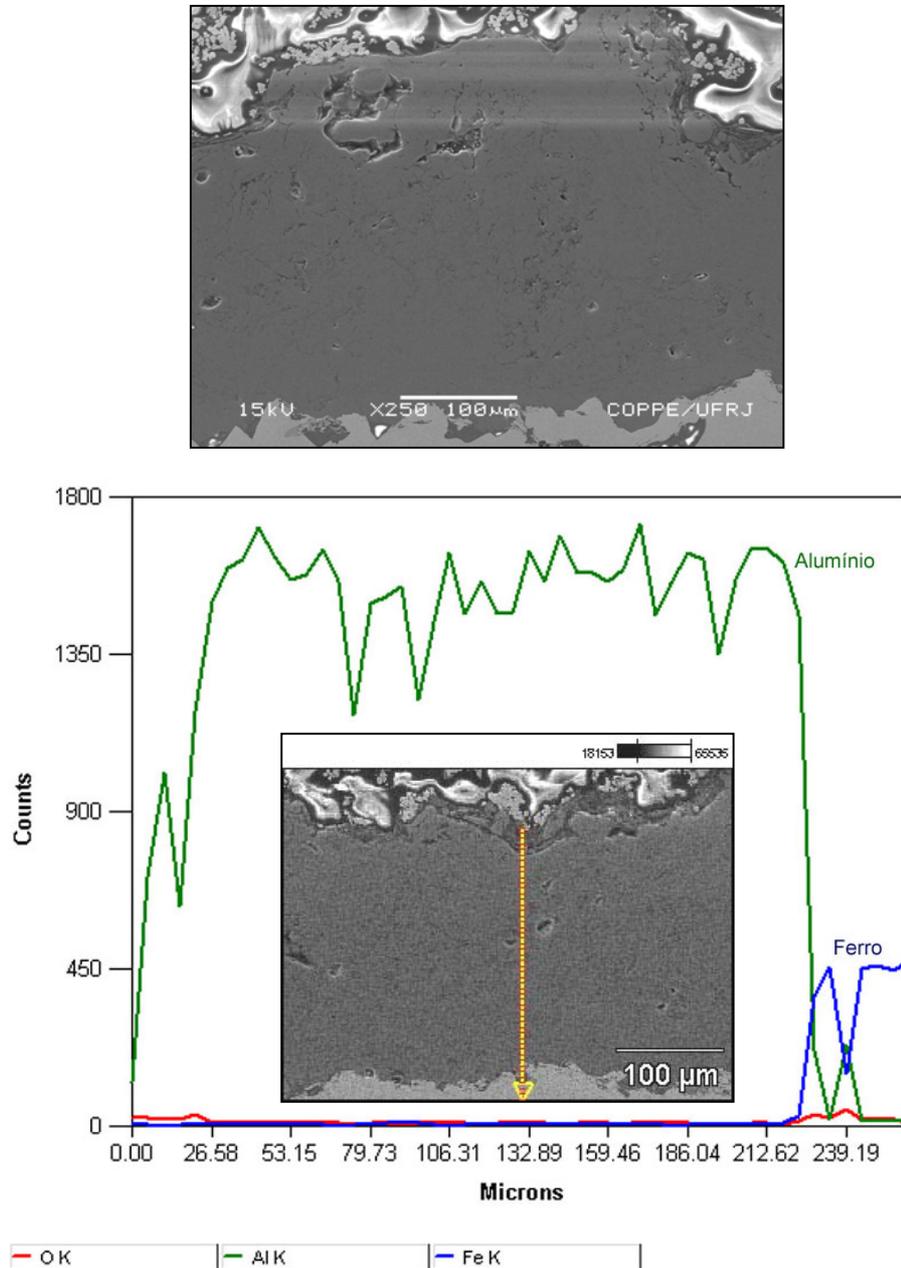


Figura 57: Morfologia e espectro de elementos para amostras de arco elétrico com selante de silicone antes do ensaio de imersão total.

Após a imersão em água do mar (**figura 58**) a camada mostrou-se em boas condições apresentando algumas porosidades e com o selante distribuído ao longo da superfície. Ao analisar por meio de EDS uma região situada acima do depósito (ponto 3) foi possível detectar a presença de oxigênio, magnésio e alumínio. O ponto 1 localizado sobre o depósito confirmou a presença de alumínio e o ponto 2 situado na interface selante-depósito detectou alumínio e traços de oxigênio. Acredita-se que a presença de silício e carbono seja devido à pasta de polimento e ao selante, respectivamente.

Por outro lado, o desempenho dos revestimentos selados com silicone e testados em solução de NaCl 3% (**figura 59**) não foi satisfatório. Em algumas partes da amostra o revestimento apresentou-se completamente destruído e com muitos produtos de corrosão, ricos em oxigênio e alumínio, como mostra a análise de superfície referente à área marcada na **figura 59 A**.

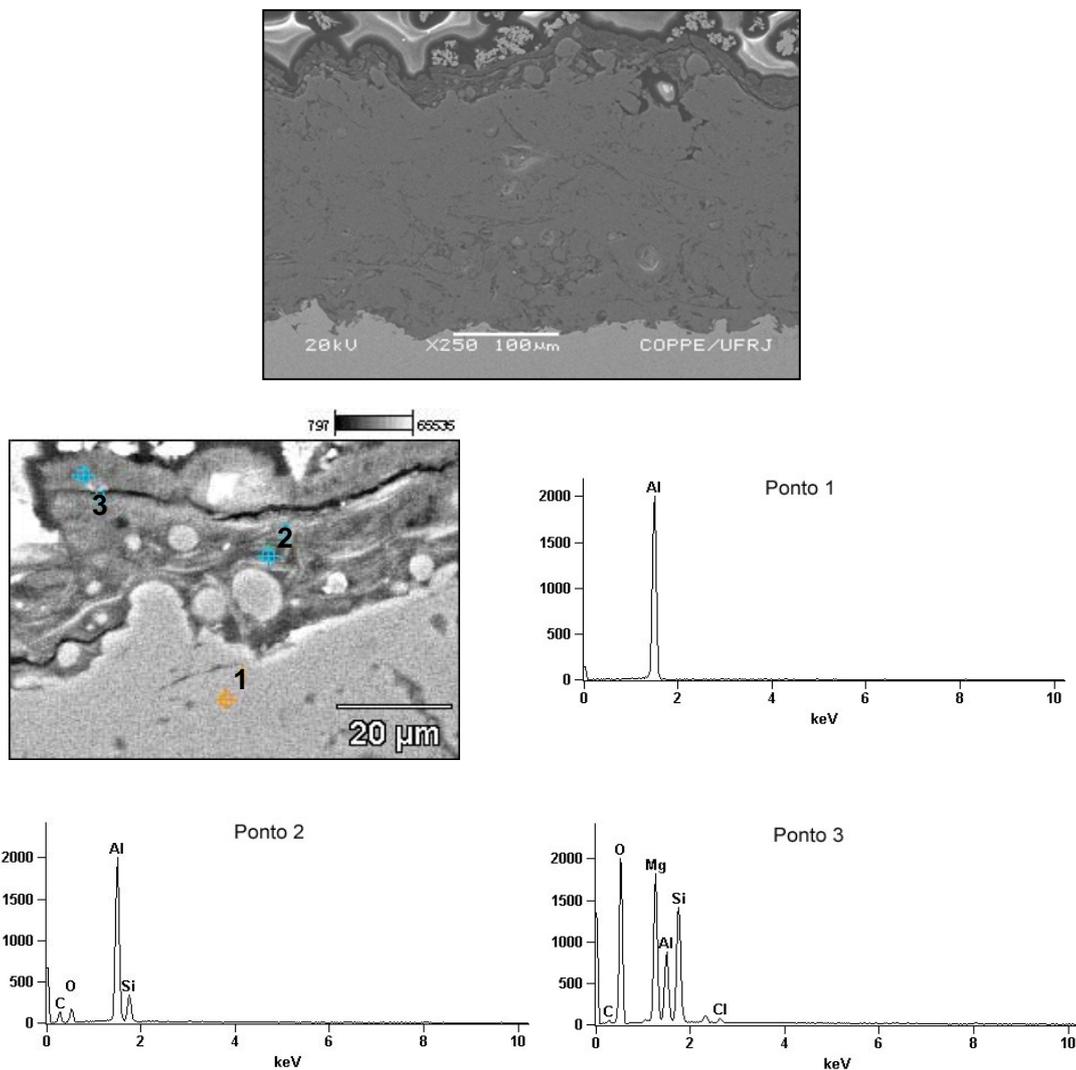


Figura 58: Morfologia e espectro de elementos para amostras de arco elétrico com selante de silicone após o ensaio de imersão total em água do mar natural.

Na mesma amostra verificou-se existência de regiões menos críticas, como pode ser observado na **figura 59 B**. A varredura de linha indica a presença de oxigênio associado ao alumínio localizados na metade superior do revestimento, possivelmente, produto de corrosão.

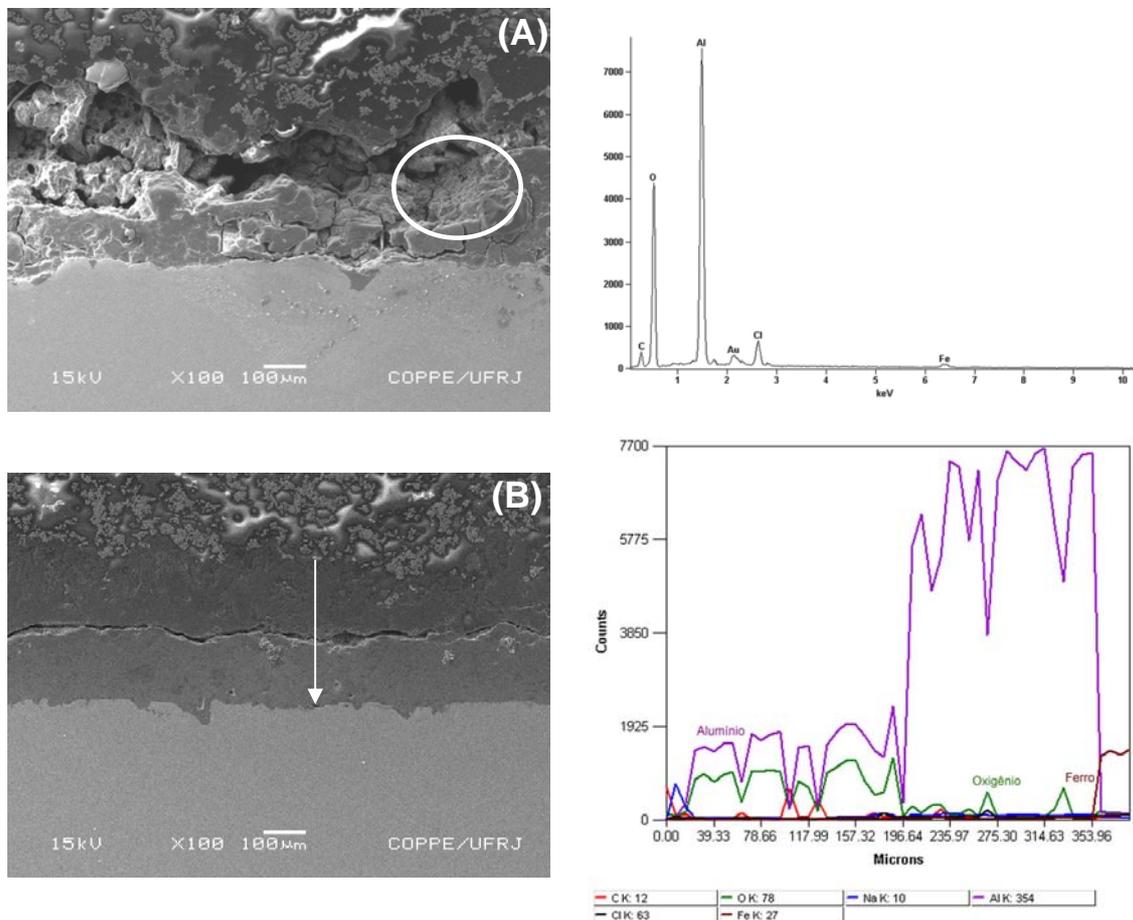


Figura 59: Morfologia e espectro de elementos para amostras de arco elétrico com selante de silicone após o ensaio de imersão total em solução de NaCl 3% (A) revestimento destruído, (B) revestimento em boas condições, ambas situações observadas numa mesma amostra.

Inicialmente as amostras produzidas por arco elétrico e seladas com epóxi (**figura 60**) apresentaram alguns poros distribuídos pelo depósito e a camada de selante mostrou-se presente em toda a superfície do revestimento. Através da análise de elementos verificou-se a presença somente de alumínio na camada de revestimento. Traços de oxigênio foram detectados já na região do substrato (ferro) provenientes de uma possível oxidação do ferro antes da aspersão.

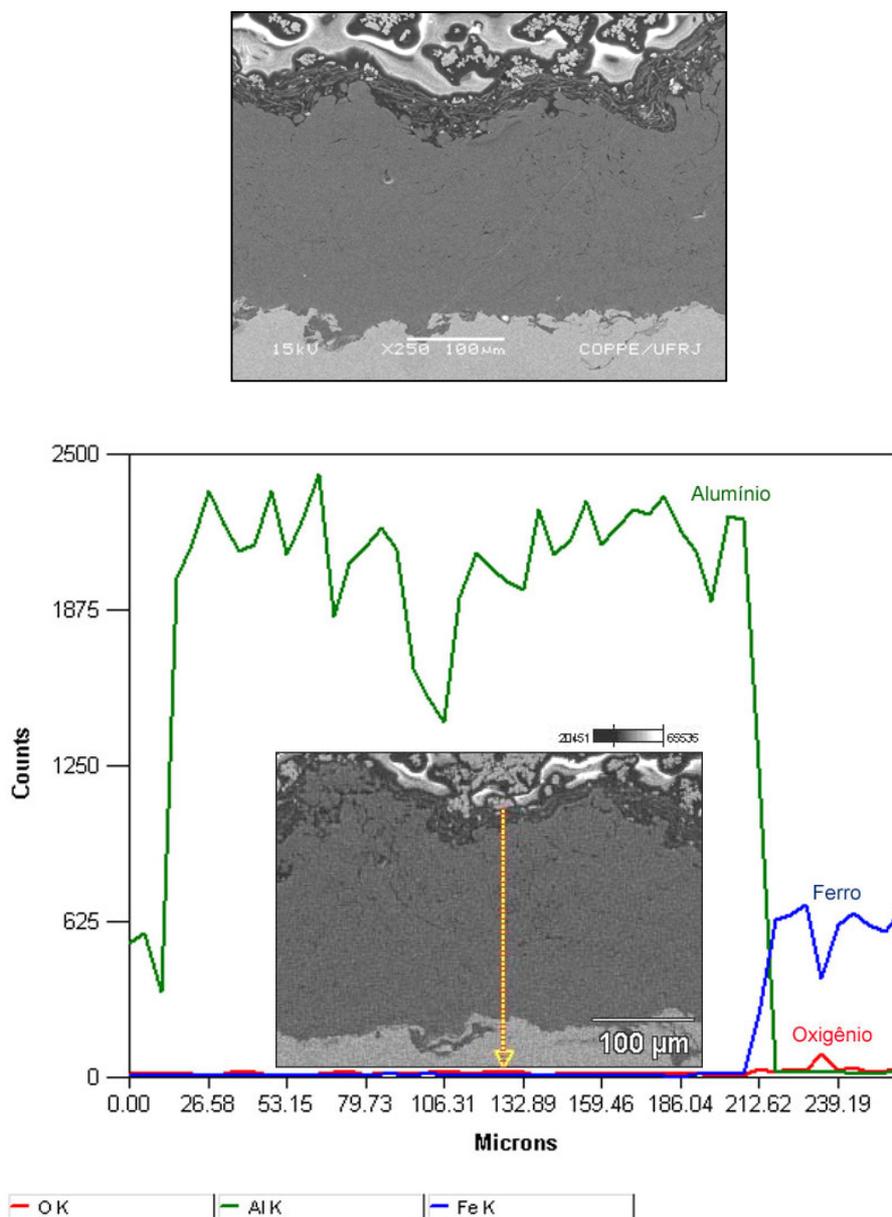


Figura 60: Morfologia e espectro de elementos para amostras de arco elétrico com selante epóxi antes do ensaio de imersão total.

Após os testes em água do mar (**figura 61**) e solução de NaCl 3% (**figura 62**) verificou-se uma certa degradação de ambas as amostras sendo detectados alguns poros e também vazios. Tal comportamento ficou mais evidenciado no meio de NaCl. Varreduras na parte superior das amostras detectaram a existência de magnésio, oxigênio e alumínio nas partes mais externas dos corpos-de-prova imersos em água do

mar natural. Após imersão em solução de NaCl, a avaliação das amostras de arco elétrico com epóxi mostrou que a parte superior do revestimento era rica em alumínio e oxigênio. O carbono encontrado no espectro (**figura 62**) corresponde à camada de selante.

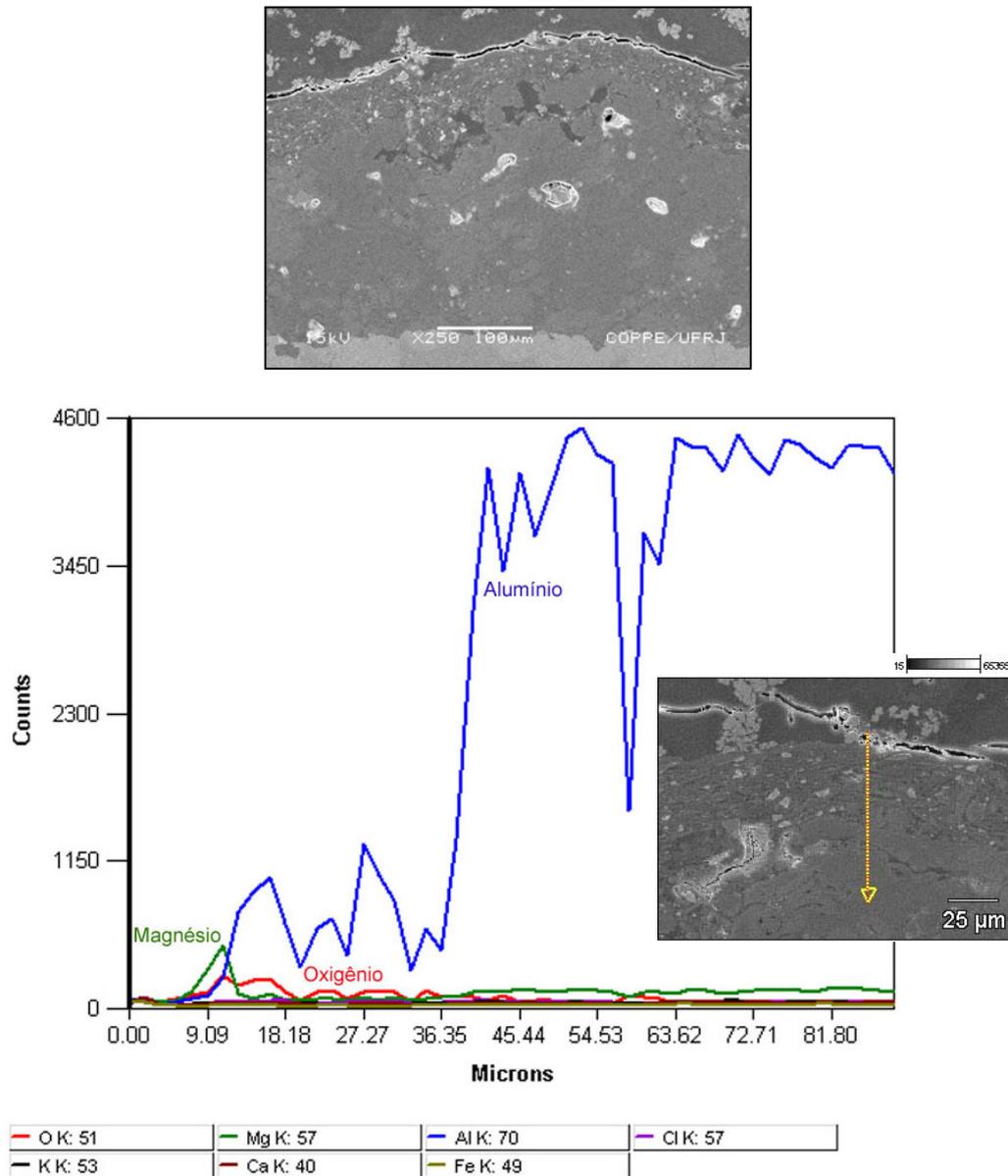


Figura 61: Morfologia e espectro de elementos para amostras de arco elétrico com selante epóxi após do ensaio de imersão total em água do mar natural.

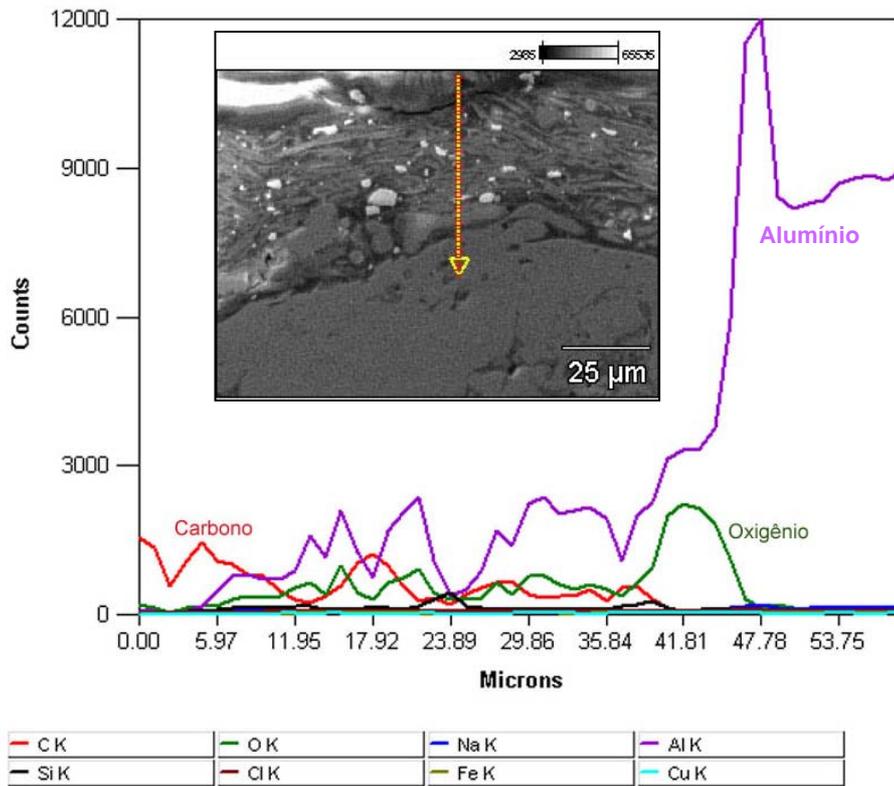
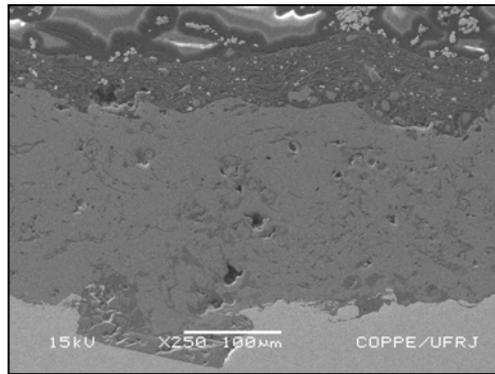


Figura 62: Morfologia e espectro de elementos para amostras de arco elétrico com selante epóxi após do ensaio de imersão total em solução de NaCl 3%.

4.3.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Com a intenção de conhecer os produtos formados após os ensaios de imersão total, foram realizadas análises dos precipitados através de difração de raios-x. Entretanto, somente a amostra de arco elétrico com silicone após imersão em solução de NaCl 3% apresentou difração de raios-x. Nos demais casos as determinações indicaram ausência de picos de difração, sugerindo a presença de produtos amorfos.

A **figura 63** mostra o espectro de raios-x para a mostra de arco elétrico com silicone em solução de NaCl. Foi possível detectar os seguintes tipos de óxidos de alumínio: hydrargillite, bayerite e boehmite, com predominância de hydrargillite.

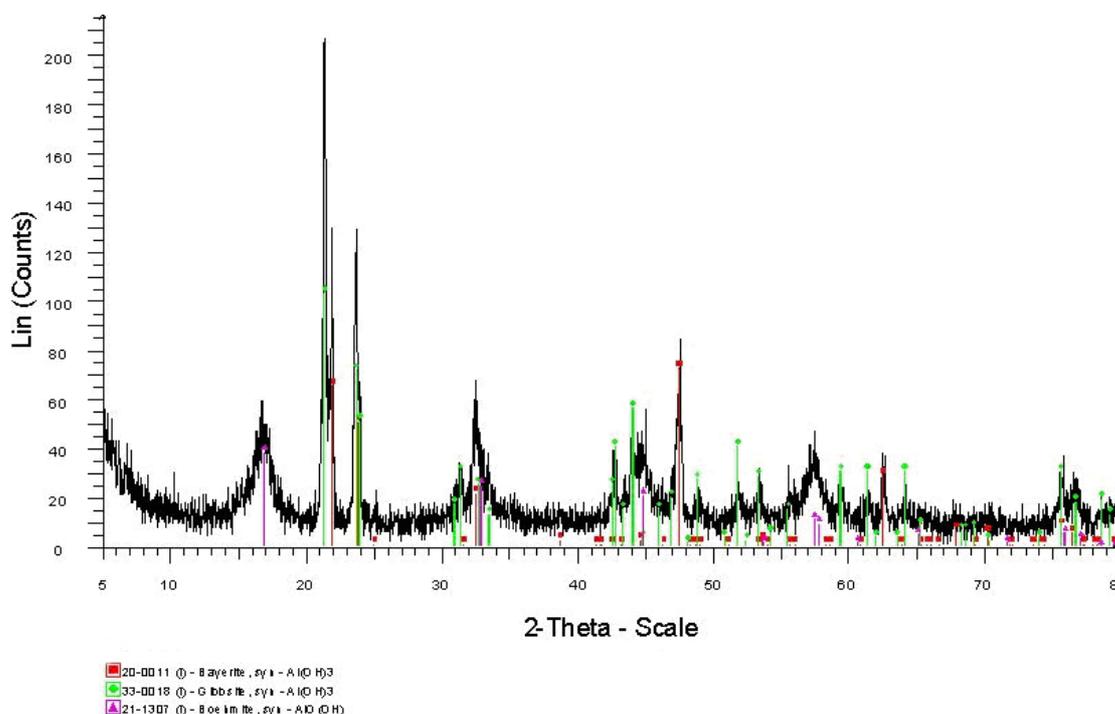


Figura 63: Difratoograma de Raios-x para os precipitados da amostra de arco elétrico com silicone após 138 dias de imersão em solução de NaCl 3%.

4.4. POLARIZAÇÃO ANÓDICA

De acordo com o item 3.3.2, os ensaios de polarização anódica foram realizados com amostras de arco elétrico e chama convencional sem selante após 24 horas de imersão nos meios de água do mar natural e solução de NaCl 3% e temperatura de 80°C. Conforme mencionado anteriormente foram utilizados 2 corpos-de-prova para cada tipo de amostra/meio, mas para a construção dos gráficos (**figuras 64 a 67**) foram escolhidas as curvas mais representativas, não sendo considerados valores médios.

Numa primeira análise será abordado o comportamento de amostras similares imersas nos dois meios. A **figura 64** mostra as curvas de polarização para as amostras produzidas por chama convencional sem selante. Em ambos os casos, imersão em água do mar e em solução de NaCl, é possível observar o comportamento passivo característico do alumínio. Com relação à densidade de corrente, as amostras imersas em água do mar apresentaram os menores valores. Assim, para uma polarização de 100 mV acima do potencial de corrosão as densidades de corrente foram aproximadamente 15,3 e 138,1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para os revestimentos em água do mar e em solução de NaCl, respectivamente. É possível que estes baixos valores de densidade de corrente para as amostras em água do mar sejam devido à formação de óxidos de alumínio-magnésio sobre a superfície do revestimento.

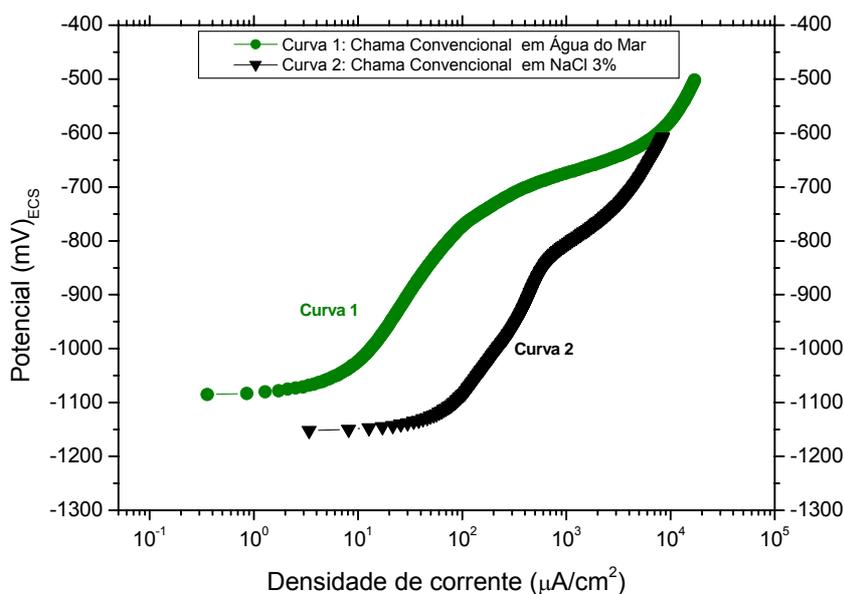


Figura 64: Curvas de polarização anódica para amostras de chama convencional sem selante, após 24 horas de imersão em água do mar ou solução de NaCl 3% e $T=80^{\circ}\text{C}$.

Analisando as curvas de polarização para os corpos-de-prova produzidos por arco elétrico (**figura 65**) também verificou-se menores valores de densidade de corrente para as amostras imersas em água do mar. Considerando a mesma faixa de polarização, 100 mV acima do potencial de corrosão, os valores de corrente medidos foram cerca de 7,2 e 20,7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para os casos de imersão em água do mar e em solução de NaCl, respectivamente.

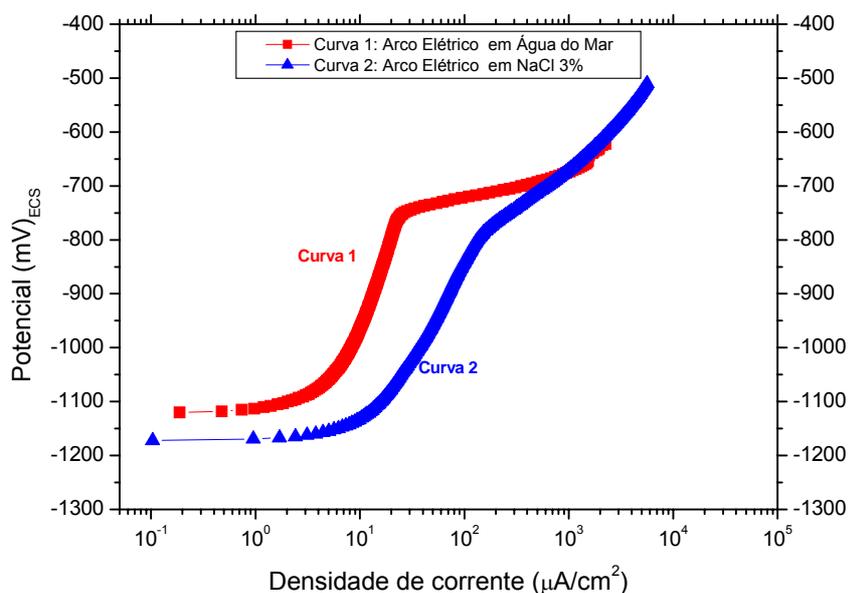


Figura 65: Curvas de polarização anódica para amostras de arco elétrico sem selante, após 24 horas de imersão em água do mar ou solução de NaCl 3% e T=80°C.

Fazendo uma análise comparativa entre as técnicas, verificou-se uma pequena diferença ($\cong 35$ mV) entre o potencial a circuito aberto das amostras de arco elétrico e chama convencional imersas em água do mar natural (**figura 66**). Outro ponto que merece destaque é que enquanto a amostra de arco apresentou uma curva bem definida com potencial de pite de -751 mV_{ECS}, a amostra de chama teve um crescimento contínuo de corrente após 54 mV de polarização e suas densidades de corrente foram aproximadamente duas vezes maiores do que as de arco elétrico no potencial de -900mV_{ECS}.

Quando imersas em solução de NaCl 3% (**figura 67**) as amostras de arco elétrico e chama convencional apresentaram curvas similares partindo de potenciais praticamente iguais, diferindo apenas nos valores de densidade de corrente, os quais foram cerca de 6 vezes superiores para as amostras de chama convencional.

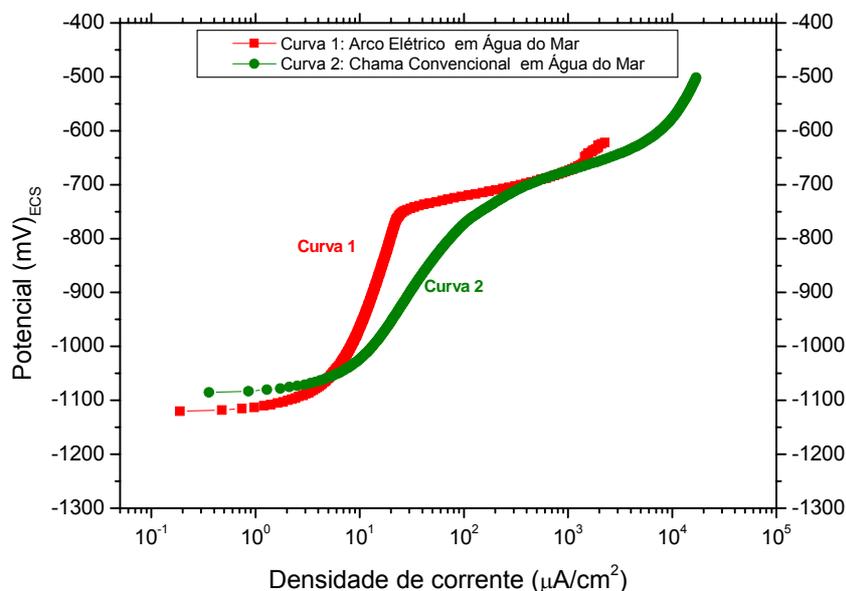


Figura 66: Curvas de polarização anódica para amostras de arco elétrico e chama convencional, ambas sem selante, após 24 horas de imersão em água do mar e T=80°C.

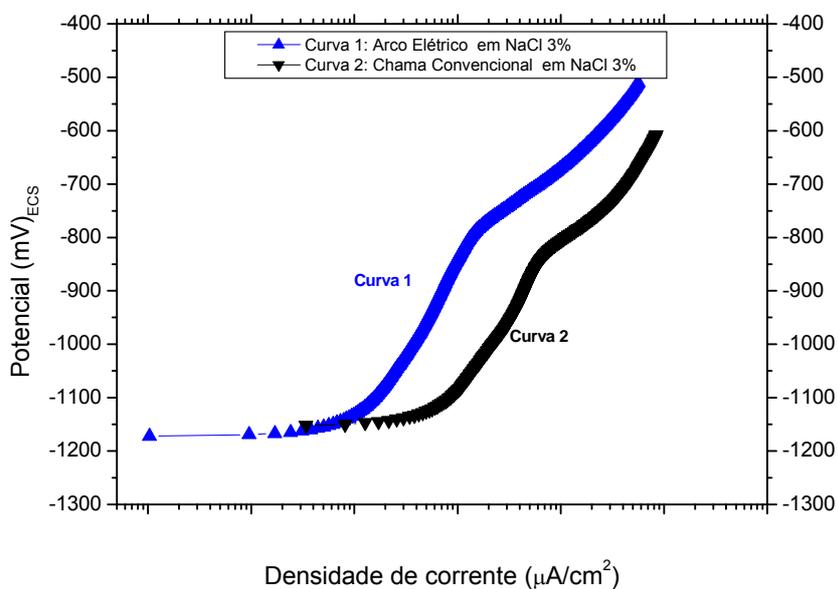


Figura 67: Curvas de polarização anódica para amostras de arco elétrico e chama convencional ambas sem selante, após 24 horas de imersão em solução de NaCl 3% e T=80°C.

4.5. POLARIZAÇÃO LINEAR

Os ensaios de polarização linear, de acordo com o que foi dito no capítulo 3, foram realizados com amostras de chama convencional e arco elétrico, com e sem selante, nos tempos de 1, 10, 20 e 30 dias de imersão nos meios de água do mar natural e solução de NaCl 3%. Trabalhou-se numa faixa de ± 15 mV em torno do potencial a circuito aberto.

Como o objetivo deste ensaio é a determinação dos valores de resistência de polarização (R_p) através da inclinação da curva potencial versus densidade de corrente para polarização de ± 5 , ± 10 e ± 15 mV, optou-se por mostrar apenas algumas destas curvas e apresentar os resultados obtidos em forma de tabela e gráficos de barras, ambos indicando R_p em função do tempo de ensaio.

A **figura 68** mostra, como exemplo, a relação entre potencial e densidade de corrente para a amostra de arco elétrico sem selante em solução de NaCl 3%. Através do coeficiente angular de cada uma destas curvas que foram determinados os valores de R_p , apresentados na **tabela 13**.

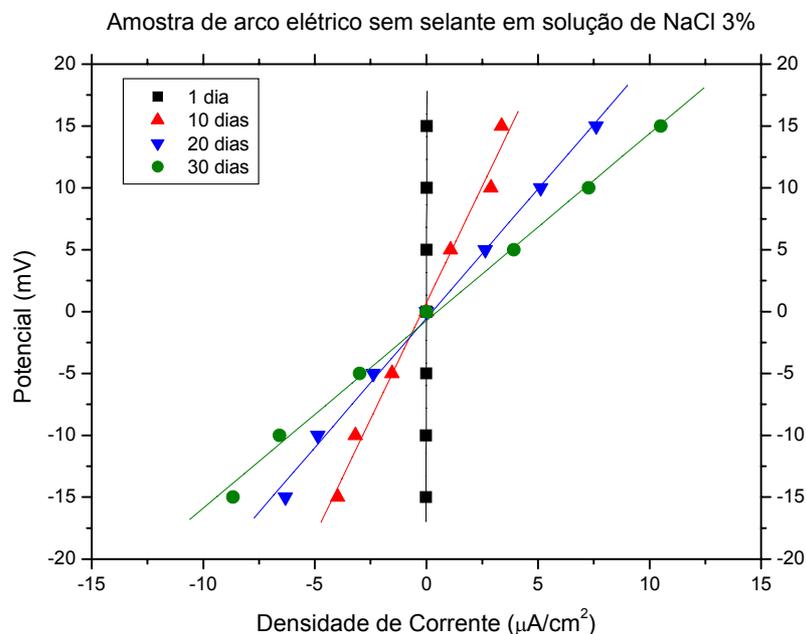


Figura 68: Curvas de polarização linear para amostra de arco elétrico sem selante, imersa em solução de NaCl 3% e $T=80^\circ C$.

Na **tabela 13** estão indicados os valores de resistência de polarização (R_p), dos ensaios de polarização linear. Observou-se uma queda contínua no valor de R_p com o andamento dos ensaios para as amostras seladas com silicone (arco elétrico e chama convencional) e imersas nos meios de água do mar e solução de NaCl 3%. O R_p para a amostra de chama sem selante em solução de NaCl 3% aumentou durante os ensaios, porém seus valores foram os mais baixos. Quando a amostra de chama sem selante foi testada em água do mar, primeiro foi verificada uma queda no valor de R_p (da primeira para a segunda medida), mas após este período inicial os valores aumentaram com o tempo de ensaio.

Ao avaliar a amostra de arco elétrico sem selante imersa em solução de NaCl 3%, verificou-se uma diminuição dos valores até o final do ensaio. O mesmo tipo de amostra (arco elétrico sem selante) testada em água do mar apresentou comportamento diferente, teve aumento no valor de R_p até a terceira medida e em seguida apresentou queda. No caso das amostras seladas com epóxi, todas elas apresentaram oscilações nos valores durante o ensaio.

Tabela 13: Valores de resistência de polarização (R_p) obtidos através dos ensaios de polarização linear e $T=80^\circ\text{C}$.

Meio	Amostra	R_p ($k\Omega \cdot \text{cm}^2$)			
		1 dia	10 dias	20 dias	30 dias
Água do mar	Chama s/ sel.	8,64	6,34	14,69	17,03
	Chama c/ silicone	138	63,08	56,28	40,92
	Chama c/ epóxi	329	61,34	268	207,9
	Arco s/ sel.	17,8	22,91	26,91	20,55
	Arco c/ silicone	939,5	227	19,01	18,26
	Arco c/ epóxi	54,64	152,5	235,7	202,4
Solução de NaCl 3%	Chama s/ sel.	0,51	0,82	1,45	2,43
	Chama c/ silicone	8,63	3,21	2,47	2,30
	Chama c/ epóxi	101,5	71,56	54,55	56,72
	Arco s/ sel.	29,65	2,84	1,95	1,42
	Arco c/ silicone	24,05	4,13	2,93	2,13
	Arco c/ epóxi	21,19	82,2	82,97	56,72

As **figuras 69 e 70** mostram os valores de R_p retirados da **tabela 13**, em função do tempo de ensaio para todas as amostras avaliadas.

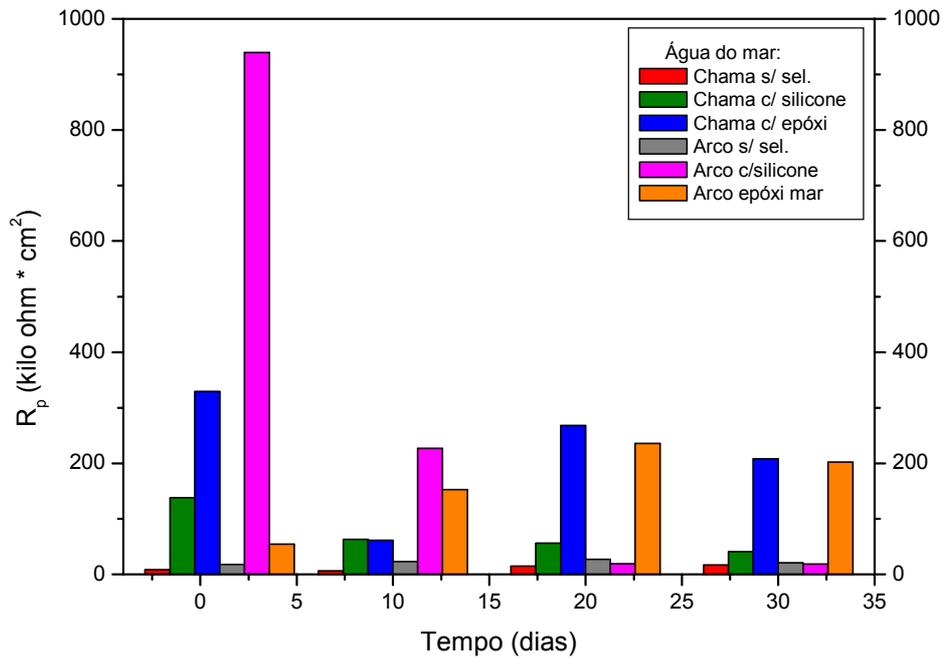


Figura 69: Gráfico de barras Rp em função do tempo para amostras de arco elétrico e chama convencional em água do mar natural e T=80°C.

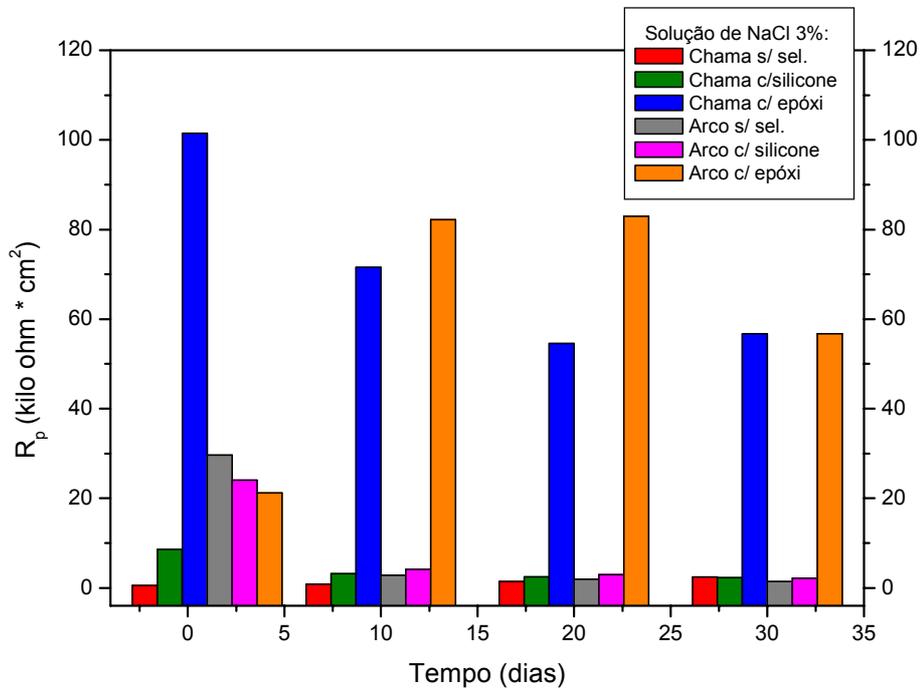


Figura 70: Gráfico de barras Rp em função do tempo para amostras de arco elétrico e chama convencional em solução de NaCl 3% e T=80°C.

4.6. IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Conforme indicado no capítulo 3, os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados com os mesmos corpos-de-prova utilizados nas medidas de polarização linear, sendo iniciados após estabilização do potencial a circuito aberto. O ensaio teve duração de 30 dias, foi realizado nos meios de água do mar natural e solução de NaCl 3% e trabalhou-se numa faixa de frequência de 2,5 kHz a 10 mHz.

A **figura 71** mostra o diagrama de Nyquist para a amostra de chama convencional sem selante em água do mar (1) e em solução de NaCl 3% (2). No meio de água do mar o diagrama mostra a formação de apenas um arco capacitivo para cada tempo de ensaio. O segundo ensaio, após 10 dias de imersão, apresentou valores de impedância inferiores aos de 1 dia e nos demais tempos (20 e 30 dias) observou-se um crescimento destes valores. Os diagramas de Nyquist obtidos no meio de NaCl apresentaram tendência à formação de dois arcos capacitivos incompletos em todos os tempos (1, 10, 20 e 30 dias) com valores de impedância crescendo com o aumento do tempo de exposição, mas ainda inferiores àqueles encontrados no meio de água do mar.

Para a amostra de chama convencional com silicone em água do mar (**figura 72-1**), a medida após 24 horas apresentou dispersão em toda a faixa de frequência e por isso não foi inserida no diagrama. Os demais tempos (10, 20 e 30 dias) apresentaram comportamento similar com formação de um arco capacitivo e tendência de um segundo arco também capacitivo. Foi verificado um pequeno aumento da impedância em altas frequências entre os tempos de 10 e 20 dias, mas no final de ambos os ensaios o diagrama mostra que esta diferença foi bastante atenuada. Com 30 dias observou-se queda nos valores de impedância. A **figura 72-2A** e **2B** mostra o diagrama de Nyquist para a amostra de chama convencional com silicone em solução de NaCl 3%. O gráfico 2A mostra os resultados de todos os dias de ensaio, enquanto que em 2B estão apresentadas apenas as curvas de 10, 20 e 30 dias. É possível verificar a formação do primeiro arco capacitivo e a tendência de um segundo arco capacitivo ficou mais evidente. Neste caso os maiores valores de impedância foram observados com 1 dia de ensaio e depois verificou-se uma diminuição destes valores com o aumento do tempo de exposição. Não foram observadas alterações significativas no diagrama para as amostras testadas com 20 e 30 dias.

Na **figura 73** está indicado o diagrama de Nyquist para a amostra de chama convencional com epóxi nos meios de água do mar (1) e solução de NaCl 3% (2), nos tempos de 1, 10, 20 e 30 dias. Em água do mar foi verificada a formação de arcos capacitivos incompletos com tendência a aumentar com o tempo de ensaio. As medidas com 20 e 30 dias de ensaio apresentaram dispersão em frequências baixas. Quando avaliadas em solução de NaCl, as amostras de chama convencional com epóxi apresentaram apenas um arco capacitivo completo para os tempos de 10, 20 e 30 dias sem alterações significativas entre os tempos de ensaio e um arco capacitivo incompleto na medida inicial.

As amostras de arco elétrico sem selante (**figura 74**) apresentaram comportamentos distintos em água do mar (1) e solução de NaCl 3% (2). No primeiro caso, verificou-se a formação de arcos capacitivos completos com tendência a aumentar durante as três medidas iniciais (1, 10 e 20 dias). Com 30 dias de ensaio observou-se uma queda no valor da impedância e o arco capacitivo formado ficou compreendido entre aqueles de 1 e 10 dias. Quando testadas em solução de NaCl, as amostras de arco elétrico sem selante apresentaram um arco capacitivo completo na primeira medida (1 dia) e nos tempos seguintes (10, 20 e 30 dias) mostraram tendência em formar dois arcos capacitivos incompletos que diminuíram com o aumento do tempo de ensaio. Fazendo uma comparação entre os meios de água do mar e solução de NaCl 3%, os valores de impedância para as amostras de arco elétrico sem selante foram mais baixos quando o meio avaliado foi a solução de NaCl 3%.

O diagrama de Nyquist para a amostra de arco elétrico selada com silicone em água do mar natural (**figura 75-1A**) mostrou para o primeiro dia de ensaio a formação de dois arcos capacitivos com baixos valores de impedância. Por outro lado, com 10 dias de ensaio (**figura 75-1B**) verificou-se os mais altos valores de impedância, da ordem de grandeza de $10^2 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ e a formação de um arco capacitivo incompleto apresentando dispersão em baixas frequências. As curvas obtidas com 20 e 30 dias de testes apresentaram comportamento similar com formação de um único arco capacitivo e com valores de impedância intermediários entre a primeira e a segunda medida.

Quando avaliada em solução de NaCl 3% a amostra de arco elétrico com silicone (**figura 75-2**) mostrou tendência em formação de dois arcos capacitivos, os quais diminuíram com o tempo de exposição e os valores de impedância para os tempos de 10, 20 e 30 dias (mostrados em detalhe na **figura 75-2B**) foram inferiores ao das medidas de arco elétrico com silicone em água do mar.

Para a amostra de arco elétrico com epóxi em água do mar (**figura 76-1**), verificou-se a formação de arcos capacitivos incompletos para os tempos de 10, 20 e 30 dias. Enquanto que no tempo de 1 dia foi observado um arco capacitivo completo e os valores de impedância foram os mais baixos. As curvas para os tempos de 20 e 30 dias (**figura 76-1A**) foram praticamente coincidentes e o comportamento da curva obtida com 10 dias de ensaio (**figura 76-1B**) mostrou-se similar aos tempos superiores.

Em solução de NaCl 3% (**figura 76-2**), foi verificada a formação de um arco capacitivo e os valores de impedância cresceram até a terceira medida. Entretanto, no ensaio com 30 dias de imersão os valores de impedância diminuíram e a curva obtida ficou localizada abaixo daquela com 10 dias.

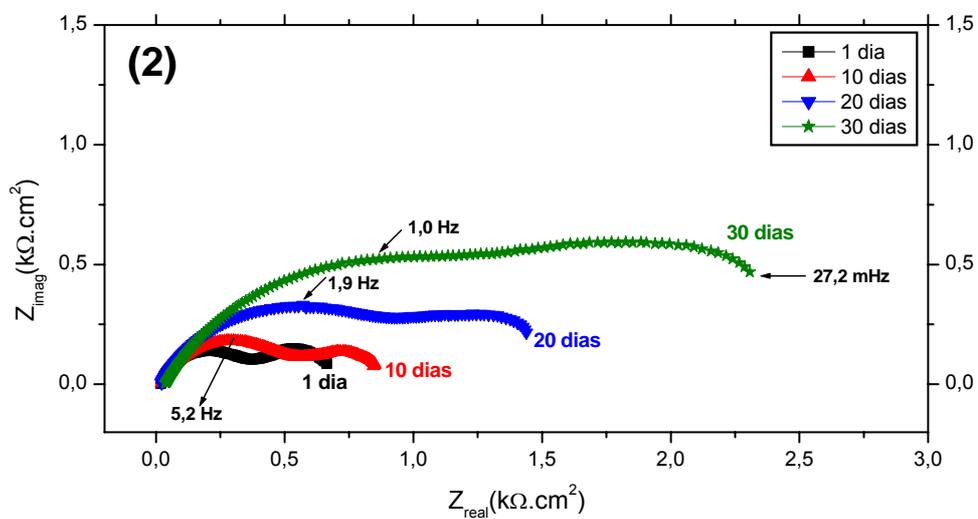
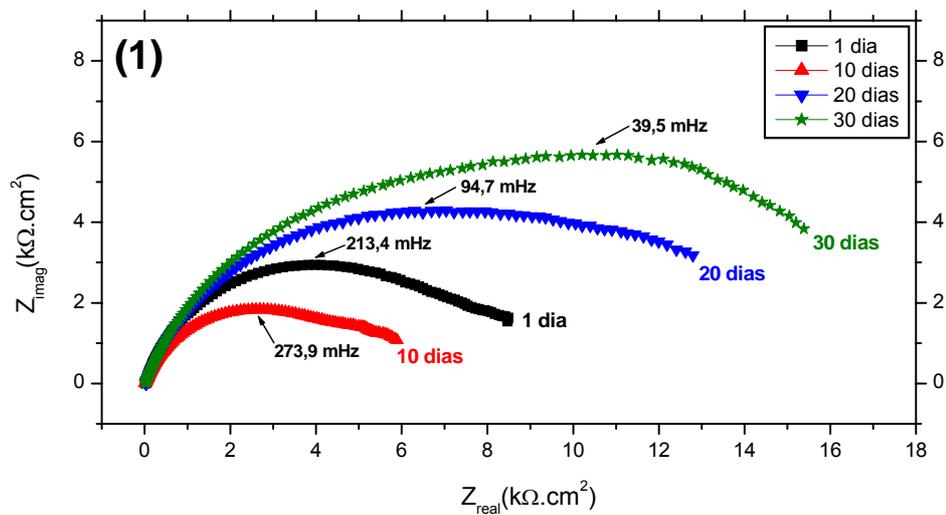


Figura 71: Diagrama de Nyquist para amostras de chama convencional sem selante em (1) água do mar e (2) solução de NaCl 3%.

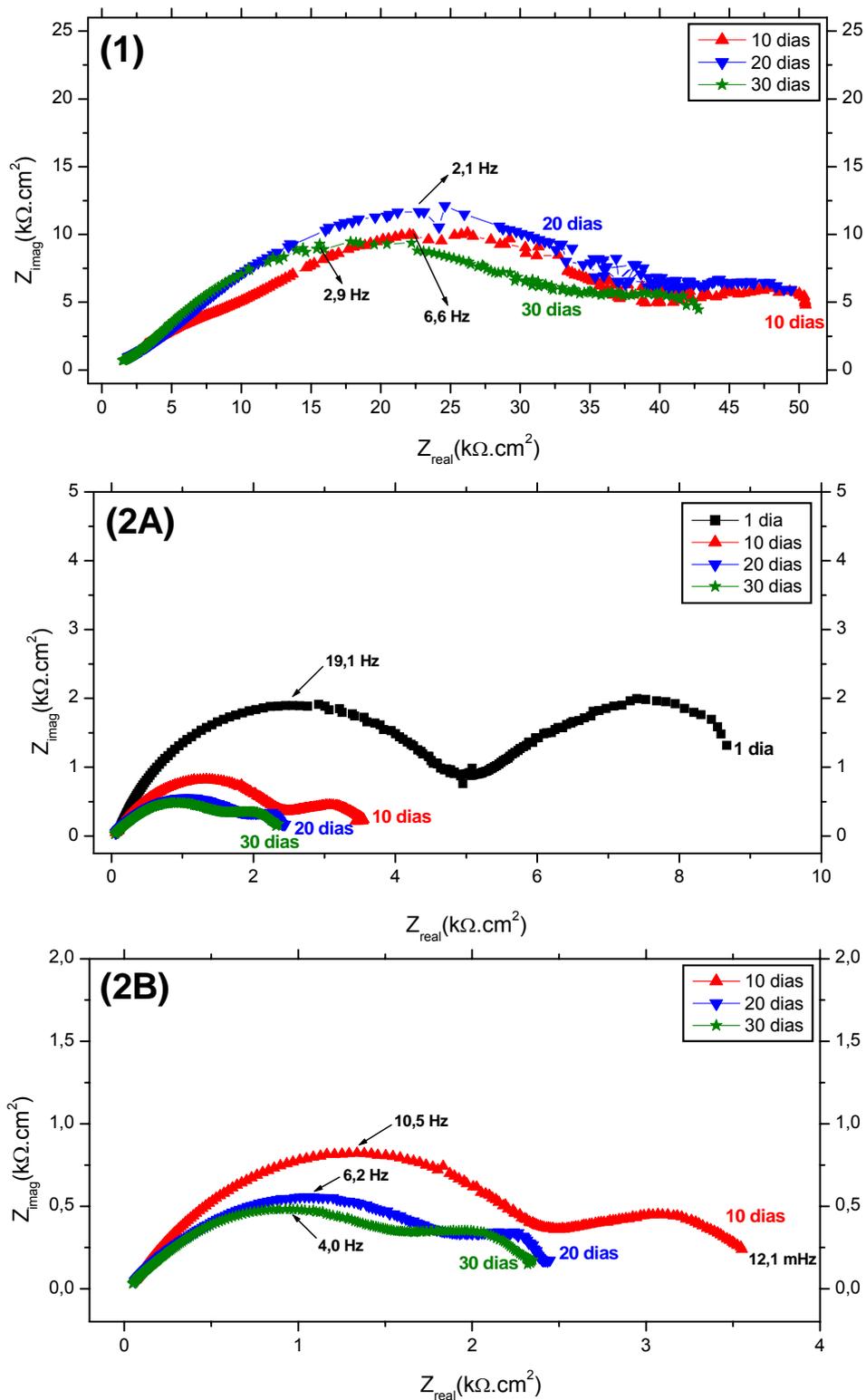


Figura 72: Diagrama de Nyquist para amostras de chama convencional com silicone em (1) água do mar e (2) solução de NaCl 3%.

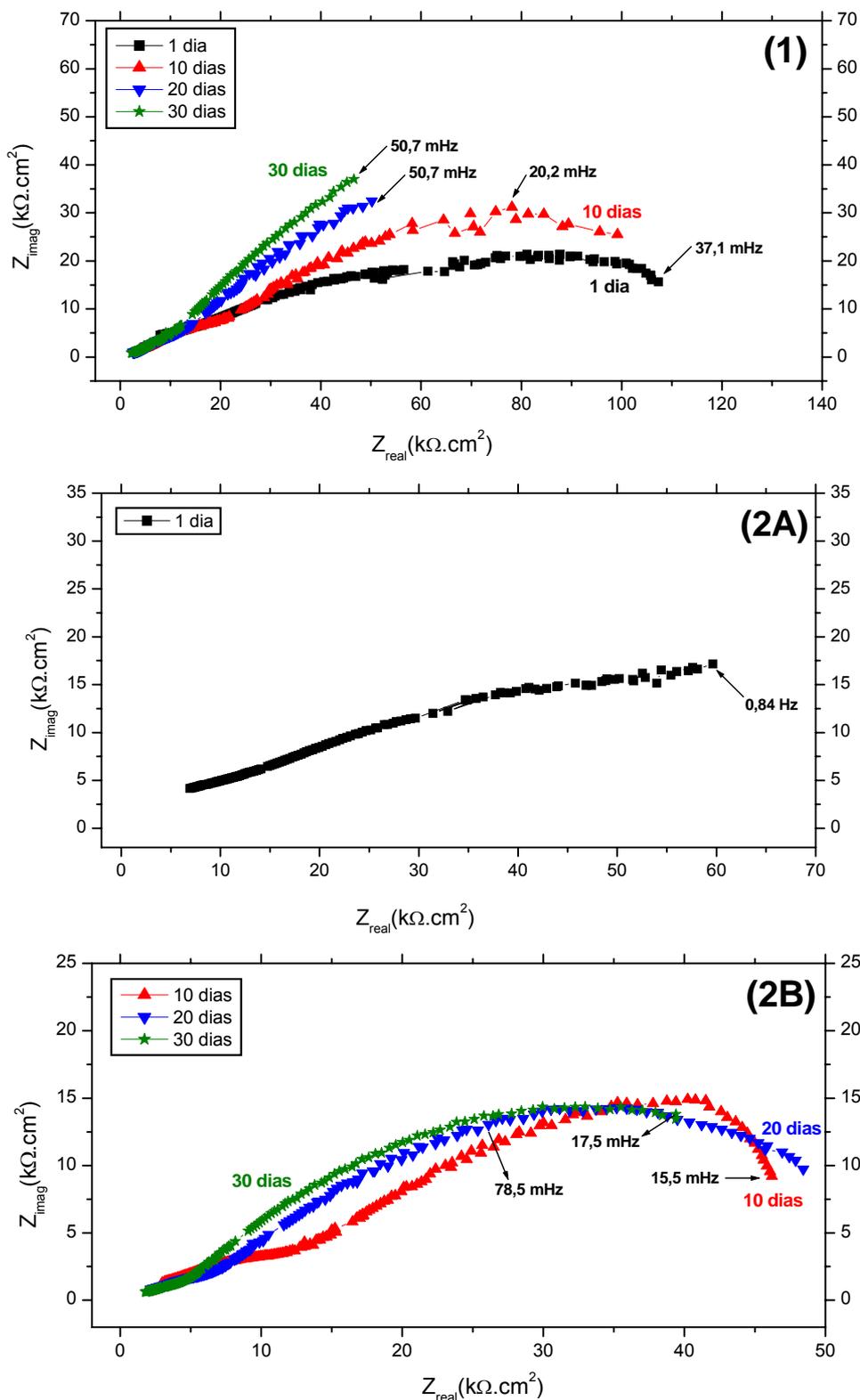


Figura 73: Diagrama de Nyquist para amostras de chama convencional com epóxi em (1) água do mar e (2) solução de NaCl 3%.

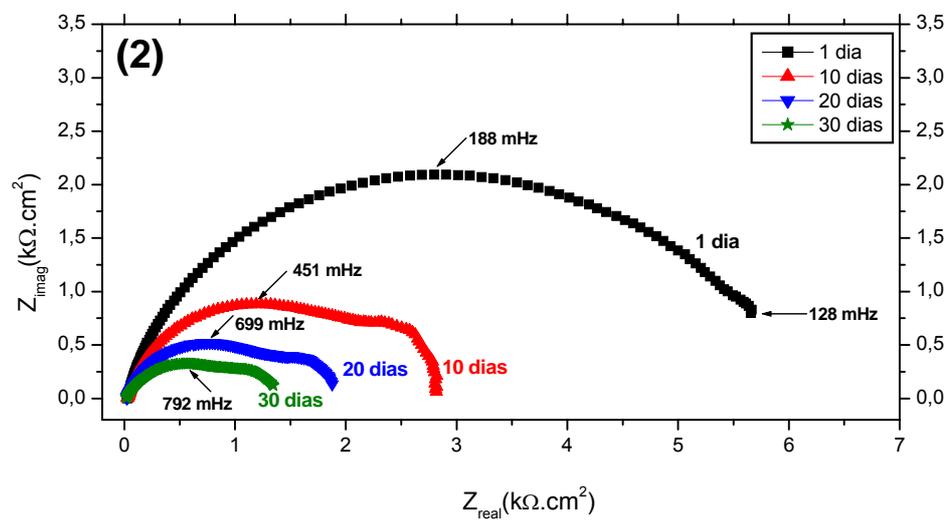
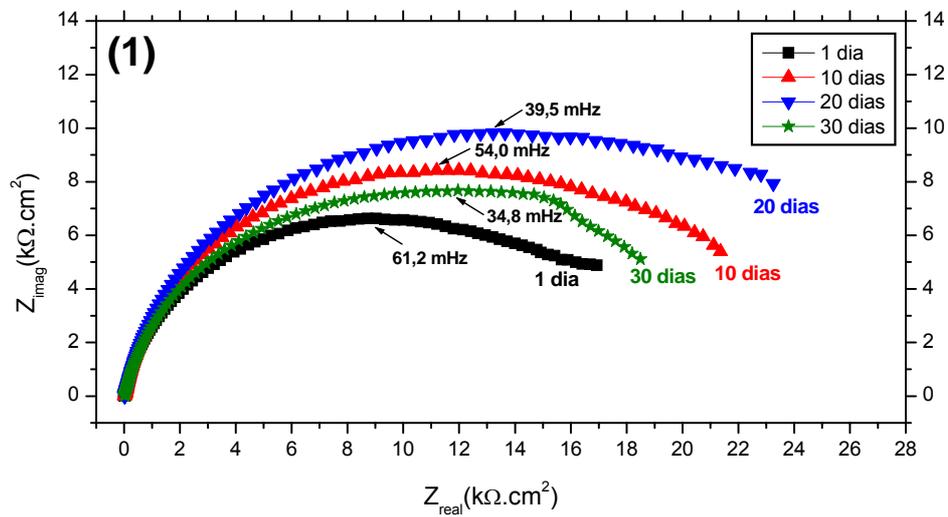


Figura 74: Diagrama de Nyquist para amostras de arco elétrico sem selante em (1) água do mar e (2) solução de NaCl 3%.

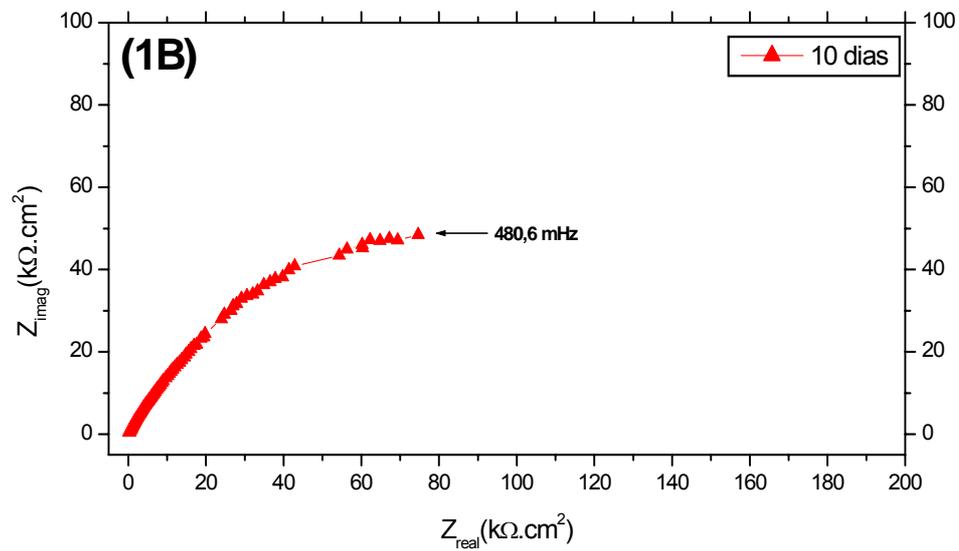
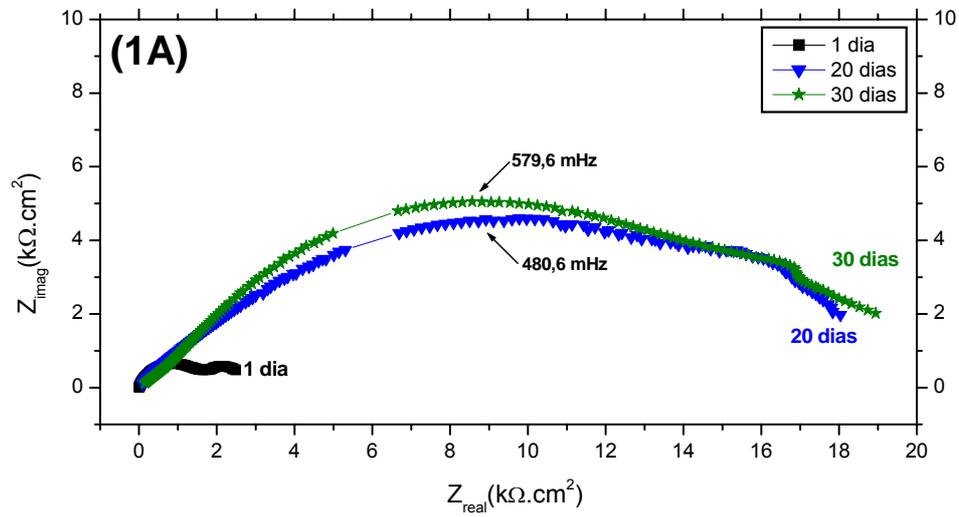


Figura 75: Diagrama de Nyquist para amostras de arco elétrico com silicone em (1) água do mar.

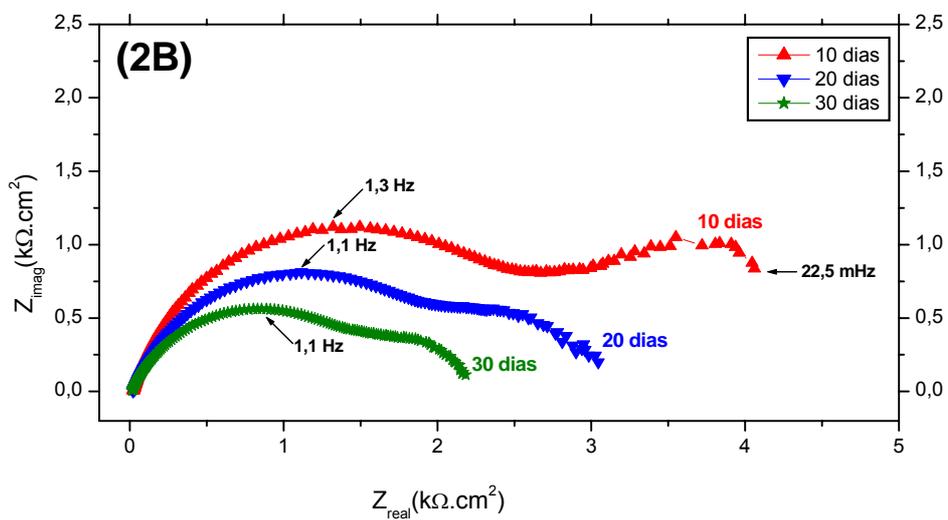
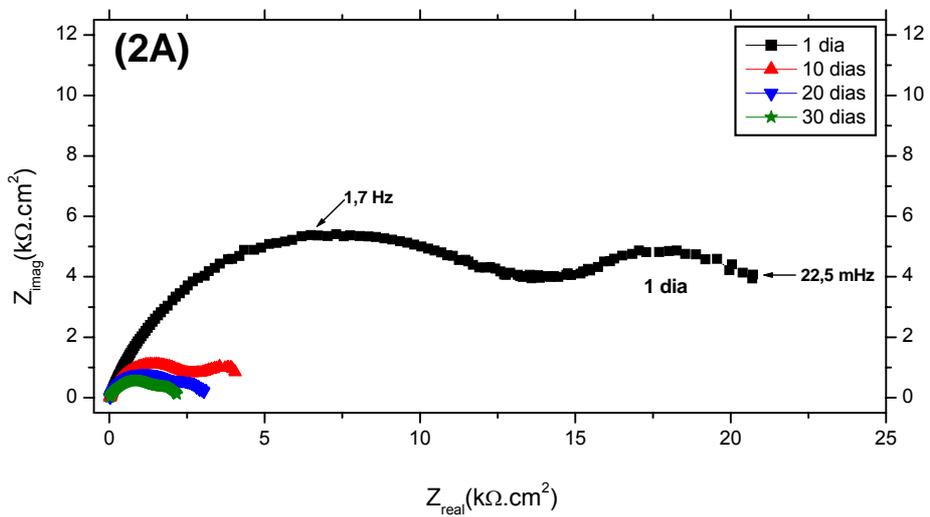


Figura 76: Diagrama de Nyquist para amostras de arco elétrico com silicone em (2) solução de NaCl 3%.

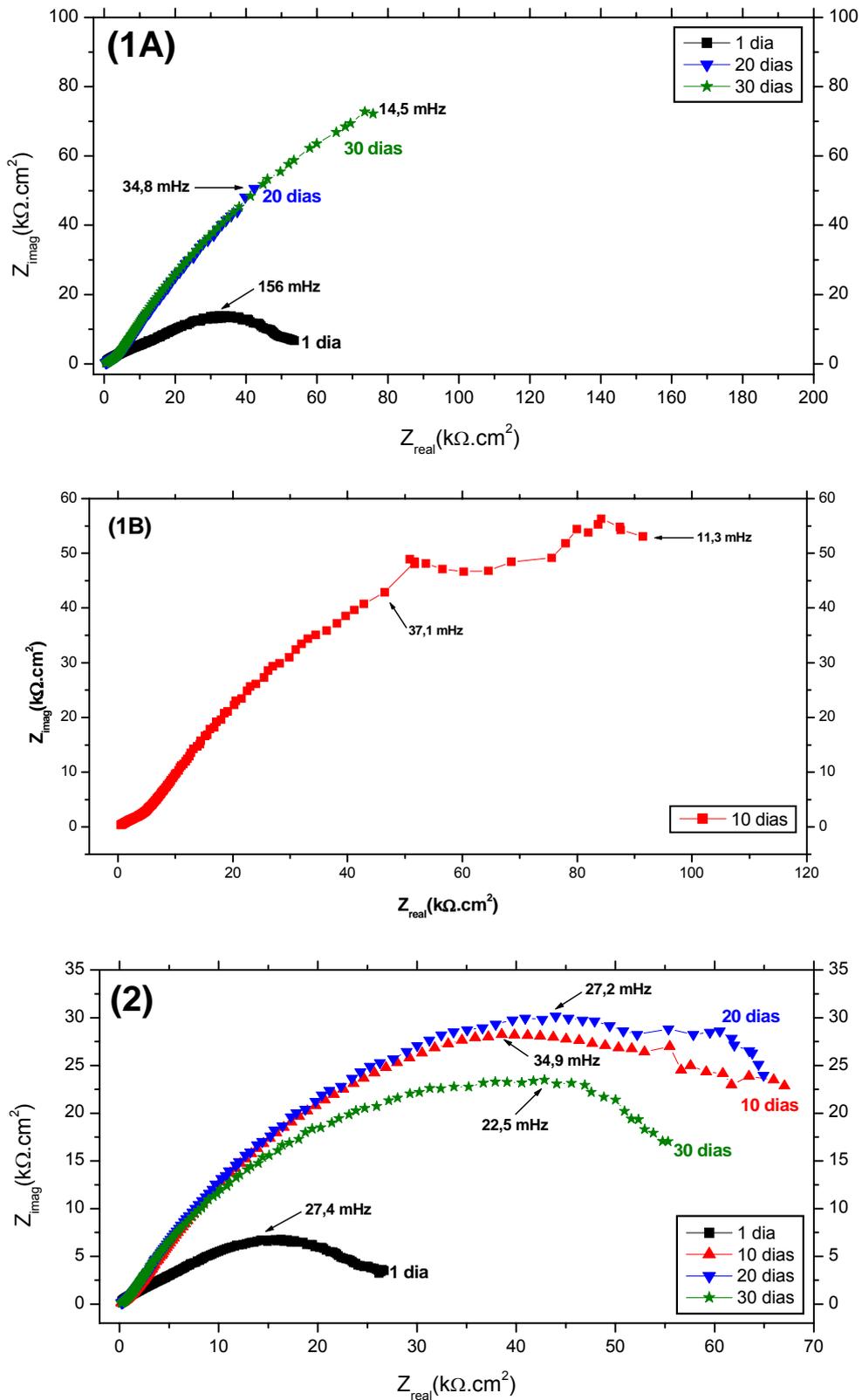


Figura 77: Diagrama de Nyquist para amostras de arco elétrico com epóxi em (1) água do mar e (2) solução de NaCl 3%.

Numa tentativa de facilitar a interpretação dos resultados obtidos com os ensaios de impedância eletroquímica e também para melhor compará-los com outros testes eletroquímicos realizados, a **tabela 14** mostra uma estimativa de valores de resistência de polarização (R_p) obtidos através de extrapolações das curvas dos diagramas de Nyquist mostrados anteriormente.

Tabela 14: Valores de resistência de polarização obtidos através dos ensaios de impedância eletroquímica.

Meio	Amostra	R_p ($k\Omega \cdot cm^2$)			
		1 dia	10 dias	20 dias	30 dias
Água do mar	Chama s/ sel.	8,5	11,5	17,0	19,5
	Chama c/ silicone	--- (*)	52,5	51	45
	Chama c/ epóxi	128	137	170	185
	Arco s/ sel.	21,5	23	26	29
	Arco c/ silicone	2,9	155	20	22
	Arco c/ epóxi	60	165	189	190
Solução de NaCl 3%	Chama s/ sel.	0,7	0,9	1,6	2,6
	Chama c/ silicone	8,9	3,8	2,6	2,4
	Chama c/epóxi	115	50	58	59
	Arco s/ sel.	6	2,8	2	1,5
	Arco c/ silicone	22,6	4,3	3,1	2,2
	Arco c/ epóxi	29	93	97,5	65

(*) Não foi possível realizar as medidas por problemas de dispersão.

4.7. ENSAIOS COMPLEMENTARES

Após verificar que o melhor desempenho das amostras imersas em água do mar estava associado à presença do magnésio existente neste meio, surgiu a idéia de avaliar se haveria uma melhora na performance das amostras imersas em solução de NaCl caso o magnésio estivesse presente. Neste sentido, amostras de arco elétrico sem selante foram imersas nos meios de NaCl 3% e também numa solução de NaCl 3% + $1,27 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ de Mg na forma de MgCl_2 durante 7 dias. Passado este período, as amostras foram retiradas do banho-maria, lavadas com água destilada e secas, para então serem

cortadas e embutidas em resina de cobre. O objetivo do embutimento foi para avaliar a seção de corte destes materiais em microscópio eletrônico de varredura, conforme mostram as **figuras 77- 83**.

A **figura 77** mostra a morfologia da amostras de arco elétrico sem selante após 7 dias de imersão em solução de NaCl 3% + Mg. Foi observada uma superfície bastante irregular com grandes variações de espessura e com muitos vazios e porosidades.

Nas **figuras 78 a 81** estão apresentadas quatro diferentes regiões da amostra indicada na **figura 77**, onde foram realizadas análises pontuais de EDS.

A **figura 78** mostra a morfologia de uma região da interface revestimento – resina de embutimento, assim como os espectros de elementos realizados em 2 pontos distintos. No ponto 1, localizado numa posição mais interna e de coloração escura, foram detectados os elementos oxigênio, magnésio e alumínio. No ponto 2, situado numa possível camada de cor cinza escura, também foram encontrados os elementos oxigênio, magnésio e alumínio e neste caso em maiores quantidades. A presença dos elementos carbono, cobre e ouro nos dois espectros está associada à resina de embutimento (no caso do carbono e do cobre) e ao recobrimento de ouro efetuado na amostra para evitar carregamentos.

A segunda região escolhida foi a área representada na **figura 79**. O EDS no ponto 1, situado numa parte da amostra também de coloração cinza escuro, indicou a presença de oxigênio, magnésio e alumínio. A análise de EDS sobre os precipitados brancos (ponto 2 e 3) encontrou grandes quantidades destes elementos (oxigênio, magnésio e alumínio), além de silício proveniente do abrasivo, ouro e carbono.

A terceira região escolhida está apresentada na **figura 80**. Os pontos 1 e 2 apresentaram quantidades significativas de oxigênio, magnésio e alumínio. O elemento cloro também foi detectado nos dois pontos analisados, assim como o ouro e o carbono. Por outro lado no ponto 3, localizado numa área com aspecto diferente daqueles dos pontos 1 e 2, a análise de EDS detectou apenas oxigênio e alumínio, além do ouro.

Na última região analisada da amostra de arco elétrico sem selante em solução de NaCl 3% + Mg (**figura 81**) foram escolhidos 5 pontos distintos de modo a avaliar o grau de penetração do magnésio, diferenciando-o da área onde somente alumínio é encontrado (ponto 2). Nos pontos 1, 3 e 4 foram observados apenas traços de magnésio, pequenas quantidades de oxigênio e alumínio em predominância. No ponto 5 as quantidades de oxigênio e magnésio foram superiores, o alumínio mostrou-se novamente predominante e também foram encontrados traços de cloro, além de carbono, silício e ouro.

O espectro morfológico da amostra de arco elétrico sem selante após 7 dias em solução de NaCl 3% está apresentado na **figura 82**. Comparando com o mesmo tipo de amostra imersa na solução de NaCl 3% + Mg, a superfície mostrou-se bastante danificada com uma maior quantidade de poros e vazios, além de uma maior variação de espessura.

Na **figura 83** está apresentada a região da amostra onde foi realizada a análise de elementos pontual, bem como os respectivos espectros. Os pontos 1 e 2 foram escolhidos de forma a incluir os produtos de corrosão com característica esponjosa e pouco aderente, localizados na superfície do revestimento. Nos dois casos foram encontradas quantidades significativas de oxigênio e alumínio, este último em maior proporção, e traços de carbono e ouro. Já os pontos 3 e 4 foram posicionados em irregularidades da camada, sendo detectado alumínio, oxigênio e carbono, além de traços de ouro.

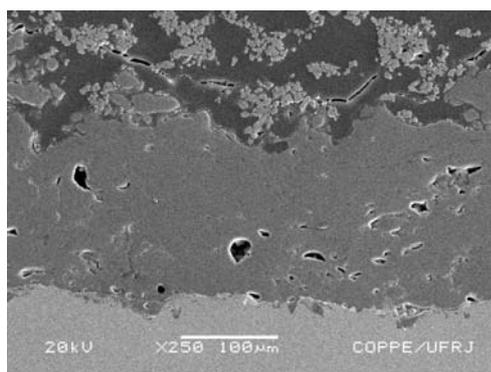


Figura 78: Morfologia da amostra de arco elétrico sem selante após 7 dias de ensaio de imersão total em solução de NaCl3% + Mg e T = 80°C.

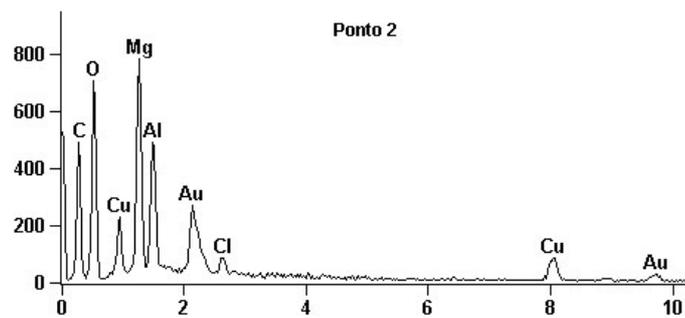
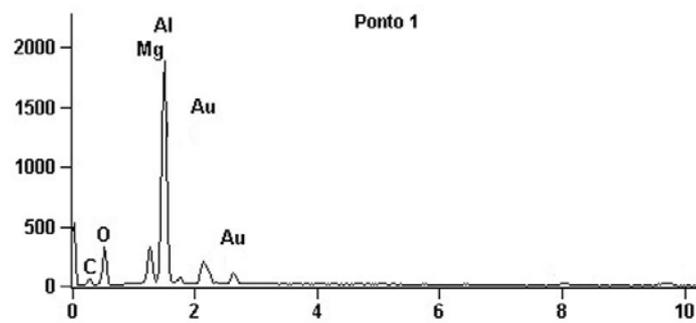
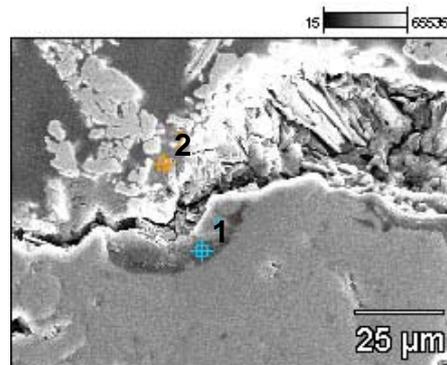


Figura 79: Morfologia e espectro da região 1 da amostra de arco elétrico sem selante após 7 dias de ensaio de imersão total em solução de NaCl3% + Mg e T = 80°C.

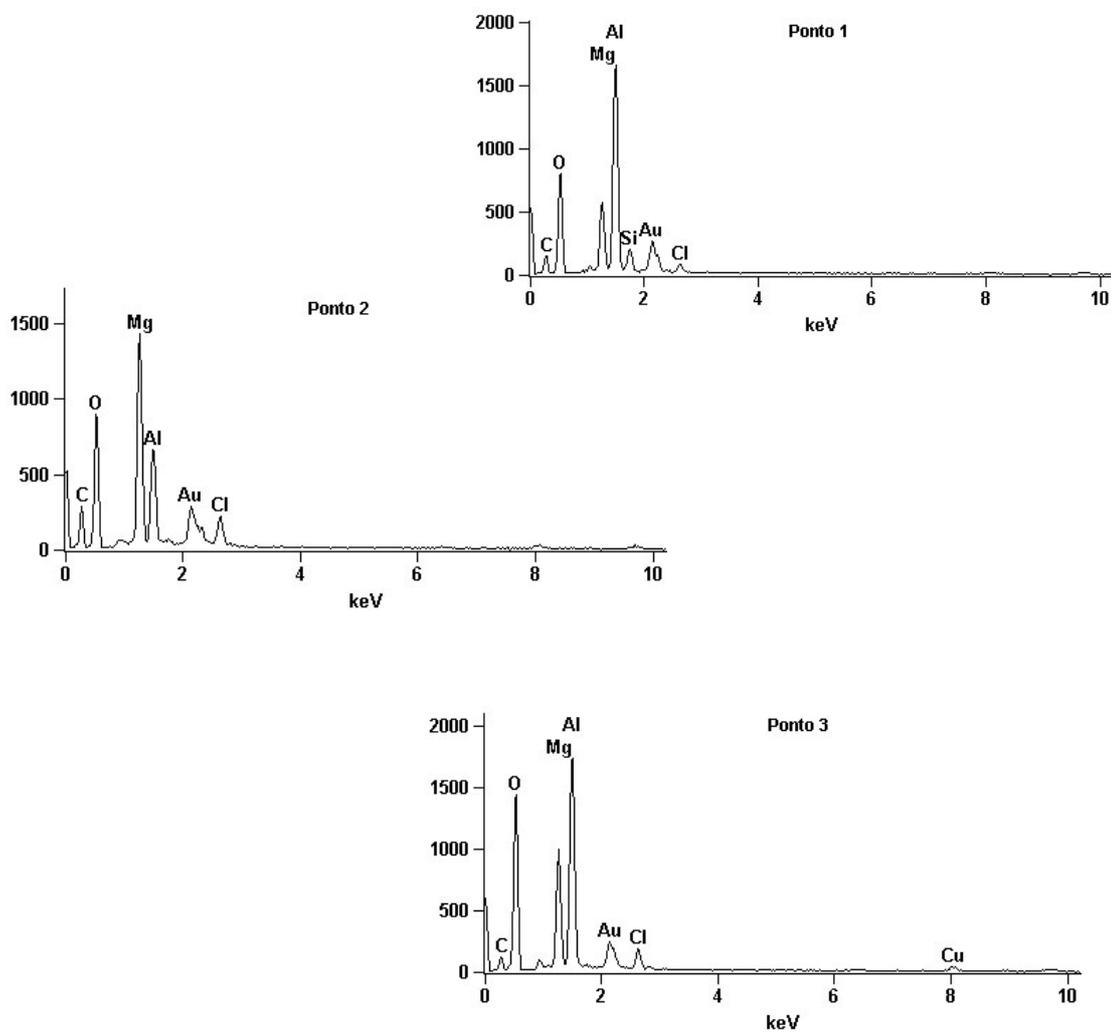
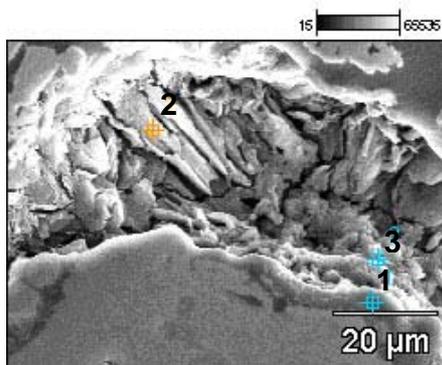


Figura 80: Morfologia e espectro da região 2 da amostra de arco elétrico sem selante após 7 dias de ensaio de imersão total em solução de NaCl3% + Mg e T = 80°C.

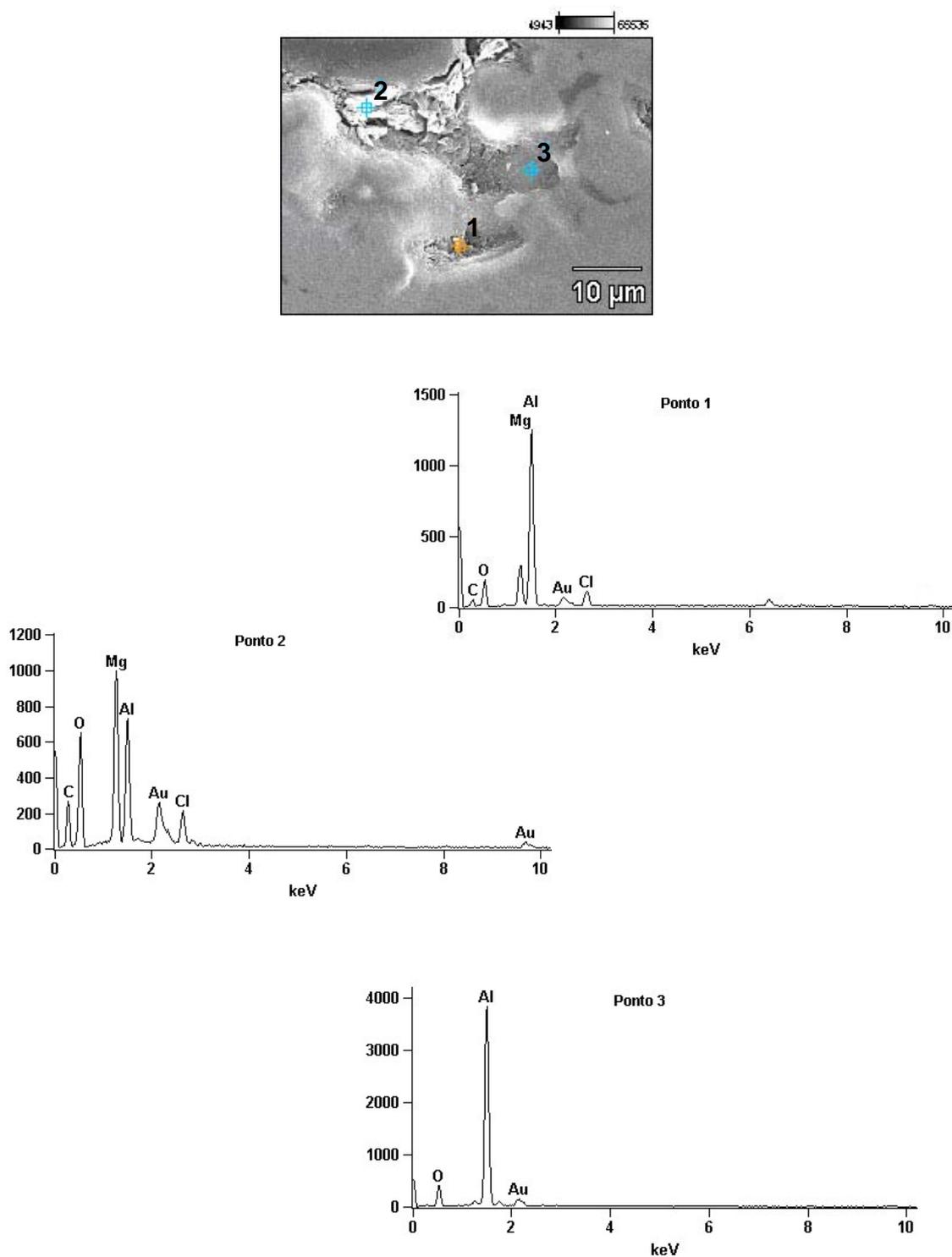


Figura 81: Morfologia e espectro da região 3 da amostra de arco elétrico sem selante após 7 dias de ensaio de imersão total em solução de NaCl3% + Mg e T = 80°C.

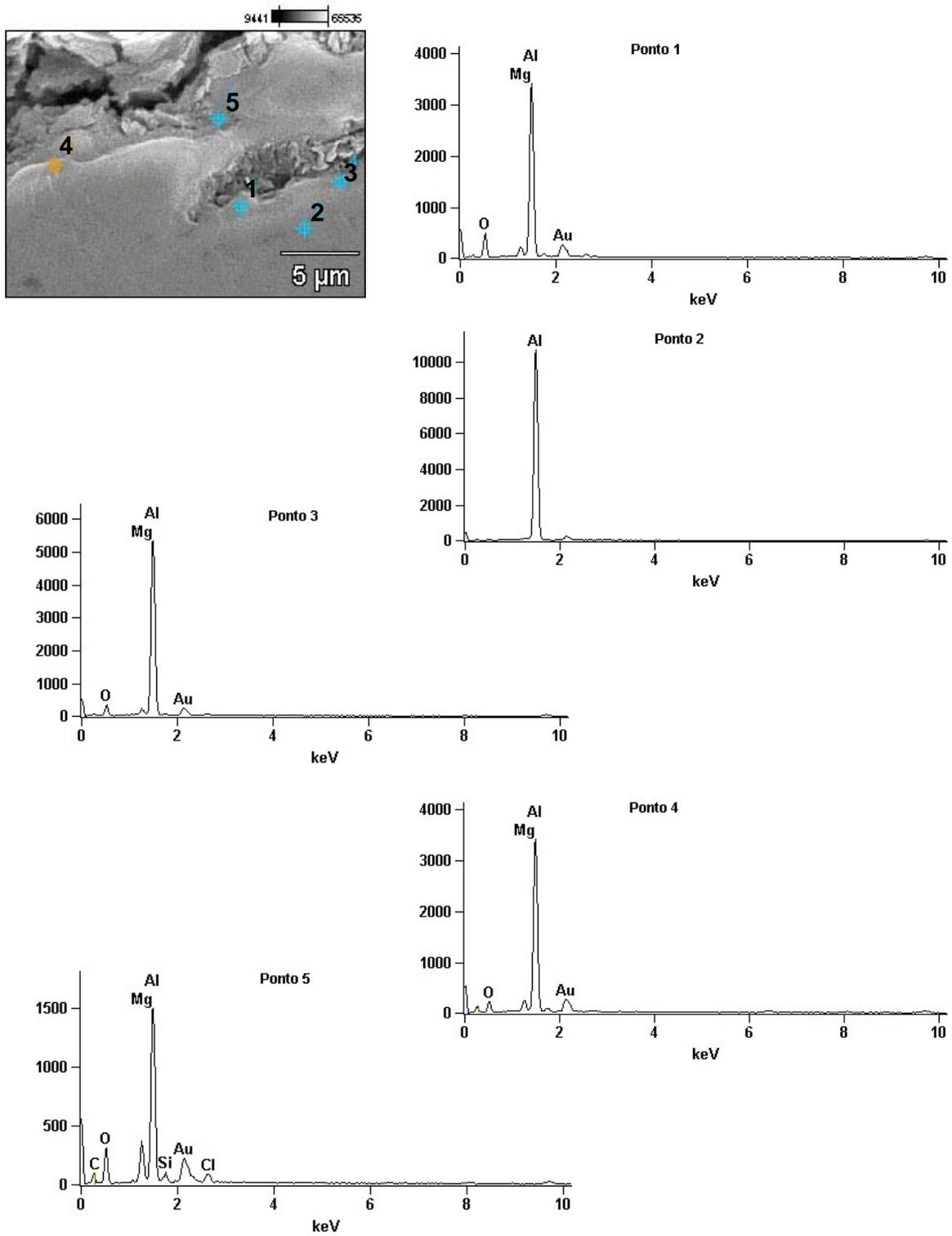


Figura 82: Morfologia e espectro da região 4 da amostra de arco elétrico sem selante após 7 dias de ensaio de imersão total em solução de NaCl3% + Mg e T = 80°C.

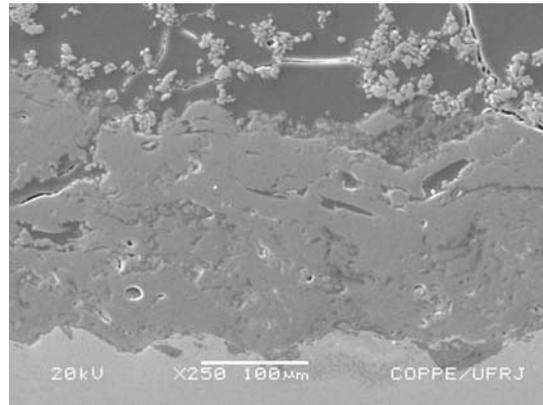


Figura 83: Morfologia da amostra de arco elétrico sem selante após 7 dias de ensaio de imersão total em solução de NaCl3% e T = 80°C.

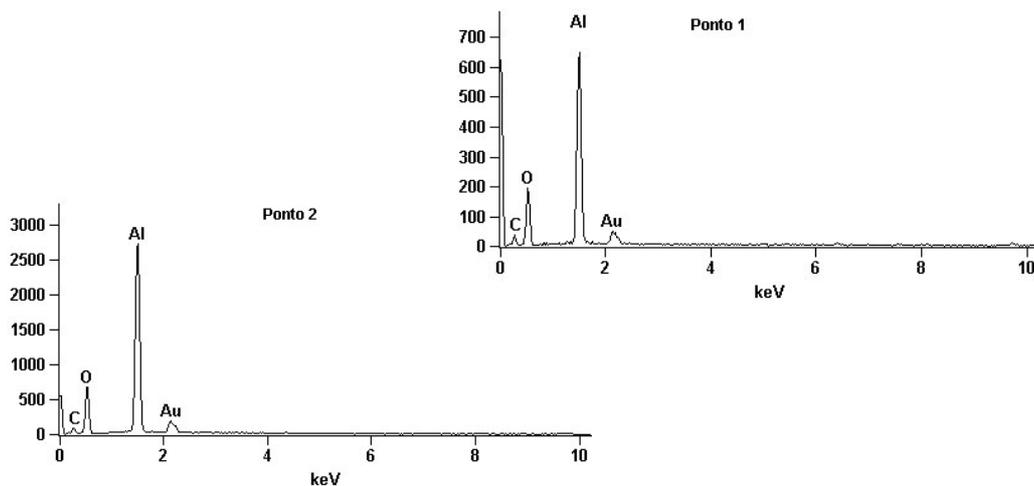
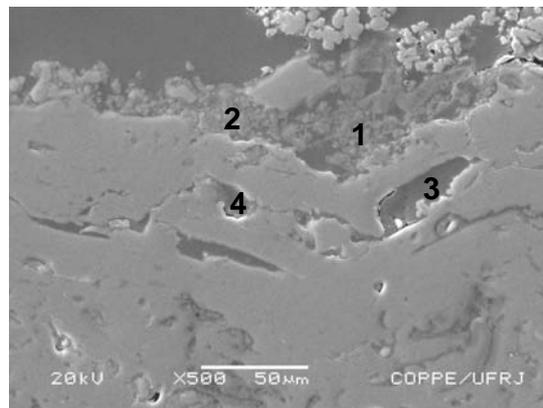


Figura 84: Morfologia e espectro da amostra de arco elétrico sem selante após 7 dias de ensaio de imersão total em solução de NaCl3% e T = 80°C.

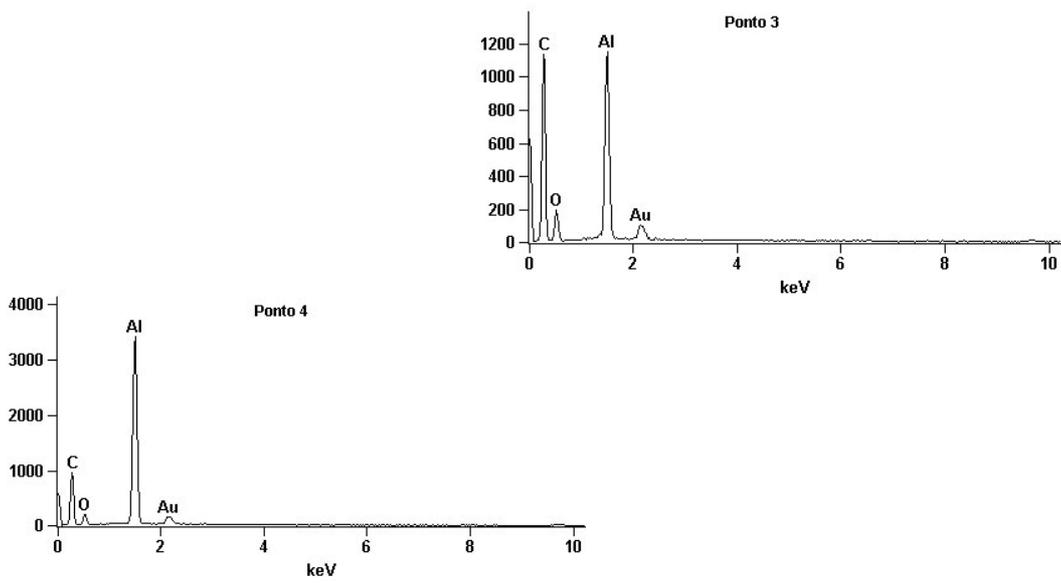
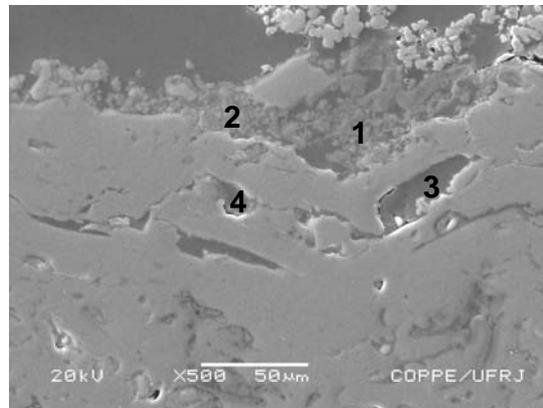


Figura 83: CONTINUAÇÃO.

5. DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos os principais resultados obtidos através dos ensaios eletroquímicos. Uma vez que a resistência à corrosão de um revestimento aspergido termicamente depende fortemente de sua aderência ao substrato e do seu percentual de poros, tais propriedades também foram quantificadas nesta pesquisa e serão discutidas a seguir.

Com relação aos ensaios de aderência (**tabela 11**), tanto as amostras produzidas por chama convencional como por arco elétrico (todas sem selante) apresentaram valores individuais superiores àqueles estabelecidos na norma Petrobras 2568 [15] (valores mínimos individuais de 7 MPa). As amostras de arco elétrico apresentaram os melhores resultados, das 6 medidas realizadas 5 tiveram valores superiores a 20 MPa e em apenas uma foi medido o valor de 16 MPa, o qual ainda é bastante satisfatório. Fazendo uma avaliação do tipo de falha observada, as amostras de arco elétrico que alcançaram os maiores valores de aderência apresentaram falhas do tipo adesiva, caracterizando uma perda de aderência entre a camada de revestimento e o substrato. Para as amostras que alcançaram valores de 16,0 e 20,5 MPa a falha observada foi do tipo coesiva, indicando uma perda de coesão no interior do revestimento.

Por outro lado, no caso das amostras de chama convencional apenas 2 amostras de um total de 6, tiveram aderência superior a 20,0 MPa e neste caso a falha ocorreu no adesivo, indicando assim que os resultados de aderência para estas amostras devem ser superiores aos valores encontrados. Para as demais amostras de chama convencional foram verificados valores de 9,0 e 9,8 MPa e falha adesiva e valores de 9,3 e 12,9 MPa com falha coesiva. Portanto, diante dos resultados apresentados as amostras produzidas pela técnica de arco elétrico apresentaram um melhor desempenho que as amostras de chama convencional, nos ensaios de aderência por tração.

Ainda com relação à caracterização dos revestimentos, os resultados obtidos através de medidas de porosidade indicaram uma melhor performance neste caso para as amostras de chama convencional (**tabela 12**). O percentual médio de poros quantificado nas amostras produzidas por chama convencional foi de 2,5%, enquanto que para as amostras de arco elétrico verificou-se um valor médio de 9,8%. Vale mencionar que da

mesma forma que no ensaio de aderência, a quantificação da porosidade foi realizada somente em amostras sem selante.

Schiefler [19] e Paredes et al. [38] também caracterizaram seus revestimentos com relação à aderência e porosidade, enquanto que Yang e Reep [37] realizaram apenas medidas de aderência em seus estudos.

Os estudos obtidos por Schiefler [19] mostraram para as amostras de alumínio sem selante menores valores de aderência e maior percentual de porosidade para as amostras de arco elétrico (21,1 MPa e 11%), quando comparados com aquelas produzidas por chama convencional (39 MPa e 3%). Por outro lado, Paredes e colaboradores [38] verificaram o oposto de Schiefler na caracterização de seus depósitos, isto é, maior aderência e menor porosidade para as amostras de arco elétrico (20,6 MPa e 3,9%) em comparação com os valores encontrados para as amostras produzidas por chama convencional (20,2 MPa e 5,5%). E por último Yang e Reep [37] encontraram os mais baixos valores de aderência durante a caracterização de amostras de arco elétrico, 10,4 MPa. É provável que estes resultados estejam associados às elevadas espessuras de camada utilizadas pelos autores, as quais chegaram a 582 μm .

Fazendo uma comparação entre os estudos citados acima [19, 37 e 38] e o presente trabalho, verifica-se que assim como Schiefler [19] os menores valores de porosidade foram obtidos para as amostras de chama convencional, mas com relação à aderência os maiores valores foram observados nas amostras de arco elétrico e não para as amostras de chama convencional conforme encontrado pelo autor. Entretanto, esta melhor aderência dos revestimentos de alumínio produzidos por arco elétrico está em acordo com os estudos de Paredes e colaboradores [38].

É importante esclarecer que apesar da literatura técnica mencionar que os processos de aspersão térmica por arco elétrico conferem melhor aderência e menor porosidade em relação ao processo de chama convencional (arame ou pó) devido às maiores velocidades de partículas alcançadas existem outras variáveis que podem influenciar diretamente na qualidade dos revestimentos. Como exemplos podem citar limpeza e rugosidade do substrato, distância pistola – substrato, ângulo de aspersão, pré-aquecimento do substrato no caso da técnica chama convencional, tamanho das

partículas aspergidas, tipo (e pressão) de gás utilizado, espessura do depósito, entre outros.

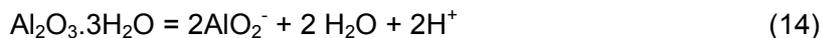
Como já citado anteriormente foram realizados neste trabalho ensaios de imersão total em água do mar e solução de NaCl 3% com revestimentos de alumínio produzidos pelas técnicas de chama convencional e arco elétrico com selantes de silicone e a base de resina epóxi, sem selante e também com selante de silicone e com risco.

Foi verificado através das análises das curvas potencial a circuito aberto versus tempo de imersão, que todas as amostras imersas tanto em água do mar como em solução de NaCl 3% apresentaram uma queda acentuada no valor do potencial nos primeiros minutos (**figuras 31 - 34**) seguida de elevação e estabilização para tempos maiores (**figuras 35 - 38**). Considerando como exemplo uma amostra de revestimento sem selante, como a amostra produzida pela técnica de chama convencional em solução de NaCl 3%, o potencial inicial de aproximadamente $-750 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ($\cong -510 \text{ mV}_{\text{EHS}}$) diminuiu para aproximadamente $-1295 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ($\cong -1055 \text{ mV}_{\text{EHS}}$) em 60 minutos e alcançou aproximadamente $-1060 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ($\cong -820 \text{ mV}_{\text{EHS}}$) ao final de 138 dias.

A análise dos resultados indicados acima com base no diagrama de equilíbrio potencial – pH para o sistema Al – H₂O a 80°C (**figura 26**) mostra que o potencial inicial ($\cong -510 \text{ mV}_{\text{EHS}}$) se situa ligeiramente acima da linha de hidrogênio para o pH = 8,0 ($E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -559 \text{ mV}_{\text{EHS}}$). Por outro lado, o potencial após 60 minutos de imersão ($\cong -1055 \text{ mV}_{\text{EHS}}$) se situa a 496 mV abaixo da linha H⁺/H₂ para o mesmo pH. Finalmente, o potencial estabilizado ($\cong -820 \text{ mV}_{\text{EHS}}$) se situa aproximadamente a 261 mV abaixo da linha de hidrogênio. Isto é, o potencial relativo às condições de estabilidade é suficientemente baixo o que torna possível termodinamicamente a redução de hidrogênio.

É importante que seja esclarecido que o comportamento descrito acima (para as amostras de chama convencional sem selante em solução de NaCl) foi verificado em todos os casos, diferindo apenas nos valores de potencial.

Pode-se ainda deduzir do diagrama que os pontos de potencial referidos acima para o pH = 8,0 se encontram numa linha de solubilidade de óxido de $10^{-5,25} \text{ iong} \cdot \text{l}^{-1}$, de acordo com a reação química e as condições de equilíbrio indicadas a seguir.



$$\log (\text{AlO}_2^-) = -13,25 + \text{pH} \quad (15)$$

Assim, é possível que o filme de superfície formado a altas temperaturas tenha reagido com o meio com liberação de AlO_2^- e abaixamento de pH na interface metal / meio, conforme a reação 14 acima. A queda de potencial seria decorrente da perda de propriedades protetoras do filme devido às condições redutoras do meio a 80°C. Desta forma, pode-se admitir que as circunstâncias criadas no início do ensaio (solubilização do óxido e abaixamento do pH) são propícias para desenvolver um processo de dissolução do metal ($\text{Al} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^-$) e de redução de hidrogênio ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$).

Fazendo uma análise comparativa entre os resultados de imersão total, é possível observar que em água do mar as medidas de potencial a circuito aberto durante os 138 dias mostraram-se mais estáveis tanto para as amostras produzidas por chama convencional como por arco elétrico, em comparação com os mesmos tipos de amostras imersas em solução de NaCl 3%. É provável que este comportamento mais linear em água do mar esteja associado a uma maior estabilidade do filme formado na superfície. Como o meio de NaCl apresentou maior agressividade, os filmes formados no início seriam também dissolvidos com maior facilidade e conseqüentemente o seu poder protetor ficaria diminuído.

O aspecto das superfícies ao final dos ensaios, mostrado nas **figuras 41 – 44**, confirma esta tendência em todas as amostras produzidas por arco elétrico (com e sem selante) que foram imersas em solução de NaCl, sendo observada a formação de produtos de corrosão brancos e vermelhos. Por outro lado, as amostras de chama convencional sem selante e aquelas seladas com silicone e testadas no mesmo meio apresentaram pequena quantidade de precipitados brancos, enquanto que as amostras de chama convencional com epóxi não mostraram alterações de superfície ao longo dos ensaios (**figura 42 C**). Como não foram observadas grandes diferenças de potencial que pudessem explicar o desempenho diferenciado das amostras de chama convencional com epóxi, acredita-se que haja uma relação com a espessura da camada de selante,

uma vez que no ato de sua aplicação sobre as amostras de chama convencional foi verificada uma maior viscosidade da resina (em relação à de silicone) o que pode ter ocasionado a formação de uma película de maior espessura sobre a superfície e com menor poder de penetração.

Com relação às amostras riscadas, foi possível avaliar através dos ensaios de imersão o efeito do revestimento sobre o substrato exposto ao meio corrosivo, pois como é de conhecimento geral, um revestimento confere proteção galvânica somente se ele funcionar como anodo em relação ao substrato. Do contrário não haverá proteção e então o substrato sofre corrosão.

Considerando os revestimentos de alumínio estudados, as amostras apresentaram potenciais da ordem de -1000 mV, o que indica possibilidade de proteção galvânica do aço que tem potencial de $\cong -738$ mV em água do mar e $\cong -726$ mV em solução de NaCl 3%. Assim, com base nos princípios de proteção galvânica, as amostras com risco deveriam apresentar ausência de corrosão na superfície riscada. De fato, os revestimentos com risco imersos em água do mar apresentaram potencial da ordem de -1050 mV e não se observou corrosão na superfície riscada (**figuras 41 D e 43 D**), em ensaios de 138 dias. Neste caso, o revestimento teria sofrido dissolução “moderada” suficiente para gerar reações catódicas na superfície riscada, seguido de precipitação de produtos de corrosão com características protetoras, e conseqüente, bloqueio das reações envolvidas no processo.

Ao contrário, as amostras riscadas imersas na solução NaCl 3% apresentaram corrosão na superfície de risco (**figuras 42 D e 44 D**), em ensaios que tiveram duração de apenas 61 dias. Para estas amostras, os potenciais evoluíram de aproximadamente -1150 mV para -987 mV (revestimento produzido por chama convencional) e -777 mV (revestimento produzido por arco elétrico), conforme mostra a **figura 40**. Observou-se ainda a formação de uma grande quantidade de produto de corrosão branco na superfície das amostras. Estes produtos, volumosos e não protetores, teriam restringido as reações anódicas, impedindo assim o funcionamento da proteção galvânica.

Outro ponto observado com os ensaios de imersão foi que não houve diferenças significativas entre as técnicas de aspersão térmica utilizadas e suas variáveis (sem

selante, com selante de silicone, com selante a base de resina epóxi e com silicone e com risco), exceto no caso de falha do revestimento, conforme verificado para as amostras de arco elétrico com silicone em solução de NaCl 3% (**figuras 38 e 44 B**) em que o potencial a circuito aberto ao final dos testes alcançou $-853 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e a superfície apresentou uma grande quantidade de produtos de corrosão branca, volumosos e pouco aderentes, e também precipitado vermelho proveniente da corrosão do substrato de aço.

Uma explicação para o comportamento similar das medidas de potencial estaria relacionada com o fato de que o potencial (como medido) representa o estado eletroquímico da superfície da amostra como um todo, no meio considerado. Entretanto, a superfície pode apresentar micro-áreas (ou pequenas áreas) com potencial distinto, caso seja realizado um mapeamento de potencial. Neste caso duas possibilidades podem ser consideradas:

1- Se as áreas (micro ou pequenas) com potencial distinto não aumentarem, o potencial da amostra permanecerá constante mesmo que a amostra apresente (poucos) pontos de corrosão vermelha.

Tal fato pode ser uma explicação para o comportamento do potencial da curva 2 da **figura 35** associada à imagem da **figura 41 B**, onde pontos de corrosão vermelha foram encontrados e também para a curva 2 da **figura 39** associada à imagem da **figura 41 D**.

2- Se as áreas com potencial distinto aumentarem, o potencial da amostra evolui para um valor que tende àquele das áreas de origem.

Esta última possibilidade se aplica aos seguintes comportamentos observados: curva 2 da **figura 38** associada à imagem da **figura 44 B**; também com menor intensidade a curva 1 da **figura 38** com **figura 44 A**; curva 1 da **figura 40** com **figura 44 D** e curva 2 da **figura 40** com **figura 42 D**.

Conforme apresentado no capítulo 4 (**figuras 45 – 62**), a análise morfológica dos revestimentos produzidos tanto por chama convencional como por arco elétrico, antes dos ensaios mostrou camadas bastante regulares e com presença de porosidades, em geral

próximas à superfície. A análise em microscópio eletrônico de varredura das amostras após imersão em solução de NaCl confirmou a maior agressividade deste meio, onde por exemplo: amostras de arco elétrico sem selante apresentaram-se degradadas, com muitos poros e vazios, e com produtos de corrosão ricos em oxigênio e alumínio; amostras de arco elétrico com silicone tiveram ausência total de revestimento em alguns pontos, nos quais os produtos formados também eram ricos em oxigênio e alumínio e amostras de chama convencional sem selante apresentando uma camada contínua sobre toda a extensão da superfície, provavelmente produtos de corrosão.

Também foi observado que as amostras em água do mar apresentaram a superfície mais homogênea e em todos os casos foi verificada a presença de magnésio no filme de superfície ou no interior de cavidades em que o eletrólito teve acesso. Acredita-se que o excelente desempenho das amostras neste meio esteja associado à formação de uma camada com características altamente protetoras. Através da análise de EDS, foram realizadas varreduras ao longo dos revestimentos e foi possível quantificar o poder de penetração do magnésio, conforme mostra a **tabela 15**. Valores de espessura média dos revestimentos de alumínio após os ensaios em água do mar também estão presentes na tabela.

Tabela 15: Medida da penetração de magnésio no interior do revestimento, após imersão total em água do mar.

Processo	Tipo de amostra	Penetração do magnésio (μm)	Percentual de penetração do magnésio	Espessura média do revestimento (μm)
Chama convencional	Sem selante	95,19	19%	500
	Com silicone	7,97	2%	394
	Com epóxi	9,10	2%	416
Arco elétrico	Sem selante	15,14	5,6%	270
	Com silicone	14,47	5,7%	250
	Com epóxi	12,13	4,1%	291

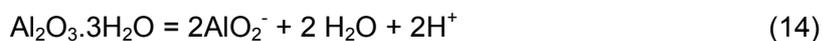
O elevado percentual de penetração de magnésio na amostra de chama convencional sem selante (19%) indicado na **tabela 15** está associado ao fato da

varredura de linha ter sido realizada numa região onde a parte inicial do revestimento havia sofrido um ataque corrosivo localizado, provavelmente devido a presença de poros passantes. Um menor percentual de magnésio nas amostras de chama convencional com selante (silicone e epóxi) em relação às aquelas de arco elétrico também com selante já era esperado devido ao menor percentual de porosidade observado na técnica de chama convencional.

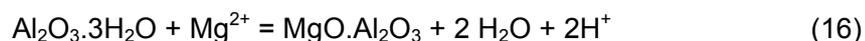
Não foram verificadas diferenças significativas entre os percentuais de magnésio nas amostras produzidas por arco elétrico com e sem selante, possivelmente ocasionada pela pouca penetração dos selantes através das porosidades.

Independente dos valores numéricos indicados na **tabela 15** é possível perceber uma relação entre o bom desempenho das amostras em água do mar com a presença de magnésio. Assim, com o objetivo de reunir explicações teóricas que possam confirmar a existência e a estabilidade de um possível filme de óxido de alumínio-magnésio, foi construído um diagrama de equilíbrios potencial – pH para o sistema Al-Mg-H₂O, a 80°C (**figura 84**). No cálculo do diagrama foram consideradas as substâncias sólidas Al (alumínio), Al₂O₃.3H₂O (hidrargillite) e MgO.Al₂O₃ (óxido de alumínio - magnésio), e os íons em solução Al³⁺, [AlO]⁺, [AlO₂]⁻, [AlOH]²⁺, [Al(OH)₂]⁺, Mg²⁺ e [MgOH]⁺. Conforme pode ser verificado no diagrama, o óxido Al₂O₃.3H₂O apresenta estabilidade numa faixa estreita de pH entre 3,72 e 7,25. Para valores superiores o diagrama mostra o composto MgO.Al₂O₃ com linhas de solubilidade +00 (pH = 7,55) e -03 (pH = 9,05).

O diagrama da **figura 84** indica que à medida que o pH aumenta acima de 7,25 a solubilidade do óxido Al₂O₃.3H₂O aumenta e, ao contrário, a solubilidade do composto MgO.Al₂O₃ diminui. As reações químicas e suas respectivas condições de equilíbrio relativas às linhas de solubilidade referidas acima são apresentadas a seguir.



$$\log (\text{AlO}_2^-) = -13,25 + \text{pH} \quad (15)$$



$$\log (\text{Mg}^{2+}) = 15,11 - 2 \text{pH} \quad (17)$$

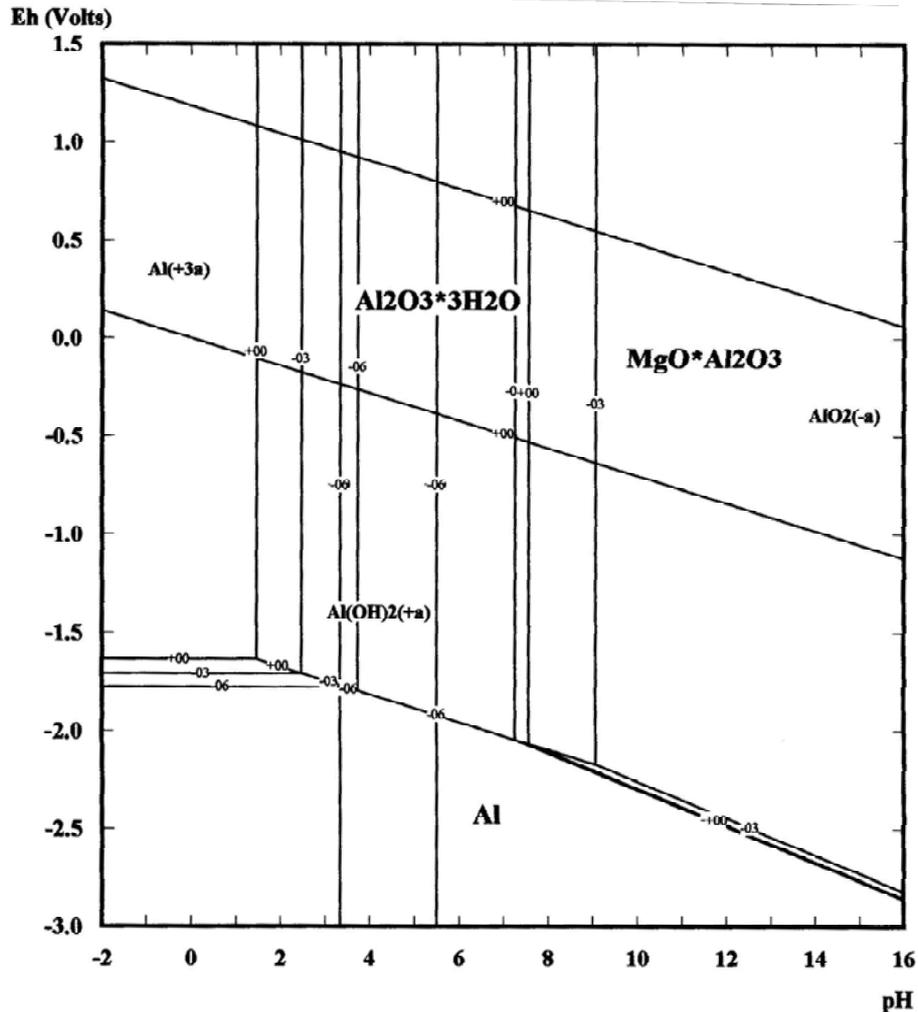


Figura 85: Diagrama de equilíbrio E –pH para o sistema Al-Mg-H₂O, a 80°C. [31]

A análise acima sugere que ocorre uma mudança gradativa na composição do filme de superfície, numa estreita faixa de pH. O filme inicialmente constituído de alumina passa à forma MgO.Al₂O₃ no meio contendo suficiente quantidade de íons Mg²⁺ para pH > 7,25. Neste caso, pode-se admitir que uma perda de proteção conferida pelo filme de alumina com o aumento do pH, seria compensada pela formação do composto MgO.Al₂O₃ mais estável em meios alcalinos.

Após verificar a relação entre o bom desempenho das amostras em água do mar com a presença do magnésio no revestimento, surgiu o questionamento de que numa possível adição de magnésio à solução de NaCl 3% óxidos de alumínio – magnésio com características protetoras seriam formados, o que melhoraria a performance das amostras

neste meio. Desta forma, foram realizados ensaios complementares de imersão total (durante 7 dias) em solução de NaCl 3% contendo magnésio. De fato, a análise de EDS da amostra de arco elétrico sem selante após este ensaio complementar mostrou a presença do magnésio em diferentes regiões (**figuras 77 - 83**). Por ter sido um ensaio de curta duração não houve tempo suficiente para que um filme homogêneo fosse formado, mas de qualquer forma a detecção dos elementos oxigênio, alumínio e magnésio em diferentes pontos da amostra examinada já serve como indicativo da possível formação deste óxido no meio estudado.

Com relação à literatura científica referente à resistência à corrosão de revestimentos de alumínio produzidos por chama convencional e arco elétrico, não foram encontrados estudos que utilizassem os mesmos parâmetros e condições de ensaio do presente trabalho, com isso uma discussão comparativa fica comprometida. Mas ainda assim foi possível verificar em alguns trabalhos que realizaram medidas de potencial a circuito aberto [19, 30, 40, 41 e 44], semelhança no comportamento do potencial nas medidas iniciais. Os valores medidos nos primeiros instantes foram bastante positivos, em seguida apresentaram uma queda acentuada (ainda nos primeiros minutos) para estabilizarem em potenciais intermediários em tempos maiores.

Através dos ensaios de polarização anódica, algumas comprovações foram reforçadas com relação à discussão acima. Como por exemplo, o melhor desempenho das amostras de chama convencional e arco elétrico em água do mar observado nos ensaios de imersão total e novamente verificado nas polarizações. Conforme mostrado através das análises de EDS e também pelo diagrama de Pourbaix (**figura 84**), possivelmente esta superioridade nos resultados encontrados nos ensaios de polarização em água do mar também seja devido à formação de óxidos de alumínio-magnésio aderentes à superfície e com características protetoras.

Ao considerar uma polarização de 100 mV acima do potencial de corrosão, as amostras de chama convencional sem selante apresentaram densidade de corrente aproximada de $15,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ no meio de água do mar e $138,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ em solução de NaCl. Sob as mesmas condições de ensaio, os valores de densidade de corrente para as amostras de arco elétrico sem selante foram 7,2 e $20,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para água do mar e solução de NaCl, respectivamente. O maior valor de densidade de corrente para a

amostra de chama convencional em NaCl pode estar associada a uma elevada porosidade da amostra testada. Apesar de ter sido apresentado neste trabalho que os revestimentos produzidos pela técnica de chama convencional possuem um menor percentual de poros, por ser utilizado um pequeno espaço amostral e também como as técnicas de deposição usadas (chama convencional e arco elétrico) não são automatizadas é bastante coerente encontrar diferenças de propriedades entre um mesmo tipo de revestimento.

Da revisão de literatura apresentada no capítulo 2, alguns estudos [30 e 44] utilizaram o ensaio eletroquímico de polarização anódica para avaliar a resistência à corrosão de revestimentos de aspersão térmica.

Os resultados de densidade de corrente encontrados por Herman e colaboradores [30] para o meio de NaCl, temperatura de 25°C e 100 mV de polarização acima do potencial de corrosão, foram 7,4 e 80 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para amostras de chama convencional sem selante com espessuras de 100 e 200 μm , respectivamente e 8,1 e 1×10^4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para aquelas produzidas por arco elétrico sem selante e com as mesmas variações de espessura. Enquanto que Menezes [44] verificou uma densidade de corrente de aproximadamente 15 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para amostras de arco elétrico nas mesmas condições descritas acima (solução de NaCl, temperatura de 25°C e 100 mV de polarização acima do potencial de corrosão), mas com espessura de $\cong 300$ μm .

Ao comparar os valores retirados da literatura (e mostrados acima) com aqueles obtidos no presente estudo ($I_{\text{chama s/ sel; NaCl}} = 138,1$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $I_{\text{arco s/ sel; NaCl}} = 20,7$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), verifica-se uma influência da temperatura nos resultados, onde as maiores densidades de corrente foram medidas nos casos onde a temperatura de trabalho foi de 80°C. O elevado valor de densidade de corrente para a amostra de arco elétrico com 200 μm de espessura está associado segundo os próprios autores [30], às grandes irregularidades do depósito.

Através dos ensaios de polarização linear foram construídos gráficos potencial versus densidade de corrente (conforme exemplificado na **figura 68**) e a partir do coeficiente angular de cada curva, foram obtidos os valores de resistência de polarização (R_p) apresentados na **tabela 13**.

De uma forma geral os valores de R_p para amostras em solução de NaCl foram menores em relação aos valores das amostras em água do mar. Este comportamento é bastante coerente, pois como o meio de NaCl é mais agressivo, os filmes que possivelmente se formam na superfície do revestimento não são protetores e com isso apresentam uma resistência menor do que aqueles formados em água do mar, que são mais aderentes e com propriedades protetoras.

Outro ponto observado foi que os valores de R_p para os materiais com selante, independente do meio, foram maiores do que os valores de R_p para as amostras sem selante. Este fato é compreensível visto que as amostras com selante possuem uma barreira adicional sobre sua superfície, mesmo que fina.

Os revestimentos de chama convencional com epóxi em água do mar e solução de NaCl apresentaram valores de R_p superiores aos dos revestimentos de chama convencional selados com silicone. Este comportamento pode estar associado a uma maior espessura do selante epóxi formado sobre a superfície do revestimento, uma vez que no ato da aplicação dos selantes (epóxi e silicone) sobre os depósitos produzidos por chama convencional, foi observada uma maior viscosidade para o selante epóxi.

A técnica de impedância eletroquímica, através dos diagramas de Nyquist, serviu para complementar os resultados de polarização linear, pois confirmou um comportamento característico em função do tipo de amostra e do meio estudado. Por exemplo:

- 1- Os diagramas de Nyquist para todas as amostras mostram os maiores valores de impedância no meio de água do mar.
- 2- As amostras de chama convencional e arco elétrico, quando sem selante, apresentaram os menores valores de impedância nos meios estudados.

Conforme mencionado anteriormente, os valores estimados de R_p (na técnica de impedância) foram obtidos através de extrapolações dos diagramas de Nyquist apresentados no capítulo 4 (**figuras 71 – 76**). Ao analisar as **tabelas 13** (R_p obtido na polarização linear) e **14** (R_p obtido na impedância), verifica-se que de um modo geral os valores encontrados nas duas técnicas eletroquímicas foram bastante similares.

Com relação à variação de R_p com o tempo de ensaio foram observados comportamentos parecidos, como no caso das amostras de chama convencional sem selante imersas em água do mar e em solução de NaCl, cujos os valores aumentaram com o tempo de ensaio. Provavelmente tal comportamento seja devido à formação de produtos de corrosão sobre a superfície do revestimento. Por outro lado, as amostras com silicone (chama convencional e arco elétrico) em água do mar e em solução de NaCl apresentaram valores decrescentes com a continuidade dos ensaios. Neste caso, pode ser que haja influência da camada de selante, que estaria atuando como barreira física.

Fazendo analogia ao aspecto morfológico das amostras antes e após os ensaios de imersão total, onde na maioria dos casos foi observada antes dos ensaios uma fina camada de selante uniformemente distribuída sobre a superfície e com isso os valores de R_p seriam altos. Porém ao final dos testes em alguns casos a camada de selante mostrou-se irregular, estando inclusive ausente em algumas partes da superfície, o que levaria à valores de R_p menores.

6. CONCLUSÃO

Importantes informações foram obtidas através dos resultados encontrados na caracterização dos depósitos e com a realização de ensaios eletroquímicos de amostras de revestimento de alumínio produzidas pelos processos de aspersão térmica à chama convencional e à arco elétrico, com e sem selante, nos meios de água do mar e solução de NaCl 3% e temperatura de 80°C. Os resultados apresentados e as discussões pertinentes conduziram às seguintes conclusões:

1- Para uma espessura de aproximadamente 300 µm, os revestimentos produzidos pela técnica de arco elétrico apresentaram maior aderência (entre 16 e 26 MPa) do que os revestimentos produzidos por chama convencional (entre 9,0 e 21,6 MPa). Por outro lado, o percentual médio de porosidades para amostras de arco elétrico (9,7%) foram maiores do que para as amostras de chama convencional (1,6%).

2- As pequenas diferenças de potencial a circuito aberto observadas entre as amostras de chama convencional e arco elétrico, com e sem selante, estão associadas ao fato de que em todos os casos tem-se o mesmo metal (alumínio). Os valores de potencial estacionário estão compreendidos entre aproximadamente -1000 e -1150 mV_{ECS}. Desvio de potencial no sentido anódico corresponde a perdas do poder de proteção do revestimento, observado para a amostra de arco elétrico com silicone em solução de NaCl 3%.

3- Os revestimentos com risco apresentaram potenciais eletroquímicos que indicam possibilidade de funcionamento como anodo de sacrifício em relação ao substrato de aço. Entretanto, a proteção galvânica só foi verificada em água do mar. Nos ensaios em solução de NaCl 3% a superfície riscada apresentou corrosão.

4- O melhor desempenho dos revestimentos ocorreu em água do mar. Tal fato está associado à formação de um filme protetor rico em oxigênio, magnésio e alumínio. A análise do diagrama potencial – pH para o sistema Al-Mg-H₂O à 80°C indica a existência do óxido MgO.Al₂O₃ na faixa de pH considerada no trabalho.

5- Os revestimentos produzidos pelas técnicas de chama convencional e arco elétrico apresentaram desempenhos equivalentes em água do mar. Em solução de NaCl 3% verificou-se distinção entre as técnicas com melhor desempenho para os revestimentos produzidos por chama convencional.

6- Com relação aos selantes utilizados, o de resina epóxi apresentou maior eficiência, considerando as condições mais críticas de agressividade do meio (solução de NaCl 3%) e porosidade (maior percentual de porosidade para a técnica de arco elétrico).

7- Os ensaios de polarização anódica confirmaram o melhor desempenho das amostras em água do mar, onde foram encontradas as mais baixas densidades de corrente ($I_{\text{chama/mar}} = 15,3 \mu\text{A/cm}^2$, $I_{\text{arco/mar}} = 7,2 \mu\text{A/cm}^2$, $I_{\text{chama/NaCl}} = 138,1 \mu\text{A/cm}^2$ e $I_{\text{arco/NaCl}} = 20,7 \mu\text{A/cm}^2$), para 100 mV acima do potencial a circuito aberto.

8- As amostras com selante de silicone e resina epóxi apresentaram valores de resistência de polarização (R_p) superiores àqueles das amostras sem selante, provavelmente devido à barreira adicional formada sobre a superfície do revestimento.

9- Os resultados de R_p obtidos através das técnicas de polarização linear e impedância eletroquímica serviram para reforçar o bom desempenho dos revestimentos verificado nos ensaios de imersão total e polarização anódica em água do mar. Neste meio foram encontrados os maiores valores de R_p , os quais são atribuídos à formação de filmes protetores de óxido de alumínio-magnésio.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MUNTASSER, Z.M., AL-DARBI, M.M., ISLAM, M.R., "Coatings Performance under Marine Environment", *Corrosion*, paper 2215, 2002.
- [2] LIMA, C.C., TREVISAN, R., *Aspersão Térmica Fundamentos e Aplicações*, Artliber Editora, São Paulo, Brasil, 2001.
- [3] BERNDT, C. C., BERNECKI, T., et.al, *Handbook of Thermal Spray Technology*, ASM International, 2004.
- [4] AWS - American Welding Society, In: *Thermal Spraying Practice, Theory and Applications*, 1985.
- [5] CORTÉS, R.S., 1998, *Estudos de Revestimentos de Alumínio Depositados por três Processos de Aspersão Térmica para a Proteção do Aço contra a Corrosão Marinha*, tese de Dr. Eng^o., UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.
- [6] CORTÉS, R.S., PIZA, M.T., BUSCHINELLI, A.J.A, "Sistemas Dúplex de Revestimentos para Meios Offshore (Aspersão Térmica do Alumínio + Selante Orgânico) – Proteção Anticorrosiva Superior a 20 anos com Manutenção Mínima", *X EBRATS*, São Paulo, SP, 22-25 Maio 2000.
- [7] PAWLOWSKI, L., *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, Wiley Publishing, Inglaterra, 1995.
- [8] KREPSKI, R. P., *Thermal Spray Coatings Applications in the Chemical Process Industries*, NACE International, Texas, USA, 1993.
- [9] CORTÉS, R.S., CAVALCANTI, E.H., PIZA, M.T., FERRAZ, O., BUSCHINELLI, A. J., "Avaliação da Resistência à Corrosão de Revestimentos de Alumínio através do Ensaio de Salts Spray", *IV Congresso Ibero-americano de Engenharia Mecânica*, Santiago, Chile, Novembro 1999.

[10] SCHIEFLER, M.F., BUSCHINELLI, A.J.A., KREY, F.G., 2002, "Estudo Eletroquímico e Microestrutural de Revestimentos Aspergidos Termicamente para a Proteção do Aço contra a Corrosão Marinha", 22º Congresso Brasileiro de Corrosão (Conbrascorr), Salvador, Bahia, 19-21 Março.

[11] BERNECKI, T.F., "Coatings for Aggressive Environments", workshop by Northwestern University Basic Industries Research Laboratories, presented at the ASM Materials Congress, Indianapolis, October, 1989 (Materials Park, OH: ASM International, 1989). Referência contida em [8].

[12] PANOSIAN, Z., 2001, *Revestimentos Metálicos para Proteção contra Corrosão*, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Florianópolis.

[13] Norma NACE N°1 / SSPC-SP 5, *White Metal Blast Cleaning*.

[14] <http://www.infosolda.com.br/artigos/prosol05.pdf> Acesso no dia 23/04/2005 às 12:10 horas.

[15] Norma PETROBRAS N-2568, *Revestimentos Anticorrosivos Aplicados por Aspersão Térmica*, Janeiro 2004.

[16] Norma ISO 8501-1:1988, *Preparation of Steel Substrates before Application of Paints and Related Products – Visual Assessment of Surface Cleanliness*.

[17] http://destec.no.sapo.pt/pdf/parametros_rugosidade.pdf Acesso no dia 23/04/2005 às 12:10 horas.

[18] Norma NBR 6405, *Rugosidade das Superfícies*, 1988.

[19] SCHIEFLER, M.F., 2004, *Estudos Microestrutural e Eletroquímico de Revestimentos Metálicos Depositados por Aspersão Térmica*, tese de D.Sc., UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.

[20] MCPHERSON, R., "The relationship between the Mechanism of Formation, Microstructure and Properties of Plasma-Sprayed Coatings", *Thin Solids Films*, Vol. 83, Nº 3, pg 297-310, 1981. Referência contida em [23]

[21] MCPHERSON, R., "A Model for the Thermal Conductivity of Plasma-Sprayed Ceramic Coatings", *Thin Solids Films*, Vol. 112, Nº 1, pp 89-95, 1984. Referência contida em [23]

[22] VREIJLING, M., 1998, *Electrochemical Characterization of Metallic Thermally Sprayed Coatings*, Ph.D. dissertation, TNO Institute of Industrial Technology, Holanda. Referência contida em [23]

[23] BERNDT, M.L., BERNDT, C.C., "Thermal Spray Coatings", <http://ludo.jcu.edu.au/Staff/Profiles/chris-berndt/Berndt/Papers/2003%20BERNDT%20Thermal%20C&R.pdf>, acessado em 16/11/2006 às 12:07 horas.

[24] <http://www.corrosion.com/thermal-sec6.html> Acesso no dia 13/04/2005 às 14 horas.

[25] KNUDSEN, O. O., *Coatings Systems for Long Lifetime: Thermally Sprayed Duplex Systems*, 2004, In. SINTEF Materials Tecnology, Noruega.

[26] Stern, M., Geary, A.L., "Eletrochemical Polarization – A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves", *Journal of the Eletrochemical Society*, vol. 104, n.1, pp 56-63, Janeiro 1957.

[27] MATTOS, O.R., 1982, "Caracterization dos Processos de Eletrodo com o Auxílio de Impedância Eletroquímica", In: *Anais do 9º Seminário Nacional de Corrosão*, vol. 1, pp.1-18, Rio de Janeiro.

[28] CARDOSO, E.M., 2000, *Estudo do Processo de Permeação de Hidrogênio via Método Clássico e Impedância Eletroquímica*, tese M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

[29] RAMANATHAN, L.V., *Corrosão e seu Controle*, Brasil, Hemus Editora, São Paulo, Brasil.

[30] HERMAN, H., CLAYTON, C. R., LIEBERMAN, E.S., 1984, *Thermally-Sprayed Active Metal Coatings for Corrosion Protection, in Marine Environments*, In. Relatório SUSB-84-1, Universidade de Nova York.

[31] Outokumpu HSC Chemistry ® for Windows, versão 4.1, Junho 1991.

[32] POURBAIX, M., "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Produzido por NACE, Houston, Texas, USA, 1974.

[33] ROWLAND, H.T., DEXTER, S.C., "Effects of Seawater Carbon Dioxide System on the Corrosion of Aluminium", *Corrosion*, paper 34, 1986.

[34] GARTLAND, P. O., *Protective Properties of Al-based Coatings in Seawater*, Relatório produzido por SINTEF Materials Technology, Noruega, 1991.

[35] THOMASON, W.H., "Cathodic Protection of Submerged Steel with Thermal Sprayed Aluminium Coatings", *Materials Performance*, pp 20-28, Março 1985.

[36] BERTI, S.D., SHAW, B.A., SHAW, W.W., "Corrosion Evaluation Aluminum Sacrificial Coatings Applied by various Metal Techniques", *Corrosion*, paper 2160, 2002.

[37] YOUNG, W.T., REEP, J., "Application and Performance of Thermally Sprayed Aluminum and Zinc on Steel", *Corrosion*, paper 4719, 2004.

[38] PAREDES, R.C., RODRIGUEZ, R. M. H. P., CAPRA, A., VIANNA, G. V., PIZA, M.T., 2003, "Resistência à Corrosão de Revestimentos de Alumínio no Ensaio de Névoa Salina", *7ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos (COTEQ)*, Florianópolis, SC, Brasil, 9-12 Setembro.

[39] LALIBERTE, L.H., MILLER, R.G., SHAE, B. A., ESCARSEGA, J.A., "An Evaluation of Sacrificial Metallic Coatings for Service Life Extension of U.S. Army Vehicles", *Corrosion*, paper 5210, 2005.

[40] MAGOME, M., MIMA, Y., UENO, K., UENO, G., "The Active State in Sprayed Metal Coatings", *Surfacing Journal*, Vol.13, No 2, pp 37-40, 1982. Referência contida em [41]

[41] SHAW, B.A., MORAN, P.J., "The Active State in Sprayed Metal Coatings: a discussion", *Surfacing Journal*, Vol. 16, N° 3, pp 66-69, 1985.

[42] SCHIEFLER, M. F. O., GÄRTNER, F., KREYE, H., BUSCHINELLI, A. J. A., 2003, "Comportamento em Câmara de Névoa Salina de Revestimentos Metálicos Anódicos Depositados por Aspersão Térmica", *7ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos (COTEQ)*, Florianópolis, SC, Brasil, 9-12 Setembro.

[43] RODRIGUEZ, R. M. H. P., PAREDES, R. C., 2006, "Estudos dos Produtos de Corrosão em Revestimentos de Alumínio, Depositados por Aspersão Térmica", *Congresso Latino Americano de Corrosão (LatinCorr)*, Fortaleza, RN, Brasil, 21-26 Maio.

[44] MENEZES, D.D., 2003, *Avaliação da Resistência à Corrosão de Revestimentos Metálicos Depositados por Aspersão Térmica, em Meio Cloreto*, tese M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

[45] EGGEN, T. G., GARTLAND, P. O., *Corrosion Protection Coatings for Marine Atmosphere, Involving Thermal Sprayed Al and Zn Coatings*, In. SINTEF Materials Technology, Noruega. Referência contida em [34]

[46] TANEM, B. S., KNUDSEN, O. O., *Penetration of Sealer at the Surface of Thermally Sprayed Metal*, In. SINTEF Materials Technology, Noruega, 2002.

[47] CUNNINGHAM, T., AVERY, R., "Sealer Coatings for Thermal-Sprayed Aluminum in the Offshore Industry", *Materials Performance*, Janeiro 2000.

[48] SHRESTHA, S., STURGEON, A., 2005, "Characteristics and Electrochemical Corrosion Behaviour of Thermal Sprayed Aluminium (TSA) Coatings Prepared by Various Wire Thermal Spray Process", *Congresso Europeu de Corrosão (EUROCORR)*, Lisboa, Portugal, paper 144, 4-8 Setembro.