CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS METÁLICOS ASPERGIDOS TERMICAMENTE POR ARCO ELÉTRICO

Vinícius Ribeiro dos Santos de Sá Brito

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia dos Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia dos Materiais.

Orientador:
Hector Reynaldo Meneses Costa

Rio de Janeiro
Abril de 2010

CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS METÁLICOS ASPERGIDOS TERMICAMENTE POR ARCO ELÉTRICO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia dos Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia dos Materiais.

Vinícius Ribeiro dos Santos de Sá Brito

Aprovada por:

_____
Presidente, Prof. Hector Reynaldo Meneses Costa, D.Sc. (orientador)

_____
Prof. Luis Felipe Guimarães de Souza, D.Sc.

_____
Prof. Maurício Saldanha Motta, D.Sc.

_____
Prof. Ivan Napoleão Bastos (UERJ – IPRJ), D.Sc

Rio de Janeiro
Abril de 2010

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central do CEFET/RJ

B862 Brito, Vinícius Ribeiro dos Santos de Sá
Caracterização de revestimentos metálicos aspergidos termicamente por arco elétrico/ Vinícius Ribeiro dos Santos de Sá Brito. – 2010.
x, 120f.:Il., grafs., tabs.;enc.

Dissertação (Mestrado) Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, 2010.
Bibliografia : f.114-120
Orientador: Hector Reynaldo Meneses Costa

1.Revestimentos em metal. 2.Aspersão térmica. I.Costa, Hector Reynaldo Meneses (orient.). II.Título

CDD 672.73

Seja qual for a dificuldade, conserve a calma, trabalhando, porque,
em todo problema a serenidade é o teto da alma,
pedindo o serviço por solução.

ANDRÉ LUIZ.

A Deus, patrono de tudo e de todos,

que está comigo em todos os momentos,

sempre me direcionando nas escolhas corretas.

AGRADECIMENTOS

Expresso meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, em especial:

▪ Ao Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, pela oportunidade concedida de realizar este Mestrado;
▪ Ao meu orientador, Hector Reynaldo Meneses Costa, pelos ensinamentos, disponibilidade e pela ótima orientação;
▪ Ao engenheiro Guilherme W. Bungner (VGK Engenharia/RJ), pelas aplicações dos revestimentos estudados e pelos conhecimentos técnicos transmitidos;
▪ Ao professor Ivan Napoleão Bastos, pelo grande conhecimento no assunto estudado e pela dedicação às orientações técnicas;
▪ Ao professor Luis Felipe Guimarães de Souza, que me ajudou, transmitindo o seu conhecimento do tema estudado;
▪ Aos professores Mauricio Saldanha Motta e Anna Carla Monteiro de Araujo e a todos os professores do Cefet-RJ que puderam colaborar para trabalho;
▪ Aos institutos que possibilitaram a realização deste projeto, como Universidade do Estado do Rio de Janeiro / Campus Regional Instituto Politécnico (UERJ/IPRJ) e Instituto Militar de Engenharia (IME);
▪ Ao Laboratório de Ensaios Mecânicos e Metrologia (LEMec) da UERJ/IPRJ, que possibilitou a realização de alguns ensaios deste trabalho;
▪ Ao CNPq pelo apoio financeiro;
▪ Aos graduandos, Thiago Daflon e Yasmin Kronemberger pelo apoio em boa parte dos trabalhos realizados;
▪ A todos os meus verdadeiros amigos que sempre estiveram torcendo muito pelas minhas conquistas;
▪ Aos meus familiares, pela educação e pelo amor que conforta e impulsiona sempre na direção certa. Principalmente aos meus pais, Henrique e Vilma, que são meus amigos de todas as horas e meus professores da escola da vida;
▪ À minha namorada, Bianca, pela amizade, apoio, incentivo e compreensão que teve durante todo o período do mestrado.

RESUMO

CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS METÁLICOS ASPERGIDOS TERMICAMENTE POR ARCO ELÉTRICO

Vinícius Ribeiro dos Santos de Sá Brito

Orientador:
Hector Reynaldo Meneses Costa

Resumo da Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia dos Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca CEFET/RJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do titulo de mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia dos Materiais.

Esse trabalho tem como objetivo avaliar as propriedades de revestimentos formados pela aspersão de ligas em substrato de aço carbono. O processo usado foi o de aspersão térmica por arco elétrico em revestimentos metálicos. Foi feita uma avaliação microestrutural por microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as propriedades dos revestimentos foram comparadas por ensaio de microdureza e de quantificação de porosidade. A resistência à corrosão foi avaliada pelos ensaios de névoa salina e de polarização eletroquímica. Os resultados obtidos por MO e MEV indicam que os revestimentos mostraram uniformidade na camada depositada e pequena quantidade de óxidos e porosidades. As condições que apresentam um percentual significativo de Co tiveram melhores resultados de resistência à polarização eletroquímica e maiores valores de dureza que as outras condições estudadas. No ensaio de polarização, assim como no ensaio por névoa salina, todas as condições seladas apresentaram baixos percentuais de corrosão e baixas taxas de corrosão. Estas análises mostram a eficiência da aplicação destas ligas para uso em ambientes marinhos.

Palavras-chave:
Aspersão térmica; Revestimentos metálicos; Caracterização.

Rio de Janeiro
Abril de 2010

ABSTRACT

CHARACTERIZATION OF THERMAL SPRAYED METALLIC COATINGS BY ELECTRIC ARC

Vinícius Ribeiro dos Santos de Sá Brito

Advisor:
Hector Reynaldo Meneses Costa

Abstract of dissertation submitted to Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia dos Materiais – Centro Federal de Educacao Tecnologica Celso Suckow da Fonseca CEFET/RJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia dos Materiais.

This work has as main objective the evaluation of properties of coatings formed by the sprayed of alloys on carbon steel substratum. The process used was thermal sprayed by electric arc in metallic coatings. An assessment of the microstructural morphology by optical microscope (OM) and scanning electron microscope (SEM) was made and proprieties of coatings were compared by microhardness measurement and porosity quantification. The resistance to corrosion was analyzed in salt spray and electrochemical polarization tests. The results obtained by MO and SEM indicated that the coatings showed uniformity in the deposited layer and low amount of oxide and porosity. The conditions that contain a significant percentage of Co had better resistance to electrochemical polarization and high hardness than the other conditions studied. In the polarization test, as well as in the salt spray test, all sealed conditions presented low percentage of corrosion and low corrosion rates. The analyses showed the efficiency of alloy applications for use in marine environments.

Keywords:
Thermal spraying; Metallic coatings; Characterization.

Rio de Janeiro
April, 2010

Sumário

Introdução 12
I Revisão da Literatura 14

I.1 Fundamentos da aspersão térmica 14

I.2 Processos e técnicas de aspersão térmica 17

I.2.1 Aspersão térmica por combustão 17

I.2.1.1 Chama convencional ou Oxiacetilênica 19

I.2.1.2 Chama de alta velocidade 21

I.2.1.3 Detonação (D-Gun) 22

I.2.2 Aspersão térmica por energia elétrica 24

I.2.2.1 Arco elétrico – ASP (Arc Spray Process) 24

I.2.2.2 Plasma 28

I.2.3 Aspersão térmica a Laser 30

I.2.4 Comparação entre os processos 31

I.3 Preparação da superfície para deposição do revestimento 31

I.3.1 Limpeza e obtenção de rugosidade no substrato 31

I.4 Propriedades dos revestimentos depositados por aspersão térmica 34

I.4.1 Porosidade 35

I.4.2 Oxidação das partículas 38

I.4.3 Pós-tratamento dos revestimentos 39

I.5 Corrosão em meios marítimos 41

I.6 Corrosão eletroquímica e técnicas para avaliação de corrosão 44

I.6.1 Medidas de potencial a circuito aberto 44

I.6.2 Polarização 45

I.6.3 Passivação 48

I.6.4 Curvas de polarização e passivação 49

I.6.5 Técnicas de extrapolação da curva de Tafel 50

I.6.6 Técnica de polarização linear 52

I.6.7 Velocidade de corrosão 54

I.7 Diagrama de Pourbaix 56

I.8 Formas e taxas de corrosão 58

I.9 Resistência a corrosão de alguns materiais metálicos 60

I.9.1 Materiais ferrosos 60

I.9.2 Materiais não ferrosos 61

I.10 Resistência a corrosão em materiais aspergidos termicamente 62

II Metodologia experimental 64

II.1 Material 64

II.2 Processo de metalização a arco elétrico 65

II.3 Microscopia ótica (MO) 67

II.3.1 Análise de porosidade 68

II.4 Ensaio de dureza Vickers 68

II.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 69

II.6 Ensaio de corrosão 70

II.6.1 Ensaio de névoa salina 70

II.6.1.1 Microscopia eletrônica de varredura após névoa salina 73

II.6.2 Técnica eletroquímca (potencial de circuito aberto e polarização) 74

II.6.3 Imersão em água do mar 75

III Resultados e discussão 77

III.1 Microscopia ótica 77

II.1.1 Análise de porosidade 79

III.2 Microdureza Vickers 84

III.3 Microscopia eletrônica de varredura 90

III.4 Ensaio de corrosão 100

III.4.1 Ensaio de névoa salina 100

III.4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura após névoa salina 108

III.4.2 Técnica eletroquímca (potencial de circuito aberto e polarização) 111

III.4.3 Imersão em água do mar 120

III.5 Comparação entre os ensaios 121

Conclusão 123

Sugestões para trabalhos futuros 124

Referências Bibliográficas 125

Introdução

As necessidades tecnológicas e econômicas atuais têm contribuído para que a aspersão térmica apresente uma fase de desenvolvimento em diversos países. Isso ocorre devido a uma preocupação por parte das empresas de petróleo em ampliar a vida útil do sistema protetor exposto a ambiente marinho severo, pois a aplicação de revestimentos por Aspersão Térmica (AT) tem o objetivo de diminuir as taxas de desgaste e aumentar a resistência à corrosão dos materiais, peças, e componentes estruturais. 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 as aplicações de revestimentos protetores e de 4 a 5% do produto interno bruto (PIB) de países desenvolvidos [1,2].

Um método moderno e bastante eficaz para prevenção da corrosão tem sido a aplicação de revestimentos, geralmente metálicos, pelo processo de aspersão térmica. A grande variedade de materiais desenvolvidos para serem utilizados por esse processo nas mais diversas áreas de aplicação, a elevada vida útil desses depósitos aspergidos, a possibilidade de reparos imediatos em áreas danificadas e a utilização logo após sua aplicação tem contribuído para o sucesso da aspersão térmica.

As técnicas de aplicações de revestimentos passam por um grande avanço tecnológico, possibilitando uma diversidade de opções e métodos de aspersão térmica, onde importantes propriedades como porosidade e o teor de óxidos estão sendo aperfeiçoadas melhorando as condições de operação do material. O processo de AT é amplamente utilizado para a restauração da dimensão de peças desgastadas ou para modificar as características superficiais de um componente possibilitando, por exemplo, melhor resistência à corrosão e melhor dureza superficial.

Algumas das aplicações desse tipo de revestimento são em áreas de mancal (moente) como rotores e bombas de turbina. A aplicação de revestimento por aspersão térmica é utilizado em muitas vezes na manutenção de componentes, como luvas de selagem externas em linhas de propulsão (eixo) de navios e também em luvas de selagem de um modo geral. Essas aplicações exigem desses revestimentos uma boa resistência a corrosão e boa dureza superficial devido à alta rotação desses equipamentos aplicados em ambientes marinhos, entre outras propriedades.

Torna-se cada vez mais comum a utilização de selantes objetivando bloquear os poros e impedir a penetração de eletrólito até o substrato, evitando assim a falha prematura do componente mecânico.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar propriedades de diferentes materiais formados pela deposição de ligas de revestimentos pelo processo de aspersão térmica a arco elétrico em substrato de aço carbono, previamente preparado com jateamento abrasivo. Algumas das propriedades a serem avaliadas são: resistência à corrosão pelo ensaio de névoa salina e de corrosão eletroquímica, dureza do revestimento pelo ensaio de microdureza Vickers, e características microestruturais do material pelos ensaios de Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MO e MEV), antes e depois da corrosão.

Além dos objetivos citados no parágrafo anterior, este trabalho também tem como objetivo:

- estudar a viabilidade de usar a aspersão térmica a arco elétrico para revestir aços carbono com o intuito de melhorar suas propriedades mecânicas;
- estudar o comportamento dos revestimentos depositados por aspersão térmica em ambientes corrosivos, sujeitos a trabalhos com elevadas rotações;
- contribuir para o desenvolvimento da tecnologia de revestimentos resistentes à alta rotação e à corrosão, depositados por aspersão térmica;
- observar o desempenho desses revestimentos em vários ensaios, determinando a composição mais aconselhável para as aplicações estudadas.

Capítulo I – Revisão da Literatura

I.1. Fundamentos da Aspersão Térmica

De um modo geral, a Aspersão Térmica (AT), também conhecida como spray térmico (**Th**ermal **Sp**raying, THSP) ou metalização, é uma tecnologia que consiste em um grupo de processos utilizados na deposição de revestimentos metálicos ou não metálicos sobre uma superfície previamente preparada. As variações básicas dos processos de AT ocorrem nos diversos materiais utilizados, no tipo de fonte de energia utilizada para aquecer ou fundir estes materiais e no método de propulsão das partículas aspergidas para o substrato. Em sua maioria, materiais ideais para uso na aspersão térmica são estáveis em temperatura elevadas. Por outro lado, materiais que se dissociam ou decompõem tendem a ser inadequados. Pode-se dizer que a grande parte dos metais, intermetálicos, ligas, materiais cerâmicos, alguns polímeros podem ser utilizados como matéria prima em pelo menos um dos processos de aspersão térmica [3,4].

Nos processos de AT, os materiais depositados são fundidos ou aquecidos em uma fonte de calor gerada no bico de uma pistola (tocha de aspersão) e pode vir da queima de um gás combustível ou da geração de um arco elétrico. Imediatamente após a fusão, o material aquecido finamente atomizado é acelerado por gases sob pressão, confinados em um feixe, contra a superfície a ser revestida (substrato), atingindo-a no estado fundido ou semifundido [5]. Ao se chocarem contra a superfície, as partículas achatam-se formando finas lamelas que aderem ao material base, e na sequência, sobre as partículas já existentes, originando uma camada (revestimento) de estrutura típica e diferente de qualquer outra forma metalúrgica. Essas camadas são constituídas de pequenas partículas achatadas em direção paralela ao substrato, com estrutura típica lamelar contendo inclusões de óxidos, vazios e porosidade [6,7,8,9].

Todos os processos de aspersão térmica são específicos e têm larga utilização tanto na fabricação quanto na manutenção. O número de componentes e variáveis envolvidos no processo é grande e quando adequadamente escolhidos em conjunto e devidamente aplicados produzem um efeito muito maior. Cada componente ou variável deve ser bem entendido, para permitir sua escolha e operação adequada, em cada processo separadamente [10]. A adesão do revestimento ao substrato é influenciada por diversos fatores, tais como: material do revestimento, condição do substrato, rugosidade, limpeza e temperatura da superfície a ser revestida. A seguir é mostrado de forma ilustrativa e simplificada a formação de um revestimento depositado por aspersão térmica (figura I.1).

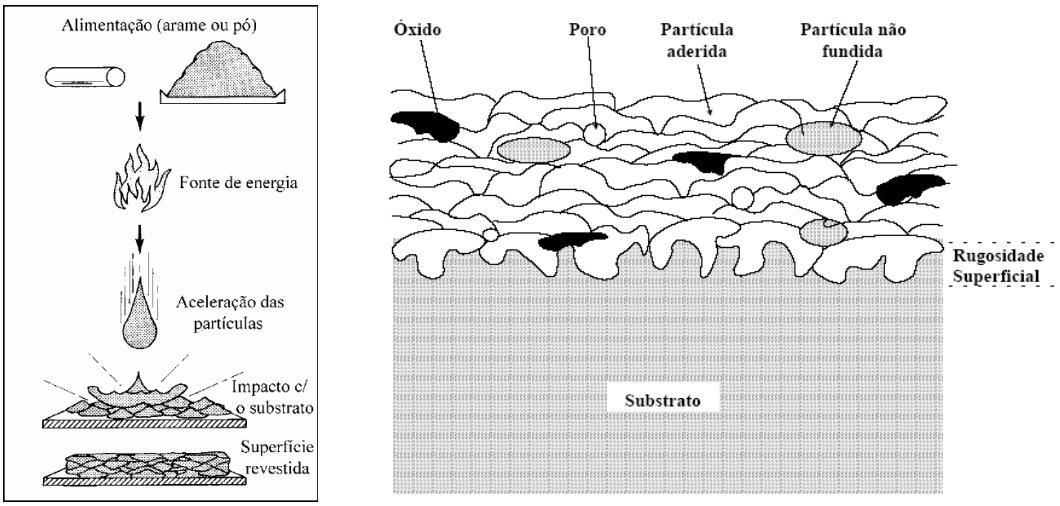


Figura I.1 – Esquema do revestimento depositado por aspersão térmica [4,10].

A estrutura e a química do depósito aspergido são diferentes do material no seu estado original. Essas diferenças são devidas à natureza do revestimento, à reação com gases durante o processo e à atmosfera em contato com o material enquanto líquido, formando assim metais aspergidos termicamente, em geral, mais duros (menos dúcteis) que os metais que os originaram. Isto ocorre devido, principalmente, às inclusões de óxidos (quando ar ou oxigênio são usados) formadas durante o processo de aspersão e por causa da porosidade e dureza associada ao processo [4,10].

Os materiais aspergidos termicamente podem ser fornecidos na forma de vareta, arame, cordão (tubo de polímero contínuo) ou pó. Metais, óxidos, compostos intermetálicos, cermets, plásticos orgânicos e alguns vidros podem ser depositados por uma ou mais variações de processos. Já os substratos sobre os quais os revestimentos termicamente aspergidos podem ser aplicados incluem metais, óxidos, cerâmicos, vidros, a maioria dos plásticos e madeira, sendo que algumas técnicas especiais podem ser necessárias. Contudo, não são todos os materiais que podem ser aplicados e dependem também do substrato.

Normalmente, durante a aspersão térmica do revestimento, as distâncias de projeção das partículas variam entre 100 e 300 mm, e para obter uma boa aderência ao substrato, este deve ter um grau de limpeza Sa3. A limpeza do substrato é obtida por jateamento abrasivo, permitindo limpeza e aumentando a rugosidade, e assim a fixação mecânica das partículas no momento do impacto. O processo de aspersão térmica por arco elétrico (ASP) admite um grau de limpeza Sa2.5 da superfície a ser metalizada, sem prejudicar a aderência das partículas ao substrato [11,12,13].

Atualmente, devido à grande variedade de materiais de deposição, existe também uma ampla diversidade de aplicações e suas restrições, por exemplo [4]:

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

- Isolamento térmico: Os revestimentos usados como barreiras térmicas são feitos de zircônio e/ou óxidos de alumínio de baixa condutividade térmica, os quais são depositados para reduzir a alta condutibilidade térmica encontrada no metal de base,

- Resistência à corrosão: alumínio, zinco, liga de níquel e liga de níquel-cobalto são os materiais comumente utilizados no controle da corrosão,

- 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.

Sabendo-se que a morfologia dos revestimentos metálicos é bem diferente da encontrada no substrato antes do processo de aspersão, esse revestimento confere ao substrato várias vantagens e desvantagens, que são citadas a seguir, em resumo.

VANTAGENS: [14]

1 – O revestimento confere proteção anticorrosiva imediata. Não sendo necessário qualquer tempo de cura.

2 - Boa adesão para aplicação de selantes ou sistemas de pintura subsequentes, consistindo num processo de fácil e rápida manutenção.

3 – Baixíssimo teor de compostos orgânicos voláteis da camada base emitidos para a atmosfera.

4 - Possibilidades de aplicação mesmo em temperaturas próximas de 0ºC.

5 - Resistência bastante elevada a trabalhos com soldagem próximos às áreas já metalizadas.

6 - Os equipamentos para processos de combustão de baixa velocidade ou arco elétrico são pequenos, portáteis e permitem sua utilização fora da fábrica.

7 - Com um controle adequado, o risco de degradação do substrato diminui durante o processo de aspersão térmico.

DESVANTAGENS: [14]

1 - Exigência de mão-de-obra mais treinada e de um preparo de superfície de melhor qualidade que os sistemas de pintura (melhor perfil de ancoragem), o que pode resultar num custo de aplicação inicial mais alto.

2 - 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.

3 - 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 precauções. O zinco aplicado por arco elétrico emite gases tóxicos podendo causar no operador a chamada "febre de zinco", se não estiver devidamente protegido.

I.2. Processos e Técnicas de Aspersão Térmica

A seguir (figura I.2) são apresentados os processos e as fontes de energia utilizada em Aspersão Térmica.

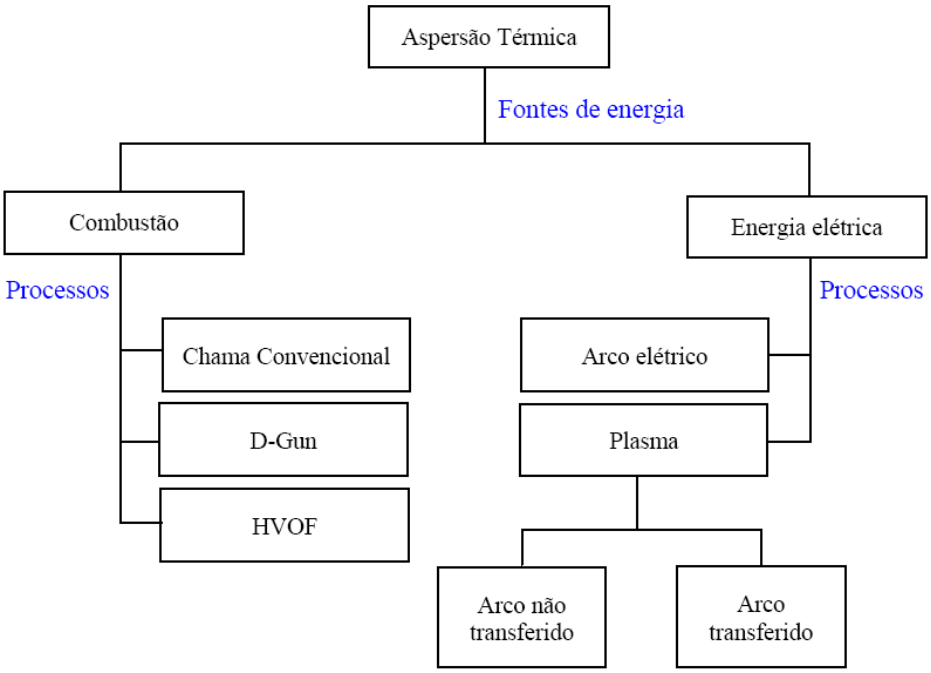


Figura I.2- Fontes de energia e dos processos utilizados na AT. [4]

As variações básicas nos processos de aspersão térmica se referem ao material a ser aplicado, ao método de aquecimento e ao método de aceleração das partículas em direção ao substrato. A seguir são detalhadas algumas técnicas dos processos que poderão ser utilizados quando se deseja obter revestimentos aspergidos termicamente.

I.2.1. Aspersão Térmica por Combustão

Qualquer substância que se funda e não sublime a uma temperatura inferior a 2760 ºC pode ser aspergido por esse processo. Os materiais aplicados como revestimentos podem ser metais e ligas na forma de arame, cordão ou pó e cerâmicos e na forma de vareta, cordão ou pó e até compósitos, carbonetos, cermets, boretos, hidretos ou combinações destes já podem ser aplicados [10,12,13,15,16]. Porém, a fragilidade intrínseca dos materiais cerâmicos não permite o enrolamento de arame em carretéis. As pistolas de aspersão com alimentação a pó ou arame são bastante simples, compactas e leves.

Quando é utilizado material de aporte na forma de pó, este é alimentado para a pistola geralmente por gravidade, onde as partículas contém mínima velocidade no momento do encontro com a chama que as funde, no instante, o jato de ar comprimido as projeta contra o substrato. A chama serve tanto para fundir (energia térmica) como para acelerar o pó contra o substrato (energia cinética) [13].

Variações do processo de aspersão térmica de pó a chama incluem: gás comprimido para alimentação do pó na chama, jatos adicionais de ar comprimido para acelerar as partículas fundidas, alimentador de pó remoto com arraste do pó para a tocha por um tubo pressurizado com gás inerte além de dispositivos para aceleração a alta velocidade à pressão atmosférica. Esses refinamentos tendem a aumentar a taxa de alimentação de pó e, às vezes a velocidade das partículas fundidas, que aumentam a resistência adesiva e a densidade do revestimento aspergido [10].

Revestimentos fundidos após a aspersão são densos e relativamente isentos de porosidade. A composição da liga pode assegurar revestimentos com níveis altos de dureza. A espessura destes revestimentos é limitada àquelas faixas que podem ser aquecidas até a temperatura de fusão sem degradação do revestimento.

O pó para aspersão é armazenado num recipiente que pode ser parte integrante da tocha ou ser acoplado a ela. Uma pequena quantidade de gás é desviada para arrastar o pó até o jato da mistura oxigênio/combustível em chama, quando é fundido e acelerado em direção ao substrato. Na figura I.3, segue uma ilustração da tocha alimentada por pó [3].

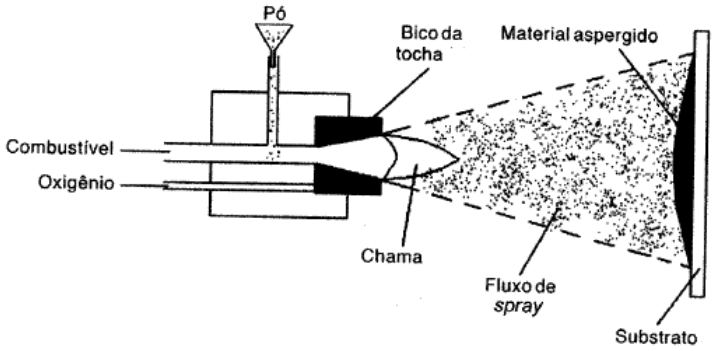


Figura I.3 – Esquema de um dispositivo de aspersão à chama alimentado por pó [3].

No caso da alimentação ser feita com arames ou varetas, o material aspergido é inserido por roletes alimentadores na parte posterior da tocha. Eles podem ser tracionados por um motor elétrico, pneumático, ou por a turbina a ar. O material é alimentado através de um bocal, onde é fundido por uma chama de gás combustível concêntrica [10].

No sistema de combustão com arames a combustão dos gases é usada somente para fundir o material. A atomização e a aceleração em direção ao substrato são realizadas com ar comprimido, podendo em casos especiais ser utilizado gás inerte para minimizar a oxidação, já que esta prejudica a aderência do revestimento [17].

I.2.1.1. Chama Convencional ou Oxiacetilênica – FS (Flame Spray)

No processo de aspersão térmica à chama convencional ou oxiacetilênica é utilizada uma chama oxi-combustível, na qual é utilizado o calor gerado pela combinação da mistura dos gases para fundir o material de deposição. O acetileno é o gás combustível mais utilizado pelo processo de aspersão à chama devido à alta temperatura da chama oxigênio-acetileno (3100 ºC) e à alta velocidade de propagação da chama. O propano, hidrogênio, gás natural e metilacetileno-propadieno (MAP) também podem ser utilizados [18].

Temperaturas baixas ou velocidades baixas alcançadas pelas partículas podem fazer com que os revestimentos possuam menor resistência adesiva ao substrato além de menor resistência coesiva entre as lamelas e maior porosidade quando comparados aos outros processos de aspersão. A qualidade desses revestimentos pode ser bastante melhorada com o auxílio de ar comprimido para acelerar as partículas aumentando sua velocidade até o substrato [12,19].

Uma ilustração do equipamento proposto por Bradai et.al. [20] é apresentada na figura I.4.

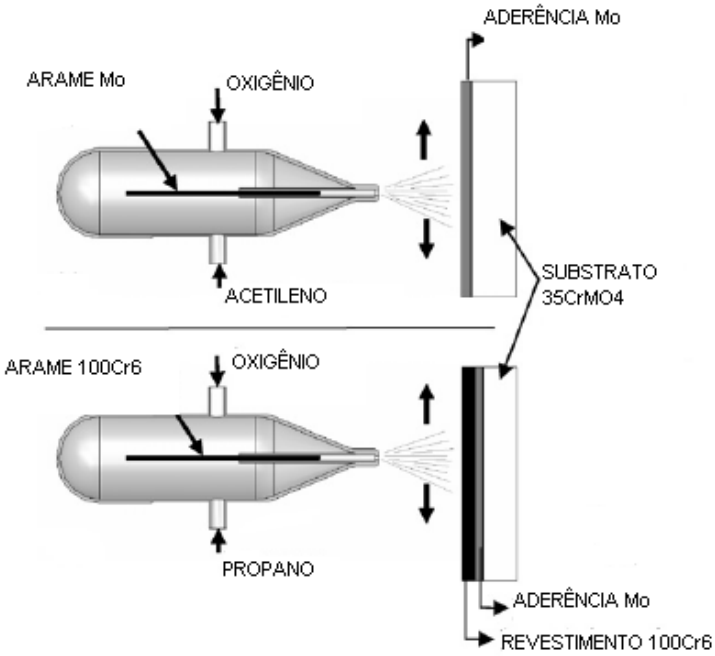


Figura I.4. Esquema das instalações e da pistola do processo a chama [20].

Com a alimentação de arames, 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 [21]. Outras características da técnica à chama são listadas a seguir [16]:

a) Diâmetro do arame: 3-6 mm.
b) Tamanho das partículas de pó: 5-100 µm (0,005 – 0,1 mm).
c) Taxa de alimentação: 4,8 – 39 kg/h (arame) e 3 – 6 kg/h (pó).
d) Razão oxigênio/combustível: 1:1,1 (atmosfera redutora), 1,1:1 (atmosfera oxidante).
e) Temperatura alcançada pela chama: 2700-3100 ºC.
f) Pressão e vazão de oxigênio e combustível dependem o tipo da pistola.
g) Meio gasoso de transporte das partículas fundidas – N_2, O_2, CO, CO_2, etc.
h) Aderência da camada: 4-20 MPa (Al, Zn e cerâmicas), 60 MPa para ligas NiAl.
i) Porosidade: 10-20%.
j) Espessuras depositadas: 100-2500 µm.
k) Distância para aspersão: 120-250 mm.
l) Ângulo da pistola: melhores resultados a 90º;
m) Materiais mais comumente aspergidos com o uso de arames: alumínio, zinco, aços resistentes ao desgaste, aços inoxidáveis da série 300, bronze e molibdênio.

Podem-se relacionar algumas vantagens e desvantagens do processo de chama convencional [16]:

VANTAGEM: Permite a aplicação de 3 tipos de camadas: 1) Ligas para camadas fundidas, resistentes à corrosão e oxidação. 2) Ligas com carbetos, recomendadas para condições de abrasão severas. 3) Ligas com cerâmicas, resistentes ao desgaste, calor e abrasão, funcionam como isolantes térmicos e elétricos.

DESVANTAGENS: Oxidação das partículas quando transportadas pelo ar comprimido; prejudicando a aderência; necessário o uso de gás inerte para transporte das partículas.

A mistura dos gases no bico da pistola produz a combustão, que permite apenas fundir o material e não é utilizada para transferir as partículas contra o substrato. Para isso se utiliza normalmente jato de ar comprimido que pulveriza o metal fundido e o projeta até o substrato. Em aplicações especiais, um gás inerte pode ser utilizado [22].

I.2.1.2. Chama de alta velocidade – HVOF (High Velocity Oxi-Fuel)

A chama de alta velocidade é um dos mais modernos processos de aspersão térmica, foi desenvolvido no início da década de 1980 e tem como principal objetivo aumentar a energia cinética da chama. Tal fato era conseguido aumentando consideravelmente a pressão e a vazão de gases de combustão proporcionando assim, um jato de gases de combustão de altíssima velocidade capaz de conduzir o material em forma de pó até o substrato nas velocidades necessárias para obter revestimentos de alta densidade, baixa porosidade e elevada adesão ao substrato. Os sistemas HVOF são processos de funcionamento contínuo caracterizados pela existência de uma câmara de combustão e pela utilização de pó como consumível [21].

Nos sistemas HVOF o combustível 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 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 muito velozes. Quanto maior a quantidade de nós, maior a velocidade do gás. Tanto a distância quanto o ângulo entre os nós estão também relacionados à velocidade do jato de gás [18].

Há pistolas mais modernas que permitem gerar velocidades dos gases até 5.000 m/s e a velocidade de projeção das partículas pelo jato de transferência (fluxo nitrogênio + propagação da chama) pode atingir até 1200 m/s, sendo assim, conhecido como processo de altíssima velocidade [18]. A seguir (figura I.5) é mostrado um esquema da tocha de HVOF proposto por Li et al. [23].

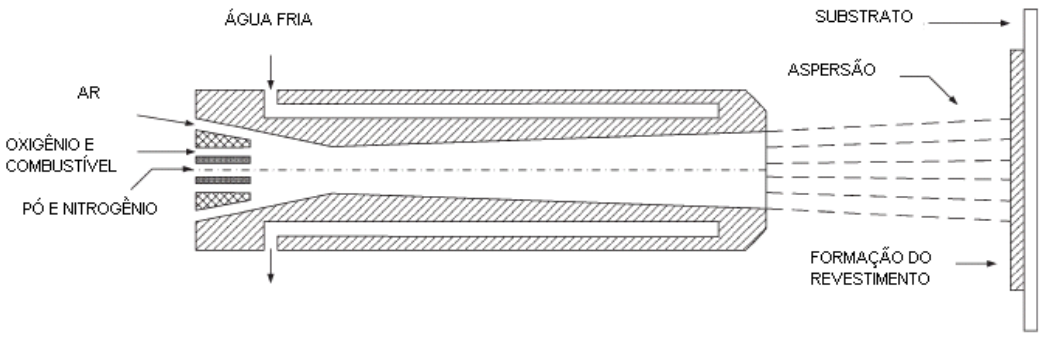


Figura I.5: Esquema de parte do dispositivo de aspersão supersônica (HVOF) [23].

Como material de aporte é utilizado pó e o calor gerado na combustão utiliza uma mistura de oxigênio com combustível que pode ser acetileno, hidrogênio, metilacetileno-propadieno (MAP), propileno, propano ou querosene líquido e a chama atinge temperaturas na faixa entre 2700 e 3170 ºC, dependendo da mistura. Por exemplo, a mistura oxigênio-acetileno (1,5:1 em volume) alcança a temperatura de 3170 ºC, enquanto a combinação oxigênio-propileno (4:1 em volume) pode alcançar 2900 ºC.

Devido a uma elevadíssima velocidade das partículas aspergidas pelo processo HVOF vem sendo muito discutida a real necessidade de que as partículas estejam no estado líquido para serem obtidos revestimentos de alta qualidade. Admite-se que o encontro da partícula contra o substrato, ou contra as partículas já depositadas, possa levar a uma fusão superficial pela alta deformação imposta à partícula [18,21].

Os processos de aspersão HVOF, apesar de terem sido desenvolvidos como uma alternativa ao processo de aspersão D-Gun (Detonação), atualmente emergem como competidores ao processo de aspersão a plasma, possuindo a vantagem do custo inicial de instalação ser 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, menores sensibilidades a mudanças no ângulo de aspersão e menos variáveis críticas no processo. Outras características são listadas a seguir [16]:

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

Assim, pode-se dizer que este processo possui algumas vantagens quando comparado com os outros, como: melhor resistência ao desgaste, maior adesão, baixo percentual de porosidade e de óxidos presentes no revestimento. Com uma desvantagem devido à utilização de combustíveis (propileno, propano, etc), requerendo maior atenção durante a instalação.

I.2.1.3. Detonação (D-Gun)

O sistema D-Gun foi desenvolvido na década de 1950 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 [18].

Na aspersão térmica por este processo, os revestimentos são depositados de maneira discreta, isto é, para cada disparo (ou cada explosão), as partículas fundidas já aspergidas tanto quanto o respingo que golpeia a superfície dão forma a um revestimento denso de aproximadamente 10 μm de espessura e com um diâmetro de 20 a 25 mm, como mostrado na figura I.6 [24].

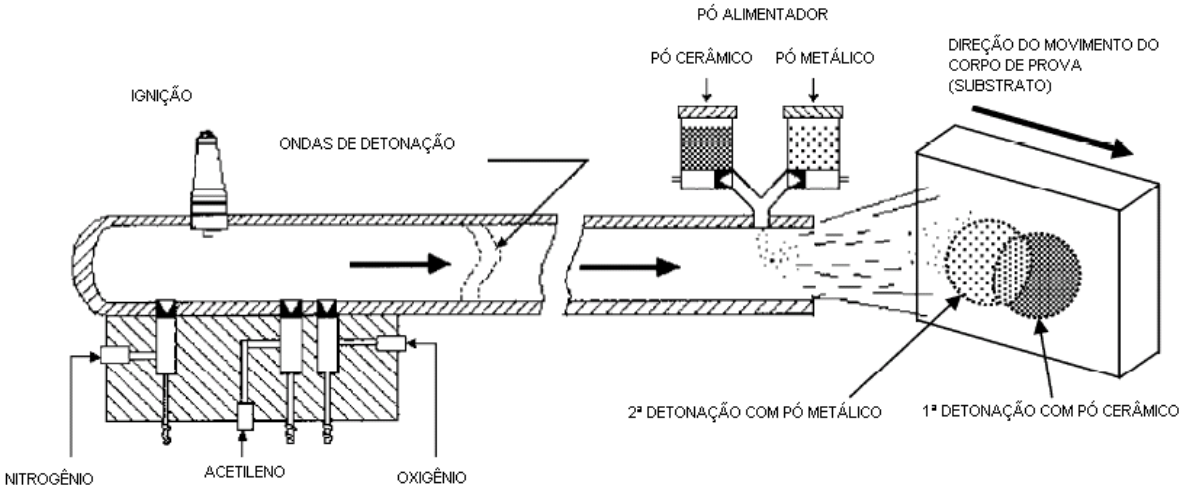


Figura I.6: Esquema do dispositivo de aspersão do tipo D-Gun (Detonação) [24].

A tocha de detonação, mostrada na figura I.6, consiste basicamente de um tubo comprimido, que é introduzida uma mistura de gás combustível oxigênio e de pó. Quando é feita a ignição da mistura, uma onda de choque controlada aquece e acelera as partículas de pó, cuja velocidade de saída é de 760 m/s aproximadamente (mais que o dobro da velocidade do som). Após cada injeção de mistura, certa quantidade de nitrogênio é introduzida no tubo para purga deste. É um processo intermitente que repetidamente aquece e projeta cargas de pó contra o substrato através de várias detonações por segundo (cerca de 1 a 15 detonações), permitindo a deposição das camadas até a espessura desejada enquanto a peça é girada ou passada em frente da pistola [18].

A tocha de detonação utiliza a energia de explosões de uma mistura oxigênio-acetileno (ou propano) e uma carga de pó, aquecendo e impulsionando o pó até a superfície do substrato e é devido a essa mistura que o processo é caracterizado como a chama. O depósito resultante é extremamente duro, denso, fortemente ligado ao substrato (boa aderência).

A taxa de deposição deste processo é relativamente baixa (0,3-0,9 kg/h) e o nível de ruído gerado é bastante alto, cerca de 150 dB, requerendo com que o sistema seja instalado em uma sala com isolamento acústico (sendo comum parede 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 sejam 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 [21]. Outras características são citadas a seguir [16]:

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

I.2.2. Aspersão Térmica por Energia Elétrica

I.2.2.1. Arco Elétrico – ASP (Arc Spray Process)

Também conhecido como Arco Arame, esse é um processo avançado de deposição de ligas metálicas onde a fonte de calor utilizada é um arco elétrico obtido por diferença de potencial (entre 18 e 40 V) no bico de uma pistola, local em que chegam dois arames que serão fundidos e depositados. Um jato de gás atomizante (em geral ar comprimido) em alta velocidade é dirigido ao arco elétrico, na região onde se funde o material, atomizando-o em forma de gotículas fundidas e projetando-o contra o substrato. Desenvolvimentos recentes, com a finalidade de reduzir a oxidação dos revestimentos, utilizam, em alguns casos especiais, gás inerte em alta velocidade, como argônio, hélio e até nitrogênio para aplicação de materiais extremamente reativos como o zircônio e o titânio.

Os arames, materiais aspergidos, carregados eletricamente com cargas opostas (um arame é positivo - anodo, o outro negativo - catodo) são alimentados conjuntamente e um arco controlado é gerado quando há interseção dos arames, ocorrendo o aquecimento e a fusão do metal. Um fator limitante para esta técnica é o fato de os materiais aplicados terem de ser eletricamente condutores [3].

Na atualidade, as pistolas utilizadas para aspersão são de bico fechado e têm a proteção de ar comprimido secundário, cuja aerodinâmica impede que as partículas se

aglomerem em seu trajeto até o substrato. O acionamento do mecanismo de alimentação contínua do arame pode ser feito por meio de pequena turbina, movida a ar comprimido ou por motor elétrico. A velocidade de projeção de partículas atinge até 250 m/s [25]. Na unidade de controle são ajustados a alimentação dos arames, o suprimento de ar comprimido e a energia elétrica. A seguir (figura I.7), são mostrados os componentes normais de um equipamento a arco elétrico e um esquema da pistola, onde o ar comprimido atua como ar comprimido primário e ar comprimido secundário de forma concêntrica.

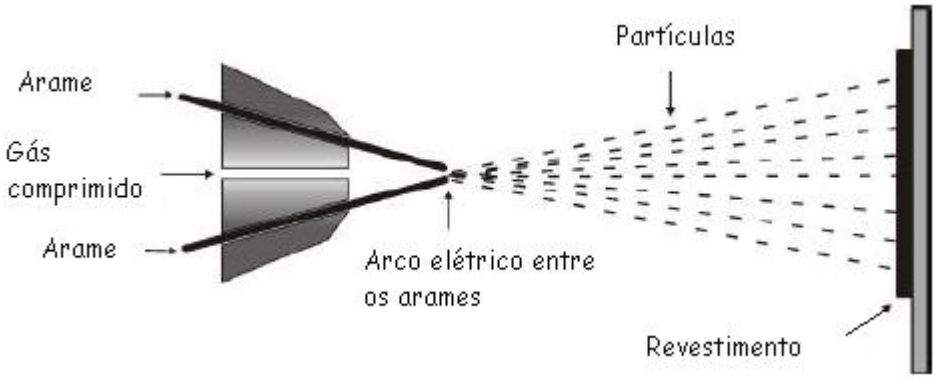


Figura I.7: Esquema de um equipamento a arco elétrico e de sua pistola [26 adaptado].

O equipamento básico para este processo consiste de uma fonte de corrente contínua do tipo tensão constante, alimentadores de arame do tipo velocidade constante, tocha de aspersão e um sistema de fornecimento de gás comprimido controlável além de mangueiras e cabos. Os arames utilizados são, em geral, de grande diâmetro, da ordem de 5mm.

O retificador de corrente contínua trabalha entre 18 a 40 V e permite operação com vários materiais, tanto materiais puros como ligados (sólidos e tubulares). A abertura do arco voltaico formado pelos arames e o tamanho das partículas aumentam com a elevação da voltagem. A voltagem deve ser mantida nos níveis mais baixos para manter a estabilidade do arco, o que deveria resultar em camadas mais densas e uniformes.

A temperatura do arco é consideravelmente maior que o ponto de fusão do material aspergido, de modo que algum superaquecimento e volatilização podem ocorrer, particularmente na aplicação de zinco e alumínio. A alta temperatura das partículas pode produzir, zonas de interação metalúrgica (reação química) ou zonas de difusão ou ambas, após o impacto com o substrato. Estas interações são similares a pequenas soldas a ponto e conferem excelente resistência de adesão e coesão ao revestimento [3, 10].

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 [3].

Esse é um processo de média / alta energia, que produz uma camada depositada com índices de óxidos inferiores ao processo de Aspersão a Chama. Elevando-se a diferença de potencial entre os arames aumenta-se o comprimento do arco e o tamanho das gotículas, com a compactação elevada das partículas, obtém-se um menor índice de porosidades na camada (camada mais densa). Porém, para obtenção de revestimentos densos e de melhor acabamento, a diferença de potencial deve ser mantida em valores mínimos compatíveis com a estabilidade do arco.

A aderência do revestimento, neste processo, é alta, sendo de 3 a 4 vezes superior à aderência dos processos à chama, considerando a deposição da mesma liga sobre o mesmo material de base. As taxas de deposição são também mais altas, comparando com outros processos, devido à corrente, a velocidade do arame e principalmente à utilização de 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 [27]. Alguns fabricantes de pistolas a arco elétrico reportam valores de até 52,9 kg/h para a aspersão do zinco [21]. Pode-se ainda aumentar a velocidade de atomização das partículas, produzindo uma camada depositada mais compacta e densa, diminuindo assim a porosidade.

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. Os 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. Outras características são descritas a seguir [16]:

a) Potência elétrica: 5 a 10 kW.
b) Temperatura do arco: 5800 ºC a 280A de corrente.
c) Voltagem: 18-40 V.
d) Distância de aspersão: 50-170 mm.
e) Pressão do gás de atomização: 0,2-0,7 MPa.
f) Vazão de gás atomizado: 1-80 m^3/h.
g) Aderência da camada: 10-30 MPa (Zn e Al), 70 MPa (ligas NiAl).
h) Porosidade: 2-10%.
i) Espessuras típicas depositadas: 100-1500 µm.

j) Ângulo de aspersão: melhores resultados a 90º.

k) Taxa de deposição: 3-18 kg/h.

l) Diâmetros típicos dos arames: 2-5 mm.

Mesmos os fundamentos das técnicas ainda continuando os mesmos, sua evolução tem ocorrido com avanços no que diz respeito à alimentação contínua de arame, pela utilização de motor elétrico e não apenas 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 [18].

Comparado à chama convencional, a técnica à 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 [14]:

1) Taxa de deposição bastante superior, podendo chegar, em condições ótimas de aplicação, a valores da ordem de 80-120 m²/hora (espessura aplicada de 250 µm).

2) Depósitos mais densos (menor porosidade).

3) Preparo de superfície não muito crítico (admite grau de limpeza Sa 2½).

4) 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 alcançam valores superiores a 10 MPa quando aplicados pelo arco elétrico.

5) Microestrutura de depósitos mais consistentes pela maior simplicidade na regulagem do processo.

Os depósitos produzidos pela técnica de arco elétrico são caracterizados por panquecas ou lamelas 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 que as partículas ressolidificadas fazem parte da microestrutura do material. Antes do impacto, esta estrutura 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 [4].

O processo de aspersão térmica a arco elétrico pode ser utilizado em carcaça de bombas e cilindros de compressores para restauração dimensional e o revestimento pode ser de alumínio, bronze ou aço inoxidável.

Outra observação importante é com relação à ausência de chama, fato este que pode provocar uma redução do aquecimento do substrato, podendo ser desejável ou não, dependendo da aplicação [28].

Como vantagens e desvantagens do processo de aspersão térmica a arco elétrico, destacam-se [13]:

VANTAGENS [13]: Maior aderência; maior coesão entre partículas; maior velocidade de deposição (até 30 kg/h); os materiais mais usados são: aço inoxidável martensítico, aço inoxidável austenítico, bronze, alumínio, níquel, cobre, molibdênio, carbetos, etc.

DESVANTAGENS [13]: Oxidação das partículas quando transportadas pelo ar comprimido; prejudicando a aderência; necessário o uso de gás inerte para transporte das partículas.

I.2.2.2. Plasma

No final da década de 1950, com o rápido crescimento da indústria aeronáutica (turbinas e até motores de foguetes), 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 [21]. Então foi originado o processo a plasma, que criou uma nova família de materiais e técnicas de deposição para ampla faixa de aplicações industriais. Neste processo utilizam-se materiais consumíveis exclusivamente sob a forma de pós.

O termo "arco plasma" é utilizado para descrever uma família de processos que usam um arco elétrico constringido para fornecer energia térmica de alta densidade. Neste processo, um gás ou uma mistura de gases passa através desse arco elétrico estabelecido entre um cátodo de tungstênio e um ânodo de cobre refrigerado por água, dotado de um orifício, alinhados coaxialmente e constringindo o arco. Em sua passagem, o gás é aquecido em temperaturas muito mais altas do que se conseguiria na combustão. A ionização se processa com este superaquecimento, gerando o plasma [10,13].

Assim, o pó é alimentado pelo plasma, fundido e acelerado em direção ao substrato por um jato de alta velocidade. A energia, temperatura e velocidade do jato de plasma são

controladas pelo tipo de bocal constritor, intensidade da corrente elétrica, composição e vazão do gás de plasma. Em geral, tanto o nitrogênio quanto o argônio são usados como gás de plasma, podendo conter adições de hidrogênio ou hélio para aumentar sua potência e velocidade [10, 28]. A figura I.8 ilustra o processo:

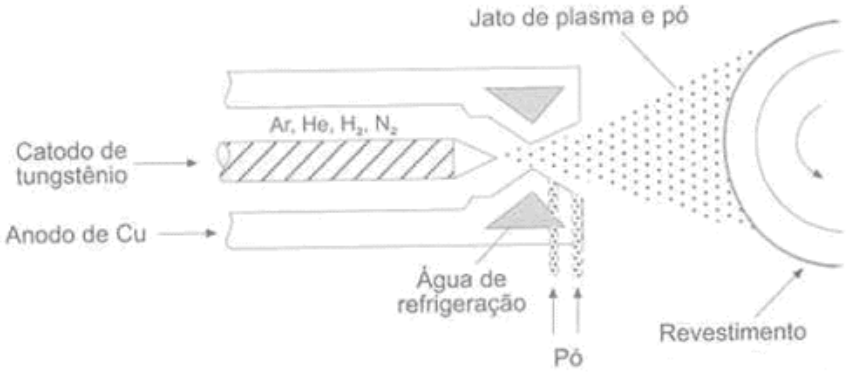


Figura I.8: Esquema de uma tocha de aspersão pelo processo a plasma [28].

Ligas de NiAl ou NiCrAl podem alcançar uma resistência superior a 70MPa. A porosidade dos revestimentos usualmente está situada entre 1 a 7%. Já a espessura do revestimento está tipicamente entre 50 e 500μm [28].

O equipamento básico para aspersão térmica a plasma consiste em uma fonte de corrente contínua constante, alimentador de pó, fonte de gás e um sistema de controle, que permite ajustar os parâmetros de operação (corrente, vazões de gás, fluxo de água para refrigeração) e faz a sincronia de todo o sistema. Outras características do processo são listadas a seguir [16]:

a) taxa de alimentação de pó: 3 – 6,6 kg/h.
b) distância de aspersão: 60 – 130mm.
c) espessuras depositadas: 50 – 500 μm.

O processo de aspersão térmica a plasma, ainda pode ser divido em plasma de arco não transferido (menos energia necessária) e plasma de arco transferido (mais energia necessária).

De um modo geral, pode-se dizer que pelo processo a plasma a camada depositada produzindo baixa porosidade, melhor aderência ao substrato e menor conteúdo de óxidos. Com o limitante da exigência de uma melhor proteção e qualificação do operador, devido à energia liberada.

I.2.3. Aspersão Térmica a Laser

Processo também conhecido como PROTAL (Projeção Térmica Assistida por Laser), combina a limpeza, ativação e faixas de camadas em uma única operação, tornando mais rápido, econômico e menos prejudicial ao ambiente do que processos convencionais [13].

No processo a laser, inicialmente o substrato é tratado com um pulso de laser de alta-energia. Um feixe de laser, com um comprimento de onda de 1064 μm e uma duração de pulso de somente 10 ms, evapora a camada de graxa, separa o óxido que se estende em camadas e remove a camada atômica superior por meio de separação, sem aquecer o metal base a um grau apreciável. A seguir pode ser observado um esquema desse processo figura I.9 [13]:

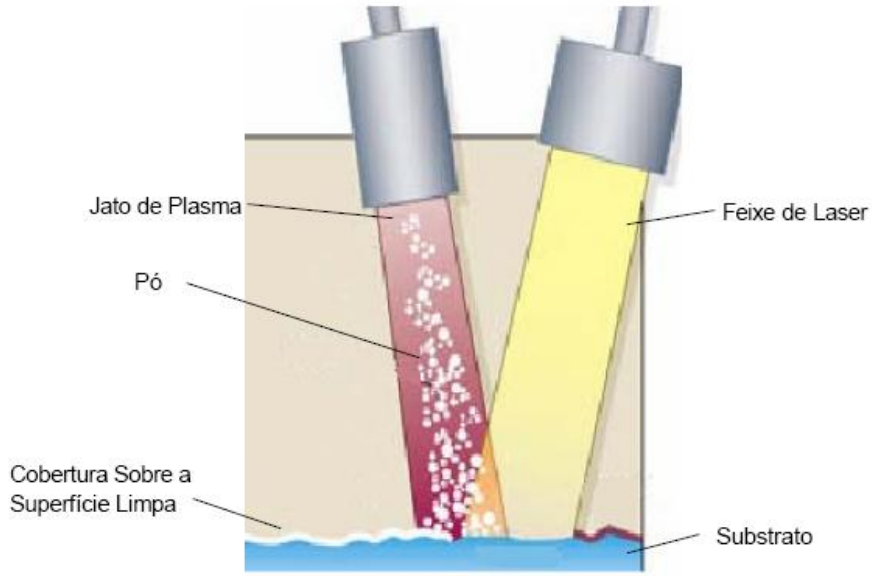


Figura I.9: Esquema da AT pelo processo a laser [13].

Com este processo, a diferença está no tempo, entre a preparação da superfície e a AT propriamente executada. Dependendo do substrato, uma redução na força adesiva já implica em resultados da ordem de 100 ms, assim a camada deve ser aplicada imediatamente depois de tratamento de laser. Por isto, o laser óptico é acoplado com uma tocha de protoplasma e montado em um robô [13].

Esse processo elimina a necessidade de limpeza, reduz a probabilidade de contaminação da peça, reduz o custo, além de possuir baixo consumo de energia. Porém é necessária a utilização de um sistema robotizado e a camada deve ser aplicada logo após o tratamento feito com o próprio laser.

I.2.4. Comparação entre os processos

Na tabela I.2 são apresentadas comparações entre as propriedades de vários processos de aspersão térmica. Nota-se que o processo por arco elétrico, que será usado nesta dissertação, apresenta valores de 4 a 6 kW/kg de energia utilizada pelo sistema.

Tabela I.2: Propriedades de alguns processos de Aspersão Térmica [4].

Processos	Temp. da chama (ºC)	Velocidade da partícula (m/s)	Teor de Óxidos (%)	Custo relativo	Taxa de aspersão (kg/h)	Energia (kW/kg)
Chama	2200 – 2800	30 - 180	4 - 6	3	7	25 - 100
Arco elétrico	5600	240	0,5 - 3	1	16	4 - 6
HVOF	3100	610 -1080	0,2	5	14	100 - 270
D-gun	3900	910	0,1	10	1	100 - 270
Plasma	5600	240	0,5 - 1	5	5	30 - 80

I.3. Preparação da superfície para deposição do revestimento

A preparação da superfície é a etapa mais crítica da operação de aspersão térmica. A adesão do revestimento está diretamente relacionada com a limpeza e a rugosidade da superfície do substrato. A aplicação rigorosa de procedimentos padronizados de preparação da superfície é necessária para garantir o sucesso na aplicação de revestimentos por aspersão térmica. O tipo de material do revestimento e do substrato é um dos fatores principais na determinação do processo e qualidade da preparação necessária da superfície para se obter adesão satisfatória [10].

I.3.1 Limpeza e obtenção de rugosidade no substrato

O primeiro passo na preparação de um substrato para aspersão térmica é a retirada dos contaminantes superficiais, tais como ferrugem, películas de óxidos, umidade, poeira, óleo, graxa, tintas e pintura. O calor do processo de aspersão não remove contaminação e esta inibe a adesão do revestimento. Depois que todos os contaminantes forem eliminados, a limpeza deve ser mantida até que o ciclo do revestimento se complete. As peças devem ser protegidas de partículas transportadas pelo ar e marcas de dedos, bem como ser manuseadas com ferramentas e material limpo [3, 4,10, 29]

O jateamento abrasivo é a técnica mais utilizada para obtenção de limpeza e rugosidade da superfície, principalmente em peças de grande porte. Consiste no choque de partículas abrasivas na direção do substrato a velocidades relativamente altas [4]. 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) [30].

Para selecionar de maneira correta o abrasivo mais adequado para determinado jateamento, deve-se considerar além do tipo de substrato, sua dureza e espessura, tamanho da peça, tipo de revestimento, a condição da superfície antes da limpeza, a técnica de jateamento abrasivo utilizada, os graus de limpeza e de rugosidade desejados com o jateamento, a reutilização ou não do abrasivo tamanho da partícula abrasiva, condições de serviço, taxa de produção necessária, pressão de ar, tamanho do bocal de jateamento e ciclo de vida. Além disso, os abrasivos devem estar secos, limpos, pontudos e cortantes, livres de óleo, graxa, umidade e outros contaminantes [31].

A superfície rugosa é usada para aumentar a aderência e a coesão entre as partículas do revestimento devido à geração de tensões superficiais de contração, intertravamento de camadas, aumento da área de interação e descontaminação da superfície. Uma rugosidade adequada é tão importante quanto à limpeza. Durante a aspersão, as partículas fundidas ou semifundidas formam “bolachas” quando se chocam com a superfície do substrato. Estas, à medida que se resfriam e se contraem, precisam aderir a uma superfície que favoreça o ancoramento mecânico.

A dureza do substrato é um fator importante a ser considerado. Óxidos refratários pontudos, com arestas cortantes, podem ficar incrustados na superfície de materiais macios, como o alumínio, zinco ou ligas de magnésio. Ferro de coquilha, que arredonda em vez de fraturar durante o impacto, é melhor para limpeza de substratos com dureza inferior a 40-45 Rockwell C. Abrasivo de ferro coquilhado cria, em geral, maiores tensões no substrato que o óxido de alumínio. Por essa razão, ele não deve ser usado em peças finas, que podem empenar pelo jateamento [10].

Os abrasivos também influenciam na velocidade do jateamento. Em geral, partículas abrasivas de tamanho grandes, esféricas ou arredondadas não devem ser utilizadas, pois tornam a operação mais lenta. Entretanto, o impacto de partículas com formas angulares, duras ou pontudas acarretam o arrancamento do material da superfície, originando mais irregularidades e pontos de ancoramento favoráveis à aderência do material depositado, produzindo melhores resultados [32].

O ângulo de jato abrasivo deve estar compreendido entre 75 e 90º. A distância do bocal ao substrato pode variar de 10 cm 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 [33] um tempo de 3 a 4 segundos é normalmente suficiente para conferir a rugosidade necessária.

A norma ISO 8501-1 [34] 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.

O grau de rugosidade necessário para produzir um revestimento resistente e adequado depende do material aplicado, do processo e das condições de serviço da peça final [10]. Como por exemplo, para aplicação de revestimentos com a 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.

Todas as áreas do substrato que puderem ser danificas pela operação de jateamento devem ser protegidas com uma cobertura adequada. Poeira e material abrasivo aderidos à superfície do substrato devem ser removidos por jato de ar após o jateamento e antes da aspersão propriamente dita. 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 [3, 10].

I.4. 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. Durante o 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 I.10 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 [3].

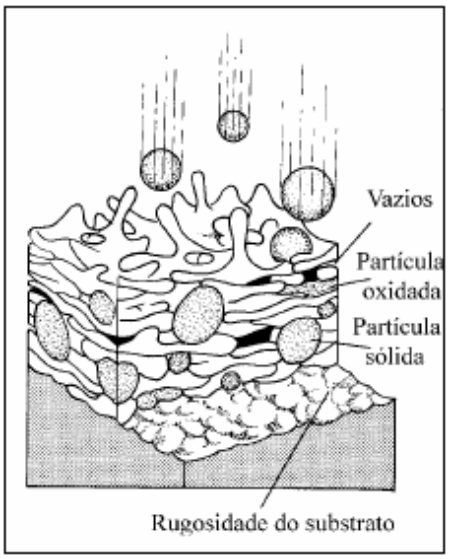


Figura I.10: Estrutura típica de um revestimento produzido por aspersão térmica [4].

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 [3].

A característica 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 [3]. Estando estas variáveis diretamente ligadas às propriedades dos revestimentos aspergidos (aderência, porosidades e teor de óxidos), uma vez alcançadas às condições ideais, o material possuirá uma elevada vida útil.

Para que os revestimentos aspergidos garantam uma boa qualidade, faz-se necessário a observação de vários aspectos antes e durante a deposição dos materiais [12]. A seguir será feita uma descrição de algumas propriedades dos revestimentos.

I.4.1. 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 [18,35].

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 o substrato previamente preparado [30,35].

Estudos realizados por McPherson [36,37] 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 [38] em seus estudos classificou em sete os tipos de porosidades nos revestimentos produzidos por aspersão térmica, de acordo com o mecanismo de formação, conforme mostra a figura I.11.

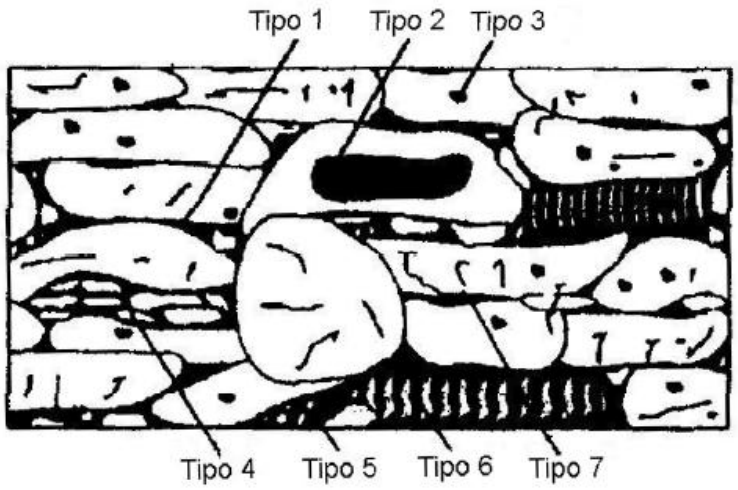


Figura I.11: Tipos de porosidade em um revestimento aspergido termicamente [18, 38, 39].

- Tipo 1: porosidade formada entre as lamelas e causada pelo empilhamento de partículas separadas. Este tipo de porosidade pode estar relacionado ao tamanho da partícula aspergida e a característica do material de alimentação.

- Tipo 2: porosidade formada por bolsas de gás presas, 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 microtrincas, independente de sua origem de formação.

Mesmo não existindo um consenso de opiniões com relação aos mecanismos de porosidade, existe uma unanimidade de que a porosidade precisa ser controlada por 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 [39].

Do ponto de vista de propriedades dos revestimentos, é importante notar que os poros finos entre as lamelas são característicos da estrutura dos revestimentos aspergidos e não podem ser completamente eliminados por 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 [3,18].

A quantificação da porosidade pode ser feita através da observação de corpos-de-prova em microscópico 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 [18].

As fontes mais comuns de porosidade são:

1) Ângulo de aspersão: A porosidade do revestimento diminui quando o ângulo se aproxima de 90º. Sendo 45º o ângulo de impacto mínimo aceitável, pois a partir deste valor propriedades como força de ligação e coesão do revestimento ficará comprometida. Na figura I.12 é mostrado um esquema com diferentes ângulos de aspersão.

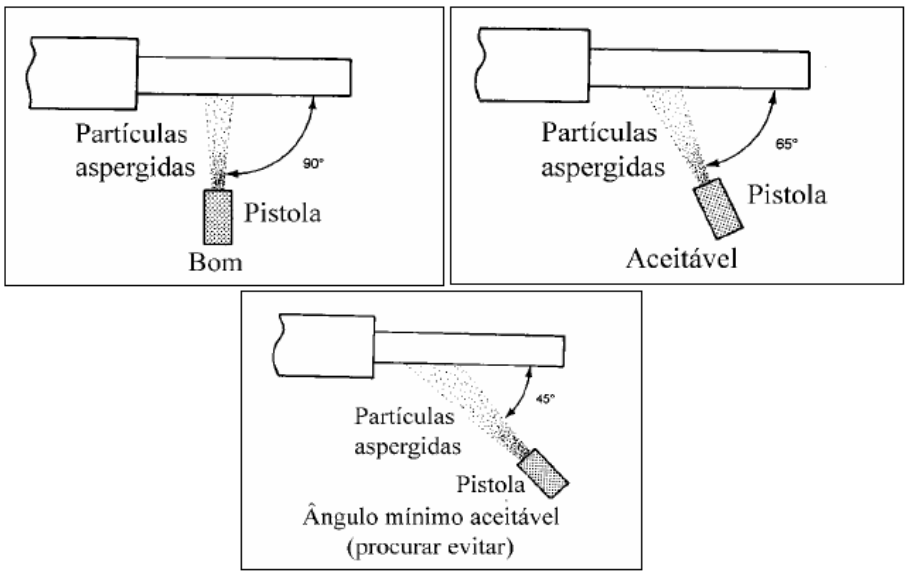


Figura I.12: Ângulos da pistola de aspersão [4,18].

2) 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 I.13) [4,18].

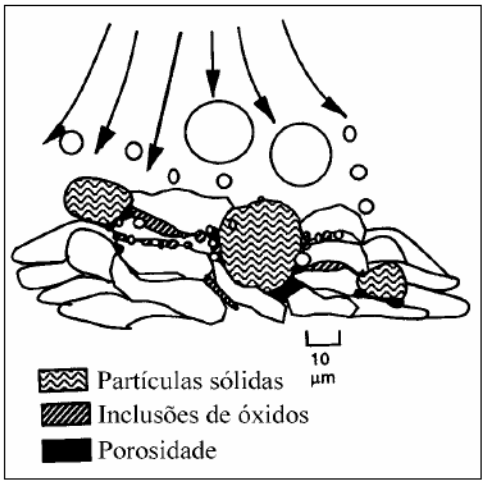


Figura I.13: Formação dos depósitos contendo partículas sólidas, inclusões de óxidos e porosidades [4,18].

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 o osso cresça entre o revestimento e com isso o processo de cicatrização seja acelerado [18].

I.4.2. Oxidação das Partículas

Entre o aquecimento das partículas na pistola e sua deposição no substrato, dependendo do seu grau de fusão e da velocidade de resfriamento, podem ocorrer diferentes intensidades de oxidação e ativação térmica. A oxidação é geralmente considerada prejudicial para a maioria dos materiais aspergidos, pois prejudica a coesão entre as lamelas, a aderência ao substrato, e consequentemente a deterioração da proteção contra a corrosão [40].

Os óxidos encontrados nos revestimentos metálicos são geralmente observados como fases escuras e alongadas e podem ser vistos na seção transversal do revestimento, paralelos ao substrato. 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 camadas do revestimento [4].

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. Sendo assim, inclusões de óxidos são normalmente consideradas prejudiciais às propriedades dos revestimentos, pois diminuem a adesão / coesão e aumentam a porosidade do revestimento. Entretanto, em algumas aplicações inclusões de óxidos são desejadas, pois podem aumentar a resistência ao desgaste e diminuir a condutividade térmica [4].

A seguir, alguns parâmetros que podem minimizar as inclusões de óxidos [4,18]:

- 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 da 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 grande 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.

I.4.3. 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 vedar os poros. Este procedimento é de grande importância quando o revestimento metálico for utilizado em ambientes corrosivos, pois a vedação dos poros reduz a área exposta minimizando a corrosão [18].

A combinação de revestimentos metálicos produzidos por aspersão térmica com esquemas de pintura é denominada de ″sistemas duplex″ [41]. Revestimentos duplex são muito utilizados para proteção contra corrosão em diversos equipamentos industriais, inclusive nos setores relacionados à exploração e produção de petróleo. Este sistema protetor pode

fornecer uma vida útil longa (superior a 20 anos), mas alguns casos de rápidas degradações vêm limitando sua utilização.

Segundo a literatura [42], quando revestimentos duplex estão galvanicamente ligados ao aço nu, 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.

Existem algumas vantagens na utilização de selantes como pós-tratamento dos revestimentos produzidos por aspersão térmica, são elas [43]:

- 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 por 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: [41]

- 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.

I.5. Corrosão em Meios Marítimos

De um modo geral, a corrosão é um processo espontâneo, e, se não fosse o emprego de mecanismos protetores, ter-se-ia a destruição completa dos materiais metálicos, já que os processos de corrosão são reações químicas e eletroquímicas que se passam na superfície do metal [44].

A ação corrosiva da água do mar pode ser determinada inicialmente por sua salinidade. Essa salinidade é praticamente constante em oceanos, mas pode variar nos mares, sendo aproximadamente de 3,8% de salinidade no Mar Mediterrâneo e 16,4% no Mar Cáspio, localizado no Golfo de Karababuz. Nos oceanos a variação é pequena sendo de 3,54% no Atlântico e 3,49% no Pacífico.

Como o mecanismo do processo corrosivo em água é eletroquímico, os sais presentes na água do mar a tornam um eletrólito forte e, portanto, aumentam sua ação corrosiva. Embora o sal predominante na água do mar seja o cloreto de sódio, ela contém também quantidades significativas de bicarbonato de cálcio, $Ca(HCO_3)_2$, e sulfato de magnésio, $MgSO_4$, e esses sais podem agir como inibidores catódicos [44].

Partindo deste princípio, pode-se considerar o meio marítimo como um dos mais corrosivos 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. As estruturas e as máquinas que são expostas a esses meios, como exemplo, as bombas e tubulações de água do mar, navios, submarinos, cais, estacas e plataformas de petróleo costeiras, entre outras, ficam muito sujeitas a um ambiente extremamente severo. 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, profundidade e época do ano [45].

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. Com o aumento da profundidade, o consumo de oxigênio devido à oxidação bioquímica da matéria orgânica, reduz o teor, produzindo condições anaeróbicas. Em profundidades maiores que 750 metros o teor de oxigênio volta crescer. 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 I.14 ilustra as variações de teor de oxigênio, temperatura, pH e salinidade em função da profundidade, numa estação de testes no Oceano Pacífico [18,45].

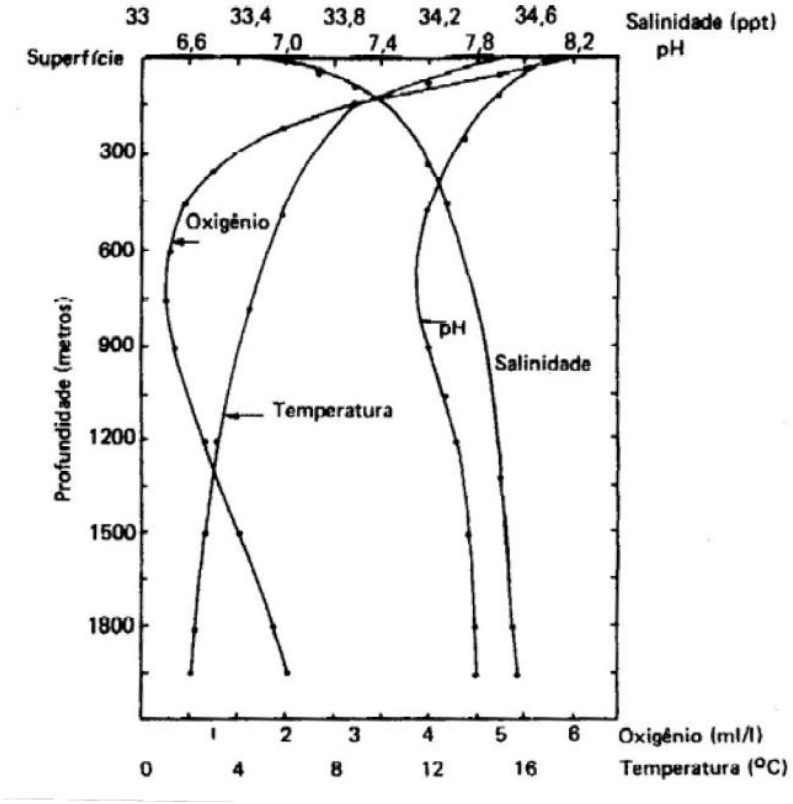


Figura I.14: Parâmetros da água do mar em função da profundidade, numa estação de testes no Oceano Pacífico [18].

O potencial eletroquímico 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.

A reação mais importante na corrosão dos aços e outras estruturas metálicas expostas à água do mar é a redução de oxigênio. Na zona lodosa e abaixo dela, a taxa de corrosão é geralmente bem baixa, devido a 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” [45]

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 I.15 ilustra o perfil de corrosão de uma estaca de aço em água do mar [18,45].

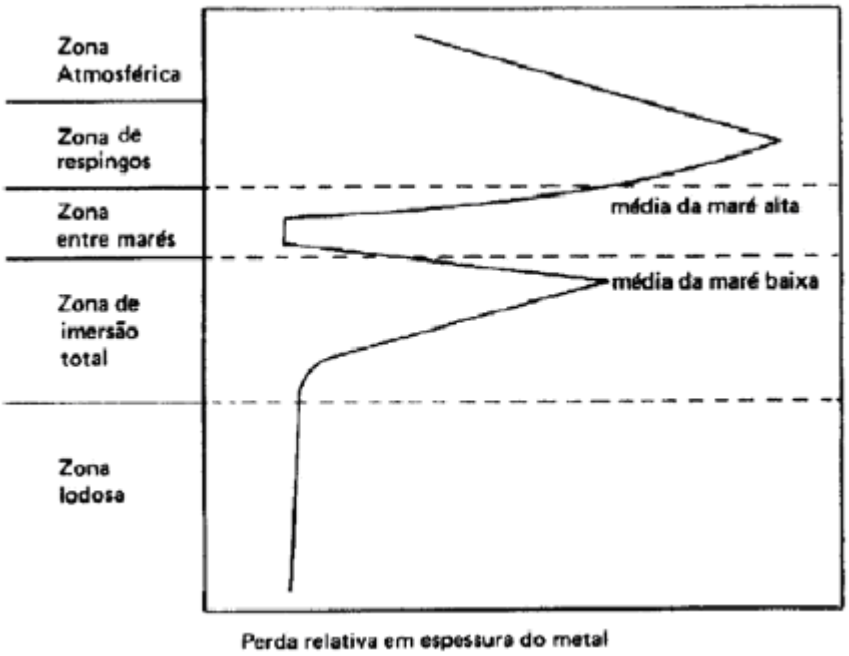


Figura I.15: Perfil de corrosão de estruturas de aço em água do mar [18].

I.6. Corrosão eletroquímica e técnicas para avaliação de corrosão

A corrosão eletroquímica constitui o processo de corrosão, mais frequente na natureza. Estes processos eletroquímicos realizam-se na presença da água líquida e devido à formação de pilhas ou células de corrosão e em temperatura abaixo do ponto de orvalho. As células de corrosão são elementos fundamentais na existência do processo, e vão determinar, associadas a outros fatores, a intensidade dos processos corrosivos [46].

O conceito de corrosão eletroquímica e a determinação da resistência à corrosão de materiais podem ser obtidos a partir de técnicas eletroquímicas. Determinação de potencial a circuito aberto, curva de polarização anódica, polarização catódica e polarização linear são algumas das técnicas existentes.

A corrosão dos metais em meios aquosos é quase sempre governada pela cinética eletroquímica. Os processos de transporte de massa e o transporte de cargas elétricas e iônicas ocorrem na superfície do metal, fazendo com que alguns dos elementos do metal ou da liga passem do estado metálico para um estado não metálico. Os produtos de corrosão podem ser sólidos ou espécies dissolvidas [28,47]. A seguir serão feitas algumas explicações sobre esse tipo de corrosão detalhando algumas das técnicas utilizadas para avaliação.

I.6.1. Medidas de Potencial a Circuito Aberto

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 são realizadas em função do tempo de imersão e devem ser seguidas de outras técnicas eletroquímicas complementares. A seguir (Figura I.16) observa-se um curva característica do potencial a circuito aberto:

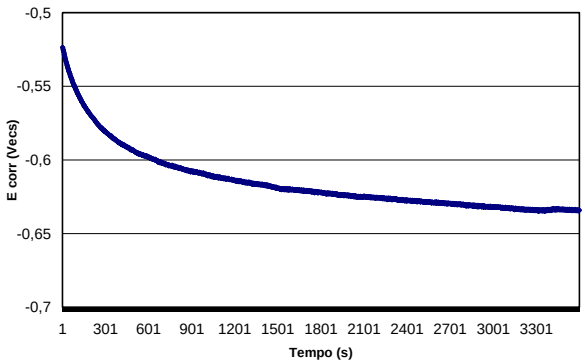


Figura I.16: Curva característica do potencial a circuito aberto [48].

I.6.2. Polarização

Polarização é a modificação do potencial de um eletrodo devido a variações de concentração, sobrevoltagem ou variação de resistência ôhmica. Se não houvesse o efeito da polarização, as correntes entre anodos e catodos seriam muito mais elevadas, semelhantes a um curto-circuito, aumentando muito a velocidade do processo corrosivo. Graças à existência destes fenômenos, as taxas de corrosão observadas na prática são substancialmente inferiores àquelas que ocorreriam caso as pilhas de corrosão funcionassem ativamente em todas as condições dos processos corrosivos [46]. Pode-se dizer então que a polarização é a diferença entre o potencial do eletrodo quando há uma corrente elétrica e o seu potencial de circuito aberto (potencial de equilíbrio), medindo o afastamento da reação em relação a seu estado estacionário, conforme a equação 1:

$$\eta = E - E_{Eq} \qquad \textbf{eq. 1}$$

As reações de corrosão podem ser controladas por diversas maneiras. Quando são controladas predominantemente por polarização nas áreas anódicas, diz-se que a reação é controlada anodicamente e que o eletrodo está sob efeito de uma polarização anódica. Já quando essas reações são controladas por polarização nas áreas catódicas, se diz que a reação é controlada catodicamente e que o eletrodo está sob o efeito de uma polarização catódica. Entretanto essa reação de corrosão pode também ser controlada pelo aumento de resistência de contato das áreas anódicas e catódicas, diz-se então que ela é controlada ohmicamente. De um modo geral, pode-se ter um controle misto das reações de corrosão [46].

A seguir (figura I.17) são mostradas as modificações que se processam na dupla camada elétrica na superfície de um eletrodo quando submetido a uma polarização anódica e uma polarização catódica.

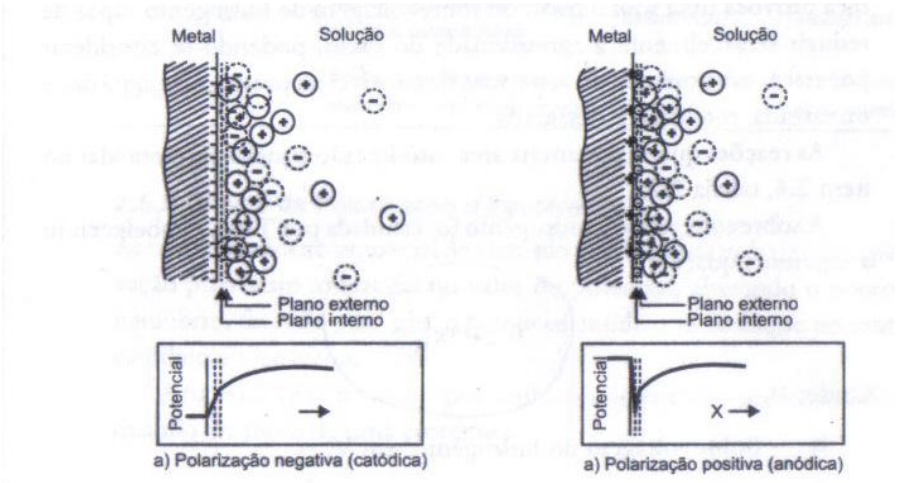


Figura I.17: Modificações na dupla camada em um eletrodo polarizado [46].

- Polarização por concentração

Este tipo de polarização ocorre frequentemente em eletrólitos estáticos ou com pouco movimento hidrodinâmico. O efeito de polarização resulta do aumento de concentração de íons do metal em torno da área anódica (baixando o seu potencial na tabela de potenciais) e da rarefação de íons H^+ no entorno da área catódica. Caso o eletrólito possua movimentação, ambas as situações têm pouca probabilidade de acontecer [46].

Nos processos corrosivos, o sobrepotencial de concentração é significante apenas na redução catódica. Já na oxidação anódica, o sobrepotencial de concentração é desprezível, em virtude da quantidade ilimitada de átomos metálicos na superfície do metal [28]

- Polarização por ativação

Durante a polarização por ativação (η_{ativ}) ocorre fluxo de elétrons. A figura I.18 apresenta um esquema de um processo corrosivo.

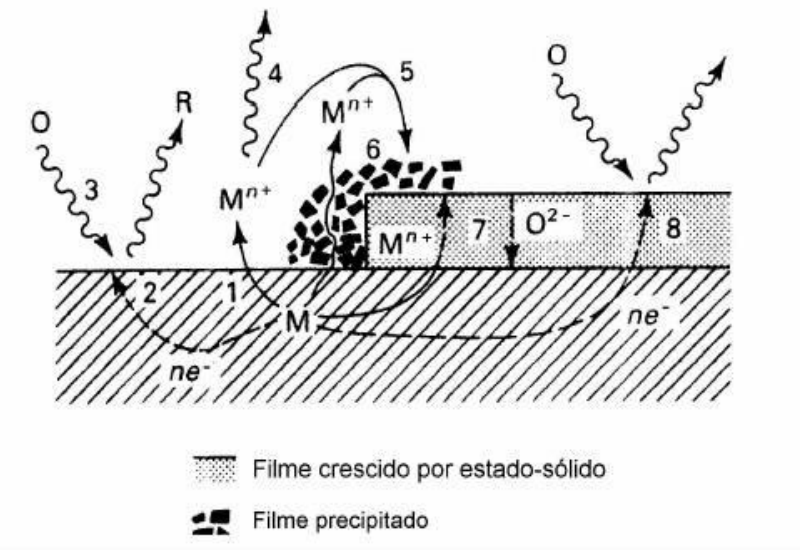


Figura I.18: Exemplo de corrosão destacando a transferência de carga, formação de um filme e processo de transporte (ASM Handbook, 2006) [47].

De acordo com a figura I.18, as reações de transferência de elétrons podem ser controladas (área 1 – reação anódica; área 2 – reação catódica). Se essas reações são rápidas e a concentração do reagente O^{2-} para a região catódica (área 3) pode ser o limitante da taxa. Se a reação de dissolução do metal for reversível, então a taxa de transporte de M^{n+} para fora do anodo (área 4) pode ser também baixa [28].

Este tipo de polarização ocorre devido à sobrevoltagem de gases no entorno dos eletrodos. Os casos mais frequentes e mais importantes no estudo da corrosão são aqueles

em que há liberação de H_2 no entorno do catodo ou de O_2 no entorno do anodo. A liberação de H_2 no catodo é denominada polarização catódica e assume particular importância como fator de controle dos processos corrosivos. A relação entre a sobrevoltagem do hidrogênio e a corrente foi estudada por Tafel, estabelecendo a equação 2 [46]:

$$\eta = \beta \log \frac{i}{i_0} \qquad \textbf{eq. 2}$$

Onde:

η - sobrevoltagem do hidrogênio, em V

β e i_0 - constantes cinéticas que dependem do metal e do meio, respectivamente em V e A/cm².

i – densidade de corrente aplicada que provoque a sobrevoltagem η, em A/cm².

A equação 2 indica que o gráfico do sobrepotencial versus o log i é linear para a polarização catódica e anódica. A figura I.19 mostra uma curva de Tafel – sobrevoltagem de hidrogênio em função da densidade de corrente.

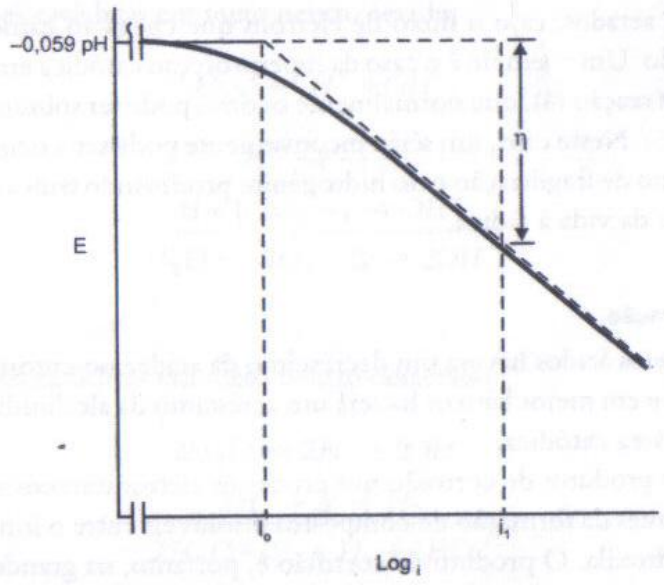


Figura I.19 Curva de Tafel de sobrevoltagem de hidrogênio [46].

- Polarização ôhmica

A polarização ôhmica pode ocorrer devido à precipitação de compostos que se tornam insolúveis com a elevação do pH no entorno das áreas catódicas. Estes compostos são principalmente carbonatos e hidróxidos que formam um revestimento natural sobre as áreas catódicas, principalmente carbonato de cálcio e hidróxido de magnésio em ambiente marinho [46].

I.6.3. Passivação

Passivação é a redução da taxa de corrosão devido à formação de uma película de produto de corrosão. Esta película é denominada película passivante. Os metais e ligas metálicas que se passivam são formadores de películas protetoras [46].

Como exemplos podem ser citados:

- cromo, níquel, titânio, aço inoxidável, monel, que se passivam na grande maioria dos meios corrosivos, especialmente na atmosfera, e o titânio na água salgada
- chumbo, que se passiva na presença de ácido sulfúrico.
- o ferro, que se passiva na presença de ácido nítrico concentrado e não se passiva na presença de ácido nítrico diluído.
- a maioria dos metais e ligas passiva-se na presença de meios básicos, com exceção dos metais anfóteros (Al, Zn, Pb, Sn e Sb).

Na figura I.20 são mostradas as curvas da taxa de corrosão em função do potencial para um metal sujeito à passivação (b) e para outro não-passível (a).

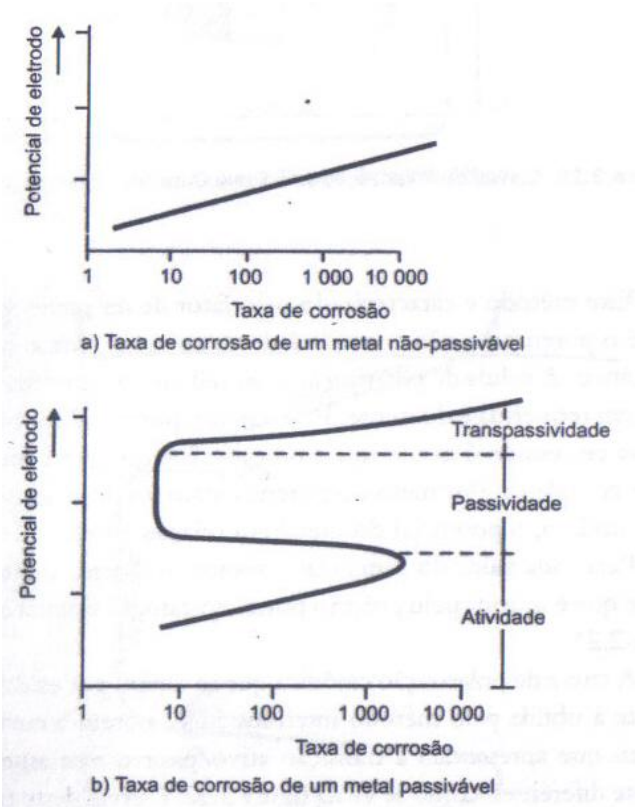


Figura I.20: Curvas da taxa de corrosão de um metal passivável e de um não-passivável [46].

As características dos processos de polariação e passivação podem ser vistas na tabela I.7.

Tabela I.7: Características dos processos de polarização e passivação [46].

Tipo		Conceituação	Ocorrência	Consequência
Polarização	**Concentração**	Modificação do potencial de eletrodo por variação de concentração em eletrólitos com pouco movimento	Áreas anódicas e catódicas	Polarização anódica ou catódica
	Ativação	Modificação do potencial de eletrodo por absorção de um gás, em especial o hidrogênio	Principalmente nas áreas catódicas	Polarização catódica
	Ôhmica	Modificação do potencial de eletrodo por variação da resistência ôhmica	Áreas Catódicas	Polarização catódica
Passivação		Modificação do potencial de eletrodo devido à formação da película passivante	Em toda a superfície do material	Formação de uma película passivante

I.6.4. Curvas de polarização e passivação

A interface de um metal imerso em uma dada solução pode ser caracterizada por uma relação densidade de corrente-potencial. Por esta razão, o estudo eletroquímico desta interface pode ser feito através da análise de curvas de polarização (curvas *i x E*) 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 [18].

As curvas de polarização também são denominadas diagramas E/i (potencial de eletrodo) / (densidade de corrente) ou diagrama de Evans.

A determinação experimental da curva de polarização de certo material, num dado eletrólito, pode ser feita pelos métodos galvanostático (intensiostático) ou potenciostático. A seguir pode ser entendido o método empregado neste trabalho (Método Potenciostático):

- Método Potenciostático

Este método é caracterizado por ter como variável de controle o potencial e não a intensidade da corrente, como no modo galvanostático. Para variar o potencial aplicado a um corpo de prova é necessário um potenciostato, que é um aparelho bem complexo. Por meio do potenciostato varia-se, no sentido anódico ou catódico, o potencial do metal em relação ao eletrodo de referência [46].

Para cada valor do potencial imposto, o sistema demanda certa corrente que é suprida pelo próprio potenciostato. O sistema é ilustrado na figura I.21:

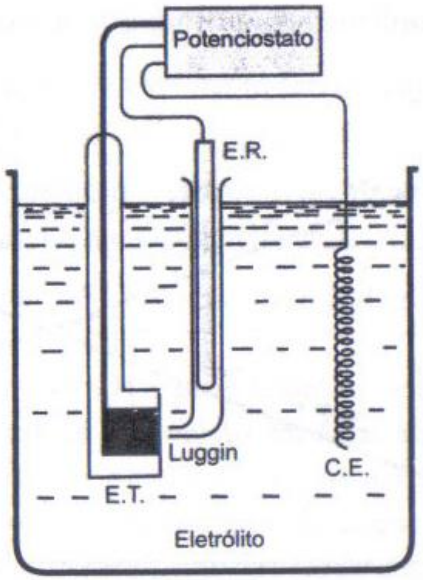


Figura I.21: Esquema do sistema para o ensaio potenciostático [46].

Os fenômenos de polarização e passivação assumem grande importância na cinética dos processos de corrosão eletroquímica e muito particularmente para a proteção catódica, que consiste essencialmente na polarização catódica da estrutura a proteger. A técnica de passivação consiste em se aplicar um potencial anódico à estrutura, levando-a ao campo de passividade, onde a corrente é muito mais baixa. Portanto, esta técnica não elimina a corrosão, e só é possível de ser aplicada em materiais que apresentam a transição ativo/passivo [46].

I.6.5. Técnica de extrapolação da curva de Tafel

Essa técnica é utilizada para medir a densidade de corrente de corrosão (Icorr), a partir da qual se calcula a taxa de corrosão. A curva de Tafel pode fornecer o Icorr diretamente e as constantes de Tafel, $\beta_a e \beta_c$. As constantes de Tafel podem ser usadas com o valor de resistência de polarização para calcular o Icorr, segue equações 3 e 4 [28].

Generalizando para o cálculo da densidade de corrosão:

$$\eta = b \log \frac{|i|}{i_0} \text{ (Tafel) ou ainda} \qquad \textbf{eq. 3}$$

$$\eta = b \log|i| - b \log i_0 = a + b \log|i| \text{, onde } a = -b \log i_0 \qquad \textbf{eq. 4}$$

Sendo:

η: sobretensão;

i: densidade de corrente;

a e b: parâmetros experimentais da equação.

A curva de Tafel pode ser gerada iniciando a varredura em Ecorr e seguindo até -250mV (para uma curva de Tafel catódica) ou +250mV (para uma curva de Tafel anódica). É possível obter uma curva catódica e anódica executando uma varredura contínua de -250mV a +250mV em relação ao potencial de corrosão [28]. Enquanto que a taxa de varredura típica é de 0,1mV/s. A curva resultante é um gráfico do potencial aplicado versus o logaritmo da corrente medida.

Uma forma de se obter i_{corr} é extrapolar a curva de polarização anódica e catódica de forma que $i_a = i_c = i_{corr}$, associado neste ponto a Ecorr. A figura I.22 ilustra esse procedimento.

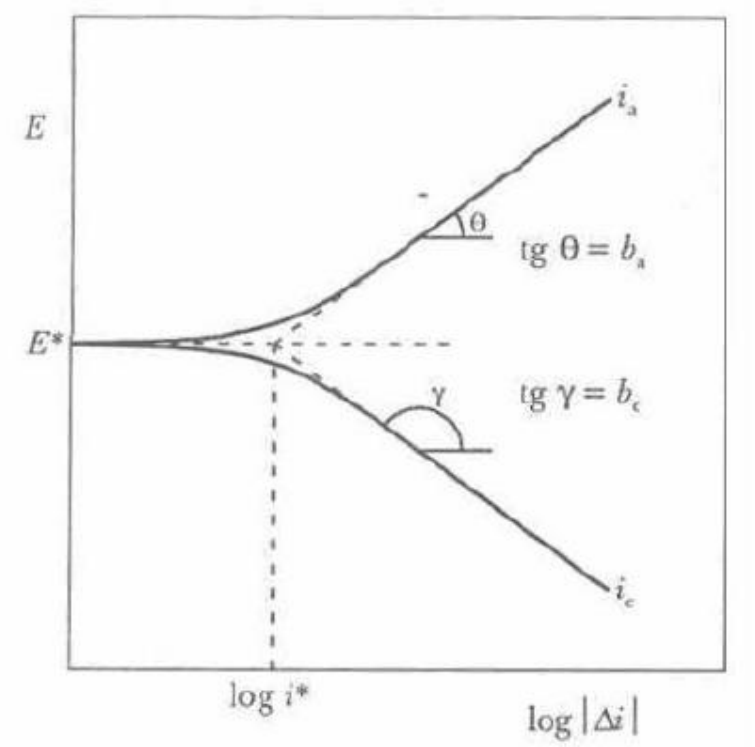


Figura I.22: Representação da equação de Wagner-Traud em um gráfico E vs. log |Δi| [28,49].

As constantes de Tafel, $\beta_a e \beta_c$, são obtidas a partir dos coeficientes angulares do diagrama de Tafel.

Segundo a literatura [50], o método da extrapolação da reta de Tafel é limitado para valores altos de sobrepotencial, no qual o processo de oxidação ou redução é controlado por ativação. A extrapolação da reta de Tafel catódica é encontrada mais facilmente em meio com elevada acidez. Neste caso, tem-se como reação de redução:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

Esse comportamento pode ser observado em eletrólitos neutros desaerados. Para estes casos e na ausência de outras reações de redução, a polarização catódica será controlada por:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

No gráfico de Tafel a interpolação das duas retas se interceptará em Ecorr. Caso isto não seja observado, a reação anódica ou a catódica não é consistente com o modelo no qual este procedimento se baseia [50].

I.6.6. Técnica 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 20mV). Portanto, a resistência à polarização linear (Rp) é definida como a inclinação da curva de polarização no ponto correspondente ao potencial de corrosão, isto é [18]:

$$R_p = \left(\frac{\partial E}{\partial i} \right)_{Ecorr} \qquad \textbf{eq. 5}$$

As bases teóricas do método são estabelecidas na literatura [41], através da equação 6:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2{,}3(\beta_a + \beta_c)} \times \frac{1}{\left(\frac{\partial E}{\partial i} \right)_{i=0}} \quad , \qquad \textbf{eq. 6}$$

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

considerando, B = $\frac{\beta_a \beta_c}{2{,}3(\beta_a + \beta_c)}$, **eq. 7**

chega-se a seguinte relação: $i_{corr} = \frac{B}{R_p}$, **eq. 8**

Essa última equação 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 (9):

$$\frac{\Delta W}{\Delta t} = e.i_{corr} \qquad \textbf{eq. 9}$$

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.

Assim, a literatura [41] sugere uma aproximação, que considera R_p não como a tangente à curva E x i, mas como a inclinação de um trecho linearizado desta curva próximo ao E_{corr}, ou seja:

$$R_p' = \frac{\Delta(E - E_{corr})}{\Delta t}, \qquad \textbf{eq. 10}$$

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 (figura I.23).

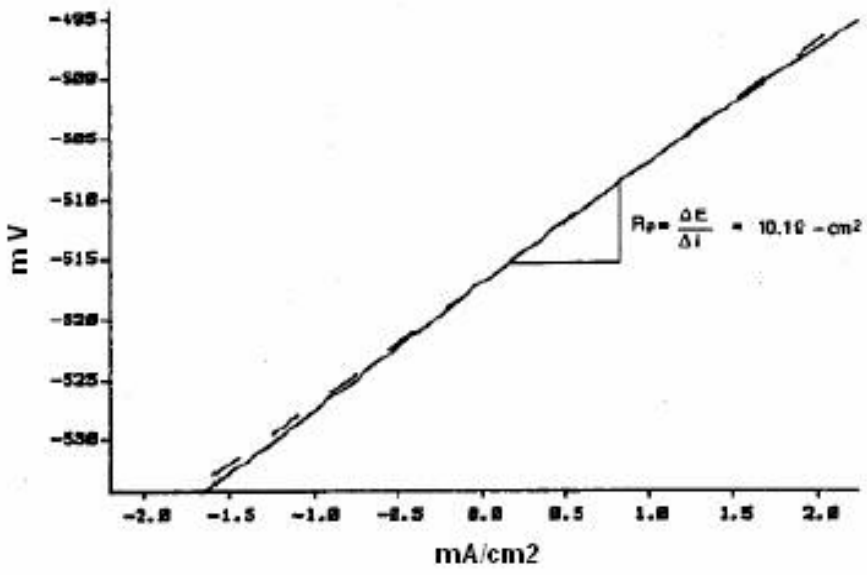


Figura I.23: Gráfico para cálculo de Rp (tipo de resistência de polarização) [28].

A corrosão uniforme pode ser classificada de acordo com a taxa de corrosão, segundo a tabela I.8 [51]:

Tabela I.8: Classificação da taxa de corrosão uniforme para aço carbono [51].

Classificação	Taxa de corrosão (mm/ano)
Baixa	<0,025
Moderada	0,025 – 0,12
Severa	0,12 – 0,25
Muito Severa	>0,25

I.6.7. Velocidade de corrosão

A velocidade com que ocorre a corrosão é dada pela massa de material desgastado em certa área, durante certo tempo, ou seja, pela taxa de corrosão, que pode ser representada pela massa desgastada por unidade de área na unidade de tempo. A massa corroída pode ser calculada pela equação de Faraday, equação 11 [46]:

$$m = e.i.t / 96.900 \qquad \textbf{eq. 11}$$

Onde:
m = massa desgastada, em g;
e = equivalente eletroquímico do metal;
i = corrente de corrosão, em A;
t = tempo em que se observou o processo, em s.

A corrente i de corrosão é, portanto, um fator fundamental na intensidade do processo e o seu valor pode variar ao longo do processo corrosivo. A corrente de corrosão depende fundamentalmente de dois fatores [46]:

- diferença de potencial das pilhas (diferença de potencial entre áreas anódicas e catódicas) - ΔV.
- resistência de contato dos eletrodos das pilhas (resistência de contato das áreas anódicas e catódicas) – R

A diferença de potencial - ΔV – pode ser influenciada pelos fenômenos de polarização e de passivação. Já a resistência de contato – R – pode ser influenciada pela resistividade do eletrólito, pela superfície de contato das áreas anódicas e catódicas e também pelos fenômenos de polarização ou na passivação [46].

No controle da velocidade de corrosão diz-se que a reação de corrosão é controlada anódica ou catodicamente de acordo com a influência dos fenômenos de polarização nas áreas anódicas ou catódicas. Quando o controle se dá tanto anodicamente quanto

catodicamente, diz-se que o controle é misto. A figura (I.24) a seguir mostra as curvas de polarização que caracterizam o controle [46].

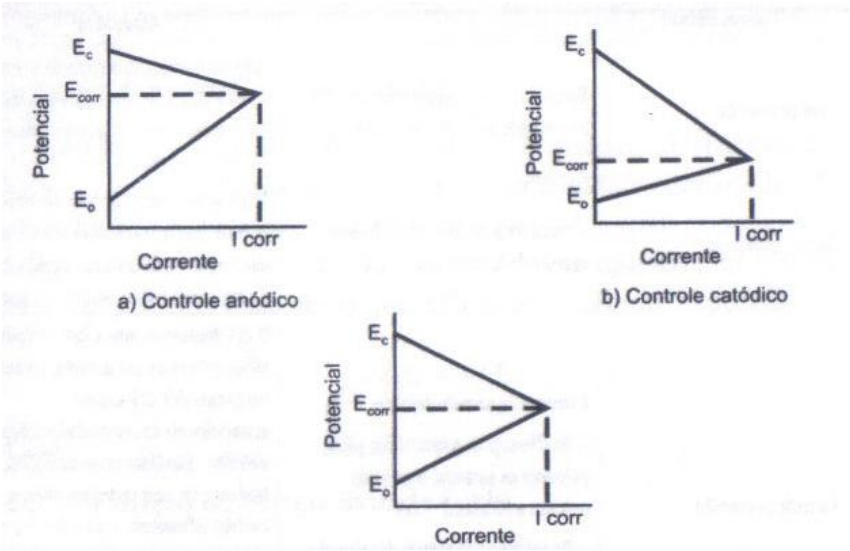


Figura I.24: Controle da taxa de corrosão pelos processos anódico, catódico e misto [46].

Quando o controle de velocidade da corrosão dá-se por resistência e excepcionalmente sem polarização, as curvas de polarização apresentam o aspecto da figura I.25:

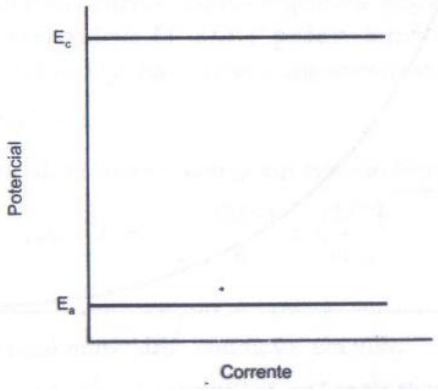


Figura I.25: Controle de velocidade de corrosão por resistência [46].

I.7. Diagrama de Pourbaix

Os potenciais de eletrodo de qualquer elemento podem ser calculados teoricamente, a partir da variação da energia livre de Gibbs, nas transformações reversíveis, o que é dado pela equação 12:

$$\Delta G = nFE \qquad \textbf{eq. 12}$$

Onde:
ΔG = Variação de energia livre de Gibbs,
n = Número de elétrons envolvidos na reação,
F = Faraday, 96500 Coulomb,
E = Potencial de eletrodo, em Volt,

Considerando os dados da termodinâmica, Marcel Pourbaix, da Universidade Livre de Bruxelas, desenvolveu as relações entre o potencial de eletrodo e o pH das soluções para os sistemas em equilíbrio, com o objetivo de se prever as condições sob as quais podem-se ter corrosão, imunidade ou possibilidade de passivação. Essas relações foram representadas graficamente, dando origem aos diagramas de Pourbaix onde são representados para os vários equilíbrios tendo E_H (potencial de eletrodo padrão de hidrogênio) como ordenada e pH como abscissa [44].

As reações que só dependem do pH são representadas por retas paralelas ao eixo das ordenadas. As reações que só dependem do potencial (E_H) são representadas por um retas inclinadas. As equações dessas retas decorrem da aplicação da equação de Nernst às reações em questão [44].

Os diagramas de Pourbaix representam os vários equilíbrios químicos e eletroquímicos que podem existir entre o metal e o eletrólito líquido. Como representam condições de equilíbrio, não podem ser usados para prever a velocidade de reações de corrosão, limitação que Pourbaix não deixou de acentuar [44].

A figura I.26 apresenta o diagrama de Pourbaix do sistema ferro-água, mostrando as condições de estabilidade termodinâmica do ferro e dos seus derivados que podem existir na presença de água ou de soluções aquosas.

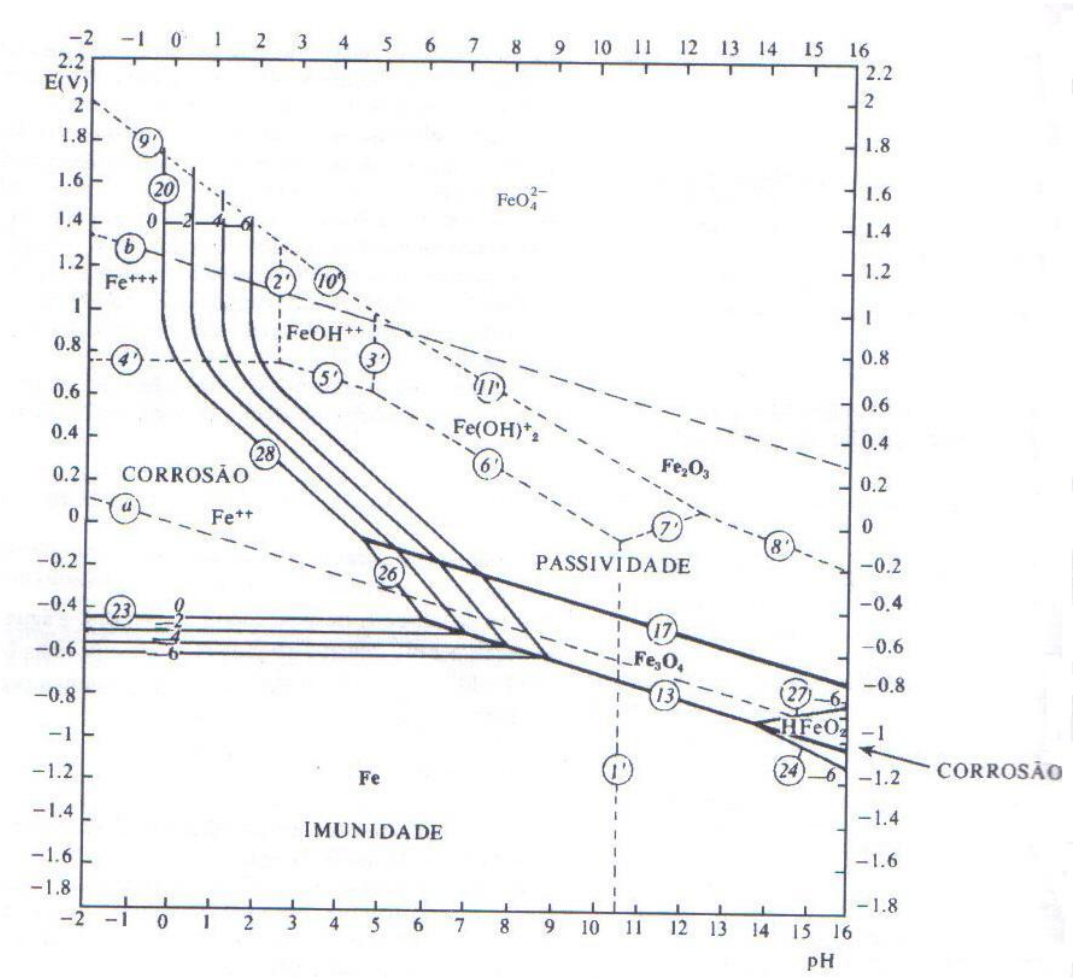


Figura I.26: Diagrama Pourbaix de equilíbrio potencial x pH para sistema 25ºC ferro-água [44].

Normalmente, o diagrama de Pourbaix é simplificado, representando as regiões de corrosão, imunidade e passividade. Esse diagrama mostra de forma sumária o comportamento previsto para um metal imerso em água pura. A seguir, na figura I.27, observa-se um esquema de equilíbrio termodinâmico dos diferentes estados em sistema ferro-água,

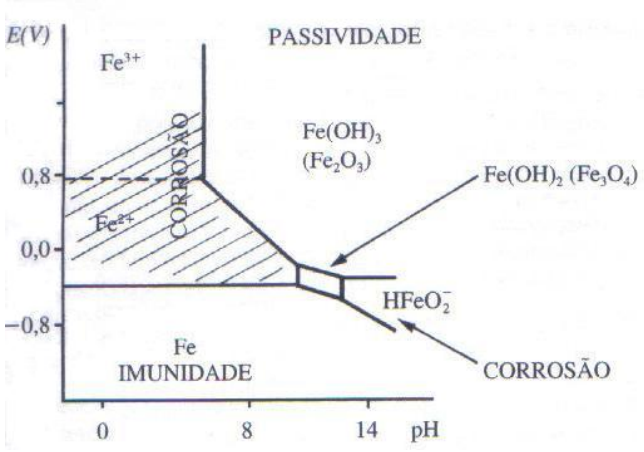


Figura I.27: Diagrama de equilíbrio termodinâmico de Pourbaix. Sistema ferro-água, com os limites de corrosão, passivação e imunidade [44].

É possível observar que o ferro apresenta imunidade em potenciais mais baixos, não reagindo com o meio. Ainda assim, diversas reações podem estar ocorrendo em sua superfície. Nesta região não existe a possibilidade de ocorrer degradação do material. Em outra situação, com potenciais mais altos e pH ácido, o ferro pode se apresentar ativo e sob dissolução. Neste caso, o ferro forma uma película de óxido que pode protegê-lo do meio, tornando-o passivo, a depender também do pH. Como se vê no diagrama da figura I.27 o estado de passivação também ocorre em pH fortemente alcalino [28].

Os diagramas de equilíbrios eletroquímicos potencial e pH são extremamente úteis no estudo da corrosão e da proteção contra a corrosão dos metais em meio aquoso. Entretanto, por si só não são suficientes para explicar todos os fenômenos químicos e eletroquímicos ocorrendo na interface metal-meio. É necessário também que se faça um estudo cinético das reações ocorrendo na superfície do eletrodo, assim como análises dos produtos de corrosão e observações da superfície corroída [44].

I.8. Formas e taxas de corrosão

A corrosão pode se manifestar de várias formas diferentes, sendo essas definidas principalmente pela aparência (morfologia) da superfície corroída, sendo as principais [46]:

- *corrosão uniforme*: quando a corrosão se processa de modo aproximadamente uniforme em toda a superfície atacada. Esta forma é comum em metais que não formam película protetora, como resultados do ataque em toda a extensão do material;
- *corrosão por placas:* quando os produtos de corrosão formam-se em placas que se desprendem progressivamente. É comum em metais que formam películas inicialmente protetoras, mas que, ao se tornarem espessas, fraturam e perdem aderência, expondo o metal a novo ataque;
- *corrosão alveolar*: quando o desgaste provocado pela corrosão se dá sob forma localizada, com aspecto de crateras. É frequente em metais formadores de películas semiprotetoras ou quando se tem corrosão sob depósito, como no caso da corrosão por aeração diferencial;
- *corrosão por pite*: quando o desgaste se dá de forma muito localizada e de alta intensidade, geralmente com profundidade maior que o diâmetro e bordas angulosas. A corrosão por pite é frequente em metais formadores de películas protetoras e em geral passivadas, que, sob ação de certos agentes agressivos, são destruídas em pontos localizados, os quais tornam-se ativos, possibilitando corrosão muito intensa. Exemplo comum é representado pelos aços inoxidáveis austeníticos em meios que contenham cloretos;

- *corrosão intergranular ou intercristalina*: quando o ataque se manifesta no contorno dos grãos, como no caso dos aços inoxidáveis austeníticos sensitizados, expostos a meios corrosivos;

- *corrosão transgranular ou transcristalina*: quando o fenômeno se manifesta sob a forma de trincas que se propagam pelo interior dos grãos do metal, como no caso da corrosão sob tensão de aços inoxidáveis austeníticos.

A figura I.28 mostra de forma esquemática as formas de corrosão:

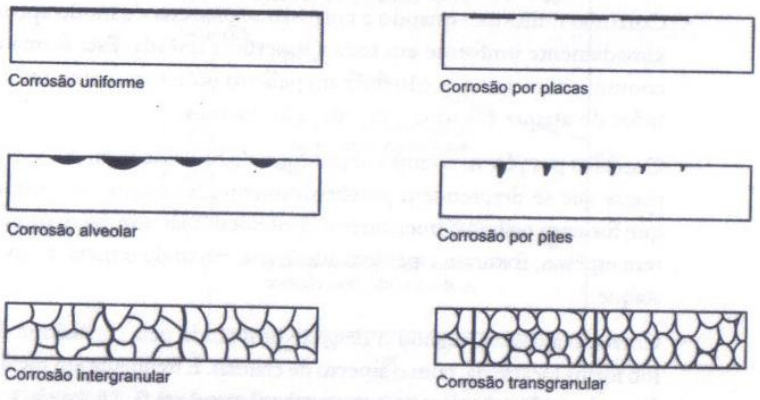


Figura I.28: Formas de corrosão [46]

As taxas de corrosão expressam a velocidade do desgaste verificado na superfície metálica. A avaliação correta das taxas de corrosão é, de modo geral, de grande importância para a determinação da vida útil provável de equipamentos e instalações industriais. Os valores das taxas de corrosão podem ser expressos por meio de redução de espessura do material por unidades de tempo, usualmente em mm/ano. Pode ser expressa ainda em milésimos de polegada por ano (mpy). O cálculo das taxas de corrosão em mm/ano, quando se conhece a perda de massa, pode ser efetuado pela equação 13 [46]:

$$mm/ano = \frac{3{,}65.\Delta m}{S.t.\rho} \qquad \textbf{eq. 13}$$

onde:

mm/ano: é a perda de espessura, em mm por ano;

Δm : perda de massa, em mg;

S: Área exposta, em cm²;

t: tempo de exposição, em dias;

ρ : massa específica do material, em g/cm³;

I.9. Resistência a Corrosão de alguns materiais metálicos

I.9.1 Materiais Ferrosos

As ligas ferrosas são com toda a certeza as de maior uso na civilização moderna, e as resistências à corrosão destas ligas são muito variáveis [46].

- Aços ligas:

Alguns elementos de liga melhoram a resistência à corrosão das ligas ferrosas tanto na baixa como na alta temperatura. Estes elementos são basicamente o Cr, o Ni e o Mo, sendo que outros elementos melhoram a resistência à corrosão eletroquímica, como o Nb, Al, Si e P.

De acordo com a proporção destes elementos, pode-se ter desde ligas com cromo, aços denominados de inoxidáveis e ligas altamente resistentes à corrosão e oxidação em altas temperaturas.

As ligas com cromo até 9% e molibdênio até 1% são muito utilizadas na resistência à corrosão em altas temperaturas em tubos de fornos, caldeiras, e partes internas de equipamentos que trabalham a quente.

- Aços inoxidáveis

São conhecidas como aços inoxidáveis ligas ferrosas, com teor de carbono na faixa dos aços comuns e teores de cromo de 12 a 26%, podendo ter níquel até 22% e eventualmente molibdênio. Os aços inoxidáveis podem ser classificados em:

1 - Aços inoxidáveis austeníticos, que são ligas Fe-Cr-Ni;
2 - Aços inoxidáveis ferríticos, que são ligas de Fe-Cr com baixo teor de carbono;
3 - Aços inoxidáveis martensíticos, que são ligas de Fe-Cr com maior teor de carbono;
4 - Aços inoxidáveis duplex (ferrítico-austenítico), que são ligas de Fe-Cr-Ni e Mo, com baixo teor de carbono. Estes aços são mais resistentes à corrosão intergranular.

Os chamados aços inoxidáveis estabilizados, que contêm Ti ou Nb, são também resistentes à corrosão intergranular.

Os aços inoxidáveis resistentes são a uma grande maioria de meios; os de mais baixo teor de Cr, e Ni e sem molibdênio são mais suscetíveis à quebra da passividade pela ação de íons halogenetos, em especial os cloretos. A classificação mais comumente utilizada é a do

AISI (American Iron and Steel Institute). Exemplos de aços normalizados: AISI 304; AISI 304L; AISI 316; AISI 316L; AISI 321; AISI 348.

I.9.2 Materiais Não-Ferrosos

As ligas não-ferrosas têm um volume de aplicações menor que as ferrosas, mas são também muito utilizadas [46].

- Alumínio e suas ligas

O alumínio possui a capacidade de se passivar em vários meios, e esta capacidade pode ser melhorada por anodização, tornando o alumínio mais resistente à ação de íons halogenetos, em especial os cloretos. Como metal anfótero, possui baixa resistência à corrosão em meios básicos, especialmente para pH acima de oito. Quando usado como ligas para anodos galvânicos não devem sofrer passivação e nem desgaste excessivo devido à autocorrosão.

- Zinco e suas Ligas

O zinco possui boa resistência à corrosão atmosférica em atmosferas de média para baixa corrosividade, por esse motivo é muito usado como revestimento de estruturas aéreas. O hidróxido de zinco possui ação passivante nestas atmosferas.

A resistência decresce em atmosferas cloretadas pela quebra da passividade. A resistência pode ser melhorada com o uso de revestimentos por cromatização. Como metal anfótero, possui baixa resistência a meios básicos, especialmente para pH acima de oito. É muito utilizado em ligas com outros metais formando materiais de boa resistência à corrosão.

- Níquel e suas ligas

O níquel e suas ligas são altamente resistentes à corrosão eletroquímica e também à corrosão química em atmosferas oxidantes. Eles apresentam como limitação as atmosferas sulfurosas pela formação do eutético entre o Ni e Ni_3S com pontos de fusão reduzidos. Dentre as ligas de níquel resistentes à corrosão têm-se o monel (Ni – 67% e Cu – 32%) e o Inconel (Ni – 78%, Cu 14% e Fe – 7%).

I.10. Resistência à corrosão em materiais aspergidos termicamente

A aspersão térmica vem sendo muito utilizada na indústria em aplicações de revestimentos, com o objetivo de proteger superfícies ou recuperar peças manufaturadas. A maior vantagem desses processos de aspersão térmica é a diversidade de aplicações, uma vez que a seleção de materiais é ilimitada. E dentre essa seleção de materiais destaca-se a combinação de Ni e Cr, que promovem elevada resistência à oxidação [52,53,54].

Um revestimento formado pela liga NiCrBSi é capaz de oferecer certas propriedades de interesse. O cromo aumenta a resistência à oxidação e corrosão a altas temperaturas e aumenta a dureza do revestimento, formando precipitados muito duros. O boro reduz a temperatura de fusão e ajuda na formação de fases duras. O silício é adicionado para elevar propriedades de fluência da liga e o carbono produz carbonetos com altos níveis de dureza que aumenta a resistência dos revestimentos [55].

Outro estudo [56] evidencia o comportamento eletroquímico de alguns revestimentos aplicados por aspersão térmica a oxicombustível de alta velocidade (HVOF) em aço inoxidável. As composições químicas dos materiais utilizados nesta dissertação são listadas na tabela I.9:

Tabela I.9: Composição química do pó utilizado na aspersão térmica [56 adaptado].

Composição (%)
29Cr; 8,5Mo; 3Ni; 3Fe; 2C; 1,5Si; Co-balanço
39Ni; 3Mo; 1Si; 1B; Cr-balanço
21Cr; 8Mo; 3Fe; 0,5C; Ni-balanço
28Mo; 17Cr; 3Si; Co-balanço
17Cr; 12Ni; 2,5Mo; 1Si; 0,1C; Fe-balanço
21Cr;14Mo; 6Fe; 3W; Ni-balanço
25Cr; 10Ni; 7W; 0,5C; Co-balanço
50Cr; 50Ni
17Cr; 12Ni; 2,5Mo; 1Si; 0,08C; Fe-balanço

Os ensaios foram executados em uma solução de ácido clorídrico com uma concentração de 0,1M diluída em água deionizada. O pH da solução foi mantido aproximadamente igual a 0,7.

Os resultados das medidas de potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica estão mostrados na tabela I.10:

Tabela I.10: Resultados das medidas de potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica [56 adaptado].

Composição (%)	Potencial de Circ. Aberto (mV)	E corr (mV)	I corr (μA/cm²)	Rp (kΩ.cm²)
29Cr; 8,5Mo; 3Ni; 3Fe; 2C;1,5Si; Co-balanço	-290	-335	10,5	3,1
39Ni; 3Mo; 1Si; 1B; Cr-balanço	-80	-180	0,91	39
21Cr; 8Mo; 3Fe; 0,5C; Ni-balanço	-150	-270	0,26	31,5
28Mo; 17Cr; 3Si; Co-balanço	-55	-164	19,8	1,85
17Cr; 12Ni; 2,5Mo; 1Si; 0,1C; Fe-balanço	-325	-341	43,6	0,98
21Cr; 14Mo; 6Fe; 3W; Ni-balanço	-170	-327	4,62	1,74
25Cr; 10Ni; 7W; 0,5C; Co-balanço	-290	-317	9,41	2,49
50Cr; 50Ni	-100	-174	1,79	13,3
17Cr; 12Ni; 2,5Mo; 1Si; 0,08C; Fe-balanço	-125	-284	0,53	59,3

A partir da medida de potencial de circuito aberto, feito após 500s, observa-se que o mesmo foi mais ativo em todos os casos do que o potencial após a imersão no eletrólito, que por estar desaerado, a formação de um filme passivador tornou-se bem mais difícil de ocorrer.

Em relação à Resistência à polarização (Rp), nota-se que é diretamente proporcional da resistência à corrosão do material.

Capítulo II – Metodologia Experimental

II.1. Material

No processo de aspersão térmica, os revestimentos são formados a partir de ligas metálicas disponíveis em arames que se fundem no bico da pistola, por diferença de potencial, formando então o revestimento. Neste trabalho, foram utilizadas quatro dessas ligas que, por uma combinação, formam cinco tipos de revestimento a serem estudados. Segue na tabela II.1 a composição química dos quatro arames usados para formar o revestimento.

Tabela II.1: Percentual de cada elemento químico encontrado nos quatro arames (%).

Arame	Fe	Co	Cr	Ni	B	Mn	W	Mo	C	Si	Cu	P	N	Nb
a	66,1		27,0		3,5	1,8				1,6				
b	65,7		25,7	2,9		1,9		0,8	1,6	1,4				
c	3,6	58,4	28,8	1,9		0,9	4,9	0,02	1,1	0,3				
d	68,5		19,6	9,1		1,5		0,5	0,02	0,3	0,4	0,03	0,07	0,01

OBS: Valores menores do que 0,01% não foram indicados.

Os revestimentos foram aplicados pelo processo de aspersão térmica a arco elétrico. Inicialmente foi aplicada uma liga intermediária que tem a função de aumentar a aderência do revestimento. A tabela II.2 detalha as aplicações, as ligas intermediárias e as combinações químicas do revestimento.

Tabela II.2: Detalhes das condições estudadas.

Condição	Revestimento	Liga Intermediária
1	a + b	95Ni; 5Al
2	a + c	95Ni; 5Al
3	b + c	95Ni; 5Al
4	c + d	78,3Ni; 20Cr; 1,4Si; 0,3Fe
5	d + b	78,3Ni; 20Cr; 1,4Si; 0,3Fe

Os elementos de liga, níquel, alumínio e cromo foram usados nas ligas intermediárias devido às suas altas capacidades de aderência com as ligas que compõem o revestimento e com o aço carbono que é o material do substrato. Essas ligas de revestimento se aplicam à ambientes marinhos severos. Por este fato, as composições químicas foram escolhidas de modo que atinjam propriedades relacionadas à resistência à corrosão e dureza.

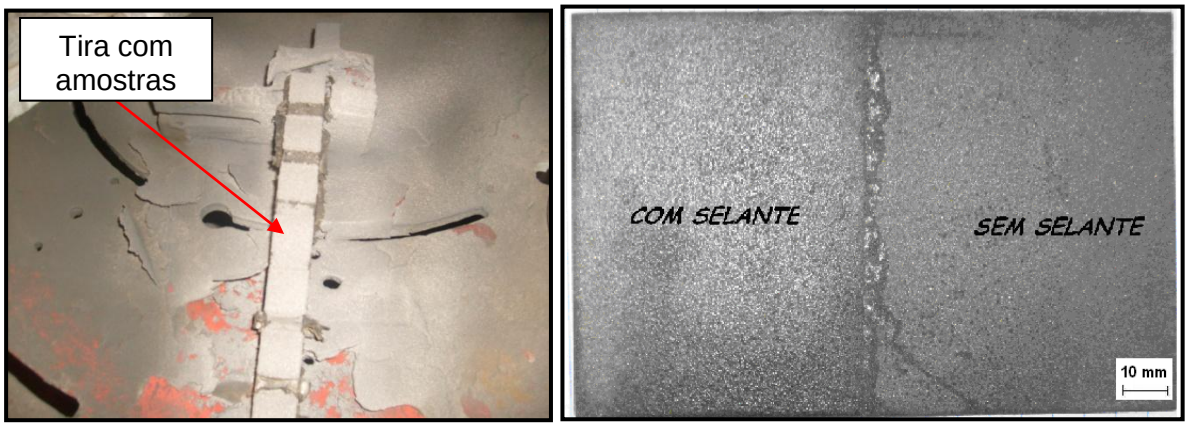
Após a combinação das ligas pode-se obter a composição química que resulta o revestimento de cada condição. Avaliando as composições químicas das cinco condições, observa-se que duas ligas são compostas principalmente por Fe-Cr (condições 1 e 5) e as outras três com um percentual de cobalto significativo (condições 2, 3 e 4).

A escolha das ligas que formam estes revestimentos, deve-se ao fato de serem usados em aplicações recentes em aspersão térmica, principalmente em equipamentos que operam em altas rotações ou em ambientes extremamente corrosivos. Porém, ainda não tinham sido avaliadas detalhadamente em seus aspectos metalúrgicos e propriedades mecânicas.

Deve-se destacar também, que na literatura de aspersão térmica a grande maioria dos trabalhos apresenta resultados de ligas de Al, enquanto que estas ligas especiais ainda necessitam de estudos.

II. 2. Processo de Metalização a Arco Elétrico

Para o estudo do revestimento foi utilizado o processo de aspersão térmica a arco elétrico em substrato de aço carbono UNS G10200. Para cada uma das condições foram feitas 5 tiras, de 300mm x 25mm x 10mm, contendo 8 amostras cada, utilizadas no ensaio de dureza e microscopia ótica, conforme a figura II.1 (a). Para cada uma das condições também foram preparadas 5 chapas de 100mm x 150mm x 4,5mm, para estudo de corrosão eletroquímica e de névoa salina, como pode ser observada na figura II.1 (b).



(a) (b)

Figura II.1: Amostras (a) em tira (b) chapa.

Antes da deposição dos revestimentos metálicos as chapas passaram por uma limpeza mecânica grau Sa $2^{1/2}$, com jateamento abrasivo com óxido de alumínio G.20. O jateamento

também tem a função de aumentar a rugosidade da superfície do substrato (115 μm Ry-5), o que resulta em maior aderência do revestimento. As deposições de revestimentos aplicadas pela técnica de arco elétrico foram feitas em apenas uma face de cada amostra com a espessura pré-definida de 1,9 mm.

Após a deposição dos revestimentos metálicos aplicou-se selante de resina epóxi na metade da superfície de cada chapa, para posterior análise em ensaios de corrosão (figura II.1.(b)). O objetivo do selante é diminuir a porosidade do revestimento conferindo à superfície maior resistência à corrosão.

No processo de aspersão térmica a tensão aplicada foi de 40 V, enquanto que a corrente ficou próxima de 100 A e a taxa de deposição foi de 3,24 kg/h. A escolha destes parâmetros foi feita a partir de experimentos anteriores que indicaram ser esta a melhor combinação para os tipos de revestimentos estudados, além de estarem de acordo com a literatura técnica [16]. O equipamento possui duas entradas para os carretéis a serem depositados, conforme figura II.2. Os arames têm diâmetro de 2,6mm.



Figura II.2: Carretéis com os arames de deposição.

Os arames atomizam durante o percurso e quando aderem ao substrato, formam o revestimento. A figura II.3 (a) mostra detalhe da pistola sendo direcionada e a figura II.3 (b) mostra a aplicação do revestimento.



(a) (b)

Figura II.3. (a) Posicionamento da pistola e (b) aplicação do revestimento no corpo de prova.

A tabela II.3 detalha os parâmetros usados durante o processo de aspersão térmica de todas as amostras.

Tabela II.3: Valores dos parâmetros utilizados durante a aspersão térmica.

Parâmetros de aspersão	Valores utilizados
Tensão	40 V
Corrente	100 A
Distância de projeção	~ 100 mm
Número de passes	3 a 6
Taxa de deposição	3,24 kg/h
Diâmetro dos arames	2,6 mm

II.3. Microscopia Ótica

Com as amostras revestidas a etapa posterior foi realizada no Laboratório de Metalografia do CEFET-RJ, onde inicialmente as amostras foram cortadas na máquina de corte com discos de dureza superior a 45HR_C. Uma amostra de cada revestimento foi cortada e em seguida embutida com resina de baquelite (polímero na forma de pó). Foi utilizada uma prensa de embutimento AROTEC (PRE-30) que tem a função de comprimir, aquecer e, por último, resfriar a resina.

Após o embutimento com baquelite, as amostras foram lixadas com a seguinte sequência granulométrica: 100, 220, 320, 400 e 600 e polidas com abrasivo de pasta de diamante de 6, 3 e 1µm. No caso de estudo de revestimento não é utilizado ataque químico.

Após essa etapa os revestimentos foram observados no microscópio óptico OLYMPUS BX60MF. A figura II.4 mostra o microscópio ótico utilizado para avaliação microestrutural.

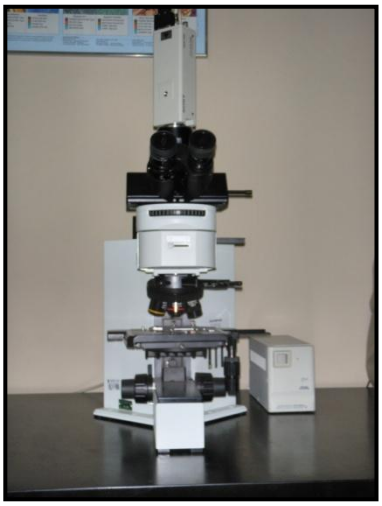


Figura II.4: Microscópio ótico utilizado para avaliação microestrutural.

II.3.1. Análise de Porosidade

A análise de porosidade dos cinco tipos de revestimentos foi feita após preparo de 3 amostras (sem selante) em forma de tira para cada condição. A preparação das amostras consiste no corte, embutimento em resina epóxi e polimento até a pasta de diamante de 1µm, em uma seção transversal da chapa revestida. Com as amostras prontas, estas foram examinadas no microscópio ótico OLYMPUS BX60MF.

O programa analisador de imagens IMAGE-PRO, seleciona a área porosa de acordo com a metodologia proposta por Vreijling [38], que em seus estudos classificou sete tipos de porosidades nos revestimentos produzidos por aspersão térmica. Após a seleção é estimado o percentual de área porosa no revestimento.

II.4. Ensaio de Microdureza Vickers

As cinco condições de revestimento foram observadas com o ensaio de microdureza Vickers. Foram feitas 9 medições com uma carga de 500gf no revestimento das amostras com baquelite. Foi feita uma análise, desde a superfície do revestimento até o substrato, passando pela liga intermediária de aderência. Além do estudo de regiões sem porosidades, regiões aleatórias também foram observadas no revestimento. Portanto foram feitas três análises:

- análise de microdureza Vickers em regiões sem defeitos ao longo do revestimento (apenas na estrutura lamelar),

- análise de microdureza Vickers em regiões com ou sem defeitos ao longo do revestimento (regiões aleatórias),

- análise de microdureza Vickers desde a superfície do revestimento até o substrato, passando pela liga intermediária de aderência.

Deve-se ressaltar que esta forma de avaliação da dureza do revestimento, usando estes 3 tipos de análise, é utilizada pelas empresas que produzem revestimentos e pela Petrobrás. A figura II.5 mostra o durômetro utilizado para medição de microdureza Vickers. A marca do durômetro é Wilson Instruments, modelo 422MVD.



Figura II.5: Durômetro utilizado para medição de microdureza Vickers.

II.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi feita no IME (Instituto Militar de Engenharia). Foi feita uma análise microestrutural do revestimento e da liga intermediária, analisando os elementos liga presentes, via análise EDS (espectroscopia de energia dispersiva). Foi usado um microscópio modelo 688A-1SS – da marca JEOL 5800LV (NORAN Instruments). A figura II.6 apresenta o equipamento utilizado.



Figura II.6: Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado.

Essa primeira análise no MEV tem como objetivo observar as diferentes características microscópicas de cada material, podendo assim observar porosidades e defeitos decorrentes do processo de metalização. O recurso de EDS é utilizado para obter as espectrografias dos elementos de liga presentes. Este dispositivo permite ainda a identificação e o mapeamento da distribuição dos elementos químico.

II.6. Ensaio de Corrosão

II.6.1. Ensaio de Névoa Salina

O ensaio de corrosão por névoa salina foi feito na UERJ em Nova Friburgo (IPRJ) em três chapas de cada combinação e os procedimentos para o teste foram padronizados conforme a norma ASTM B 117 [57]. As amostras foram expostas por 36 horas em uma câmara de névoa salina (figura II.7), Equilam, modelo SS 600e.



(a) (b)

Figura II.7: (a) Câmara (modelo SS 600e) para ensaio de névoa salina. (b) nível das soluções.

As câmaras, para teste de névoa salina, foram desenvolvidas para testes de camada de proteção em corpos de prova passíveis de corrosão. Segundo a Norma ASTM B 117 [57], a temperatura do ambiente de instalação e uso do equipamento deverá estar entre 18ºC ~ 28ºC. A mangueira de exaustão da névoa da câmara deve ser aberta para a atmosfera, fazendo com que o ambiente de instalação esteja isento de gases corrosivos. Já a temperatura da câmara deve ser selecionada para 35ºC e do saturador para 47ºC. Alguns parâmetros exigidos pela norma ASTM B 117 – ABNT NBR 8094 – DIN 50021 SS são:

Agentes corrosivos: Solução de NaCl (P.A.) a 5%.
pH da solução a 25ºC: 6,5 a 7,5.
Temperatura da câmara: 35ºC.
Umidade relativa: 95 a 98%.
Temperatura do saturador: 46 a 49ºC.
Pressão do saturador: 0,83 a 1,24 Kgf/cm².
Quantidade de névoa: 1 a 2 mL/h, média de 16 horas.

Na figura II.8, são indicadas as temperaturas da câmara e do saturador.



Figura II.8: Temperaturas da câmara e do saturador.

Dentro da câmara existem oito suportes que fixam as amostras (figura II.9).



F**igura II.9**: Suporte para fixar as amostras.

A solução utilizada foi de 5% de NaCl (1000g de NaCl a cada 20L de água) em água destilada ou deionizada. Esta solução é aquecida no próprio reservatório da câmara e, através de sucção por meio de ar comprimido, atravessa um bico pulverizador dando origem à névoa salina.

Nos corpos de prova foram feitos furos com brocas de 1mm em cada ponta das chapas, com a finalidade de passar um fio de nylon e amarrar esse fio nos suportes fixados dentro da câmara. As amostras foram fixadas com um ângulo de 15 a 30º com a horizontal, evitando assim um acúmulo de água na superfície da chapa, conforme é mostrado na figura II.10:



Figura II.10: Amostras fixadas em um ângulo de 15 a 30º com a horizontal.

Depois de atingidos os níveis mínimos dos reservatórios, posicionados os corpos de prova e após a regulagem da pressão do ar comprimido (4Kgf/cm² e uma vazão de 2 a 3 m³/hora) a máquina pôde ser ligada. Em seguida, regula-se a pressão do saturador entre 0,8 e 1 Kgf/cm². Após estes ajustes inicia-se a exposição das amostras.

A temperatura do saturador pré-estabelecida foi atingida após 1 hora de ensaio e a temperatura da câmara foi estabilizada após 2 horas. Após 36 horas o ensaio foi finalizado com a corrosão das amostras.

Devido à corrosão das amostras e a possível perda da sua identificação, registrada na parte inferior (aço carbono) da chapa, as amostras foram colocadas de modo que pudessem ser identificadas, mesmo com a perda da etiqueta.

A retirada das amostras foi feita com cuidado para evitar contaminações e de modo que após a retirada, elas possam ser identificadas. Assim, as amostras foram retiradas e passaram por um processo de limpeza com água, secagem e por fim colocadas em um plástico onde foram identificadas.

Para quantificação das áreas corroídas utilizou-se uma grade com quadrados de 10mm x 10mm. Foi definida a área da parte corroída, avaliada com a grade quadriculada contendo 6 quadrados de 10mm na horizontal e 8 quadrados de 10mm na vertical, totalizando 4800mm² (60mm x 80mm). Obtendo então resultados quantitativos do percentual de corrosão das chapas, em função da área total. Para cada tipo de revestimento foram utilizadas três amostras obtendo-se a média de corrosão para cada condição.

A figura II.11 apresenta o método proposto por Pickering [58] utilizado para a avaliação da corrosão.

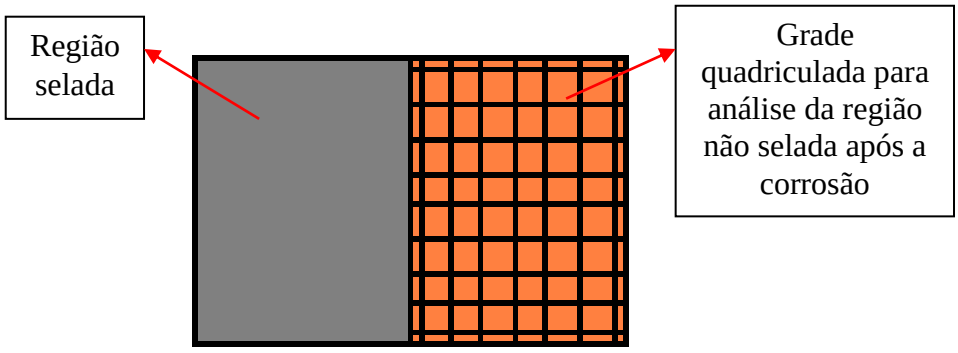


Figura II.11: Método para avaliação da corrosão por névoa salina nas amostras não seladas.

Outro método utilizado foi o método dos pontos, onde cada amostra foi dividida em 63 pontos, onde foram identificados três tipos distintos de corrosão: preta, laranja e amarela. Essas colorações foram denominadas pr, la e am respectivamente.

Foi feita uma análise quantitativa das regiões corroídas, conforme é observado na figura II.12. Obteve-se um percentual da área corroída para cada amostra e em seguida uma avaliação por pontos corroídos para cada condição estudada, seguindo a metodologia de Pickering [58].

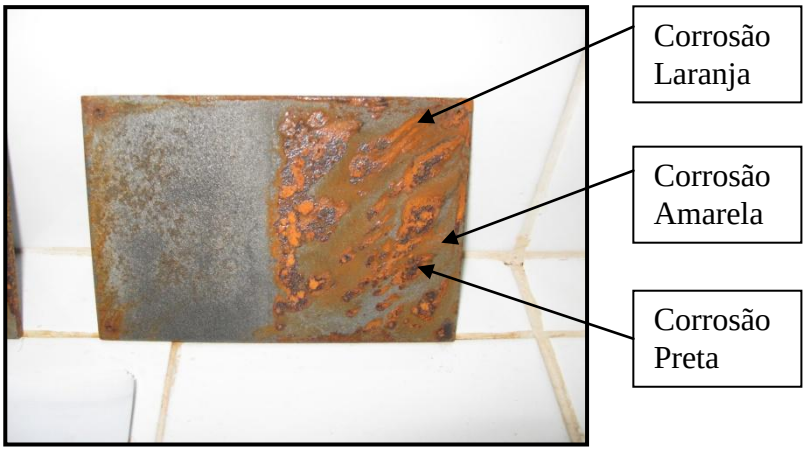


Figura II.12: Colorações da corrosão por névoa salina, encontradas em alguns revestimentos.

III.6.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) após névoa salina

Após o ensaio, uma amostra de cada condição foi cortada em um local que apresentasse as três colorações de corrosão com dimensão de 10 x 10mm. Após o corte as amostras foram embutidas, polidas e analisadas no MEV. A figura II.13 mostra exemplo do corte realizado nas amostras.

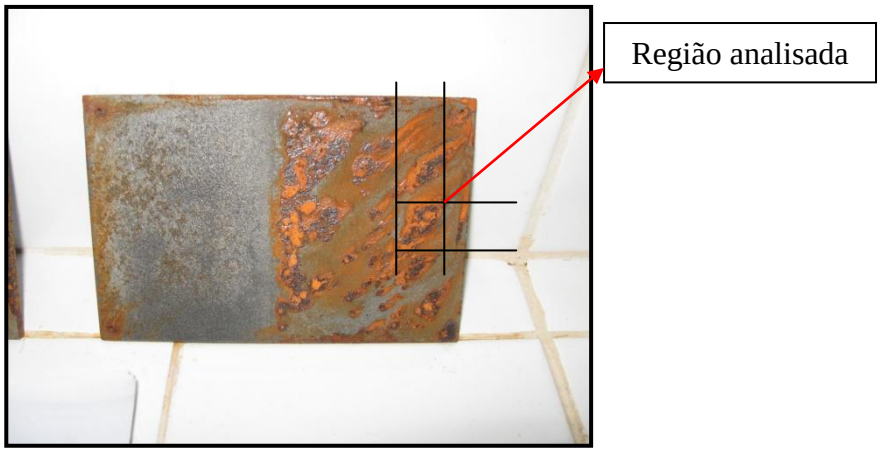


Figura II.13: Figura ilustrativa da região analisada no MEV, das amostras corroídas no ensaio de névoa salina.

II.6.2. Técnicas Eletroquímicas (potencial a circuito aberto e polarização)

Outra maneira de avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos aplicados por arco elétrico foi estudada por técnicas eletroquímicas em solução de NaCl 5% (pH = 8,0), na temperatura ambiente.

Esse ensaio, assim como a névoa salina, foi realizado em todos os cinco tipos de revestimentos, tanto os selados como os não selados. A célula eletroquímica com três eletrodos é montada tendo como contra-eletrodo um fio de platina e como eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado (ECS). O eletrólito é uma solução com 5% NaCl. A figura II.14 ilustra o sistema utilizado no ensaio.



Figura II.14: Célula eletroquímica utilizada para o ensaio de corrosão.

Para realizar as medidas eletroquímicas, a cada corpo-de-prova revestido foram conectados dois fios condutores com o objetivo de obter contato elétrico. O eletrodo de calomelano e o fio de platina também foram conectados a um potenciostato partindo da medição do potencial a circuito aberto. O potenciostato utilizado foi um VersaSTAT 3 (modelo AMETEK) acoplado a um computador para obtenção dos dados. A figura II.15 mostra o potenciostato e o computador que o controla.



(a) (b)

Figura II.15: (a) Computador e potenciostato acoplado (b) potenciostato em destaque

Durante os primeiros 3600 segundos (1 hora) ocorreu o processo de estabilização do potencial de corrosão, sem a presença de corrente elétrica. Após esta estabilização (potencial a circuito aberto) foi feita a polarização em todas as condições.

As medidas de polarização foram realizadas nas amostras imersas nos meios de solução de 5% NaCl. Na primeira fase, foi levantado o potencial de circuito aberto, que tem o objetivo de adquirir uma estabilização do potencial sem utilização de corrente. Essas medidas foram finalizadas após 1 hora de imersão. Na segunda fase, os corpos-de-prova foram submetidos à polarização potenciodinâmica em torno do potencial a circuito aberto, numa taxa de 1mV/s, partindo de um potencial 150 mV, menor do que o estabilizado na fase anterior.

II.6.3. Imersão em água do mar natural

Como a principal aplicação desses revestimentos é em águas do mar, foram coletados 6L de água em recipientes poliméricos e então levadas ao Laboratório de Materiais do CEFET-RJ. No laboratório as garrafas foram cortadas ao meio e em suas bases colocadas água do mar e em seguida a chapa metálica que já havia sido usada para corrosão por névoa salina.

As chapas tiveram a metade da parte selada e toda a parte sem selante submersas na água coletada. Esse experimento durou 45 dias, e tem como objetivo observar alguma mudança na aparência da corrosão quando a água chegar à liga intermediária de aderência ou até mesmo ao substrato. A figura II.16 mostra as amostras submersas.

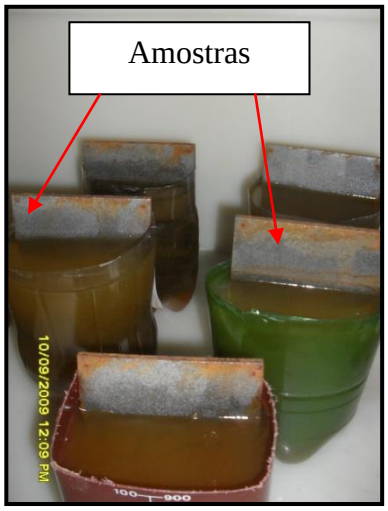
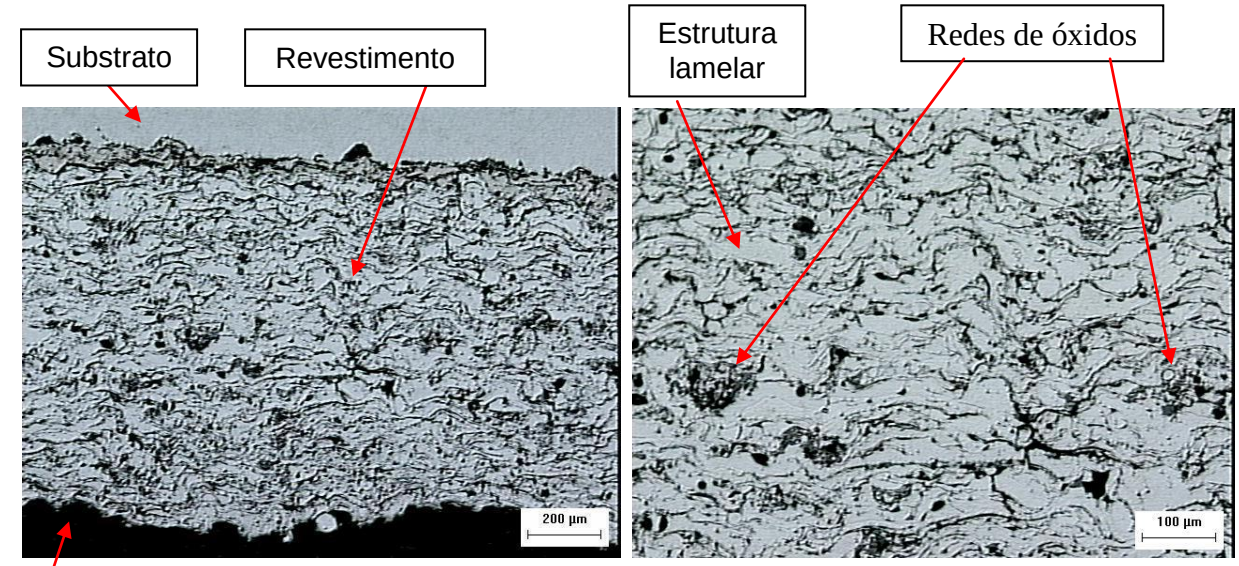


Figura II.16: Amostras expostas em água do mar natural.

Capítulo III – Resultados e Discussão

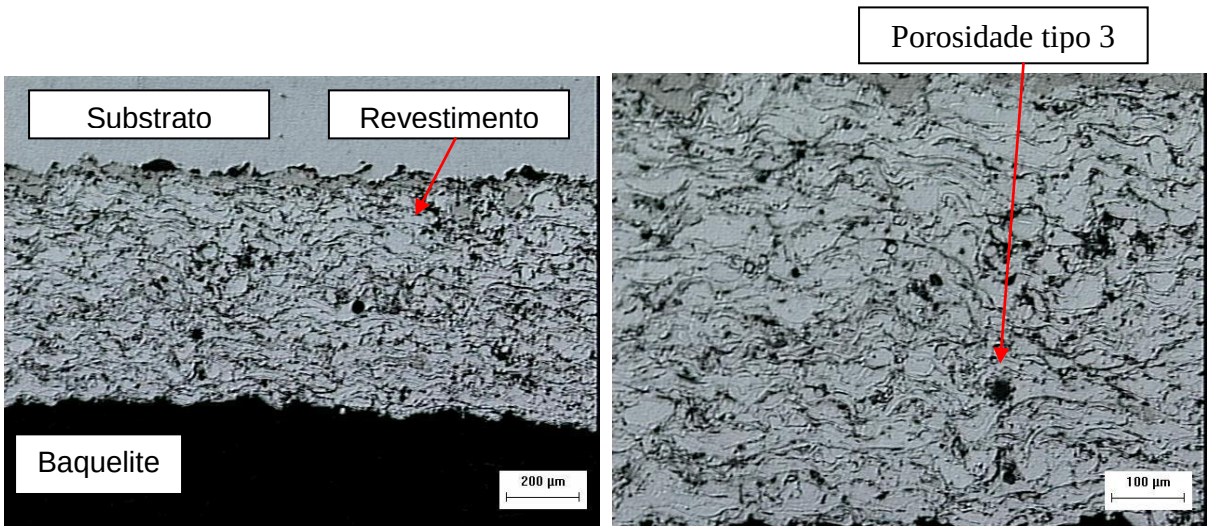
III.1. Microscopia Ótica

A seguir observa-se uma sequência de micrografias obtidas após a análise por microscopia ótica das cinco condições de revestimento estudadas (figura III.1 até III.5). A parte superior (clara) é o substrato do material e a parte inferior (escura) é o baquelite. Pelas micrografias também observa-se a interface (liga intermediária de aderência) que tem a função de gerar aderência do substrato no revestimento.



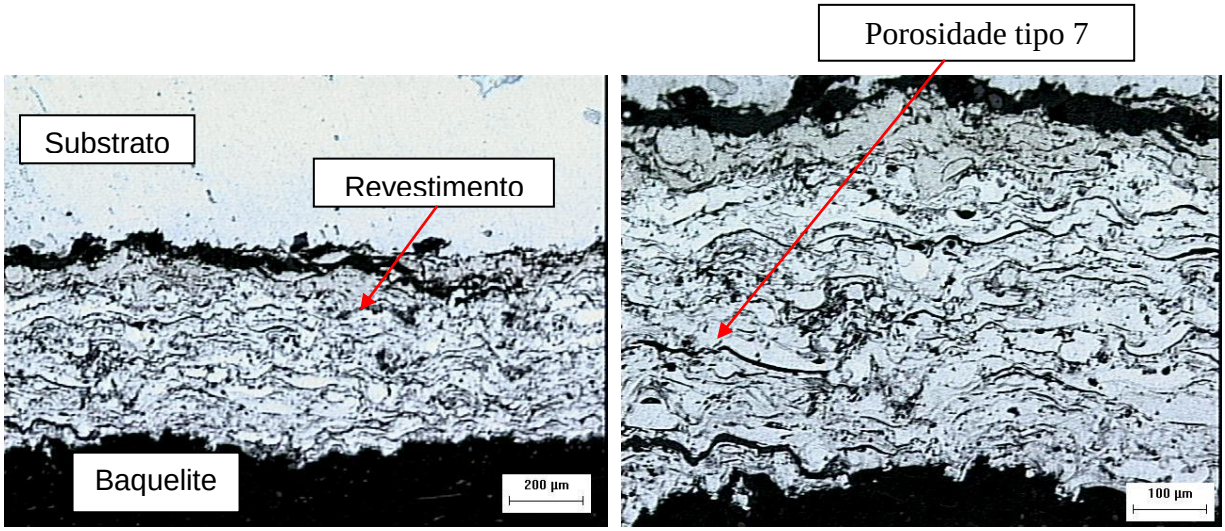
(a) Aumento original de 50x (b) Revestimento - Aumento original de 100x

Figura III.1: Micrografias da condição 1 após aspersão térmica.



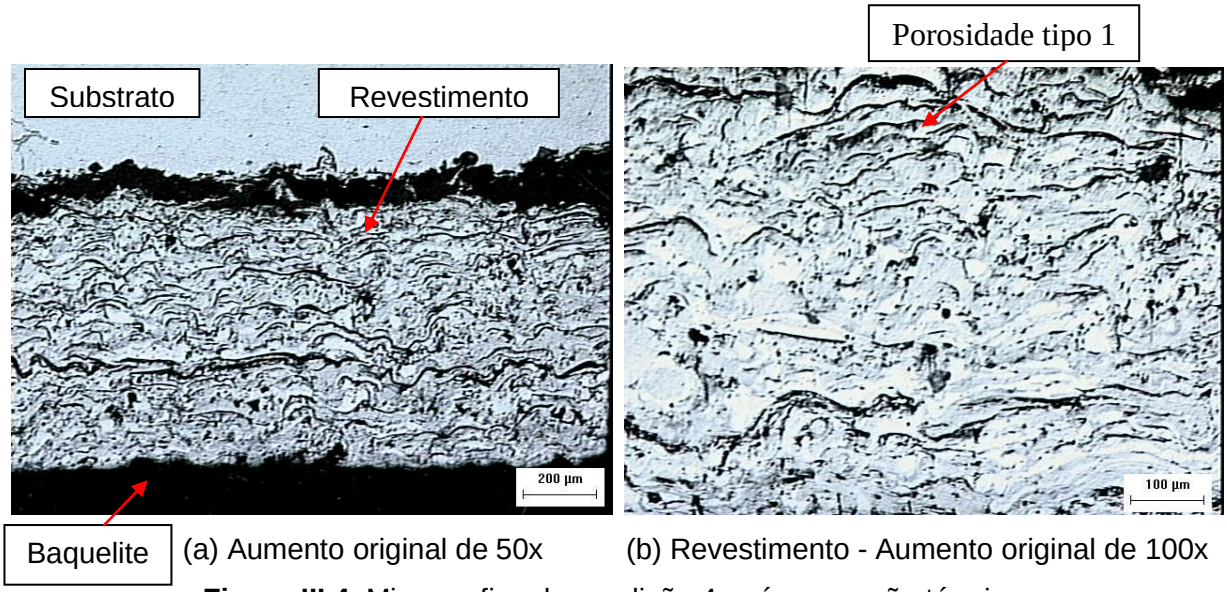
(a) Aumento original de 50x (b) Revestimento - Aumento original de 100x

Figura III.2: Micrografias da condição 2 após aspersão térmica.



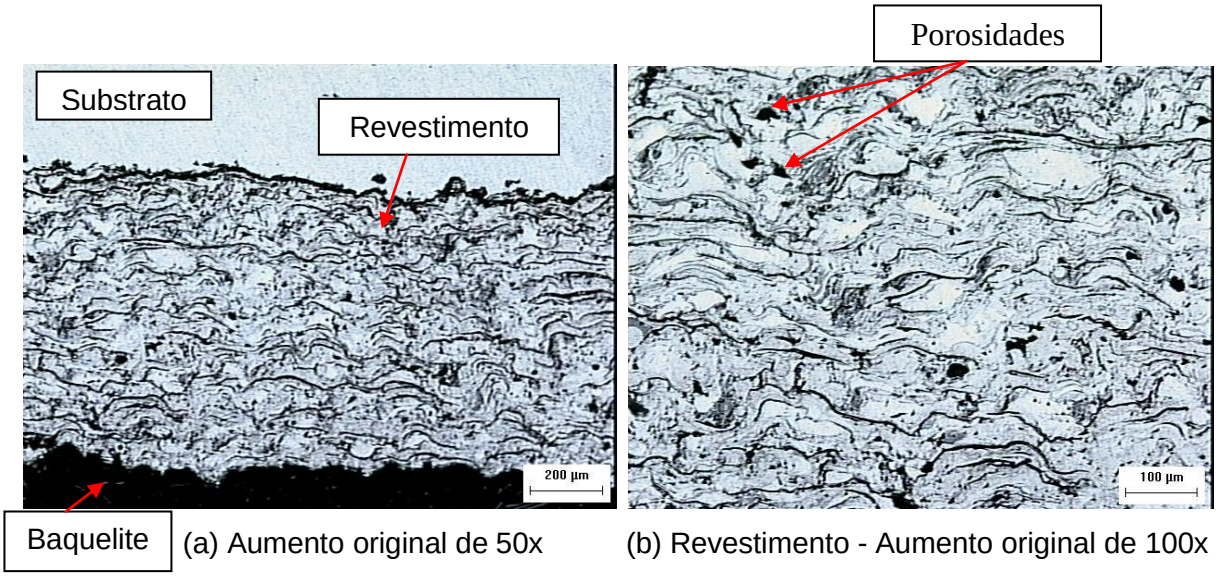
(a) Aumento original de 50x (b) Revestimento - Aumento original de 100x

Figura III.3: Micrografias da condição 3 após aspersão térmica.



(a) Aumento original de 50x (b) Revestimento - Aumento original de 100x

Figura III.4: Micrografias da condição 4 após aspersão térmica.



(a) Aumento original de 50x (b) Revestimento - Aumento original de 100x

Figura III.5: Micrografias da condição 5 após aspersão térmica.

Uma das características microestruturais mais importantes de serem analisadas é a espessura dos revestimentos depositados por aspersão térmica. Apesar da uniformidade dos revestimentos estudados neste trabalho, deve-se destacar uma diferença de espessura entre eles, conforme observado nas micrografias anteriores. Essa diferença de espessura dos revestimentos pode ser causada durante o processo de aspersão térmica, onde pode ocorrer variação em algum parâmetro, como a distância da pistola, o número de passes, a tensão ou até na corrente usada.

De acordo com a metodologia proposta por Vreijling [38], é possível observar porosidades em todas as amostras, porém as condições 3, 4 e 5 apresentam maior quantidade de porosidades em forma de lamelas (tipo 1) e de microtrincas (tipo 7). Já as condições 1 e 2 apresentam maior quantidade de porosidades em forma de bolhas formadas provavelmente após o resfriamento do metal (tipo 2 e tipo 3).

Em relação às microestruturas encontradas nos revestimentos foram observadas lamelas bem regulares, compostas de partículas que contêm em seu contorno uma fina película (cor cinza), provavelmente formada pelo contato com o oxigênio (óxidos), sendo que estas camadas são formadas de óxidos de cromo, óxidos de silício e óxidos de manganês, conforme Terres [26] avalia. Esse comportamento pode ser observado principalmente na condição 1 e na condição 2, sendo que nesta última, também nota-se um revestimento compacto de superfície uniforme.

Os comportamentos dos cinco revestimentos estão de acordo com os encontrados em aplicações por arco elétrico [4, 13, 28] onde os depósitos produzidos apresentam estruturas lamelares espessas e de tamanhos variados. Da mesma forma, já era esperada a presença de óxidos e de partículas ressolidificadas (normalmente esferoidizadas) antes do impacto, de acordo com a figura I.10. O indício de boa qualidade do revestimento pode ser observado em uma estrutura lamelar, pois esta indica a eficiência do processo de aspersão térmica.

II.1.1. Análise de porosidade

A análise de porosidade foi feita no programa Image-Pro, que possui também a função de analisador de imagens, obtidas pelo microscópio ótico. Foi preciso ajustar alguns parâmetros, como o diâmetro mínimo da porosidade (10µm), diâmetro máximo da porosidade (100µm), os tipos de porosidades encontradas e o formato das porosidades que serão consideradas na avaliação. A escolha dos valores dos diâmetros (mínimo e máximo) levou em conta valores médios encontrados na literatura, como os indicados por McPherson [36,37]. Já os tipos e o formato estão de acordo com a metodologia de Vreijling [38].

Na figura III.6 observa-se uma imagem dos principais parâmetros ajustados para avaliar a porosidade e também de algumas ferramentas utilizadas no programa Image-Pro.

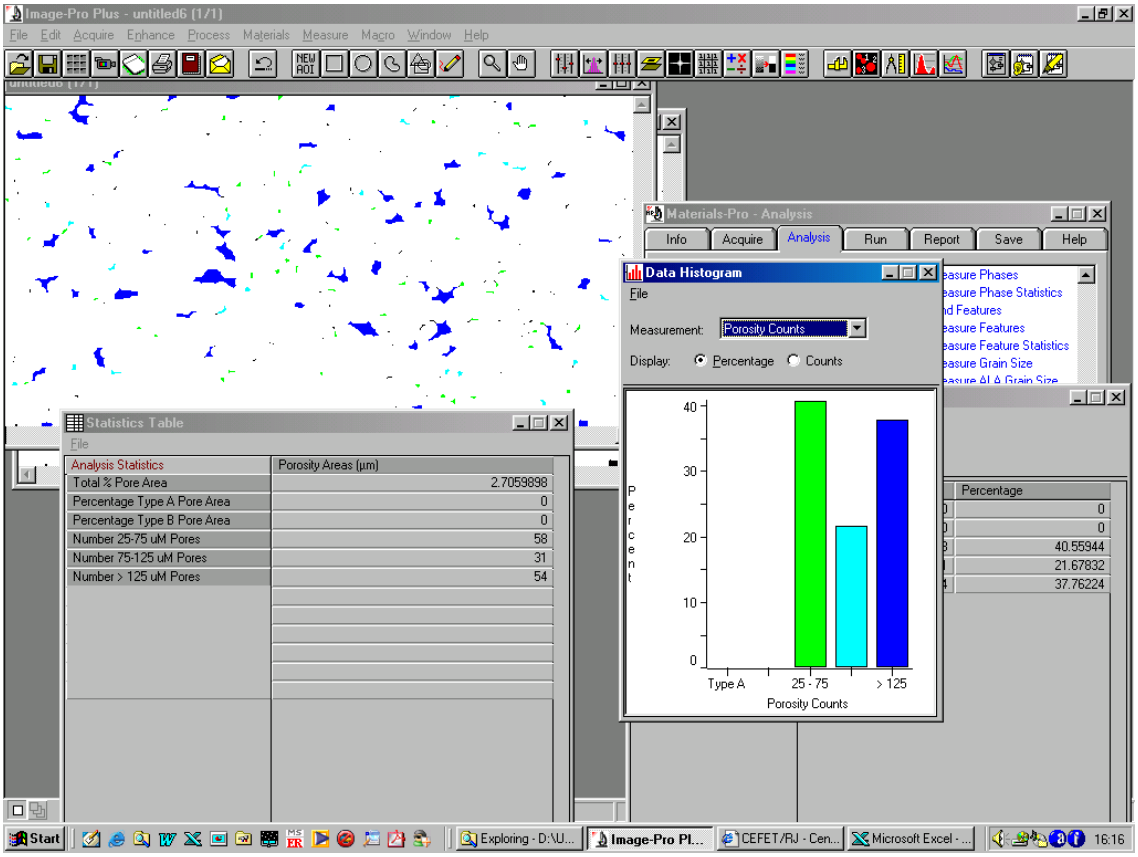


Figura III.6: Tela do programa usado para avaliação de porosidade.

A figura III.7 ilustra um dos revestimentos estudados, já preparado para contagem de porosidades.

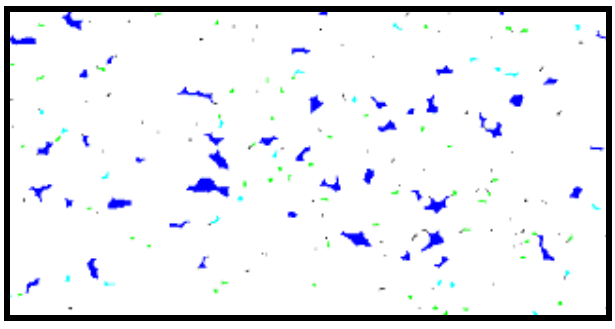


Figura III.7: Revestimento preparado para contagem de porosidade.

A análise de porosidade foi feita em 3 amostras de cada condição sem selante, com o objetivo de minimizar erros. Após a avaliação das amostras, calculou-se a média do percentual da área com porosidade de todas as condições. A tabela III.1 mostra o percentual de porosidade encontrado nas amostras pelo programa Image-Pro, obtidas por microscopia ótica.

Tabela III.1: Percentual de porosidade em cada condição.

REVESTIMENTOS	PERCENTUAL DE ÁREA COM POROSIDADE (%)
Condição 1	3,9
Condição 2	2,8
Condição 3	1,6
Condição 4	4,7
Condição 5	3,4

Este tipo de análise possui um erro de aproximadamente 14%. Esse erro pode ocorrer durante a seleção dos poros a serem analisados.

Devido ao adequado procedimento de deposição das camadas metálicas, a ocorrência de porosidade foi muito baixa, atingindo o máximo de 4,7% na condição 1 (Fe-Cr) e o mínimo de 1,6% na condição 3 (Fe-Cr-Co).

Menezes [18], Schiefler [35] e Paredes et al. [59], caracterizaram porosidades de revestimentos usando critérios de avaliação semelhantes aos deste trabalho. Comparando o presente trabalho com estes estudos [18, 35, 59], observa-se que Schiefler [35] obteve maiores percentuais de porosidade para as amostras aspergidas termicamente por arco elétrico. Do mesmo modo, Menezes [18] encontrou um valor médio de 2,5% em amostras produzidas por chama convencional e 9,8% em amostras produzidas por arco elétrico.

Por outro lado, Paredes et al. [59] verificaram o oposto de Schiefler [35] e de Menezes [18] na caracterização da porosidade de seus revestimentos, encontrando menor porosidades nas amostras produzidas por arco elétrico (3,9%) comparadas com o percentual de porosidades encontradas nas amostras produzidas por chama convencional (5,5%).

A literatura técnica [13,14,16] ainda menciona que os processos de aspersão térmica a chama convencional conferem ao revestimento maior valor de porosidade (entre 10 a 20%) comparado ao processo a arco elétrico (entre 2 a 10% de porosidade), estando de acordo com o presente estudo.

Berndt et. al. [4] observaram que revestimentos aspergidos pela técnica de arco elétrico possuem lamelas mais espessas, de vários tamanhos e com maior quantidade de óxidos do que os revestimentos aspergidos por outros processos. Nesta técnica, partículas ressolidificadas antes do impacto fazem parte da microestrutura do material. Esta estrutura pode ser melhorada pelo uso de arames de menores diâmetros, taxas de alimentação menores, 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 [4].

Como exemplo, durante o processo de aspersão térmica, o controle da temperatura e da velocidade das partículas estão diretamente relacionados ao mecanismo de impacto e deformação da lamela quando atinge o substrato, influenciando na formação de poros [39].

Vale ressaltar que existem outras variáveis que podem influenciar na qualidade do revestimento conforme é mencionado por alguns trabalhos [3, 4, 18, 26, 35, 39]. A limpeza, rugosidade do substrato, distância da pistola para o substrato, ângulo de aspersão, espessura do depósito, velocidade da partícula, entre outros parâmetros, podem prejudicar ou melhorar a qualidade do revestimento.

Terres [26] estudou a variação nos diversos parâmetros de aspersão térmica, com o intuito de otimizar a camada de revestimento aspergida. Utilizando o método de Taguchi, observou que o aumento da tensão possui forte influência na diminuição do teor de óxidos. A influência se dá devido à formação de gotas maiores e menores áreas exposta para ocorrer oxidação. Para uma tensão de 26 a 30V, Terres [26] observou em seus revestimentos de Fe-Cr um valor de porosidade menor do que 1 %, para revestimentos aplicados pelo processo de aspersão térmica a arco elétrico.

Através do método de Taguchi, Terres [26] obteve resultados que mostram a influência de cada parâmetro estudado na obtenção de menor porosidade. Terres [26] concluiu que a tensão (inversamente proporcional), a espessura dos revestimentos (inversamente proporcional), a pressão do ar comprimido (diretamente proporcional) e a distância de aspersão (diretamente proporcional) são os parâmetros que mais influenciam no percentual de porosidade do revestimento. A corrente e a escolha do abrasivo também influenciam no percentual de porosidade de acordo com a figura III.8.

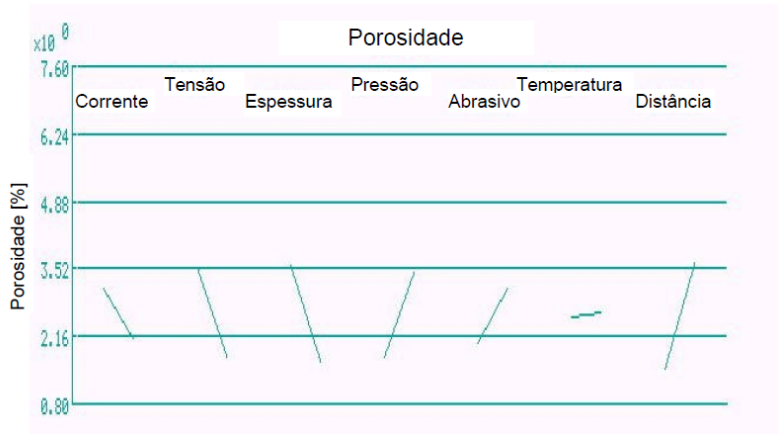


Figura III.8: Efeito dos parâmetros de aspersão na porosidade [26].

No trabalho citado anteriormente, observaram-se valores reduzidos de porosidade em revestimentos de ferro e cromo, depositados pelo processo de arco elétrico com a tensão de 30V. Observou-se também uma diminuição no percentual de porosidade com o aumento dessa tensão utilizada. Isto pode ser um dos motivos da baixa porosidade encontrada nos revestimentos estudados neste trabalho, já que a tensão utilizada foi de 40V. Uma tensão ainda mais alta possibilita a diminuição do percentual de porosidade.

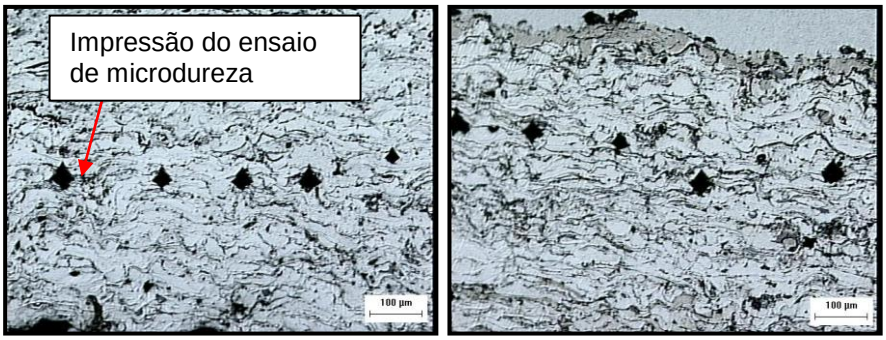
A metodologia de Vreijling [38], utilizada para classificação de porosidade, é de grande importância no estudo de revestimentos obtidos por aspersão térmica, mas como qualquer método exige bom senso para minimizar os erros. Para uma avaliação de porosidade é necessário que haja um critério que diferencie e selecione, de maneira correta, os poros encontrados nos revestimentos.

Apesar da uniformidade dos revestimentos, na avaliação feita por microscopia ótica, as condições 4 e 5 foram as que trouxeram mais dificuldade na classificação de porosidades. A presença de diversos tipos de porosidades foi um dos fatores que dificultaram esta análise.

Provavelmente o uso de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiria uma avaliação mais precisa na quantificação de porosidade que o MO.

III.2. Microdureza Vickers

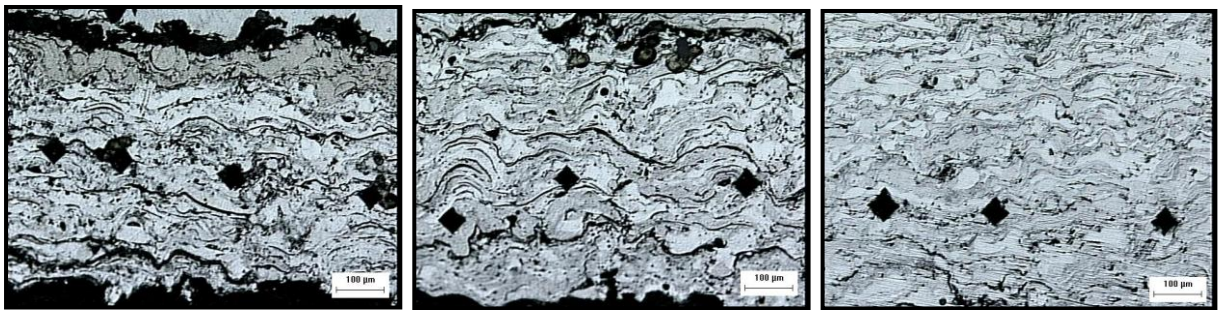
As impressões do penetrador no perfil do revestimento das amostras foram analizadas no microscópio óptico, como pode ser observado nas figuras III.9 e III.10.



(a) (b)

Figura III.9: Impressão do penetrador nas amostras da condição 1(a) e 2 (b), utilizando a análise de regiões aleatórias.

.



(a) (b) (c)

Figura III.10: Impressões do penetrador nas amostras da condição 3 (a), 4 (b) e 5 (c), utilizando a análise de regiões aleatórias.

A seguir, observam-se os resultados dos três tipos de análises (1, 2, 3) realizadas durante o ensaio de microdureza Vickers. Essas análises têm o objetivo de avaliar a dureza em diferentes regiões do material.

Com os valores obtidos de microdureza, foram levantados gráficos para verificar o comportamento de microdureza (HV 500) nos revestimentos. Esses gráficos apresentam a média de microdureza Vickers com o desvio padrão de cada condição.

ANÁLISE 1: Análise de microdureza Vickers em regiões sem defeitos ao longo do revestimento (apenas na estrutura lamelar).

Na tabela III.2 e na figura III.11 são observados os valores das microdureza Vickers (HV 500) no revestimento, em grãos isentos de defeitos. Foram realizadas nove medições para cada amostra, permitindo o cálculo da média e do desvio padrão.

Tabela III.2: Valores de Microdureza Vickers do revestimento em grãos sem defeitos.

	Média (HV 500)	Desvio Padrão
Condição 1	524,4	±108
Condição 2	524,2	±106
Condição 3	296,0	±36
Condição 4	242,0	±40
Condição 5	250,0	±19

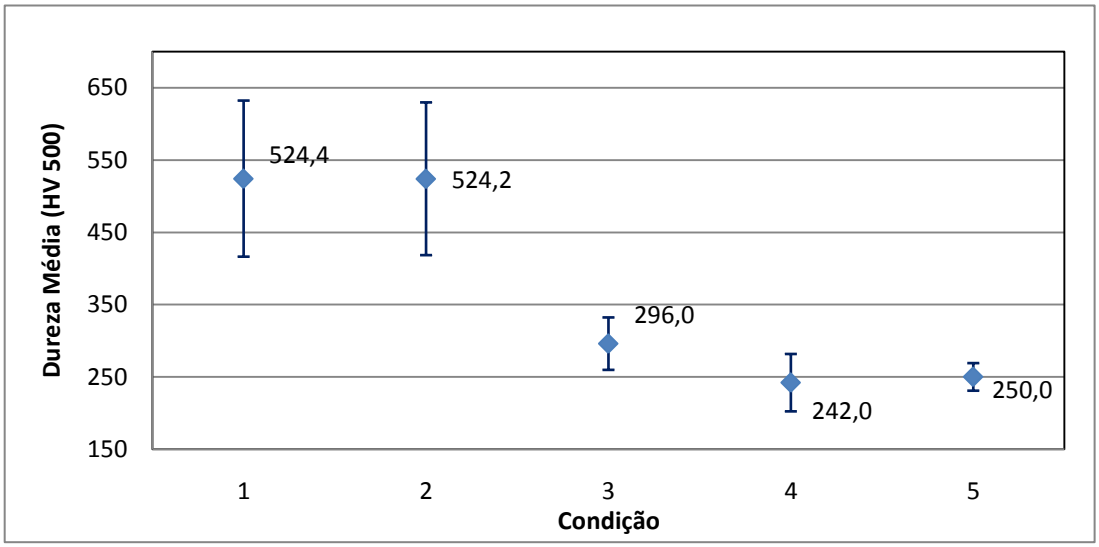


Figura III.11: Dureza Média (HV 500) com desvio padrão para cada condição em grãos sem defeito.

ANÁLISE 2: Análise de microdureza Vickers em regiões com ou sem defeitos ao longo do revestimento (regiões aleatórias)

A seguir, na tabela III.3 e na figura III.12, são apresentados as médias e os desvios calculados após as nove medições de microdureza Vickers (HV 500), em grãos aleatórios (com ou sem defeitos), no perfil do revestimento.

Tabela III.3: Valores de Microdureza Vickers do revestimento em grãos aleatórios.

	Média (HV 500)	Desvio Padrão
Condição 1	476,9	±61
Condição 2	449,0	±53
Condição 3	307,3	±36
Condição 4	250,9	±28
Condição 5	279,6	±43

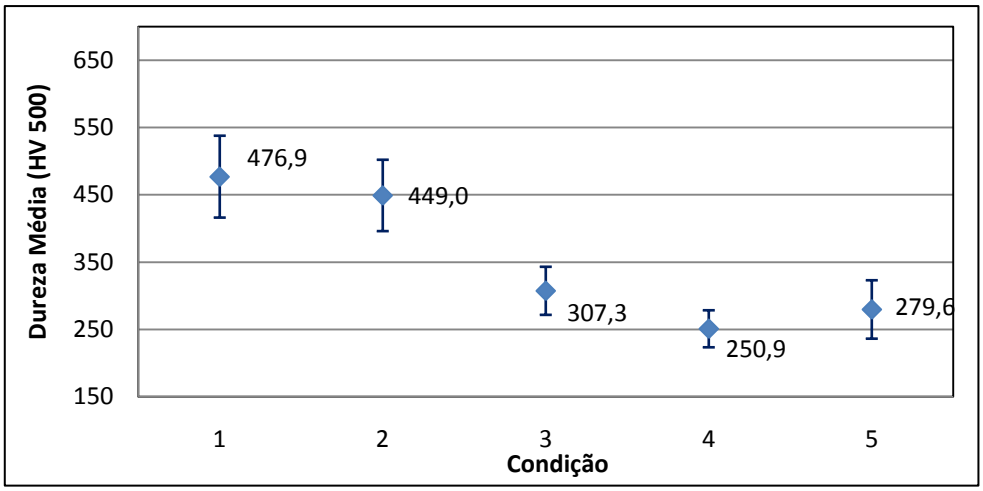


Figura III.12: Dureza Média (HV 500) com desvio padrão para cada condição em grãos aleatórios.

ANÁLISE 3: Análise de microdureza Vickers desde a superfície do revestimento até o substrato, passando pela liga intermediária de aderência.

Foi observado o comportamento da dureza ao longo da camada (transversal) do revestimento, avaliando a dureza desde a superfície do revestimento até o substrato, passando pela liga intermediária de aderência. A figura III.13 mostra uma impressão de microdureza no substrato, uma na liga intermediária e o início da sequência de impressões realizadas no revestimento.

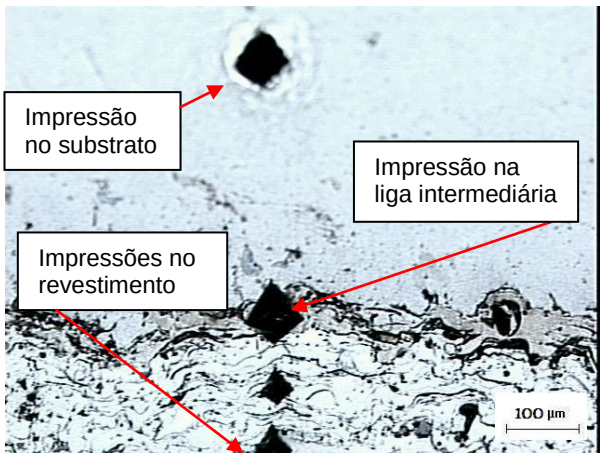


Figura III.13: Exemplo de impressões de microdureza desde o revestimento até o substrato.

Na tabela III.4 são apresentados os valores de microdurezas Vickers (HV 500) observados ao longo da camada do revestimento. A impressão foi realizada desde a superfície do revestimento (medição 1) até o substrato, passando pela liga intermediária de aderência (interface – medição 10).

Tabela III.4: Valores de Microdureza Vickers na camada do revestimento (transversal).

Medições (HV 500)	Condição 1	Condição 2	Condição 3	Condição 4	Condição 5
1	329,6	304,2	202,7	358,0	258,1
2	631,8	439,5	285,4	349,5	302,1
3	461,2	713,3	329,9	215,0	220,8
4	492,4	576,2	316,8	261,3	239,9
5	374,8	513,1	286,1	160,8	201,0
6	546,6	383,7	342,5	221,8	238,2
7	437,1	385,9	331,6	338,1	377,1
8	244,9	369,2	311,6	337,2	278,1
9	326,6	396,5	366,3	282,2	264,9
10 (Interface)	123,0	139,4	141,7	124,0	149,9

OBS: Média dos valores de Microdureza Vickers no substrato: 132,8 HV

A tabela III.5 e a figura III.14 mostram a média calculada com os nove valores de microdureza na camada do revestimento e também o desvio padrão para cada condição.

Tabela III.5: Média dos valores de Microdureza Vickers (HV 500) na camada do revestimento.

	Média (HV 500)	Desvio Padrão
Condição 1	427,2	±121
Condição 2	453,5	±127
Condição 3	308,1	±47
Condição 4	280,4	±71
Condição 5	264,5	±52

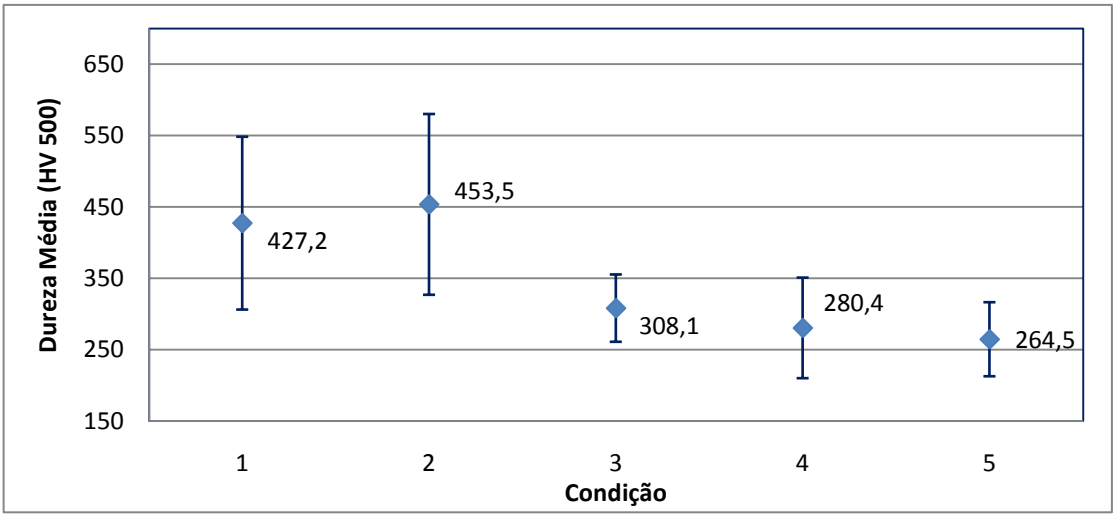


Figura III.14: Média com desvio padrão dos valores de Dureza (HV 500) ao longo da camada (transversal) do revestimento para cada condição.

No ensaio de microdureza Vickers ao longo da camada do revestimento, observou-se valores médios de microdureza próximos entre as condições 3, 4 e 5, que tiveram valores menores que a condição 1 (427,2 HV) e que a condição 2 (453,5 HV). Notam-se dois grupos com características semelhantes de microdureza.

O valor médio de dureza ao longo da camada de revestimento de composição Fe – Cr (B) / Fe – Cr (Ni) (Condição 1) foi bem próximo do revestimento de composição Fe – Cr (Ni) / Co – Cr (W) (Condição 2) que obteve o maior valor. Sabe-se que a condição 3 apresenta composição química semelhante a da condição 2, contudo não obteve valores de microdureza Vickers elevados como a condição 2. Provavelmente devido à presença de algum elemento de liga, como por exemplo, o boro presente apenas nas condições 1 e 2.

A tabela III.6 e a figura III.15 mostram uma comparação entre os valores de microdureza Vickers para cada condição, observados nos 3 ensaios realizados.

Tabela III.6: Valores médios de Microdureza Vickers (HV 500).

Tipo de medição de dureza (HV)	Cond. 1	Cond. 2	Cond. 3	Cond. 4	Cond. 5
Grãos aleatórios	476,9	449,0	307,3	250,9	279,6
Grãos sem defeitos	524,4	524,2	296,0	242,0	250,0
Camada do revestimento	427,2	453,5	308,1	280,4	264,5

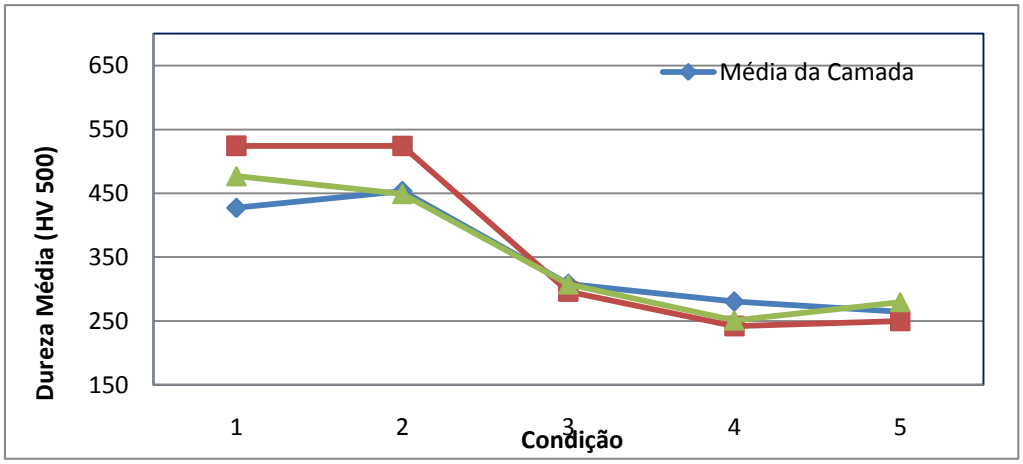


Figura III.15: Valores Médios de Dureza (HV 500) para cada amostra.

Foi possível identificar uma grande diferença entre o valor médio da dureza do substrato (132,8 HV) e o valor médio de dureza dos revestimentos observados na figura III.15. Essa diferença mostra a eficiência de revestimentos metálicos aspergidos termicamente em substratos de aço carbono, para aplicações em ambientes que necessitam de elevada dureza mecânica.

O estudo realizado por Santos [28], mostrou que a liga 95MXC (revestimento composto por 63%Fe, 28%Cr, 0,16%C, 1,79%Si, 1,65%Mn, 3,66%B) obteve um valor médio de

microdureza Vickers (871,2), com carga de 200gf, bem superior ao valor médio dos outros revestimentos avaliados pelo autor. A influência destes elementos de liga está de acordo com o presente trabalho indicando a eficiência dos elementos ferro (Fe) e boro (B) em componentes que necessitam de alta dureza superficial.

Em outro trabalho, que também avalia o efeito da composição química em revestimentos obtidos por aspersão térmica, Schiefler [35] indica que fases duras (normalmente boretos) são formadas durante a solidificação do material, aumentando a dureza e melhorando a resistência ao desgaste dos revestimentos depositados. Este comportamento indica que os maiores valores médios de dureza das condições 1 e 2 foram encontrados devido à provável formação de boretos.

Análises feitas por Gonzáles et.al. [55], ainda relacionando a composição química e dureza do revestimento, mostram que um revestimento formado pela liga NiCrBSiC é capaz de oferecer certas propriedades de interesse. O cromo aumenta a resistência à oxidação e corrosão a altas temperaturas e aumenta a dureza do revestimento formando precipitados muito duros. O boro reduz a temperatura de fusão e ajuda na formação de fases duras. O silício é adicionado ao revestimento para elevar propriedades de fluência da liga e o carbono produz carbonetos com altos níveis de dureza que aumenta a resistência.

Verifica-se, no atual trabalho, a presença do elemento químico boro (B) nas condições 1 e 2. Com os resultados observados em outros trabalhos, provavelmente este elemento facilita o endurecimento do revestimento após a formação de boretos após o choque deste elemento de liga com o substrato.

Um novo desenvolvimento na produção de arames almados baseia-se em tubos metálicos preenchidos com pó, antes de serem processados na forma de arames. Por exemplo, arames deste tipo podem ser fabricados a partir de tubos de ligas ferrosas preenchidos com pós contendo cromo (Cr), boro (B) e silício (Si). Durante a aspersão térmica no interior da pistola, o pouco tempo em que as partículas oriundas do arame fundido permanecem no estado líquido, é suficiente para permitir que o ferro forme ligas com esses elementos, conforme Kreye et al. [60]. Os arames usados para formação das condições estudadas apresentam estas características.

Estudos feitos por Berndt et. al. [4] mostram que as inclusões de óxidos aumentam a dureza do revestimento e isto pode gerar revestimentos quebradiços, pois óxidos fraturam facilmente. No presente trabalho, na avaliação feita por microscopia ótica, observou-se elevada presença de óxidos nas amostras da condição 1 e 2 (figura III.1 e III.2), sendo as condições de maior microdureza Vickers.

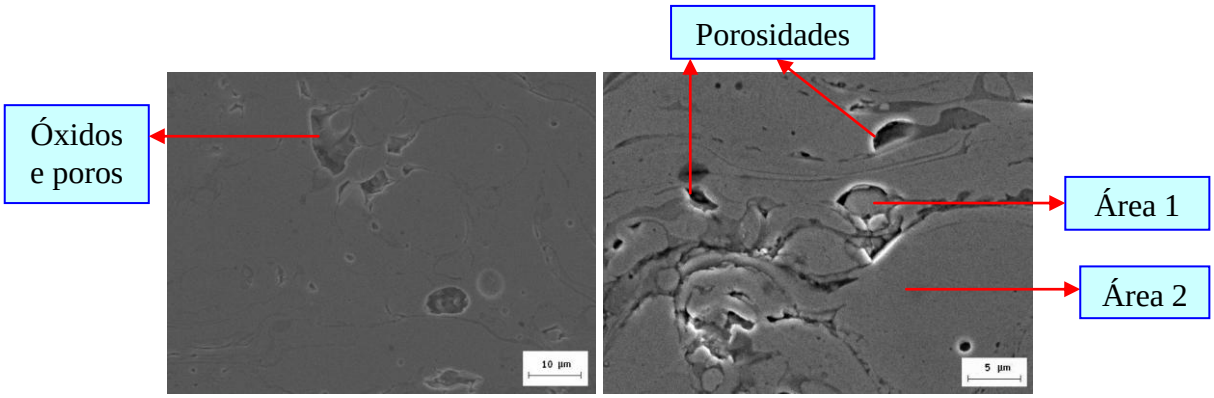
III.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de Microscópia Eletrônica de Varredura (MEV) foi usada para estudar aspectos de difícil avaliação por Microscopia Ótica (MO), como a presença de microtrincas, tipos de porosidades, interface (substrato-revestimento), além da possibilidade de identificação dos principais elementos de liga presentes nos cinco tipos de revestimento.

A seguir são apresentadas as micrografias de cada condição não seladas obtidas no MEV. Para cada micrografia foram obtidos dois espectros (EDS), de análise pontual, indicando os elementos de liga presentes. Na figura III.16 (a) são mostrados detalhes de óxidos e de porosidades encontrados na condição 1. Já na figura III.16 (b) observam-se defeitos na microestrutura do mesmo revestimento com um aumento maior, com análises feitas nas áreas 1 e 2.

A figura III.17 mostra um espectro da área 1 que identifica presença de ferro e cromo em quantidades bem superiores a dos outros elementos químicos. Nessa região é possível observar um defeito de solidificação causado, provavelmente, pela diferença no ponto de solidificação do ferro e do cromo. A figura III.18 mostra o espectro de EDS da área 2 que identifica maior presença de ferro na estrutura lamelar do revestimento. Também nota-se a presença, em menor intensidade, de silício (Si).

A presença de cromo (entre 24 e 26%) nos revestimentos se deve ao fato que este elemento de liga forma óxido com uma relativa facilidade [26], aumenta a dureza do revestimento [12] e eleva a resistência à corrosão [12, 26]. Além disso, o cromo também é utilizado como refinador de grão e para diminuir a incidência de trincas resultantes de tensões [29].



(a) Aumento original 1000X (b) Aumento original 2000X

Figura III.16: Morfologias da condição 1 não selada: (Ni – Al) - Fe – Cr (B) / Fe – Cr (Ni).

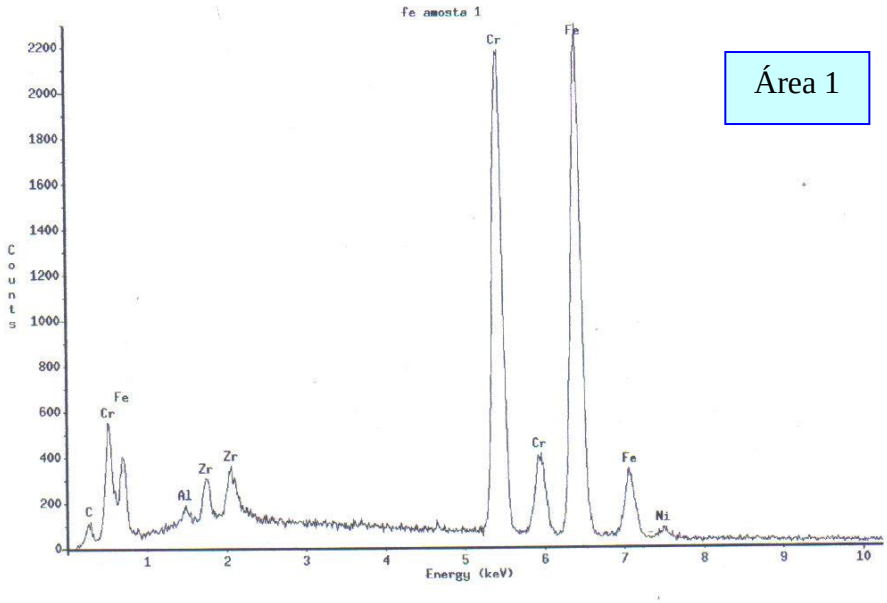


Figura III.17: Espectro de EDS dos elementos da área 1, conforme figura III.16.

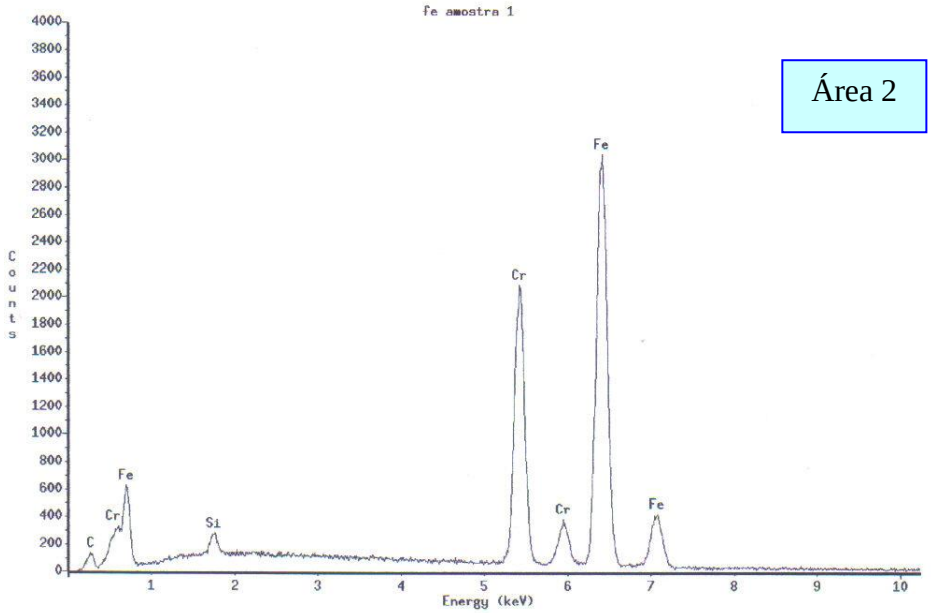


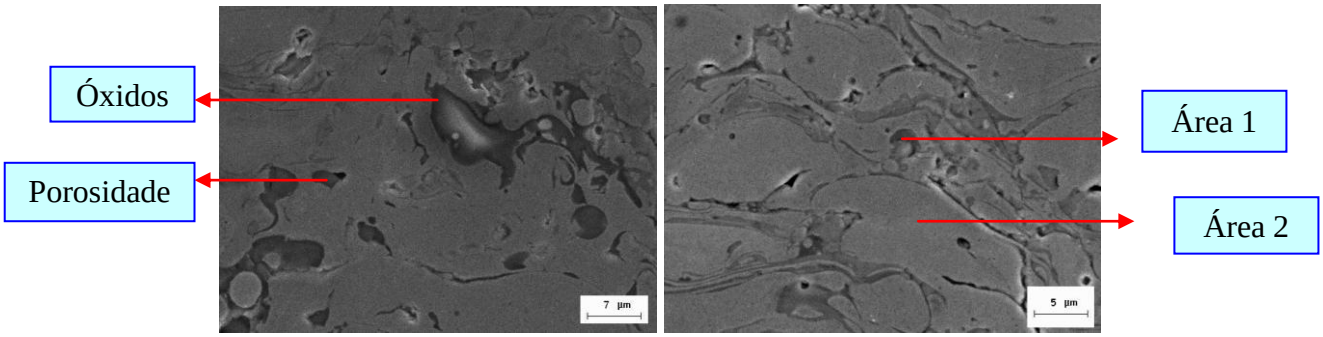
Figura III.18: Espectro de EDS dos elementos da área 2, conforme figura III.16.

A figura III.19 (a) mostra microestrutura da interface substrato-revestimento, que apresenta defeitos, provavelmente causados por salpicos durante o processo de aspersão térmica. Já na figura III.19 (b) são mostrados detalhes da condição 2, com análises feitas nas áreas 1 (estrutura lamelar menor) e 2 (estrutura lamelar maior).

As figuras III.20 e III.21 mostram os espectros obtidos dessas áreas, mostrando presença significativa de cobalto nessas lamelas. Neste revestimento, além do cobalto, estão presentes os elementos de liga Fe, Cr e Si**.**

Pukasiewicz [61] notou que na microestrutura aspergida de uma liga de cromo e cobalto são observados três diferentes estruturas; poros, identificado pelas regiões pretas, os óxidos, regiões cinza mais escuras e a fase metálica, cinza com tonalidade mais clara. Observou-se uma diminuição na espessura das lamelas, um aumento no diâmetro das gotas pré-solidificadas na região de transferência, e um aumento nos salpicos com a elevação da pressão.

Nos revestimentos da condição 2, observam-se óxidos em maior quantidade e porosidades em menor quantidade do que nos revestimentos da condição 1. Nota-se, na condição 2, que a estrutura das lamelas são maiores do que as estruturas das lamelas da condição 1. Este fato também influencia na formação de porosidades, já que estruturas lamelares maiores possibilitam menores quantidades de poros.



(a) Aumento original 1500X (b) Aumento original 2000X

Figura III.19: Morfologias da condição 2 não selada: (Ni – Al) - Fe – Cr (B) / Co – Cr (W).

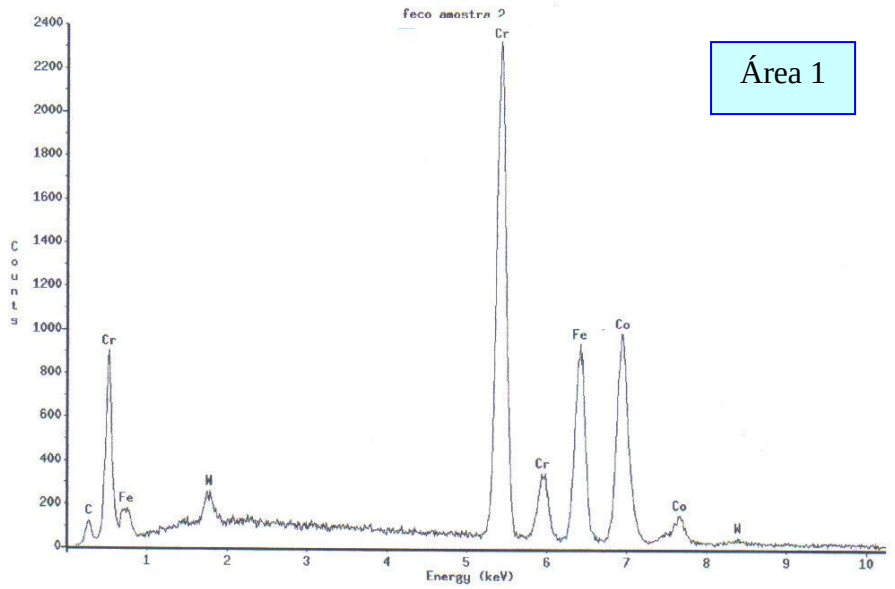


Figura III.20: Espectro de EDS dos elementos da área 1, conforme figura III.19.

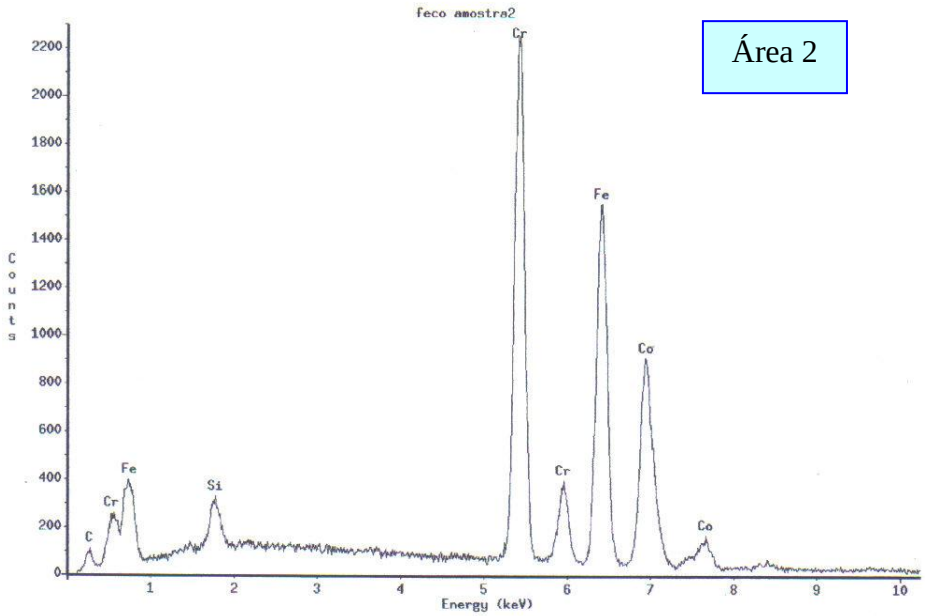
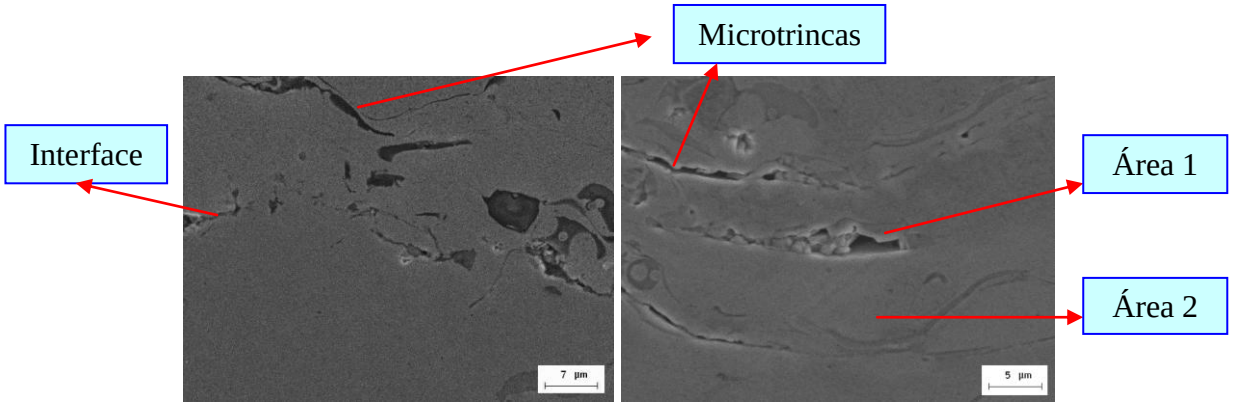


Figura III.21: Espectro de EDS dos elementos da área 2, conforme figura III.19.

A figura III.22 (a) mostra detalhe da interface substrato-revestimento, podendo-se observar em detalhes, a sua aderência com o substrato. Na figura III.22 (b) são mostrados detalhes do revestimento da condição 3, com análises feitas das áreas 1 (defeito) e 2 (estrutura lamelar).

As figuras III.23 e III.24 mostram os espectros obtidos das áreas estudadas da condição 3**,** apresentando maior percentual de cobalto e menor percentual de ferro do que as áreas estudadas da condição 2.

Nota-se na condição 3, que a estrutura lamelar é mais espessa do que as outras condições. Com isso, a presença de porosidade é menor nos revestimentos dessas condições. Assim, as micrografias obtidas no microscópio ótico e a análise de porosidade observada na tabela comprovam o baixo percentual de porosidade das amostras da condição 3.



(a) Aumento original 1500X (b) Aumento original 2000X

Figura III.22: Morfologias da condição 3 não selada: (Ni – Al) - Fe – Cr (Ni) / Co – Cr (W).

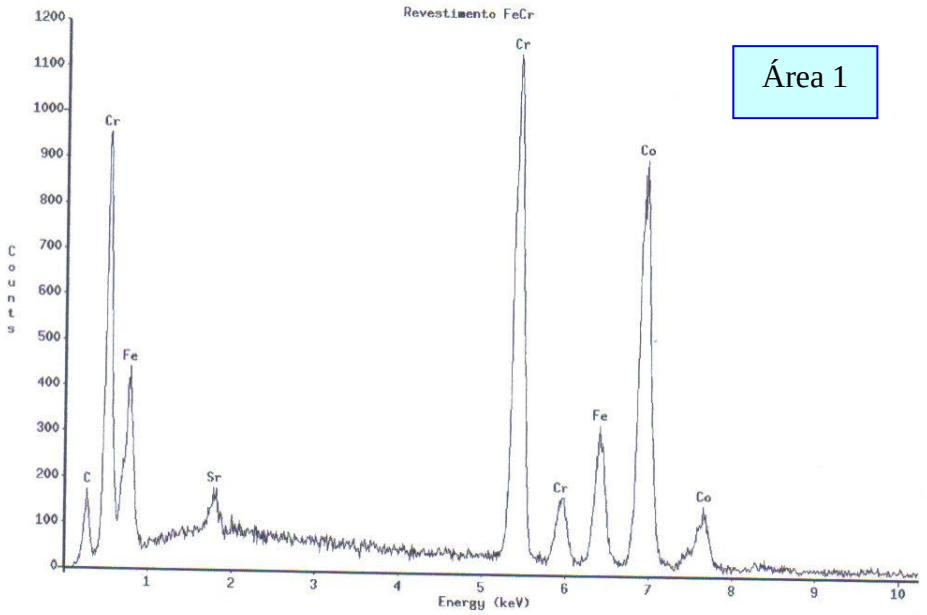


Figura III.23: Espectro de EDS dos elementos da área 1, conforme figura III.22.

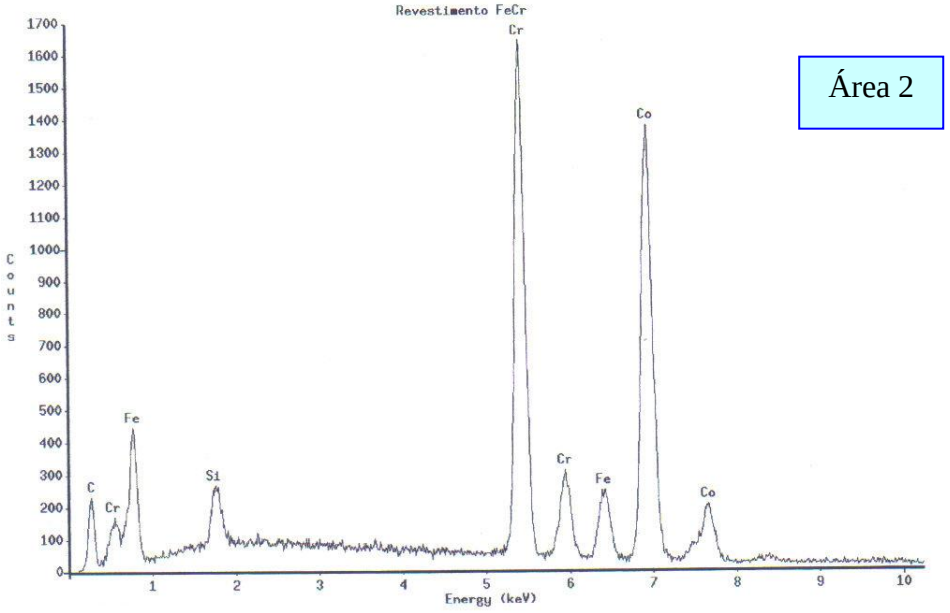
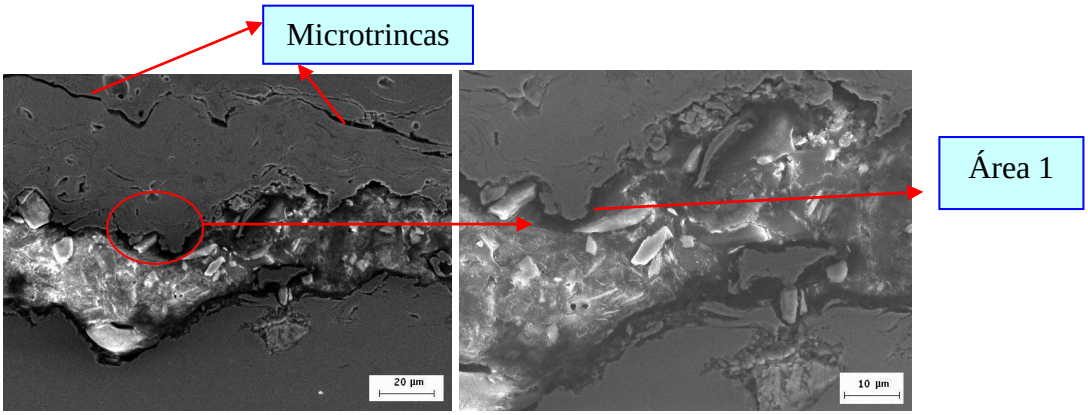


Figura III.24: Espectro de EDS dos elementos da área 1, conforme figura III.22.

Na figura III.25 são mostrados detalhes da condição 4, com análise feita na área 1 (interface). Observa-se nesta micrografia (condição), a presença de microtrincas acima da interface substrato-revestimento. Na interface é observada uma coloração mais clara do que a do revestimento.

Pelo espectro, é observada na figura III.26, a presença de óxido de alumínio, que provavelmente é devido ao processo de jateamento abrasivo feito com óxido de alumínio G.20.

A figura III.27 mostra outra micrografia da interface substrato-revestimento (liga intermediária) com o seu espectro, indicando um percentual elevado de ferro na área 2 (estrutura lamelar), além de cromo e níquel.



(a) Aumento original 500X (b) Aumento original 1000X

Figura III.25: Morfologias da condição 4 não selada: (Ni – Cr) - Co – Cr (W) / Fe – Cr (Ni)

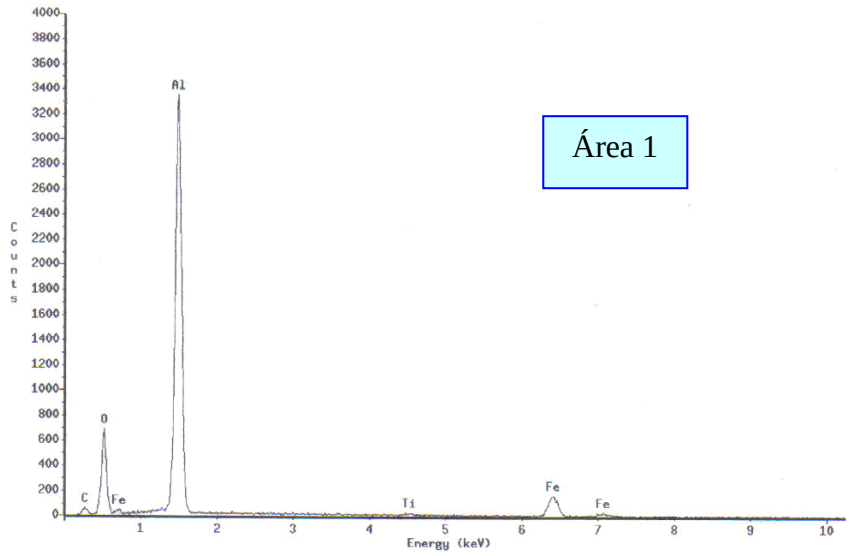


Figura III.26: Espectro de EDS dos elementos da área 1, conforme figura III.25.

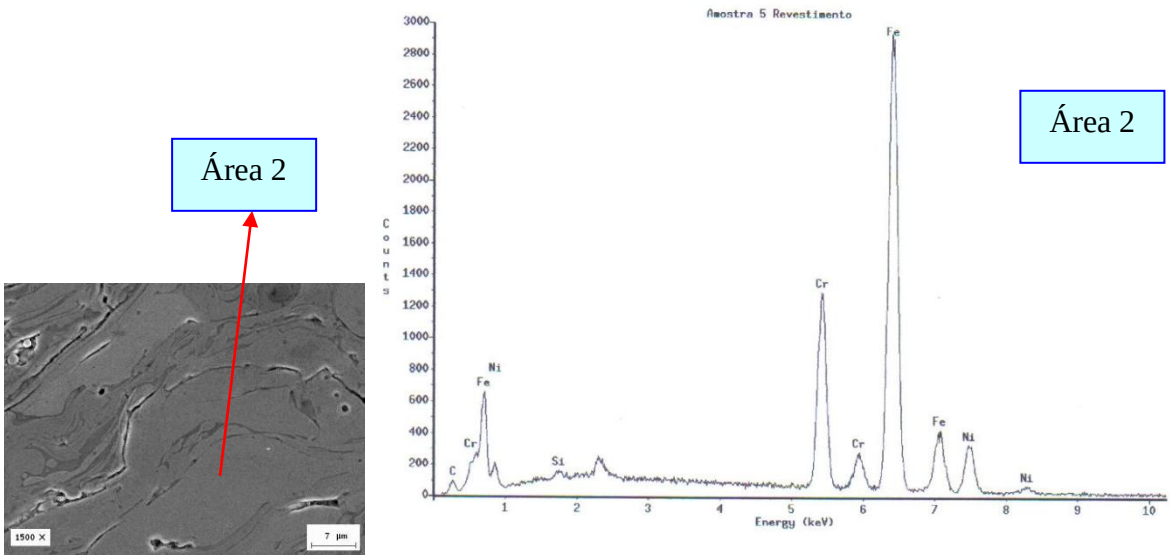


Figura III.27: Morfologia da condição 4 não selada e espectro dos elementos da área 2.

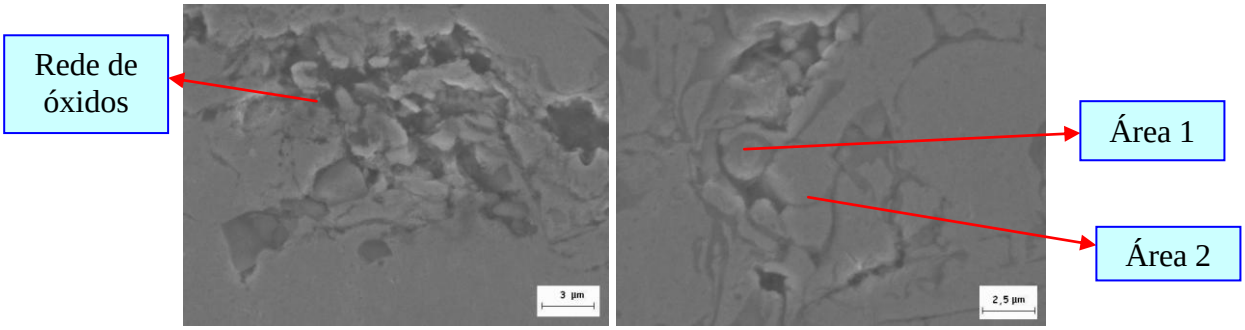
Na figura III.28 (a) é mostrada uma micrografia da interface substrato-revestimento, onde é possível identificar um defeito, provavelmente criado durante o processo de aspersão térmica. Esse defeito apresenta porosidades e rede de óxidos que dificulta a aderência da liga intermediária de aderência (interface) com o substrato.

A figura III.28 (b) mostra o revestimento da condição 5, apresentando detalhes de uma estrutura de grãos menores rodeados de defeitos de solidificação. Na figura III.29 e III.30 é apresentado o espectro EDS das áreas 1 e 2 do revestimento da condição 5. Esses espectros mostram um percentual significativo de níquel.

O níquel permite melhorar a estabilidade dimensional e a resistência mecânica em temperaturas elevadas sendo, portanto, muito usado na fabricação de pistões para motores. Entretanto, um teor de níquel da ordem de 5 % causa elevada contração. Sendo assim, comercialmente utiliza-se o níquel em teores que vão de 0,5 a 3 % [29].

As condições 4 e 5 apresentam um percentual de níquel superior a 5%, sendo este um forte indicativo da presença de microtrincas no revestimento de condição 4 e defeitos no revestimento de condição 5. Já na condição 3, que tem 2,4% de níquel no seu revestimento, também é observada microtrincas, porém com dimensões mais reduzidas.

Como esperado, a análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou vantagens em relação à microscopia ótica (MO), quando avalia-se revestimentos obtidos por aspersão térmica. A avaliação de aspectos importantes como formação de trincas, interface substrato / revestimento, regularidade da camada, tipos de poros, são obtidos com maior clareza por MEV.



(a) Aumento original 3000X (b) Aumento original 4000X

Figura III.28: Morfologia da condição 5 não selada: (Ni – Cr) - Fe – Cr (Ni) / Fe – Cr (Ni)

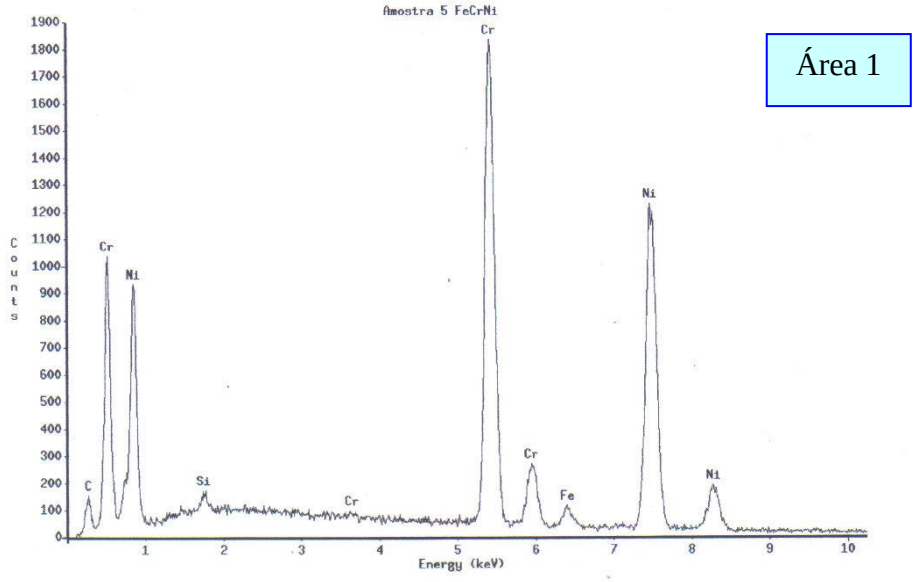


Figura III.29: Espectro de EDS dos elementos da área 1, conforme figura III.28.

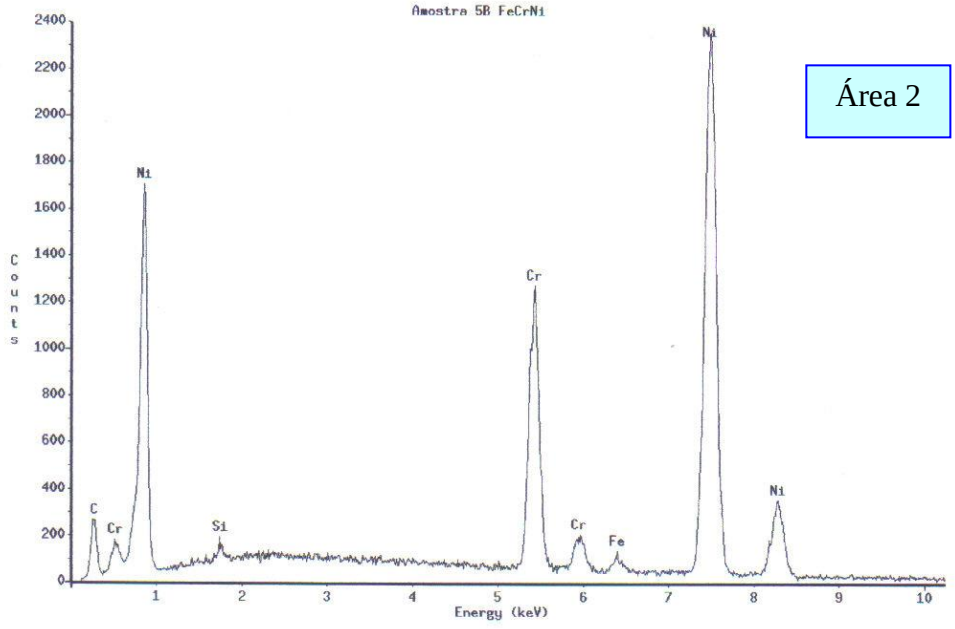


Figura III.30: Espectro de EDS dos elementos da área 2, conforme figura III.28.

III.4. Ensaio de Corrosão

III.4.1. Ensaio de Névoa Salina

Após a finalização do ensaio de névoa salina, desligou-se a máquina em seu painel e então após 36 minutos a tampa da câmara foi aberta para retirada dos corpos de prova. A figura III.31 mostra a câmara de névoa salina antes da retirada das amostras.



Figura III.31: Amostras corroídas na posição de 15 a 30^{o} com a horizontal dentro da câmara de névoa salina.

Observando as amostras corroídas é possível notar diferenças no desempenho dos revestimentos, principalmente entre amostras não seladas e as amostras seladas, que permaneceram praticamente intactas.

As figuras de III.32 até III.36 mostram as amostras após o ensaio de névoa salina. Após cada figura encontram-se os resultados do percentual de corrosão pelo método da área e pelo método de pontos, calculados de modo semelhante ao de Pickering [58].

As bordas de todas as amostras foram ignoradas na avaliação, já que não estão protegidas pelo revestimento.

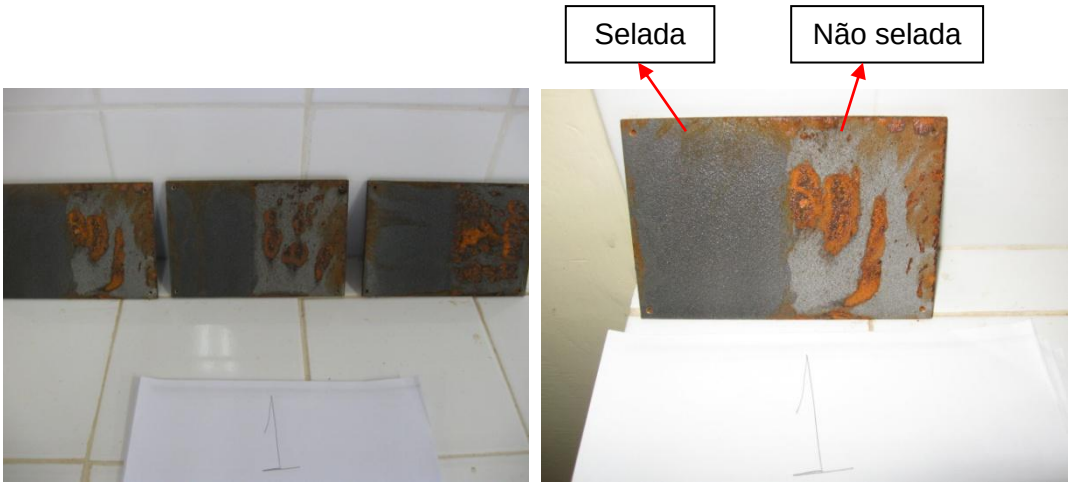


Figura III.32: Aspecto das amostras da condição 1 após o ensaio de névoa salina.
(Ni – Al) - Fe – Cr (B) / Fe – Cr (Ni).

Medição por área

1ª Amostra	**2ª Amostra**	**3ª Amostra**
Área total avaliada: 4800 mm²	*Área total avaliada: 4800 mm²*	*Área total avaliada: 4800 mm²*
Corrosão laranja: 700 mm² Corrosão preta: 600 mm² Corrosão amarela: 600 mm² Área total corroída: 1900 mm²	Corrosão laranja: 800 mm² Corrosão preta: 600 mm² Corrosão amarela: 800 mm² Área total corroída: 2200 mm²	Corrosão laranja: 1100 mm² Corrosão preta: 1900 mm² Corrosão amarela: 100 mm² Área total corroída: 3100 mm²
Percentual de área corroída: 1900/4800 = 40%	Percentual de área corroída: 2200/4800 = 46%	Percentual de área corroída: 3100/4800 = 64%

MÉDIA DA ÁREA CORROÍDA = 50%

Medição por pontos

1ª Amostra	**2ª Amostra**	**3ª Amostra**
Total de 63 pontos	Total de 63 pontos	Total de 63 pontos
5am + 10pr + 8la = 23 pontos	12am + 5pr + 17la = 34pontos	2am + 25pr + 22la = 49pontos
Percentual de ptos corroídos: 23/63 = 36%	Percentual de ptos corroídos 34/63 = 54%	Percentual de ptos corroídos 49/63 = 78%

MÉDIA DE PONTOS CORROÍDOS = 56%

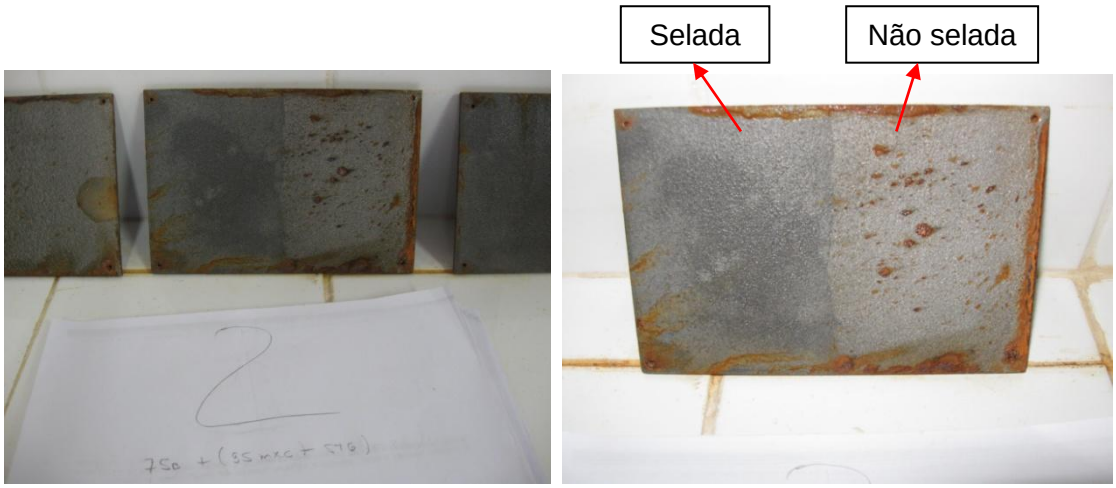


Figura III.33: Aspecto das amostras da condição 2 após o ensaio de névoa salina.

(Ni – Al) - Fe – Cr (B) / Co – Cr (W).

Medição por área

1ª Amostra	**2ª Amostra**	**3ª Amostra**
Área total avaliada: 4800 mm²	*Área total avaliada: 4800 mm²*	*Área total avaliada: 4800 mm²*
Corrosão laranja: 200 mm²	Corrosão laranja: 200 mm²	Corrosão laranja: 100 mm²
Corrosão preta: 0 mm²	Corrosão preta: 0 mm²	Corrosão preta: 100 mm²
Corrosão amarela: 400 mm²	Corrosão amarela: 300 mm²	Corrosão amarela: 100 mm²
Área total corroída: 600 mm²	Área total corroída: 500 mm²	Área total corroída: 300 mm²
Percentual de área corroída: 600/4800 = 12%	Percentual de área corroída: 500/4800 = 10%	Percentual de área corroída: 300/4800 = 6%

MÉDIA DA ÁREA CORROÍDA = 10%

Medição por pontos

1ª Amostra	**2ª Amostra**	**3ª Amostra**
Total de 63 pontos	Total de 63 pontos	Total de 63 pontos
8am + 0pr + 2la = 10	2am + 0pr + 6la = 8	2am + 1pr + 2la = 5
Percentual de ptos corroídos: 10/63 = 16%	Percentual de ptos corroídos: 8/63 = 13%	Percentual de ptos corroídos: 5/63 = 8%

MÉDIA DE PONTOS CORROÍDOS = 12%

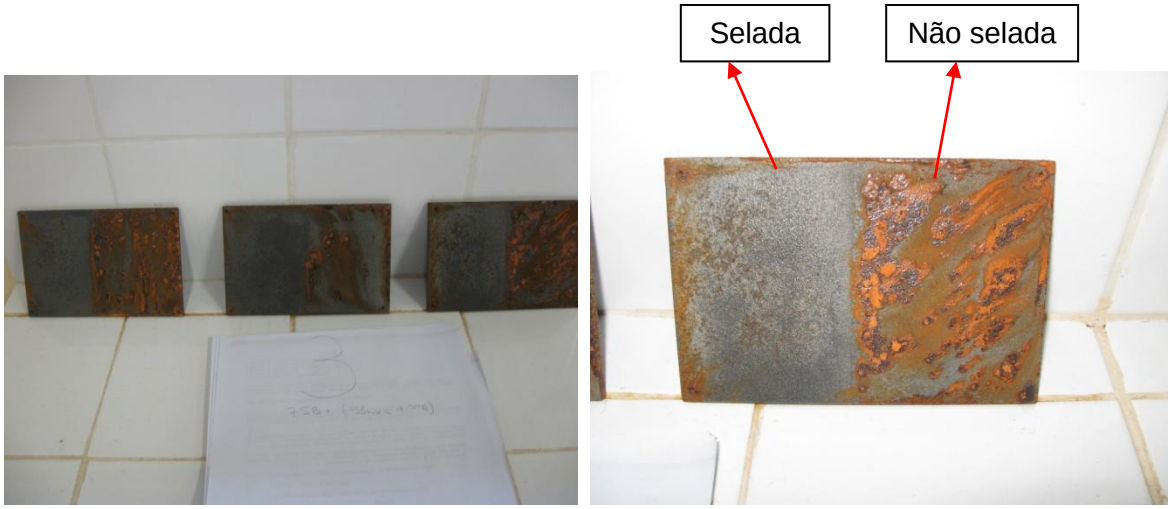


Figura III.34: Aspecto das amostras da condição 3 após o ensaio de névoa salina.

(Ni – Al) - Fe – Cr (Ni) / Co – Cr (W).

Medição por área

1ª Amostra	**2ª Amostra**	**3ª Amostra**
Área total avaliada: 4800 mm²	*Área total avaliada: 4800 mm²*	*Área total avaliada: 4800 mm²*
Corrosão laranja: 2100 mm²	Corrosão laranja: 1400 mm²	Corrosão laranja: 500 mm²
Corrosão preta: 1200 mm²	Corrosão preta: 1400 mm²	Corrosão preta: 400 mm²
Corrosão amarela: 1200 mm²	Corrosão amarela: 1600 mm²	Corrosão amarela: 1600 mm²
Área total corroída: 4500 mm²	Área total corroída: 4400 mm²	Área total corroída: 2500 mm²
Percentual de área corroída: 4500/4800 = 94%	Percentual de área corroída: 4400/4800 = 92%	Percentual de área corroída: 2500/4800 = 52%

MÉDIA DA ÁREA CORROÍDA = 80%

Medição por pontos

1ª Amostra	**2ª Amostra**	**3ª Amostra**
Total de 63 pontos	Total de 63 pontos	Total de 63 pontos
22am + 14pr + 20la = 56	22am + 14pr + 19la = 55	14am + 4pr + 14la = 32
Percentual de ptos corroídos: 56/63 = 89%	Percentual de ptos corroídos: 55/63 = 87%	Percentual de ptos corroídos: 32/63 = 51%

MÉDIA DE PONTOS CORROÍDOS = 76%

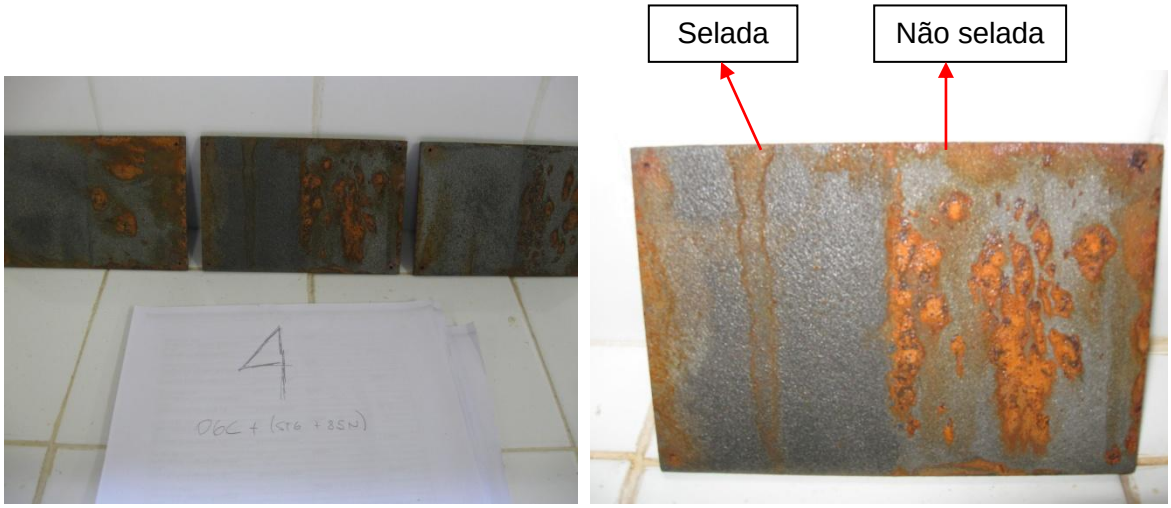


Figura III.35: Aspecto das amostras da condição 4 após o ensaio de névoa salina.
(Ni – Cr) - Co – Cr (W) / Fe - Cr (Ni).

Medição por área

1ª Amostra	**2ª Amostra**	**3ª Amostra**
Área total avaliada: 4800 mm²	*Área total avaliada: 4800 mm²*	*Área total avaliada: 4800 mm²*
Corrosão laranja: 100 mm²	Corrosão laranja: 600 mm²	Corrosão laranja: 1200 mm²
Corrosão preta: 500 mm²	Corrosão preta: 200 mm²	Corrosão preta: 100 mm²
Corrosão amarela: 400 mm²	Corrosão amarela: 1200 mm²	Corrosão amarela: 600 mm²
Área total corroída: 2000 mm²	Área total corroída: 2000 mm²	Área total corroída: 1900 mm²
Percentual de área corroída: 2000/4800 = 42%	Percentual de área corroída: 2000/4800 = 42%	Percentual de área corroída: 1900/4800 = 40%

MÉDIA DA ÁREA CORROÍDA = 41%

Medição por pontos

1ª Amostra	**2ª Amostra**	**3ª Amostra**
Total de 63 pontos	Total de 63 pontos	Total de 63 pontos
17am + 2pr + 21la = 40	17am + 1pr + 28la = 46	11am + 7pr + 12la = 31
Percentual de ptos corroídos: 40/63 = 63%	Percentual de ptos corroídos: 46/63 = 73%	Percentual de ptos corroídos: 31/63 = 49%

MÉDIA DE PONTOS CORROÍDOS = 62%

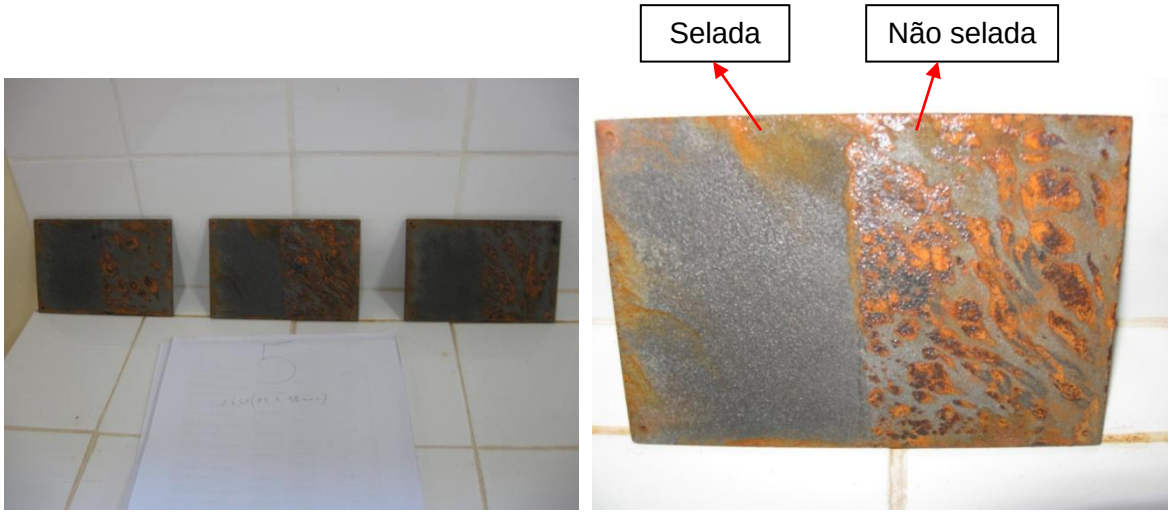


Figura III.36: Aspecto das amostras da condição 5 após o ensaio de névoa salina. (Ni – Cr) – Fe - Cr (Ni) / Fe – Cr (Ni).

Medição por área

1ª Amostra	**2ª Amostra**	**3ª Amostra**
Área total avaliada: 4800 mm²	*Área total avaliada: 4800 mm²*	*Área total avaliada: 4800 mm²*
Área de corrosão laranja: 1300 mm²	Área de corrosão laranja: 1200 mm²	Área de corrosão laranja: 1000 mm²
Área de corrosão preta: 1500 mm²	Área de corrosão preta: 1800 mm²	Área de corrosão preta: 700 mm²
Área de corrosão amarela: 200 mm²	Área de corrosão amarela: 400 mm²	Área de corrosão amarela: 300 mm²
Área total corroída: 3000 mm²	Área total corroída: 3400 mm²	Área total corroída: 2000 mm²
Percentual de área corroída: 3000/4800 = 62%	Percentual de área corroída: 3400/4800 = 70%	Percentual de área corroída: 2000/4800 = 42%

MÉDIA DA ÁREA CORROÍDA = 58%

Medição por pontos

1ª Amostra	**2ª Amostra**	**3ª Amostra**
Total de 63 pontos	Total de 63 pontos	Total de 63 pontos
3am + 17pr + 16la = 36	3am + 27pr + 15la = 45	5am + 5pr + 11la = 21
Percentual de ptos corroídos: 36/63 = 57%	Percentual de ptos corroídos: 45/63 = 71%	Percentual de ptos corroídos: 21/63 = 33%

MÉDIA DE PONTOS CORROÍDOS = 54%

A tabela III.7 mostra um resumo dos resultados do percentual de corrosão enquanto que a figura III.37 mostra uma comparação dos resultados de cada condição dos revestimentos estudados.

Tabela III.7: Resumo dos resultados do percentual de corrosão superficial dos revestimentos.

Medição por Área	Condição 1	Condição 2	Condição 3	Condição 4	Condição 5
Amostra 1	40%	12%	94%	42%	62%
Amostra 2	46%	10%	92%	42%	71%
Amostra 3	64%	6%	52%	40%	42%
Média	**50%**	**10%**	**80%**	**42%**	**58%**
Medição por Pontos	Condição 1	Condição 2	Condição 3	Condição 4	Condição 5
Amostra 1	37%	16%	89%	63%	57%
Amostra 2	54%	13%	87%	73%	71%
Amostra 3	78%	8%	51%	49%	33%
Média	**56%**	**12%**	**76%**	**62%**	**54%**

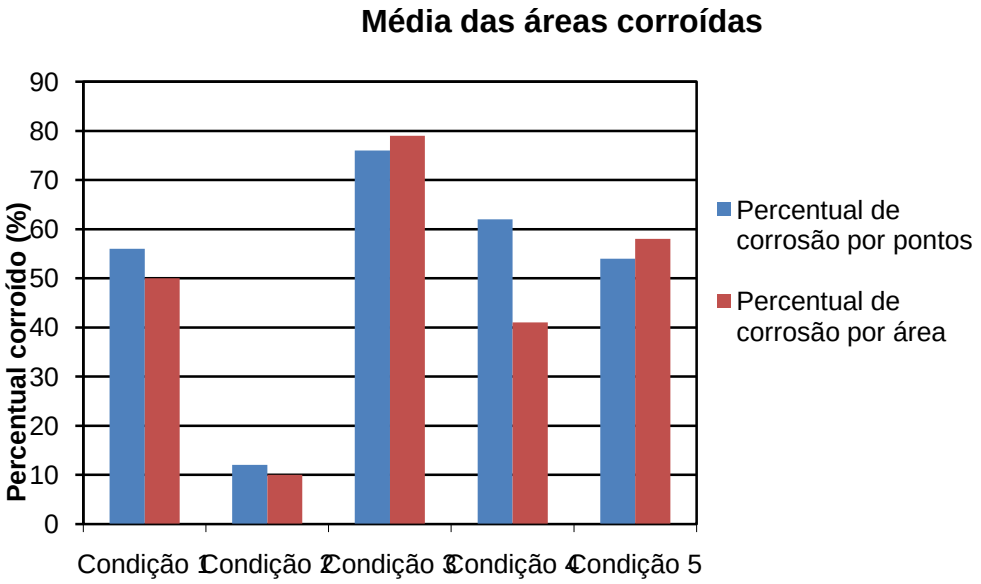


Figura III.37: Percentual médio de corrosão de cada condição.

Avaliando os resultados das metodologias (por ponto e por área) usadas para quantificar o percentual corroído, nota-se resultados similares entre os métodos, para todas as condições estudadas.

É importante ressaltar que em todas as amostras com selante permaneceram praticamente intactas, sem nenhum sinal de corrosão. Este comportamento é compreensível, visto que essas amostras com selante possuem uma barreira adicional.

Com os resultados obtidos e com o gráfico comparando as condições, é possível identificar que a condição 3 foi a que obteve maior percentual de corrosão por névoa salina (corrosão acelerada). A condição 2, com uma média de 10% e 12%, obteve o melhor desempenho no ensaio de névoa salina. Esse desempenho diferenciado em relação às outras condições, provavelmente se deve a formação de uma película protetora, devido a presença

dos elementos de liga tungstênio, boro e principalmente o cobalto, encontrados combinados apenas na condição 2.

Em seu estudo, McIntyre [62] revelou que a adição de molibdênio aumenta a resistência à corrosão por pites. Átomos de Mo reagem com o metal nas áreas ativas, onde existem falhas na camada superficial e com isto a atividade destas áreas decresce possibilitando a formação de uma camada mais uniforme e estável. Nas composições que contém o elemento ferro, formam-se camadas de $FeMoO_4$.

Utilizando os resultados do estudo em ambientes corrosivos, analisado por McIntyre, pode-se dizer que, no atual trabalho, a condição 2 possuiu apenas pequenos pontos de corrosão, que possivelmente são formação de corrosão por pites, conforme mostra figura I.28. Observando os elementos químicos presentes nesse revestimento, nota-se que a presença de molibdênio é bem inferior às outras condições, o que provavelmente diminuiu a resistência à corrosão por pites do revestimento de condição 2.

Rodriguez [63] explica que a quebra ou perda da passividade associada à nucleação de ponto de ataque corrosivo (pites) pode ocorrer quando fatores eletroquímicos, mecânicos ou químicos produzem a remoção localizada da película passiva. A presença de trincas ou poros no óxido pode causar a entrada da solução e ataque do metal abaixo do óxido.

No atual trabalho, ocorreu um processo corrosivo acelerado resultando em percentuais de corrosão acima de 50% da superfície total do revestimento. É possível que esse elevado percentual de corrosão seja devido ao processo corrosivo acelerado que o ensaio de névoa salina emprega aos materiais presentes na câmara em elevada temperatura.

Outra provável causa da elevada degradação do revestimento é o processo de formação de óxido de ferro hidratado, conhecido como ferrugem vermelha, conforme explica Souza [64]. Para essa formação, o hidróxido ferroso [$Fe(OH)_2$] sofre transformação para hidróxido de ferro [$Fe(OH)_3$], que é mais instável e, subsequentemente, transformado para o óxido de ferro hidratado (corrosão vermelha), que assemelha-se com a hematita. Portanto, íons metálicos podem permanecer dissolvidos na solução ou formar compostos insolúveis ao se combinarem com elementos não metálicos, como mostra a reação (eq. 14) [35].

$$2Fe(OH)_2 + ½\ O_2 + H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 \qquad \textbf{eq.14}$$

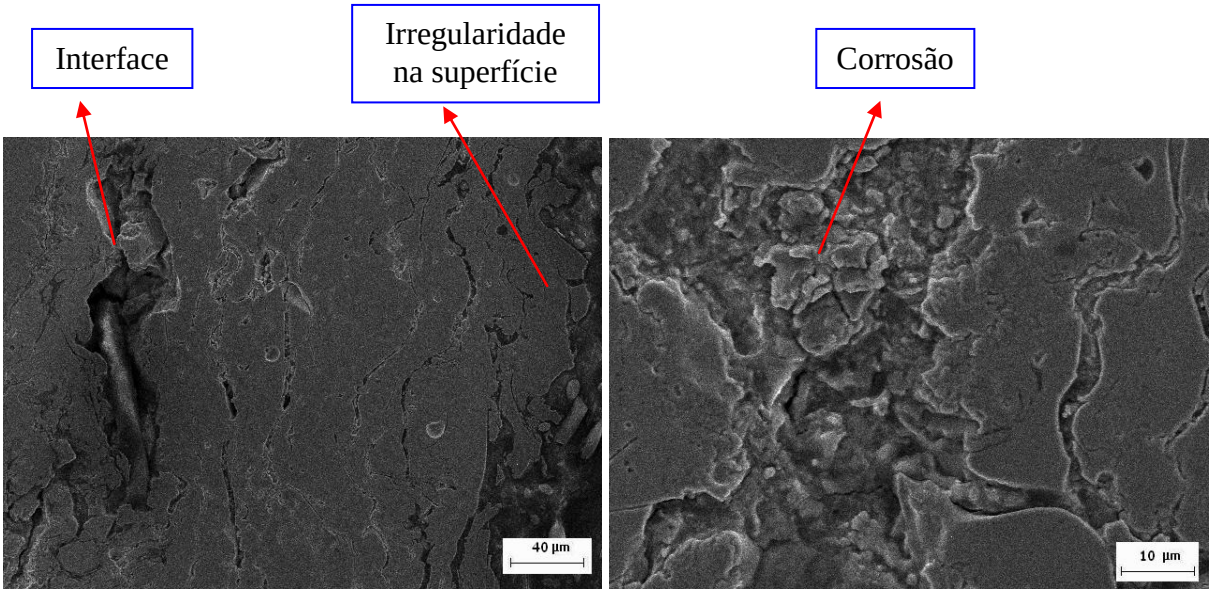
Este tipo de reação se torna ainda mais agressiva no ensaio de corrosão por névoa salina, onde o meio corrosivo encontra-se em forma de vapor e a temperatura encontra-se entre 35 e 47°C.

De um modo geral, foi possível identificar um intenso ataque da névoa salina em determinadas regiões da superfície, caracterizando a corrosão localizada nas condições 1, 3, 4 e 5. Conforme Flyg [65], este tipo de corrosão está associada a defeitos pré-existentes na estrutura do revestimento, como poros e microtrincas.

III.4.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) após névoa salina

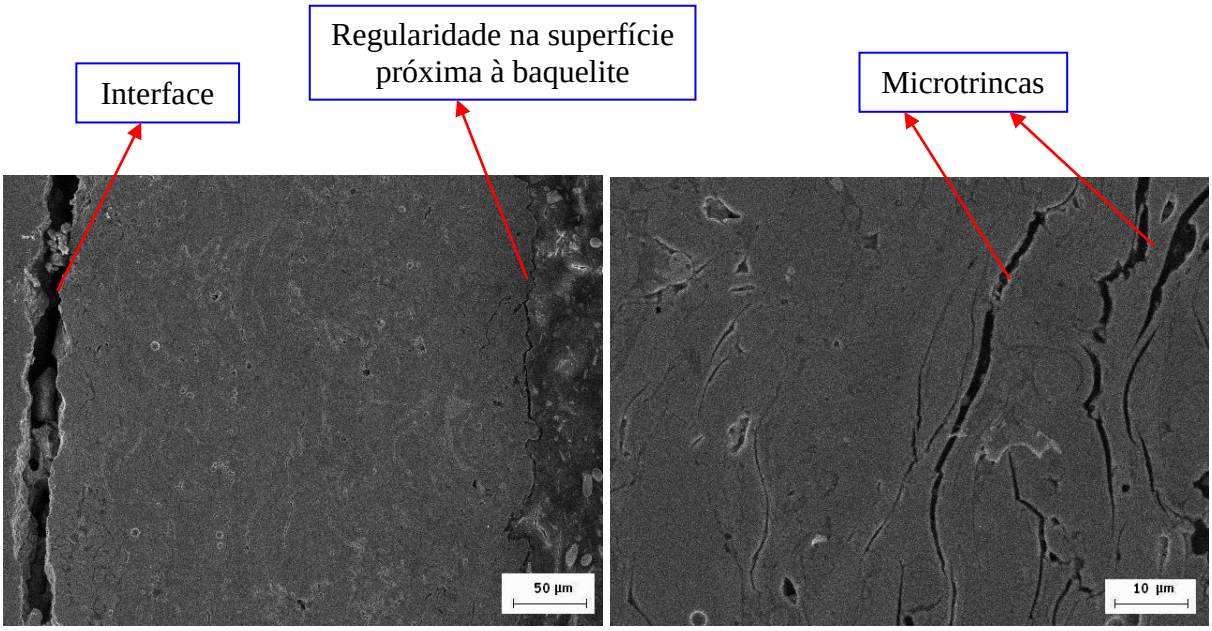
Após o ensaio de névoa salina, uma amostra de cada condição foi avaliada no microscópio eletrônico de varredura, como anteriormente descrito. As figuras III.38, III.39, III.40, III.41 e III.42 apresentam as micrografias das condições no MEV.

A análise microestrutural foi realizada na seção transversal com um corte que passou por regiões corroídas.



(a) Aumento 250X (b) Aumento 1000X

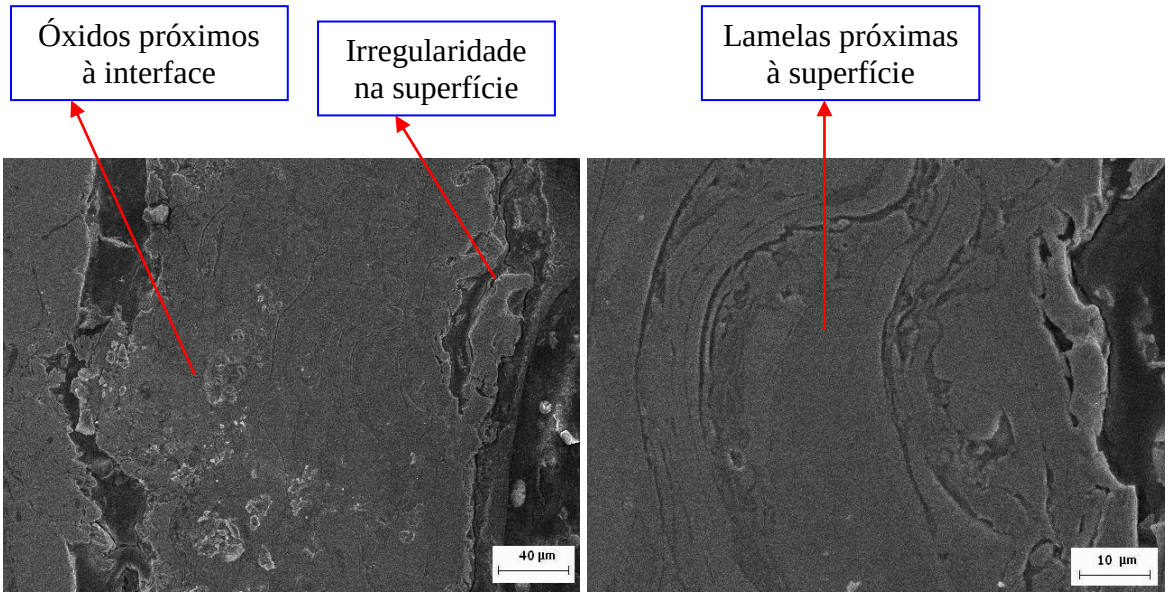
Figura III.38: Micrografias da condição 1 após o ensaio de névoa salina.
(Ni – Al) - Fe – Cr (B) / Fe – Cr (Ni).



(a) Aumento 200X (b) Aumento 1000X

Figura III.39: Micrografias da condição 2 após o ensaio de névoa salina.

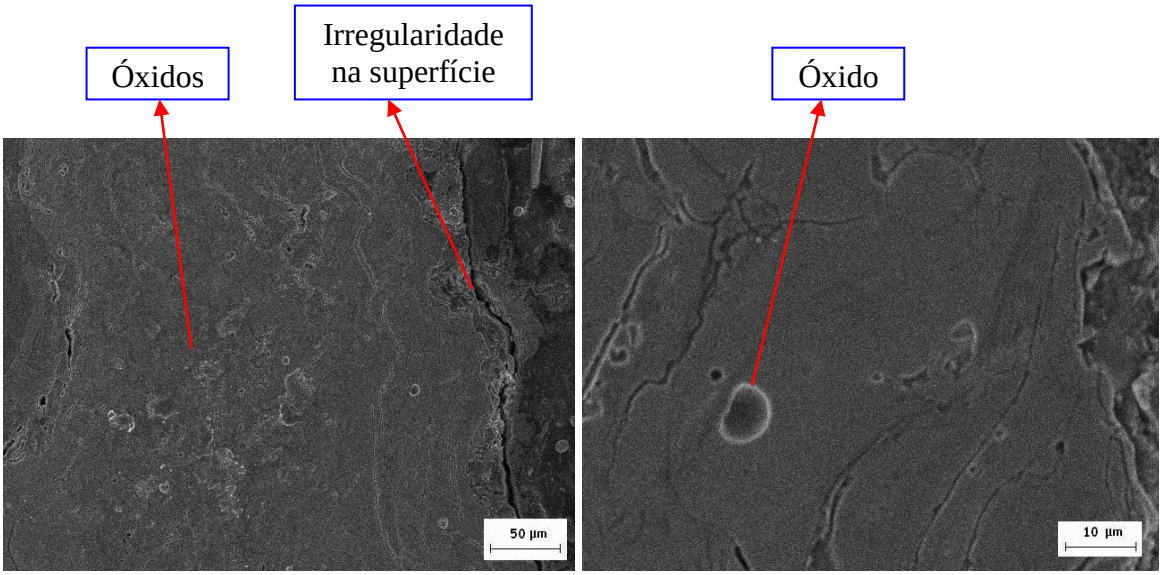
(Ni – Al) – Fe – Cr (B) / Co – Cr (W).



(a) Aumento 250X (b) Aumento 1000X

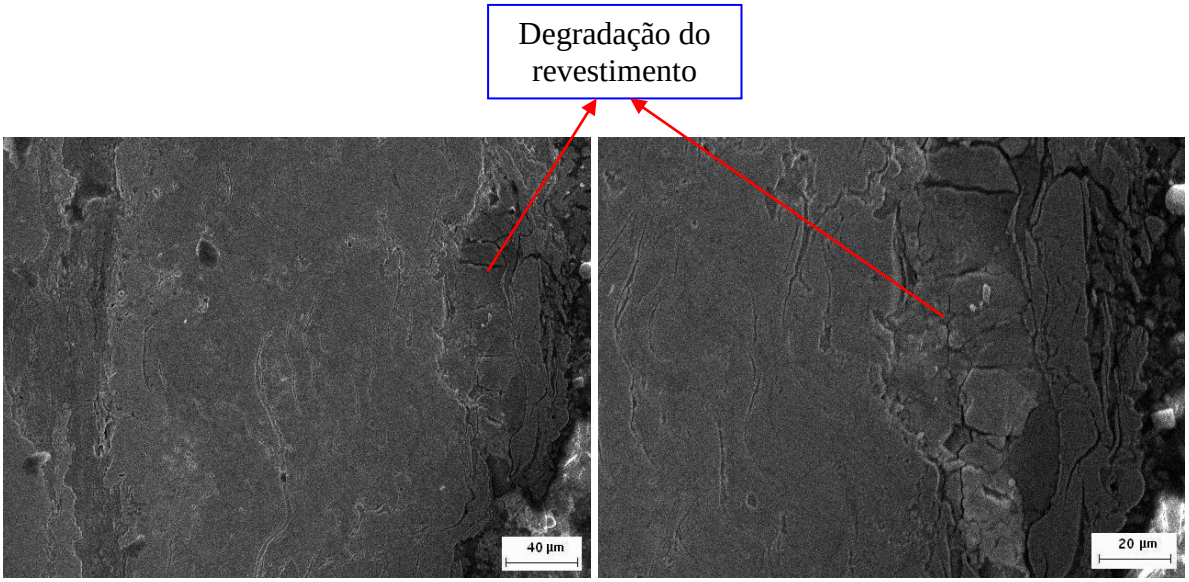
Figura III.40: Micrografias da condição 3 após o ensaio de névoa salina.

(Ni – Al) – Fe – Cr (Ni) / Co – Cr (W).



(a) Aumento 200X (b) Aumento 1000X

Figura III.41: Micrografias da condição 4 após o ensaio de névoa salina.
(Ni – Cr) – Co – Cr (W) / Fe - Cr (Ni).



(a) Aumento 250X (b) Aumento 500X

Figura III.42: Micrografias da condição 5 após o ensaio de névoa salina.
(Ni – Cr) – Fe - Cr (Ni) / Fe – Cr (Ni).

Na micrografia da figura III.38 com aumento de 250X (a) é mostrado, da esquerda para a direita, o revestimento desde a liga intermediária até a superfície mais externa, onde é visível uma irregularidade na superfície do revestimento (fenômeno característico da corrosão). Com o aumento de 1000X (b), observa-se uma degradação decorrente do processo de corrosão na parte mais externa do revestimento (superfície).

A figura III.39 (a) apresenta o revestimento da condição 2 com a superfície uniforme e sem corrosão significativa, mostrando também uma camada de óxidos presente na superfície. Já na figura III.39 (b) é possível identificar presença de microtrincas perto da superfície. O revestimento da condição 2 apresentou-se mais compacto do que o da condição 1.

Na condição 3 nota-se que o revestimento tem um aspecto mais irregular, principalmente na superfície, onde são apresentados fortes indícios de corrosão. Identifica-se na figura III.40 (a), que esse revestimento possui uma espessura bem menor do que os revestimentos anteriores, fato este que comprova o maior percentual de corrosão dessa liga. Observou-se também a presença de óxidos próximos a liga intermediária de aderência (interface). Já a figura III.40 (b) mostra algumas lamelas próximas a superfície do revestimento.

A figura III.41 (a) mostra irregularidades na superfície do revestimento e presença de óxidos no interior da camada. Na figura III.41 (b), identifica-se presença de óxido no interior de uma lamela localizada bem próxima a superfície do revestimento da condição 4.

Finalmente, na condição 5, nota-se uma possível degradação ou descolamento da superfície do revestimento, figura III.42 (a), provavelmente oriundo do processo de corrosão. Na figura III.42 (b) é possível observar um detalhe dessa parte do revestimento.

Observa-se nas micrografias (condições 1, 3, 4 e 5) uma irregularidade da superfície do revestimento, além da perda da espessura, após o ensaio de névoa salina. A única exceção foi a condição 2 que apresentou a superfície do revestimento praticamente intacta. Esta degradação da camada também foi mostrada por Rodriguez [63] e por Paredes [66] em estudos com revestimentos aspergidos termicamente.

III.4.2. Técnicas eletroquímicas (potencial a circuito aberto e polarização)

Para o ensaio de corrosão eletroquímica foram utilizadas duas amostras para cada condição, idênticas às usadas nos ensaios de névoa salina. Após o ensaio foi possível observar uma corrosão superficial dos revestimentos como mostra a figura III.43. Neste tipo de ensaio de corrosão ocorre apenas uma corrosão superficial, sem que haja perda de espessura de forma mais agressiva.

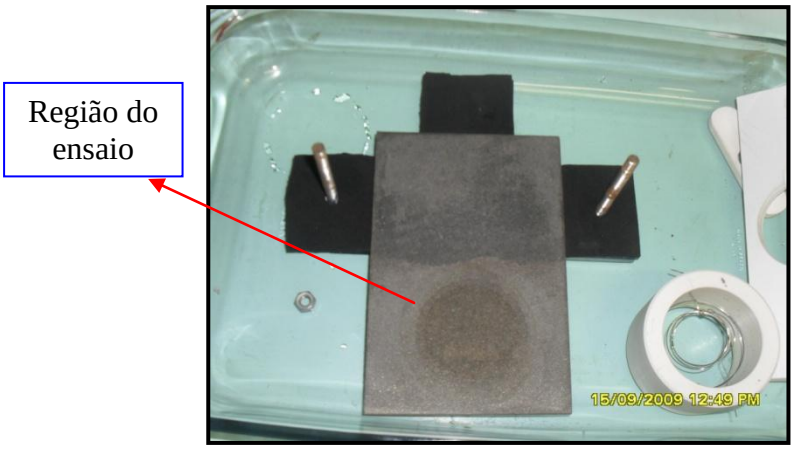


Figura III.43: Amostra após o ensaio de corrosão eletroquímica.

Na sequência, serão apresentados os resultados do potencial a circuito aberto em função do tempo de ensaio. Os gráficos estão organizados de forma a apresentar na figura III.44 os resultados das amostras que não foram seladas e, na figura III.45, os resultados das amostras seladas. Todas as amostras apresentaram uma variação no potencial a circuito aberto nos primeiros 60 minutos de imersão. Após este tempo inicial houve uma tendência à estabilização do potencial a circuito aberto para cada amostra.

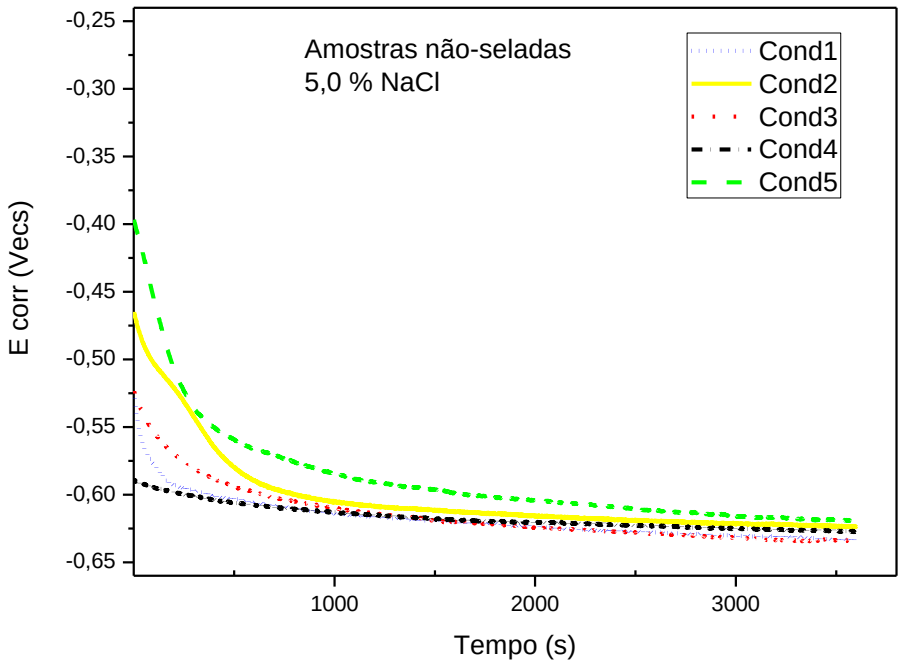


Figura III.44: Potencial de corrosão das amostras não-seladas após 3600s de ensaio.

A diferença de potencial entre as amostras, na condição selada, pode ser vista na figura III.45.

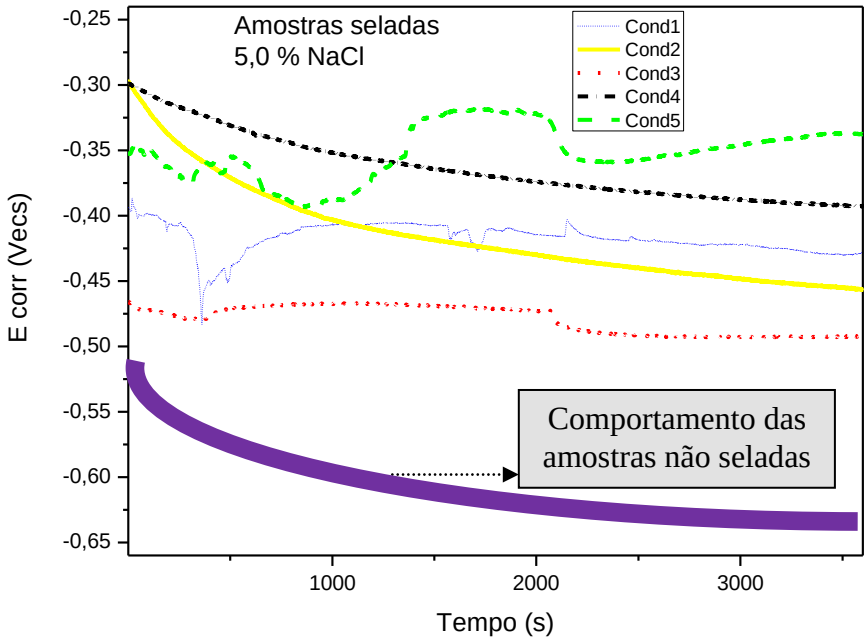


Figura III.45: Potencial de corrosão das amostras seladas após 3600s de ensaio, comparando com as não seladas.

Nas amostras não seladas nota-se que o potencial estabilizado é mais baixo, provavelmente devido aos poros que tornam-se ativos, facilitando a corrosão. Este potencial final das amostras não seladas está mais próximo do potencial do aço carbono do que o potencial das amostras seladas.

Entre as amostras não seladas, a condição 2 e a condição 5 foram as que obtiveram o maior valor de potencial de corrosão (-620 mVecs), comparados com os valores do potencial de corrosão das condições 1, 3 e 4 (-630 mVecs).

No caso das amostras seladas a condição 5 foi a que apresentou maior valor de potencial de corrosão (-350 mVecs), enquanto que na condição 3 foi encontrado o menor valor de potencial de corrosão (-500 mVecs).

Pode ser observado na figura III.46 que todas as condições seladas melhoraram o desempenho medido pelo potencial de corrosão, comparado com as condições não seladas, o que é natural devido à barreira adicional de selante. Entre os valores de potencial das amostras seladas, observa-se uma diferença significativa entre as condições, provavelmente devido à diferença de espessura do selante ou não uniformidade do mesmo, causada por alguma limitação no controle de sua aplicação.

Decorrido uma hora de ensaio, a diferença do potencial de corrosão entre as amostras com e sem selante pode ser vista na figura III.46.

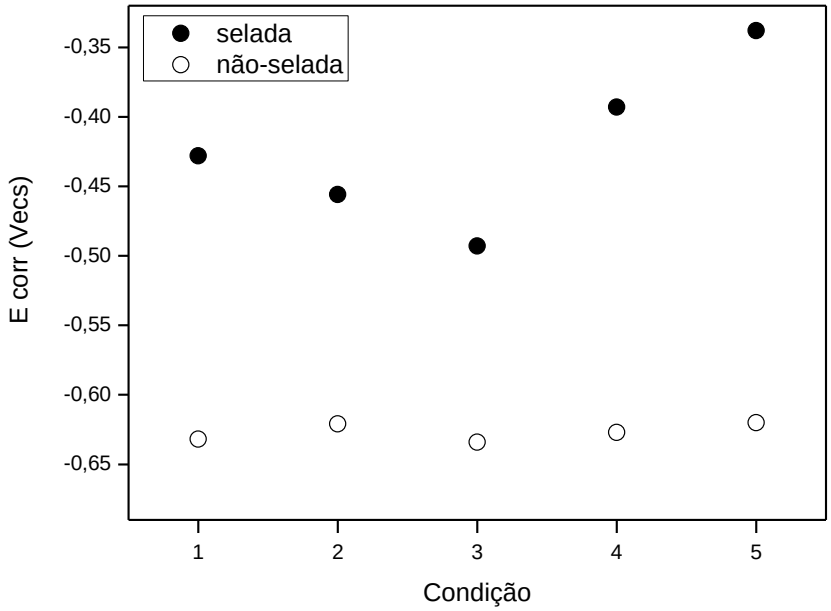


Figura III.46: Potencial de corrosão com e sem o selante após 3600 segundos (200 mVecs).

Nota-se uma diferença significativa do potencial de corrosão das amostras seladas e amostras não-seladas. Fica claro que para as condições seladas os valores do potencial de corrosão (E corr) são maiores, confirmando a eficiência do selante.

A figura III.47 mostra a curva de polarização potenciodinâmica das amostras não seladas, relacionando E corr com a densidade de corrente. A curva de polarização mostra uma aceleração da corrosão em – 0,2 Vecs, em todas as condições. A condição 1 apresenta um potencial ligeiramente mais baixo e uma densidade de corrente mais elevada, mostrando um desempenho inferior.

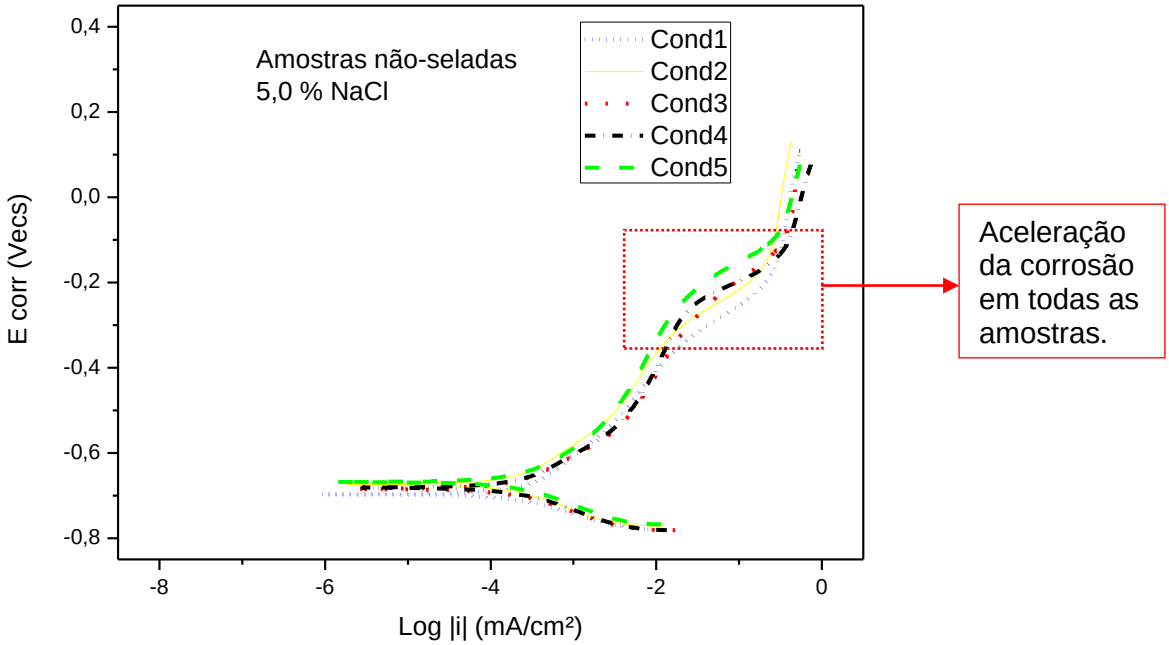


Figura III.47: Curva de polarização das amostras não-seladas.

Na figura III.48 observa-se as curvas de polarização para as amostras seladas.

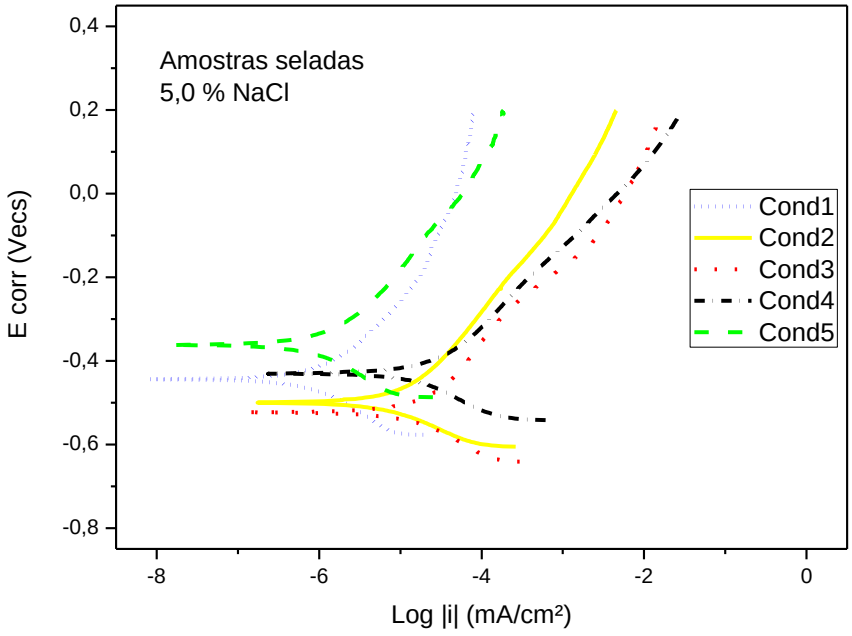


Figura III.48: Curva de polarização das amostras seladas.

Nota-se que para as amostras seladas a densidade de corrente onde o potencial foi estabilizado é menor do que nas amostras não seladas. O melhor desempenho dessas amostras foi da condição 5, que possivelmente deve-se a uma não uniformidade na aplicação do selante, como já explicado anteriormente.

Com os resultados de polarização e equivalente-grama médio da liga, o próprio programa fornece valores para a taxa de corrosão de cada material. Os resultados de taxa de corrosão, potencial de corrosão e a corrente de corrosão para cada condição estudada nesse ensaio foram obtidos pelo programa VersaStudio. A tabela III.8 mostra os resultados para as amostras não seladas e a tabela III.9 mostra os resultados para amostras seladas.

Tabela III.8: Valores obtidos pelo ensaio de corrosão eletroquímica das amostras não seladas.

	Cond. 1	Cond. 2	Cond. 3	Cond. 4	Cond. 5
Potencial de Circuito Aberto (mVecs)	-630	-620	-630	-630	-620
Densidade de Corrente de Corrosão (μA/cm²)	313	236	213	259	285
Taxa de Corrosão (μm/ano)	143	108	98	119	133

Tabela III.9: Valores obtidos pelo ensaio de corrosão eletroquímica das amostras seladas.

	Cond. 1	Cond. 2	Cond. 3	Cond. 4	Cond. 5
Potencial de Circuito Aberto (mVecs)	-430	-450	-500	-400	-350
Densidade de Corrente de Corrosão (μA/cm²)	1,4	11,8	28,6	30,9	1,5
Taxa de Corrosão (μm/ano)	0,6	5,3	13,0	14,0	0,7

Com os valores obtidos, foi possível apresentar a figura III.49 mostrando a taxa de corrosão entre as condições seladas e não seladas.

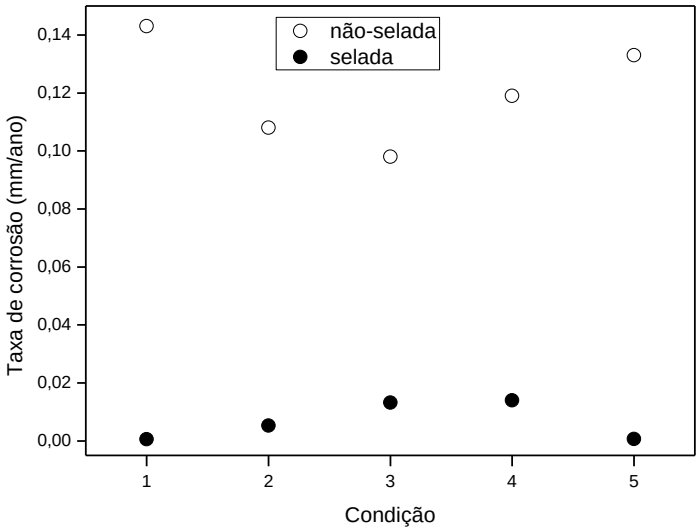


Figura III.49: Taxa de corrosão para cada condição selada e não-selada.

Pela figura III.49, observa-se uma taxa de corrosão baixa e uniforme nas amostras seladas, confirmando a eficiência dos selantes. Já nas amostras não-seladas, nota-se que a condição 3 possuiu um desempenho superior. A condição 1 é a de maior taxa de corrosão (menor resistência à corrosão), seguida da condição 5. Essas duas condições, com altas taxas de corrosão, são as condições que possuem maior percentual de ferro e não possuem o elemento cobalto em seus revestimentos. Sendo essa uma provável causa da alta taxa de corrosão encontrada nesses revestimentos.

As condições que apresentam um percentual significativo de Co tiveram melhores resultados de taxa de corrosão (maior resistência a corrosão) das amostras não seladas. Provavelmente, isto se deve ao fato de o cobalto ser um elemento mais nobre, fazendo com que sua inserção nessas ligas, eleve a resistência à corrosão do revestimento, conforme Bona et.al. [67]. Estas análises mostram a eficiência da aplicação de ligas com presença de Co, pelo menos para uso em ambientes marinhos.

Estudos encontrados na literatura [4, 68, 69] também mostram que a presença do cobalto aumenta a resistência à corrosão em diversas ligas, principalmente em ligas de CoCrMo e ligas de cobalto a base de níquel. Estas ligas possuem ótimas propriedades mecânicas e alta resistência à corrosão.

Metikos´-Hukovic et. al. [70] observaram o comportamento com relação à passivação e à corrosão do cobalto e suas ligas, analisando dados de impedância eletroquímica do cobalto e da liga CoCrMo. No potencial de circuito aberto (-0,54V) a resistência de polarização do

cobalto (~3 KΩ cm²) indicou que a superfície não protegeu de forma suficiente o metal contra a corrosão. A resistênica a corrosão do cobalto aumenta conforme aumenta o potencial anódico para -0,4V (Rp = ~69 KΩ cm²). Em potenciais anódicos mais elevados o cobalto sofre corrosão por pites, causada pela presença de íons do cloreto e do bicarbonato na solução. Os autores concluíram que a resistência à corrosão do cobalto em ligas é aumentada significativamente para beneficiar o cromo, que no potencial de circuito aberto (-0,35Vecs) a resistência a polarização da liga é de 603 KΩ cm². Este comportamento, também explica a baixa taxa de corrosão na polarização das condições 2, 3 e 4 (~29,2% de cobalto).

É importante ressaltar que foram encontrados diferentes comportamentos de resistência à corrosão nas amostras submetidas ao ensaio de névoa salina e amostras ensaiadas por polarização eletroquímica. Dentre os revestimentos estudados no ensaio por névoa salina, a condição 2 obteve um percentual de corrosão bem superior as outras condições. Entretanto, no ensaio de polarização eletroquímica a condição 3 obteve a menor taxa de corrosão, seguida da condição 2.

Porém, conforme explica Gentil [44], a temperatura é uma variável que geralmente favorece o fenômeno de corrosão, uma vez que sua elevação causa a aceleração das reações envolvidas. O ensaio de névoa salina é feito a uma temperatura entre 35 e 49°C, enquanto que o ensaio de polarização é feito a uma temperatura ambiente (aproximadamente 20°C).

Além disso, a diferença entre os resultados dos ensaios, também pode ser explicada pelas diferentes características dos ensaios de corrosão. No ensaio de névoa salina a corrosão é mais agressiva devido à maior temperatura e também à solução de NaCl, que se apresenta no estado de vapor ao entrar em contato com as amostras. Além deste fator, a corrosão por névoa salina acontece na superfície do revestimento, diminuindo a espessura aos poucos e formando óxidos que podem proteger o revestimento contra corrosão.

Já o ensaio de polarização eletroquímica avalia toda a camada do revestimento, influenciada pela quantidade de porosidade de cada condição, pois neste ensaio a solução líquida consegue penetrar entre os poros com maior facilidade. Assim, pode-se explicar o motivo da menor taxa de corrosão da condição 3, já que esta condição possui o menor percentual de porosidade entre todas as condições.

Estudos feitos por Chidambaram et. al. [56] mostram a forte influência dos elementos Ni, Cr e Mo em ensaios de corrosão (circuito aberto e polarização). Chidambaram [56] identificou também uma diferença entre os valores desses potenciais, sendo o potencial de circuito aberto mais ativo em todos os casos do que o potencial de corrosão (E corr). Estando, nesse caso, de acordo com o presente estudo, pois o potencial de circuito aberto de todas as

condições ficou entre -0,65 Vecs e -0,60 Vecs, enquanto que o potencial de corrosão (E corr) chegou a -0,70 em algumas amostras. Com estas análises, Chidambaram et. al. [56] observaram que este fato ocorre porque a formação de um filme passivador torna-se mais difícil quando ocorre polarização.

Este fato também pode justificar a diferença dos resultados de corrosão entre os ensaios de névoa salina e polarização, pois neste último, torna-se mais difícil a formação de um filme passivador capaz de inibir a corrosão. O filme passivador ocorre com maior facilidade no ensaio de névoa salina, onde a condição 2 mostrou-se mais eficiente que as outras, provavelmente devido à presença de B (boro) e de W (tungstênio).

O estudo de polarização pode visualizado no diagrama de Pourbaix (figuras I.26 e I.27) e explica a corrosão dos revestimentos, já que estes são principalmente compostos pelo ferro. A figura III.50 mostra o diagrama ferro-água com os limites de passivação, imunidade e de corrosão e o local no gráfico que as condições deste estudo se enquandram. Como no gráfico o eletrodo é de hidrogênio, é preciso uma transformação do eletrodo de calomelano saturado para o eletrodo de referência de hidrogênio pela seguinte relação:

$$Eh = Ecs + 242\ (mV) \qquad \textbf{eq.15}$$

A partir dos valores de potencial a circuito aberto para o eletrodo de calomelano saturado das amostras não-seladas (Ecs = -630mV), é possível obter os valores de potencial para o eletrodo de hidrogênio (Eh = -630 + 242 = 388 mV_H).

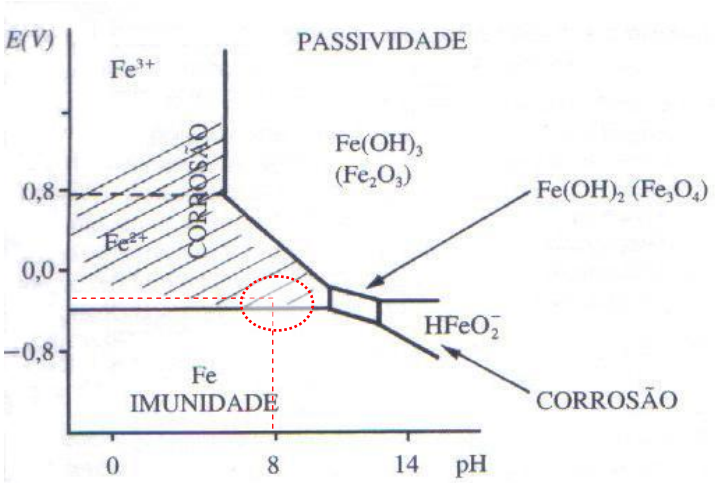


Figura III.50: Diagrama de equilíbrio dinâmico de Pourbaix. Sistema ferro-água, com os limites de corrosão, passivação e imunidade [44 adaptado].

Observa-se que todas as condições não seladas se encontram na região de corrosão, reagindo com o meio. Abaixo dessa região, o material estando na condição de imunidade,

diversas reações podem ocorrer em sua superfície. Nesta região não existe a possibilidade de ocorrer degradação do material. Com o aumento do potencial e o pH mantido constante nos ensaios (pH = 8,0), o ferro pode se apresentar mais ativo e com dissolução constante. Neste caso, o ferro forma uma película de óxido que pode protegê-lo do meio, podendo até torná-lo passivo [28].

III.4.3. Imersão em água do mar

As figuras III.51 e III.52 apresentam uma amostra de cada condição após a imersão na água do mar natural.



(a) **(b)**

(c)

Figura III.51: Condição 1(a), 2(b) e 3(c) após imersão em água do mar natural.



(d) **(e)**

Figura III.52: Condição 4(d) e 5(e) após imersão em água do mar natural

Após a imersão na água do mar foi possível observar relevos (bolhas) em todas as amostras ensaiadas, com um escurecimento nos locais que já haviam sido corroídos pelo ensaio de névoa salina.

Segundo Panossian et al. [71], que estudaram revestimentos a base de alumínio, quando se tem solução corrosiva em contato com o aço (ferro), o aço sofre corrosão, processo que gera íons ferrosos. Esta situação pode ocorrer, por exemplo, pela porosidade do revestimento. Normalmente no início do processo o revestimento apresenta uma coloração marrom, característica da corrosão do ferro. Decorrido algum tempo o revestimento não apresenta a coloração marrom e passa a tornar-se cinza escuro, ou seja, atinge-se uma determinada concentração dos íons férricos e ocorre quebra da camada de óxido, e então o alumínio será corroído em detrimento do aço. Essa quebra da camada passiva do óxido também ocorre pela presença do íon cloreto, presente no ensaio.

Com este entendimento, o escurecimento observado é devido à corrosão do aço carbono, indicando que a corrosão, através da porosidade, chegou ao substrato formando óxidos. Na condição 1 e na condição 3, possivelmente ocorreu a corrosão do alumínio encontrada na liga intermediária de aderência atribuindo ao revestimento um leve tom de cinza. Já os relevos podem ser indícios dos óxidos que se formaram.

É importante ressaltar que a condição 2 apresentou uma corrosão mais uniforme e de coloração laranja em toda a superfície, sem a presença de áreas escuras, podendo assim, relacionar este ensaio com o de névoa salina.

As colorações apresentadas neste trabalho estão de acordo com os resultados mostrados por Cortés et al. [27] e por Rodriguez [63], que também avaliaram, de forma visual, a resistência a corrosão por névoa salina de revestimentos aspergidos termicamente em substratos de aço carbono.

III.5. Comparação entre os ensaios

Com os resultados obtidos neste trabalho foi possível observar que a condição 2 obteve a maior resistência a corrosão por névoa salina, além de bons resultados de resistência à corrosão por polarização. Nos ensaios de microdureza Vickers ao longo da camada do revestimento, novamente a condição 2 teve o melhor desempenho. Deve-se ressaltar que a condição 2 continuou sendo a de melhor desempenho após a imersão em água do mar natural. As tabelas III.10, III.11, III.12 e III.13 mostram o desempenho das condições não seladas nos experimentos realizados neste trabalho.

Tabela III.10: Comparação entre dureza e corrosão por névoa salina.

	Média de microdureza Vickers (HV 500)	Percentual de corrosão por área (%)	Percentual de corrosão por pontos (%)
Condição 1	476,2	50	56
Condição 2	475,6	10	12
Condição 3	303,8	79	76
Condição 5	264,7	58	54
Condição 4	257.8	41	62

Tabela III.11: Comparação entre dureza e corrosão por névoa salina – ordem crescente de corrosão por área.

	Percentual de corrosão por área (%)	Percentual de corrosão por pontos (%)	Média geral de mcirodureza Vickers (HV 500)
Condição 2	10	12	475,6
Condição 4	41	62	257.8
Condição 1	50	56	476,2
Condição 5	58	54	264,7
Condição 3	79	76	303,8

Tabela III.12: Comparação entre dureza e corrosão por polarização – ordem decrescente de dureza.

	Média geral de microdureza Vickers (HV 500)	Taxa de corrosão (µm/ano)
Condição 1	476,2	140
Condição 2	475,6	110
Condição 3	303,8	100
Condição 5	264,7	130
Condição 4	257.8	120

Tabela III.13: Comparação entre dureza e corrosão por polarização – ordem crescente de taxa de corrosão.

	Taxa de corrosão (µm/ano)	Média geral de mcirodureza Vickers (HV 500)
Condição 3	100	303,8
Condição 2	110	475,6
Condição 4	120	257.8
Condição 5	130	264,7
Condição 1	140	476,2

Analisando os resultados, conclui-se que a condição que indica a melhor relação dureza/resistência a corrosão foi o revestimento da condição 2. Este revestimento é o mais adequado para aplicações em ambientes corrosivos que exijam alta dureza mecânica, tais como áreas de mancal (moente), rotores, bombas de turbina e luvas de selagem de um modo geral. Deve-se destacar que as outras condições estudadas, quando comparadas com outras ligas avaliadas na literatura [12, 29, 35, 54, 63], também mostram valores significativos em relação à dureza e resistência à corrosão.

Conclusão

Foi observado que a utilização do processo de aspersão térmica por arco elétrico possibilitou a formação de camada de revestimento uniforme, e com baixo percentual de defeitos (porosidades, microtrincas e óxidos) nos cinco tipos de revestimentos metálicos estudados.

Na análise de porosidade, feita a partir da metodologia de Vreijling, a ocorrência da porosidade foi muito baixa, entre as condições estudadas. O maior percentual (4,7%) encontrado foi na condição 4 (Fe-Cr) e o menor percentual (1,6%) na condição 3 (Fe-Cr-Co).

No ensaio de polarização, a condição composta principalmente por Fe, Co e Cr (condição 3) foi a que apresentou a menor taxa de corrosão (98 µm/ano), seguido da condição de composição semelhante, porém contendo o elemento de liga boro (condição 2, com taxa de corrosão de 108 µm/ano). Este comportamento é explicado pela influência da porosidade neste ensaio de corrosão, sendo a condição 3 a de menor percentual de porosidade (1,6%), seguido da condição 2 (2,8%).

No ensaio de névoa salina o revestimento da condição 2, obteve o menor percentual de área corroída, comparado aos outros revestimentos. A provável formação de uma película protetora composta por tungstênio, boro ou manganês seria o principal motivo da alta resistência à corrosão dessa condição, neste ensaio.

Este revestimento (condição 2) apresenta a melhor resistência à corrosão em névoa salina (com 11% da superfície corroída), o segundo melhor valor em percentual de porosidade (2,8%), o segundo melhor valor no ensaio de polarização (com taxa de corrosão de 108 µm/ano), além de apresentar o maior valor de microdureza Vickers (453,5 HV) ao longo da camada do revestimento. Sendo assim, o revestimento mais aconselhável em ambientes corrosivos e que exijam alta dureza é o da condição 2.

Deve-se destacar os excelentes resultados de resistência à corrosão obtidos com o uso de revestimentos com selante nos ensaios de névoa salina e de polarização eletroquímica.

Por meio de um controle mais rigoroso nos parâmetros de aspersão térmica é possível obter uma redução de porosidade e de óxidos, alcançando melhores propriedades de dureza e de resistência à corrosão dos revestimentos. A deposição por aspersão térmica por arco elétrico de ligas metálicas constitui-se em uma técnica bastante eficaz na produção de revestimentos com boa dureza superficial e resistência à corrosão.

Sugestões para trabalhos futuros

- Analisar os revestimentos estudados, quanto à aderência ao substrato e quanto ao desgaste abrasivo.

- Utilizar os ensaios de potencial a circuito aberto e de polarização nos mesmos revestimentos aqui estudados, porém adicionar o ensaio de impedância eletroquímica. Esta técnica tem-se mostrado, segundo a literatura, bastante adequada para a análise de processos corrosivos em revestimentos metálicos aspergidos sobre substratos de aço carbono;

- Utilizar a técnica de difração de raios x para quantificação precisa dos elementos de liga e tipos de óxidos presentes nos revestimentos estudados;

- Desenvolver uma técnica confiável para medição e identificação do teor de óxidos nos revestimentos metálicos;

- Uso do software Thermocalc para avaliar as fases formadas no revestimento, após a corrosão.

- Utilizar outros elementos de liga, como Zn, Ti e Mg na composição do revestimento, a fim de avaliar o efeito protetor dos mesmos. Analisar revestimentos com percentuais diferentes do elemento boro (B);

- Utilizar a aplicação de selante a vácuo, possibilitando um controle maior na sua deposição, evitando assim a não uniformidade dos selantes nos revestimentos;

- Estudar corrosão seletiva, devido à maior ocorrência corrosão por névoa salina em alguns pontos específicos no revestimento;

- Estudar de forma mais detalhada a corrosão por pite;

- Utilizar outra técnica de aspersão térmica e/ou outros parâmetros de aspersão, com o objetivo de comparar com os valores encontrados neste trabalho.

Referências Bibliográficas

[1] EMINOGLU, C. M., KNIGHT, R., DeFALCO, J. & DORFMAN, M. “Potentiodynamic Corrosion Testing of HVOF Sprayed Stainless Steel Alloy”. Proceed. of the United Thermal Spray Conference, Düsseldorf, Germany, 39-44, 17-19 March 1999.

[2] TOTLANI, M. K., GROVER, A. K., ATHAVALE, S. N. & PAPACHAN, A. L. “Corrosion Protection by Metallic Coatings”. Transactions of the Metal Finishers’ Association of India, Vol. 9, No 4, 227-237, Dec. 2000.

[3] LIMA, C.C., TREVISAN, R. Aspersão Térmica Fundamentos e Aplicações, Artliber Editora, São Paulo, Brasil, 2007.

[4] BERNDT, C. C., BERNECKI, T., et.al, Handbook of Thermal Spray Technology, ASM International, 2004. APUD MENEZES, D.D., “Avaliação da Resistência à Corrosão de Revestimentos de Alumínio aplicados pelas técnicas de Arco Elétrico e Chama Convencional em meio cloreto”, Tese de Doutorado, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Maio 2007.

[5] SAMPSON, E. R.; “Thermal Spray Coatings for Corrosion Protection: An Overview”, Coatings & Linings, Vol. 36, n.12, p. 27-29. 1997.

[6] DORFMAN, M. R.; “Thermal Spray”. Advanced Materials & Processes, Vol. 160, n.10, p. 66-68. 2002.

[7] THORPE, M.L. Thermal Spray – Industry in transition. Advanced Materials & Processes. V.5, 1993.

[8] CORTÉS, R. S., “Estudo de revestimentos de alumínio depositados por três processos de aspersão térmica para proteção do aço contra a corrosão marinha”, tese de doutorado, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil. 1998.

[9] AWS - American Welding Society, In: *Thermal Spraying Practice, Theory and Applications*, 1985.

[10] MARQUES, P. V., Apostila de Aspersão Térmica., UFMG. Infosolda: http://www.infosolda.com.br/download/61dra.pdf; acesso no dia 08 de dezembro de 2008.

[11] CORTÉS P. R., BUSCHINELLI A. J. A e PIZA M. “Aderência e microestrutura de revestimentos de alumínio depositados por três processos de aspersão térmica”. 2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo Brasil.1997.

[12] CAPRA, A. R., “Desenvolvimento de Intermetálicos Fe/Al através de Aspersão Térmica e tratamento posterior”, Dissertação de Mestrado, UFPR, Curitiba, PR, 2005.

[13] SANTOS, E. F., TOLEDO, L. B., CARRILHO, M. S., “Comparativo entre os processos de aspersão térmica na manutenção”, artigo site da infosolda: http://www.infosolda.com.br/jc_perg_down/id68.pdf, acesso no dia 28 de janeiro de 2009 às 14:46.

[14] 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.

[15] PAREDES, R.S.C., PIZA, M., D’OLIVEIRA, A.S.C.M., BUSCHINELLI, A.J.A., CAPRA, A. “Avaliação de Revestimentos de Alumínio Submetidos ao Ensaio Salt Spray”, Curitiba, PR, abril 2001.

[16] PAWLOWSKI, L., *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, Wiley Publishing, Inglaterra,1995.

[17] STURGEON, A.J. 1993.Thermal Spray Technology: Surfece Engenieering, Materials world, p. 351-354, Abigton, Cambrige, June. APUD., PAREDES, R.S.C., PIZA, M., D’OLIVEIRA, A.S.C.M., BUSCHINELLI, A.J.A., CAPRA, A. “ Avaliação de Revestimentos de Alumínio Submetidos ao Ensaio Salt Spray”, Curitiba, PR, abril 2001.

[18] MENEZES, D.D., “Avaliação da resistência à corrosão de revestimentos de alumínio aplicados pelas técnicas de arco elétrico e chama convencional, em meio cloreto”, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, maio 2007.

[19] AWS - American Welding Society, In: Thermal Spraying Practice, Theory and Applications, 1985.

[20] BRADAI, M. A., BOUNAR, N., BENABBAS, A., ATI, A. “Study of microstructure, phases and microhardness of metallic coatings deposited by flame thermal spray”, Journal of Materials Processing Technology. 200, 410-415. 2008.

[21] KREPSKI, R. P., *Thermal Spray Coatings Applications in the Chemical Process Industries*, NACE International, Texas, USA, 1993.

[22] MARIANO, C., PAREDES, R. S. C., JÚNIOR, A. F. F., “Desenvolvimento de revestimentos de nióbio resistentes a elevadas temperaturas depositados por aspersão térmica”, 4º PDPETRO, Campinas, SP. 2007.

[23] LI, M., SHI, D., CHRISTOFIDES P. D., “Modeling and control of HVOF thermal spray processing of WC – Co coatings”, Department of Chemical Engineering, University of California, Los Angeles, CA 90095-1592, United States, July 2005.

[24] KIM, J. H., KIM, M. C., PARK, C. G., “Evaluation of functionally graded thermal barrier coatings fabricated by detonation gun spray technique”, Center for Advanced Aerospace Materials,

Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784, South Korea., Research Institute for Science and Technology (RIST), Received 30 October 2002; accepted in revised form 19 December 2002.

[25] BRITTON C. R. “Flame spraying with aluminium and aluminium alloys”. Aluminium Industry, vol 7/10, December. 1988.

[26] TERRES, C. J. F., “Avaliação de revestimentos de aços inoxidáveis depositados por aspersão térmica” Dissertação de Mestrado, UFPR, Curitiba, PR, 2006.

[27] 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 Salt Spray", IV Congresso Ibero-americano de Engenharia Mecânica, Anais. Santiago. Chile, novembro 1999.

[28] SANTOS, A. O., “Estudo da resistência a corrosão em aço e revestimentos visando aplicação em hastes de bombeio de petróleo”, Dissertação de Mestrado, UNIT, Aracaju, SE,. 2008.

[29] PADILHA, H., “Estudo sobre revestimento depositados por aspersão térmica para melhorar o desempenho de conexões elétricas”, Dissertação de Mestrado., PIPE/UFPR, Curitiba, Brasil, 2005.

[30] PANOSSIAN, Z., “Revestimentos Metálicos para Proteção contra Corrosão”, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. Congresso Latino Americano de Corrosão. Florianópolis. SC. 2001.

[31] Norma NACE No1 / SSPC-SP 5, White Metal Blast Cleaning.

[32] CORTÉS, R.S., “Estudos de Revestimentos de Alumínio Depositados por três Processos de Aspersão Térmica para a Proteção do Aço contra a Corrosão Marinha, tese de doutorado., UFSC, Florianópolis, SC, Brasil. 1998.

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

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

[35] SCHIEFLER, M.F., “Estudos microestrutural e eletroquímico de revestimentos metálicos depositados por aspersão térmica”, tese de D.Sc., UFSC, Florianópolis, SC, Brasil. 2004.

[36] 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. APUD MENEZES, D.D., “Avaliação da Resistência à Corrosão de Revestimentos de Alumínio aplicados pelas técnicas de Arco Elétrico e Chama Convencional em meio cloreto”, Tese de Doutorado, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, maio 2007.

[37] MCPHERSON, R., "A Model for the Thermal Conductivity of Plasma-Sprayed Ceramic Coatings", Thin Solids Films, Vol. 112, No 1, pp 89-95, 1984. APUD MENEZES, D.D., “Avaliação da Resistência à Corrosão de Revestimentos de Alumínio aplicados pelas técnicas de Arco Elétrico e Chama Convencional em meio cloreto”, Tese de Doutorado, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, maio 2007.

[38] VREIJLING, M.P.W. “Electrochemical Characterization of Metallic Thermally Sprayed Coatings”. Ph.D.-Thesis, TNO Institute of Industrial Technology, Netherlands,1998.

[39] BERNDT, M.L., BERNDT, C.C., “Thermal Spray Coatings”, http://ludo.jcu.edu.au/Staff/Profiles/chrisberndt/Berndt/Papers/2003%20BERNDT%Thermal%20C&R.pdf, acessado em 10/09/2009 às 18:32 horas.

[40] FREIRE, F. Avaliação de revestimentos aplicados por aspersão térmica para proteção contra o desgaste de ponteiras de “risers”. Florianópolis SC;FEM, UFSC, 2002. Dissertação de mestrado- Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, 64p. 2002

[41] http://www.corrosion.com/thermal-sec6.html Acesso no dia 13/11/2009 às 14 horas.

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

[43] 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. APUD MENEZES, D.D., “Avaliação da Resistência à Corrosão de Revestimentos de Alumínio aplicados pelas técnicas de Arco Elétrico e Chama Convencional em meio cloreto”, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, maio 2007.

[44] GENTIL, V., Corrosão, Brasil, LTC Editora, Rio de Janeiro, Brasil. 2003.

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

[46] NUNES, L. P., Fundamentos de resistência à corrosão, Brasil, Editora Interciência Ltda., Rio de Janeiro, Brasil. 2007.

[47] ASM Handbook, Vol 13A, ASM Internacional p 210-213, 2006.

[48] SA BRITO, V.R.S., COSTA, H.R.M., BASTOS, I.N., SANTOS, T.D., KRONEMBERGER, Y., “Estudo das Propriedades de Ligas Fe-Cr usadas como Revestimentos Metálicos Aspergidos Termicamente para aplicações em meios corrosivos”, Intercorr Abraco 2010. Fortaleza, CE. Brasil. 2010.

[49] WOLYNEC, S., Técnicas Eletroquímicas em corrosão. Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

[50] JONES, D. A., Principles and Prevention of Corrosion. Singapore: Macmillan Publishing Company. 2ª. Edição,1992.

[51] NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. Recommended Practice for Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations, NACE RP 0775. Houston, TX, 16p., 2005.

[52] ASHARY, A. A., TUCKER, R. C., “Corrosion characteristics of several thermal spray cermet-coating/alloy systems”. Surface and Coating Technology, v. 49, p. 78-82, 1991.

[53] MARANHO, O., “Aspersão Térmica”. Monografia (Especialização em Engenharia de Manutenção Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 1992.

[54] VICENZI, J., BERGMANN, C. P., AZEVEDO, M. D., CAMARGO, F. M., “Comparação entre desgaste erosivo de revestimentos NiCr aspergidos por HVOF e nanoestruturados à base de CrBMoWMnFe aspergidos por Arco Spray. COTEQ – 192, 2007.

[55] GONZÁLES, R., CADENAS, M., FERNÁNDEZ, R., CORTIZO, J. L., RODRÍGUEZ, E., “Wear behaviour of flame sprayed NiCrBSi coating remelted by flame or by laser”. Wear, 262, p. 301-307, 2006.

[56] CHIDAMBARAM, D., CLAYTONA, C. R., DORFMAN, M. R., “Evaluation of the electrochemical behavior of HVOF-sprayed alloy coatings”, Surface Coating Technologies, 2004.

[57] ASTM B117-90 Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. 1990.

[58] PICKERING, F.B., “The Basis of quantitative metallography” Institute of metallurgical technicians.

[59] PAREDES, R.C., RODRIGUEZ, R. M. H. P., CAPRA, A., VIANNA, G. V., PIZA, M.T., "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. 2003.

[60] KREYE, H., KIRSTEN, A., GÄRTNER, F, QI, X, KRÖMMER, W. High Velocity Combustion Wire Spraying - Systems and Coatings. Proceedings of the International Thermal Spray Conference (ITSC 2001), C. C. Berndt, K. A. Khor and E. F. Lugscheider (Eds.), ASM International, Materials Park, Ohio (2001), pp. 461-466. 2001.

[61] PUKASIEWICZ, A., CAPRA, A.R., PAREDES, R.S.C., CHANDELIER, J. da L. “Influência dos parâmetros de processo na resistência à cavitação de uma liga inoxidável com cobalto aspergida a arco”, 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, novembro de 2006.

[62] McINTYRE, N.S., CHAN, T.C., "Uses of Auger and X-ray photoelectron spectroscopy in Corrosion Science". In: Briggs, D., Seah, M.P., A Practical Surface Analysis, 2ed., chapter 10, England,

John Wiley and Sons, 1990. APUD. BERNARDES R., “Comportamento de aços inoxidáveis comerciais e Inconel na Resistência à corrosão naftênica de petróleos nacionais: uma análise fenomenológica”. Dissertação de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, dezembro de 2005.

[63] RODRIGUEZ, R.M.H.P., “Formação de óxidos nos revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica”, tese de D.Sc., Universidade Federal do Paraná, Curitiba 2003.

[64] SOUZA, E. A. “Avaliação de inibidores de corrosão para sistemas de resfriamento industrial operando com ciclo elevado de concentração”., Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil. 2007.

[65] FLYG, J., JARGELIUS-PETTERSSON, R. F. A. “Electrochemical Evaluation of Crevice Corrosion in Stainless Steels”. Materials Science Forum, Vols. 289-292. 1998.

[66] PAREDES, R. S. C. “Estudo de revestimentos de alumínio depositados por três processos de aspersão térmica para a proteção do aço contra a corrosão marinha”. Florianópolis-SC:FEM, UFSC, 1998. Tese (Doutorado)-Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina. 1998.

[67] BONA, F. R., CARPENTER, D. E. O. S., “Avaliação da resistência a corrosão de revestimentos de liga Zn-Co passivados com persulfato ou cromato”. FURB - Blumenau-SC, XVIII Congresso Regional de Iniciação Científica e Tecnológica. 2003.

[68] Cobalt Development Institute., http://www.thecdi.com/cobaltfacts.php., Cobalt Facts. 2006. acesso no dia 4 de março de 2010.

[69] Haynes International., http://www.haynesintl.com/, acesso no dia 4 de março de 2010.

[70] METIKOS-HUKOVIC, M., BABIC, R. “Passivation and corrosion behaviours of cobalt and cobalt – chromium – molybdenum alloy” Department of Electrochemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, P.O. Box 177, 10000 Zagreb, Croatia,. Abril. 2007

[71] PANOSSIAN, Z., “Estudo do Comportamento Frente à Corrosão Atmosférica do Revestimento de Alumínio Aplicado Sobre Aço por Aspersão Térmica”, INTERFINISH 92, São Paulo, p. 1046-1067. 1992.