

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**ESTUDO DE REVESTIMENTOS DE ALUMÍNIO
DEPOSITADOS POR TRÊS PROCESSOS DE ASPERSÃO
TÉRMICA PARA A PROTEÇÃO DO AÇO CONTRA A
CORROSÃO MARINHA**

**TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
ENGENHARIA MECÂNICA**

RAMÓN SIGIFREDO CORTÉS PAREDES

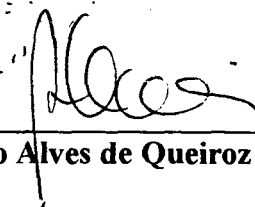
FLORIANÓPOLIS – SC, ABRIL DE 1998

**ESTUDO DE REVESTIMENTOS DE ALUMÍNIO DEPOSITADOS POR TRÊS
PROCESSOS DE ASPERSÃO TÉRMICA PARA A PROTEÇÃO
DO AÇO CONTRA A CORROSÃO MARINHA.**

RAMÓN SIGIFREDO CORTÉS PAREDES

**ESTA TESE FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM
ENGENHARIA**

**ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA E APROVADA EM SUA
FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA**

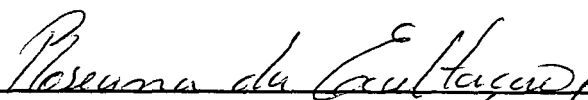


Prof. Dr. Abelardo Alves de Queiroz – Coordenador do curso

BANCA EXAMINADORA




Prof. Dr. Augusto J.A. Buschinelli - Orientador



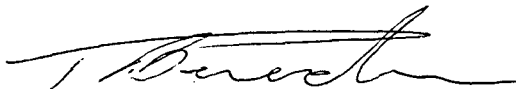
Profa. Dra. Roseana da Exaltação Trevisan



PhD. Eduardo Homen de S. Cavalcanti



Prof. PhD. César Vitorio Franco



Prof. Dr. Pedro Amedeo Nanetti Bernardini

Foram tantos os trabalhos!

Foram longas as horas!

É grande a responsabilidade que te confiaram!

Trabalha e confia!

E manda dizer-te que teu exemplo convenceu...

E vai agora.....esquece o cansaço, a preocupação, a pressa e a angústia

Porque há tanta gente lutando

Para ser feliz!

**À minha esposa Rosa A. Espejo T.,
Ao meus filhos Carlos Alberto e Ana Maria.
E a minha amiga Mirtha (in memorian)**

AGRADECIMENTOS

- A minha família, em especial, a minha esposa Rosa, razão de minha existência, por seu amor, apoio e colaboração que permitiram a realização deste projeto de vida.
- A meus filhos Carlos Alberto e Ana Maria, pelo carinho, confiança, solidariedade e compreensão nas horas difíceis.
- Ao meu orientador Prof. Augusto J. A. Buschinelli, pela sua dedicação e orientação, pelo convívio, pela sua amizade e acima de tudo pelo apoio para poder concluir esta pesquisa.
- A meu amigo Faruk Nome A. e sua família, pela grande amizade, respaldo, solidariedade e confiança, que me reforça o acreditar no ser humano.
- Ao Prof.Dr.rer.nat. Heinrich Kreye, do Institut für Werkstofftechnik, UniBw Hamburg, pela suas orientações e contribuições.
- Ao Eng. Marcelo Torres Piza Paez, Eng. do CENPES da Petrobrás, pela colaboração, amizade e grande respaldo para a realização deste projeto de pesquisa.
- Ao Dr. Eduardo Cavalcanti, do Instituto Nacional de Tecnologia/ INT por seu apoio e contribuições.
- Aos professores do Departamento de Engenharia Mecânica e do curso de Pós-Graduação em Eng. Mecânica, pelos ensinamentos e contribuições.
- Ao Prof. Carlos Niño B. do Labsolda, pelo apoio e amizade.
- Ao Eng. Edson L. Marge e pessoal da empresa de Metalização Revesteel, pela colaboração.
- Ao Eng. Paulo M. de Alcântara da empresa de Metalização Nicrom, pela colaboração.
- Ao Eng. Gilberto Salvador, da METCO, pelas contribuições e colaboração.
- Aos bolsistas :Fabricio Freire, Rui Pacheco, Carlos Alberto Porfirio, pela sua amizade, pelas contribuições para com esta pesquisa e o aprendizado em conjunto.
- Ao Eng. Ossimar Maranhão, pelo apoio e amizade.

- À Prof. Osiris Turnes, pelo aprendizado de planejamento experimental, apoio e amizade.
- Aos professores, pessoal e bolsistas do LABSOLDA da UFSC, pela colaboração e convívio.
- Aos colegas da pós-graduação do Labsolda pelo convívio.
- Ao pessoal dos Laboratórios de: Materiais, Análise Química, Tratamento de Superfície e Usinagem, pela sua colaboração.
- Ao pessoal do LACOR – INT, pelo incentivo e colaboração.
- Ao CENPES da Petrobrás, pelo apoio financeiro para a execução desta pesquisa.
- À Coordenação da PGEM da UFSC, pelo apoio financeiro.
- À Capes – Programa Estudante Convênio – PEC, pelo pagamento de minha bolsa de doutorado.
- Ao Instituto Nacional de Tecnologia – INT/RJ, pelo concessão de bolsa de estudo no ano 1997.
- A minha mãe Luz Paredes pelo seus ensinamentos e estímulo e a meus irmãos Juana, Rafael, Lucy e Angela pelo respaldo e apoio, principalmente nos momentos difíceis.
- Aos amigos da ELASE, pelas horas de descontração, os bate papos e cantorias que possibilitaram um melhor aproveitamento dos momentos de trabalho.
- Aos amigos que ficaram: Graciana, Paulo e Lúcia, Leoni e Tere, Luiz Alberto e Maria Nívia, Reginaldo, Motta, Jesualdo, Jânio, Jardel e Renata , Rovaris e Scheilla e a minha nora Adriana.
- Ao Brasil, pela alegria e possibilidade que me brindo de conhecer seu povo.

- E, pedindo desculpas a todos aqueles que não enuncie, mas que contribuíram no desenvolvimento desta pesquisa e me privilegiaram com sua dedicação, finalizo meus agradecimentos destacando novamente....

.....A meu orientador, que pode nos ensinar através da relação que estabelecemos que o aprender e ensinar faz-se no espaço da interlocução e também porque com ele aprendemos que compromisso, competência técnica e companheirismo podem somar-se na constituição de uma pessoa maravilhosa..... Valeu Buschinelli.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xix
RESUMO	xxii
ABSTRACT	xxiii
1. Introdução	1
2. Objetivos e organização da pesquisa	6
2.1. Apresentação do problema de pesquisa	6
2.2. Objetivos	10
2.3. Metodologia de pesquisa	11
2.4. Contribuição científica pretendida	12
3. Revisão bibliográfica	14
3.1. Aspersão Térmica - AT	14
3.1.1. Processo de aspersão térmica a chama oxiacetilênica - FS	17
3.1.2. Processo de aspersão térmica a arco elétrico - ASP.	19
3.1.3. Processo de aspersão térmica a chama de alta velocidade - HVOF.	22
3.2. Principais características e propriedades dos revestimentos de Al.	24
3.2.1. Aderência	24
- Material de aporte e gás de transporte	25
- Preparação da superfície para AT	28
3.2.2. Óxidos	35
3.2.3. Porosidade	36
3.2.4. Espessura	40

3.2.5. Microestrutura	41
3.2.6. Dureza	45
3.3. Estabilidade e corrosão do alumínio.	46
3.4. Comportamento eletroquímico do alumínio.	50
3.5. Comportamento eletroquímico de revestimentos de Al depositados por AT	54
3.6. Desempenho dos revestimentos de Al, Zn e suas ligas em meio marinho.	57
3.6.1. Tempo de serviço máximo de revestimentos de Al em meio offshore	69
3.6.2. Custo de aplicação dos revestimentos	70
4. Metodologia e planejamento experimental	72
4.1. Procedimento de planejamento experimental	73
4.2. Planejamento experimental de acordo a metodologia de Taguchi	80
4.3. Procedimento de aspersão térmica com alumínio	83
4.3.1. Materiais, pistolas de AT e preparação da superfície	83
4.3.2. Matriz das condições de aluminização segundo procedimento experimental	84
4.4. Técnicas de caracterização das camadas.	86
4.4.1. Medição da espessura, rugosidade do substrato e camada.	86
4.4.2. Medição da aderência	87
- Aderência pelo ensaio de tração	87
- Aderência pelo ensaio de dobramento	89
4.4.3. Medição da porosidade	89
4.4.4. Medição do teor de óxidos	90
4.4.5. Medição da dureza	91
4.4.6. Preparação das amostras para análise metalográfico	91
4.4.7. Difração de raios-x	92

4.5. Avaliação da resistência a corrosão dos revestimentos de alumínio	93
4.5.1. Ensaio eletroquímicos	93
- Ensaio de polarização potenciodinâmica anódica	93
- Ensaio de resistência à polarização	94
4.5.1.3. Cálculo da área real dos cps utilizados nos ensaios eletroquímicos	97
4.5.2. Ensaio de corrosão por névoa salina	98
4.6. Efeito dos tratamentos térmicos	100
4.7. Efeito do “Shot Peening”.	101
5. Resultados da avaliação do efeito das variáveis de processo.	102
5.1. Processo a chama FS	102
5.1.1. Aderência por tração	102
- Análise da influência das variáveis de processo sobre a aderência	104
- Testes de confirmação	105
- Observações sobre a deposição de Al sobre substrato com e sem preaquecimento	106
- Observações sobre os tipos de ruptura no ensaio de aderência	107
- Análise da rugosidade da superfície aluminizada	109
5.1.2. Aderência por dobramento	110
5.1.3. Efeito das camadas de ligação	112
5.1.4. Porosidade	115
- Análise estatística dos resultados	116
5.1.5. Densificação por “Shot Peening”.	117
5.1.6. Discussão e comentários do processo a chama FS	118
5.2. Processo por arco ASP	122
5.2.1. Aderência por tração	122

- Análise da influência das variáveis de processo sobre a aderência	123
- Testes de confirmação	124
- Observações sobre a deposição de Al sobre substrato com e sem preaquecimento	125
- Observações sobre os tipos de ruptura no ensaio de aderência	126
- Análise da rugosidade da superfície aluminizada	127
5.2.2. Aderência por dobramento	129
- Ensaio de confirmação	131
5.2.3. Porosidade	132
- Análise estatística dos resultados	132
5.2.4. Densificação por “shot peening”	134
5.2.5. Discussão e comentários do processo a arco ASP	135
5.3. Processo a chama HVOF.	138
5.3.1. Aderência por tração	138
- Observações sobre a deposição de Al sobre substrato com e sem preaquecimento	139
- Análise da rugosidade da superfície aluminizada	142
5.3.2. Aderência por dobramento	143
5.3.3. Porosidade	145
- Análise estatística dos resultados	146
5.3.4. Densificação por “shot peening”	148
5.3.5. Discussão e comentários do processo HVOF	149
6. Resultados dos Ensaio de Corrosão.	151
6.1. Características das camadas de Al.	151
6.2. Comportamento à corrosão em câmara de névoa salina	154
6.3. Comportamento à corrosão em câmara de névoa salina dos cps com trat. adicionais	157

6.4. Análise qualitativa por difração de Raios-X dos produtos de corrosão.	163
6.5. Efeito da granulometria do pó de Al e da velocidade de transferência do processo HVOF em cps submetidos ao ensaio de névoa salina.	165
6.6. Aderência por tração nos cps utilizados no ensaio de névoa salina.	167
6.7. Análise metalográfica dos revestimentos de Alumínio	169
6.7.1. Microestrutura das camadas aluminizadas pelos processos FS, ASP e HVOF.	169
6.7.2. Metalografia das camadas aluminizadas após ensaio de névoa salina	176
6.7.3. Camadas de Al depositadas pelo processo HVOF com pó mais fino.	187
6.7.4. Metalografia dos cps com camada de ligação NiAl e CrNi.	188
6.7.5. Metalografia das camadas submetidas a “shot peening”	191
6.7.6. Metalografia das camadas submetidas a tratamento térmico	193
6.8. Ensaio eletroquímico de corrosão	200
6.8.1. Polarização potenciodinâmica anódica	200
6.8.2. Resistência à polarização.	208
6.9. Discussão e comentários.	218
7. Conclusões.	226
8. Referências bibliográficas.	229

LISTA DE FIGURAS.

Figura 1. Características da AT e seqüência esquemática da formação da camada.	2
Figura 2. Ilustração esquemática do perfil de corrosão de estruturas em água do mar	7
Figura 3. Historia e crescimento da industria da AT	14
Figura 4. Características da formação da camada depositada por AT.	15
Figura 5. Classificação dos processos de aspersão térmica	16
Figura 6. Crescimento e evolução dos processos de aspersão térmica	17
Figura 7. Esquema das instalações e da pistola do processo a chama FS	18
Figura 8. Esquema das instalações e da pistola do processo a arco elétrico - ASP	20
Figura 9. Esquema das instalações e pistola do processo HVOF	23
Figura 10. Graus de corrosão e Limpeza segundo norma SIS 055900/1967	30
Figura 11. Esquemas do preparo da superfície para eliminar tensões cisalhantes	32
Figura 12. Parâmetros de rugosidade	32
Figura 13. Variações da geometria de uma partícula de Al em função da temperatura de preaquecimento do substrato.	34
Figura 14. Esquema de mecanismos na oxidação na aspersão térmica	36
Figura 15. Relação entre porosidade e distância de aspersão - ASP	39
Figura 16. Microestrutura de camadas de Al depositadas por AT FS.	41
Figura 17. Diagrama de Fase Binário da Liga FeAl	42
Figura 18. Concentração de Al no metal base (aço carbono AISI 1020) em função da profundidade - tratamento térmico de difusão.	43
Figura 19. Perfil da difração de Raio-X de camadas de Al depositadas sobre aço carbono com tratamento térmico a 650 °C e 850 °C.	44

Figura 20. Condições teóricas de corrosão, imunidade e passivação do Al a 25 °C.	48
Figura 21. Curva de polarização esquemática para o aço inox austenítico em solução de ácido sulfúrico.	51
Figura 22. Curva de polarização esquemática do comportamento de aço inox austenítico em solução de ácido sulfúrico concentrada com % crescentes de cloreto.	52
Figura 23. Diagrama de polarização anódica do comportamento do Al em solução aquosa neutra desaerada	53
Figura 24. Curvas potencial Ecor vs. tempo obtido por Magome	55
Figura 25. Curvas de potencial Ecor vs. Tempo para o Al depositado por FS, Al serie 1100 e arame de Al utilizado em AT.	56
Figura 26. Comparação das curvas de potencial Ecor vs. tempo de B. Shaw e Moram com as curvas obtidas por Magome e outros.	56
Figura 27. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para camada de Al depositada por FS e cp só de alumínio.	57
Figura 28. Variação de potencial de corrosão com o tempo em aços C-Mn revestidos por AT com Al e Zn. (a) água do mar, (b) 0,5% em volume de ácido sulfúrico diluído.	61
Figura 29. Variação da corrente de corrosão com o tempo em aços C-Mn revestidos por AT com Al e Zn. (a) água do mar, (b) 0,5% em volume de ácido sulfúrico diluído.	62
Figura 30. Plataforma Hutton tipo “tension leng”, revestido com de Al por chama FS.	67
Figura 31. Esquema do procedimento para a medição da tensão de aderência	88
Figura 32. Célula para a realização de ensaios eletroquímicos.	94
Figura 33. Curva esquemática de resistência à polarização	95
Figura 34. Camada de Al (a) foto camada, (b) foto binarizada.	98
Figura 35. Análise da influência das variáveis na aderência de camadas FS	104

- Figura 36. Processo FS, condição F3 , micrografias MEV de “panquecas” em substratos s/p e c/p a 120 °C. 106
- Figura 37. Processo FS, corpos de prova (inferior) e corpo de extração (superior) após o ensaio de tração mostrando o tipo de falha nas superfícies ensaiadas nos cps FS. 108
- Figura 38. Microestrutura da superfície aluminizada pelo processo FS-F3 e curva equivalente da rugosidade da camada de Al. 109
- Figura 39. Ensaio de dobramento em camada de Al - FS. substrato (a) s/p e (b) c/p. 111
- Figura 40. Microestrutura das camadas (seção transversal) de Al depositadas pelo processo FS (condição F3) s/p após ensaio de dobramento. 111
- Figura 41. Microestrutura das camadas (seção transversal) de Al depositadas pelo processo FS (condição F3) c/p 120 °C, após ensaio de dobramento. 112
- Figura 42. Microestrutura da camada de ligação NiAl + Al, processo FS. 113
- Figura 43. Microestrutura da camada de ligação de inox martensítico + Al, processo FS 114
- Figura 44. Processo FS, condição F3, a) microestrutura da camada com porosidade <4%, b) imagem binarizada 115
- Figura 45. Influência de variáveis do processo a chama - FS sobre a porosidade 116
- Figura 46. Microestrutura do efeito do “shot peening” sobre cp aluminizado por FS. 118
- Figura 47. Influência das variáveis na aderência de camadas depositadas por arco ASP. 123
- Figura 48. Processo ASP, condição A2, micrografias MEV de “panquecas” sobre substratos s/p e c/p a 120 °C. 125
- Figura 49. Processo ASP, corpos de prova (inferior) e corpo de extração (superior) após o ensaio de tração e caracterização do tipo de ruptura através de - MEV. 128
- Figura 50. Microestrutura da superfície aluminizada pelo processo ASP (A2) e curva equivalente da rugosidade da camada de Al. 129

Figura 51. Ensaio de dobramento em camada depositada por ASP a) substrato s/p; b) c/p.	130
Figura 52. Microestrutura das camadas (seção transversal) de Al depositadas pelo processo ASP (condição A2) s/p após ensaio de dobramento	131
Figura 53. Processo ASP, a) microestrutura da camada b) imagem binarizada	132
Figura 54. Influência de variáveis do processo ASP sobre a porosidade	133
Figura 55. Microestrutura do efeito do “shot peening” sobre cp aluminizado por ASP	135
Figura 56. Estrutura da superfície de Al depositada por ASP após “shot peening	135
Figura 57. Processo HVOF, pó 54NS, condição H1 de AT, micrografias MEV de partícula de Al não fundidas. Substrato s/p e c/p a 120 °C.	139
Figura 58. Processo HVOF, pó 54NS, condição H1 de AT, micrografias MEV de partículas de Al fundidas e impregnadas sobre substrato s/p.	140
Figura 59. Processo HVOF, pó 54NS, AT-H1, micrografias MEV da superfície da camada de Al (espessura ~380µm) depositada sobre substrato s/p.	140
Figura 60. Processo HVOF, condição H1 de AT, pó 54NS1. Micrografias MEV de partícula de Al não fundidas, substratos s/p.	141
Figura 61. Processo HVOF, condição H1 de AT, pó 54NS1. Micrografias MEV da superfície da camada de Al de ~300µm de espessura depositado em substrato s/p.	142
Figura 62 Estrutura da superfície aluminizada pelo processo HVOF (H1) e curva equivalente da rugosidade da camada de Al.	143
Figura 63. Ensaio de dobramento em camada HVOF. a) substrato s/p e b) c/p.	144
Figura 64. Microestrutura das camadas (seção transversal) de Al depositadas pelo processo HVOF (condição H1) s/p após ensaio de dobramento.	145
Figura 65. Processo HVOF, a) microestrutura da camada b) imagem binarizada.	146
Figura 66. Influência de variáveis do processo HVOF sobre a porosidade.	147

Figura 67. Microestrutura do efeito do “shot peening” sobre cp aluminizado por HVOF	148
Figura.68. Superfície do cp FAL s/p. após ensaio de névoa salina.	156
Figura.69. Superfície do cp FAL c/p após ensaio de névoa salina.	156
Figura.70. Superfície do cp AAL s/p após ensaio de névoa salina	156
Figura. 71. Superfície do cp AAL c/p após ensaio de névoa salina	156
Figura. 72. Superfície do cp HAL s/p após ensaio de névoa salina	157
Figura. 73. Superfície do cp HAL c/p após ensaio de névoa salina	157
Figura.74. Superfície do cp FAL s/p + shot peening” a 60 psi. após ensaio	160
Figura.75. Superfície do cp FAL s/p + TT a 400 °C após ensaio.	160
Figura.76. Superfície do cp FAL s/p + TT a 650 °C pós ensaio de névoa salina	160
Figura 77. Superfície do cp AAL s/p + shot peening” a 75 psi. após ensaio.	161
Figura 78. Superfície do cp AAL s/p + TT a 400 °C após ensaio.	161
Figura.79. Superfície do cp AAL s/p + TT a 650 °C após ensaio	161
Figura.80. Superfície do cp HAL s/p + shot peening” a 70 psi. após ensaio.	162
Figura.81. Alumínio por HAL s/p + TT a 400 °C após ensaio.	162
Figura.82 Superfície do cp HAL s/p + TT a 650 °C após ensaio.	162
Figura.83 Superfície do cp FNA s/p após ensaio de névoa salina	163
Figura.84. Superfície do cp FNA c/p após ensaio de névoa salina.	163
Figura.85. Superfície do cp FIA s/p após ensaio de névoa salina	163
Figura.86. Superfície do cp FIA c/p após ensaio de névoa salina	163
Figura.87. Superfície do cp HAL s/p, pó 54NS1 antes do ensaio	166
Figura.88. Superfície do alumínio por HAL s/p, pó 54NS1 após o ensaio.	166
Figura 89. Camada de Al sobre aço depositada por FS, com arame, substrato a 120 °C.	170
Figura 90. Camada de Al sobre aço, FS, c/p a 120 °C. Ataque químico: 0,5 a 1% HF	171

Figura 91 Camada de Al sobre aço depositada por ASP, substrato a 120 °C.	172
Figura 92. Camada de Al sobre aço depositada por ASP, substrato a 120 °C. Ataque químico: 0,5 a 1%HF	173
Figura 93. Camada de Al sobre aço depositada pelo processo HVOF, substrato a 120 °C.	174
Figura 94. Camada de Al sobre aço depositada pelo processo HVOF, substrato a 120 °C. Ataque químico: 0,5 - 1%HF	175
Figura 95. Camada aluminizada por FS após o ensaio de névoa salina, cp FAL s/p.	179
Figura 96. Camada aluminizada por FS após o ensaio de névoa salina, cp FAL c/p.	180
Figura 97. Camada aluminizada por FS após o ensaio de névoa salina, cps FAL s/p (a) e FAL c/p (b), Ataque químico: 0,5 - 1% HF.	181
Figura 98. Camada aluminizada por ASP após o ensaio de névoa salina, cp AAL s/p.	182
Figura 99. Camada aluminizada por ASP após o ensaio de névoa salina, cp AAL c/p	183
Figura 100. Camadas aluminizadas por ASP após o ensaio de névoa salina, cps AAL s/p (a) e AAL c/p (b). Ataque químico: 0,5 - 1 % HF.	184
Figura 101. Camada aluminizada por HVOF após o ensaio de névoa salina, cp HAL s/p.	185
Figura 102. Camada aluminizada por HVOF após o ensaio de névoa salina cp HAL c/p.	186
Figura 103. Camadas aluminizadas por HVOF após o ensaio de névoa salina, cps HAL s/p (a) e HAL c/p (b). Ataque químico: 0,5 - 1 % HF.	187
Figura 104. Microestrutura da camada de Al - HVOF (pó fino) após o ensaio de névoa salina.	189
Figura 105. Microestrutura de revestimento de Al com camada de ligação (a) NiAl (FNA) e (b) Inox (FIA).	190
Figura 106. Microestrutura da camada FAL s/p + TT 400 °C/1hora + 200 µm de Al, antes do ensaio de névoa salina.	192

Figura 107. Microestrutura da camada FAL s/p + TT 400 °C/1hora + 200 µm de Al, após ensaio de névoa salina.	195
Figura 108. Microestrutura das camadas FAL, AAL e HAL + Tratamento de “shot peening”, após ensaio de névoa salina	196
Figura 109. Microestrutura da camada FAL + TT: a) 400 °C/1hora, b) 650 °C/1hora, após ensaio de névoa salina	197
Figura 110. Microestrutura da camada AAL + TT : a) 400 °C/1hora, b) 650 °C/1hora, após ensaio de névoa salina.	198
Figura 111. Microestrutura da camada HAL + TT: a) 400 °C/1hora, b) 650 °C/1hora, após ensaio de névoa salina.	199
Figura 112. Curva de polarização potenciodinâmica anódica do arame de Al.	201
Figura 113. Curva de polarização potenciodinâmica anódica de aço carbono.	201
Figura 114. Curva de polarização potenciodinâmica anódica do cp FS11 em 3.5% NaCl.	203
Figura 115. Curva de polarização potenciodinâmica anódica do cp FS12 em 3,5% NaCl.	203
Figura 116. Curva de polarização potenciodinâmica anódica do cp ASP4 em 3,5% NaCl.	204
Figura 117. Curva de polarização potenciodinâmica anódica do cp ASP8 em 3,5% NaCl.	204
Figura 118. Curva de polarização potenciodinâmica anódica do cp H4 em 3,5% NaCl.	205
Figura 119. Curva de polarização potenciodinâmica anódica do cp H8 em 3,5% NaCl.	205
Figura 120. Curva de resistência à polariza/cão para o arame de Al.	212
Figura 121. Curva de potencial Ecorr vs. Tempo para o arame de Al.	212
Figura 122. Comportamento da resistência à polarização até 480 horas da condição de AT/F1 (s/p FS11 e c/p FS12).	213

Figura 123. Curva de potencial Ecor vs. tempo para o cp FS 11 s/p	213
Figura 124. Curva de potencial Ecor vs. tempo para o cp FS12 c/p 120 °C.	213
Figura 125. Comportamento da resistência à polarização até 480 horas da condição de AT/A1 (s/p ASP e c/p ASP120).	214
Figura 126. Curva de potencial Ecor vs. tempo para o cp ASP s/p	214
Figura 127. Curva de potencial Ecor vs. tempo para o cp ASP c/p 120 °C.	214
Figura 128. Comportamento da resistência à polarização até 480 horas da condição de AT/H1 (s/p H e c/p H120).	215
Figura 129. Curva de potencial Ecor vs. tempo para o cp HVOF s/p.	215
Figura 130. Curva de potencial Ecor vs. tempo para o cp HVOF c/p 120 °C	215
Figura 131. Comportamento da resistência à polarização até 480 horas da condição de AT/F3 (s/p FAL e c/p FAL120).	216
Figura 132. Curva de potencial Ecor vs. tempo para o cp FAL s/p	216
Figura 133. Curva de potencial Ecor vs. tempo para o cp FAL c/p 120 °C.	216
Figura 134. Curvas Rp potencial vs. corrente dos cps aluminizados a) F12 e b) ASP120.	217
Figura 135. Curvas Rp potencial vs. corrente dos cps aluminizados a) H120 e b) FAL120.	218

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Ponto de fusão e energia molar de formação de alguns óxidos.	26
Tabela 2. Parâmetros característicos dos processos de AT.	37
Tabela 3. Potencial de eletrodo para o alumínio de diferentes teores	55
Tabela 4. Arranjo ortogonal $OA_8(2^7)$.	76
Tabela 5. Fatores de controle.	80
Tabela 6. Parâmetros fixos.	80
Tabela 7. Arranjos ortogonais padrão.	81
Tabela 8. Aluminização pelo processo a chama oxiacetilênica - FS.	82
Tabela 9. Aluminização pelo processo a arco elétrico - ASP.	82
Tabela 10. Aluminização pelo processo a chama de alta velocidade - HVOF.	82
Tabela 11. Matriz das condições experimentais para AT do Al pelo processo - FS.	85
Tabela 12. Matriz das condições experimentais para AT do Al pelo processo ASP.	85
Tabela 13. Matriz das condições experimentais para AT do Al pelo processo - HVOF.	85
Tabela 14. Parâmetros utilizados nos ensaios de dobramento.	89
Tabela 15. Critério de avaliação dos ensaios de dobramento para aprovação das camadas.	89
Tabela 16. Descrição de cps aluminizados para ensaio eletroquímicos e de névoa salina.	100
Tabela 17. Aderência de camadas depositadas por aspersão a chama - FS.	104
Tabela 18. Resumo da ANOVA da aderência em relação as variáveis de processo.	105
Tabela 19. Testes de confirmação da aderência das camadas depositadas por FS.	106
Tabela 20. Resultados dos testes de dobramento em camadas depositadas por FS.	110
Tabela 21. Corpos de prova FS com camada de ligação de NiAl.	113
Tabela 22. Corpos de prova FS com camada de ligação de inox. martensítico.	113

Tabela 23. Resultados dos testes de dobramento em camadas depositadas por FS	114
Tabela 24. Resultados da medição da porosidade em cps aluminizados pelo processo FS.	115
Tabela 25. Resumo dos dados da análise de variância em relação às variáveis da AT/ FS.	116
Tabela 26. Dureza média das camadas depositadas por AT FS	117
Tabela 27. Resultados da medição da dureza nos cps com “shot peening” - FS.	117
Tabela 28. Aderência de camadas depositadas por aspersão a arco elétrico - ASP.	122
Tabela 29. Resumo da ANOVA da aderência em relação as variáveis do processo ASP.	124
Tabela 30. Confirmação dos testes de aderência das camadas depositadas por ASP.	125
Tabela 31. Resultados dos testes de dobramento em camadas depositadas por ASP.	130
Tabela 32. Confirmação dos testes de dobramento em camadas depositadas por ASP	131
Tabela 33. Resultados da medição da porosidade em cps aluminizados por ASP.	132
Tabela 34. Resumo dos dados da análise da variância em relação às variáveis de processo.	133
Tabela 35. Dureza média das camadas depositadas por AT ASP	134
Tabela 36. Resultados da medição da dureza nos cps com “shot peening” - ASP	134
Tabela 37. Aderência de camadas depositadas por HVOF.	138
Tabela 38. Resultados dos testes de dobramento em camadas depositadas por HVOF.	144
Tabela 39. Resultados da medição da porosidade em cps aluminizados por HVOF.	145
Tabela 40. Resumo dos dados da análise de variância em relação às variáveis de processo.	147
Tabela 41. Dureza média das camadas depositadas por AT HVOF	148
Tabela 42. Resultados da medição da dureza nos cps com “shot peening” _ HVOF	148
Tabela 43. Teor de óxidos nas camadas de alumínio	152
Tabela 44. Resultados do análise MEV de elementos presentes no aço.	153
Tabela 45. Resultados parciais e final dos cps revestidos com Al por FS, ASP e HVOF.	155
Tabela 46. Aspecto visual parcial e final cps FAL, AAL e HAL com trat. adicionais.	158

Tabela 47. Produtos de corrosão nos cps submetidos ao ensaio de névoa salina.	167
Tabela 48. Resultados dos ensaios de névoa salina de confirmação	165
Tabela 49. Medição da aderência antes e após do ensaio de corrosão por névoa salina	167
Tabela 50. Resultados das medições da espessura dos cps antes e após ensaio de névoa salina.	168
Tabela 51. Resumo dos valores característicos obtidos das curvas de polarização.	206
Tabela 52. Valores médios dos potenciais de pite.	207
Tabela 53. Resumo dos valores característicos das curvas Rp.	209

RESUMO

Foram estudados revestimentos de Al depositados pelos processos de aspersão térmica (AT) a chama oxiacetilênica (FS), arco elétrico (ASP) e pelo mais moderno a chama de alta velocidade (HVOF). A metodologia de Taguchi permitiu verificação estatística da influência dos fatores de AT sobre características microestruturais e de aderência.

No processo FS o preaquecimento do substrato é variável fundamental para a aderência e porosidade. Somente o recurso de camadas de ligação NiAl e inox martensítico permitem dispensar o preaquecimento. No processo ASP a variável mais importante é a distância de AT pois afeta a porosidade, limpeza do substrato Sa2,5 não prejudica a aderência e para obter qualidade ideal de aderência por dobramento é necessário o preaquecimento. O processo hipersônico HVOF permite camadas de Al com alta aderência, sendo dispensável o preaquecimento. A porosidade é mínima e sofre influência do fluxo de nitrogênio.

A resistência à corrosão dos revestimentos foi avaliada pelo ensaio de névoa salina e por técnicas eletroquímicas. Diferenças na performance no meio corrosivo são discutidas com base na aderência/coesão, processo corrosivo e microestrutura típica (porosidade, teor e distribuição de óxidos) das camadas obtidas pelos processos de AT. Foram observados efeitos benéficos do “shot peening” e da utilização do processo HVOF com pó de Al mais fino e pistola de última geração na resistência à corrosão por névoa salina.

ABSTRACT

Aluminum coatings thermally sprayed by oxiacetylene flame (FS), electric arc spraying (ASP) and the more recent high velocity oxi-fuel (HVOF) processes were investigated. With the experiments designed according to Taguchi's method it was possible to statistically verify the influence of various process factors on the microstructural and adherence characteristics of the Al - layers.

For the FS process it is of fundamental importance the preheating of substrate in order to get adequate adherence and porosity; only by the use of NiAl and stainless martensitic steels bonding layers it is possible to avoid of preheating. In case of the ASP process the more important variable is the gun substrate distance, because it affects the porosity; substrate previous cleanness to Sa2.5 is not deleterious to adherence, but in order to obtain ideal results in terms of adherence (evaluated by bending tests) it is necessary to preheat the substrate. The HVOF hypersonic process results in Al layers with high adherence, preheating is unnecessary. The porosity level is minimum and is affected by the nitrogen flow level.

The corrosion resistance of the deposited layers was evaluated by salt spray tests and electrochemical techniques. The corrosion performance is discussed on basis of the adhesion/cohesion, corrosion mechanisms and layer characteristics like porosity and oxide distribution. Positive effects on corrosion resistance were observed by the use of shot peening and by the HVOF when using finer aluminum powder and a modern gun design.

1 Introdução.

Os materiais, em forma especial os aços, estão sujeitos a deterioração, tanto por ação mecânica (desgaste) como por ação química ou eletroquímica (corrosão), ou pela ação conjunta dos dois : desgaste-corrosão. Sendo estes fenômenos normalmente superficiais, seu controle é, geralmente através da alteração da superfície dos materiais ou por substituição do material, modificação do ambiente, providenciando uma barreira protetora ou uma superfície de sacrifício ou ambas. Historicamente, o enfoque da proteção contra a corrosão tem sido predominantemente selecionado por vias econômicas. Tecnologias atuais e emergentes continuam a expandir a metodologia e o aperfeiçoamento da proteção através de camadas inorgânicas e metálicas.

No âmbito dos processos técnicos vinculados a proteger os materiais contra a corrosão sem exigir a fusão do metal de base, existem os processos de metalização por difusão e a aspersão térmica - AT. Processos mais modernos, assim como a deposição por vapor e implantação de ions, neste momento no mínimo são provavelmente limitados em gerar resistência à corrosão para componentes menores e críticos.

O processo de metalização por difusão mais conhecido é o processo de alonização, em que se produz a difusão do alumínio para uma peça de aço através de tratamento térmico, com o objetivo de formar compostos intermetálicos Fe/Al. A camada aluminizada é muito resistente aos compostos de enxofre, à carbonetação e à oxidação em altas temperaturas, bem como aos meios que contém água do mar. É importante ressaltar que o processo de alonização apresenta eficiente proteção contra a corrosão [1-4]. Não obstante nas instalações “offshore” e no processo de refino do petróleo, é impraticável sua utilização nas atividades de reparo e manutenção, tendo em vista as temperaturas elevadas de tratamento térmico necessários.

Atualmente, dentre os processos utilizados para depositar camadas resistentes à corrosão, surge a aspersão térmica como uma alternativa eficaz e econômica para proteger

materiais metálicos, pela deposição de revestimentos resistentes a diversas formas de corrosão química e eletroquímica [5,6]. Na década do 60 iniciou-se, em escala industrial, o desenvolvimento da tecnologia de aspersão térmica e tem evoluído significativamente a partir da década dos anos 80 [7]. Através desta tecnologia, pode-se via alteração da superfície, conferir ao substrato de aço características especiais, que permitam o uso de materiais menos resistentes ou menos nobres em meios agressivos a este; daí o papel dos revestimentos protetores.

No que se refere à AT - é um processo que envolve elevado aquecimento ou fusão do metal de adição, mas não do substrato - sabe-se que esta baseia-se na utilização de materiais na forma de pó ou arame os quais são fundidos ou aquecidos no bico de uma pistola e projetadas até o material a ser revestido. As camadas depositadas se caracterizam por ter uma estrutura lamelar com incrustações de óxidos e um grau variável de porosidade e espaços vazios. As principais características dos revestimentos depositados por AT, são esquematicamente apresentadas na figura 1.

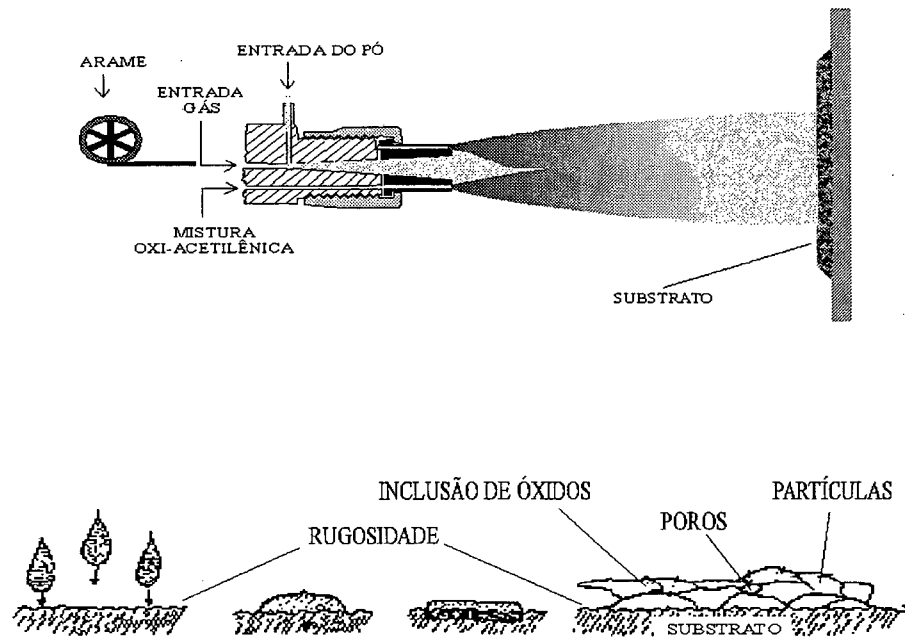


Figura 1. Características da AT e seqüência esquemática da formação da camada [8,9].

Referente à corrosão, em especial à corrosão por água do mar, o mecanismo predominante de corrosão tem origem eletroquímica, em que as técnicas mais importantes para a proteção de estruturas “offshore” são a proteção catódica (uso de ânodos de sacrifício), revestimentos com tintas e silicato de zinco - Zn e revestimentos aplicados por aspensão térmica [5,10,11].

Nos últimos anos diversos métodos de proteção contra a corrosão envolvendo revestimentos orgânicos, metálicos e inorgânicos têm sido aplicados para estender a vida útil em serviço de estruturas e equipamentos de grande porte, como as instalações “offshore”, que requerem a aplicação de revestimentos depositados por AT em campo, sobre tudo se [12]:

- * uma proteção permanente e de baixa manutenção é necessária;
- * a aplicação de revestimentos por imersão a quente é impraticável e;
- * o uso de revestimentos patináveis ou resistentes a intempérie é descartada.

Existem na literatura referências feitas à utilização do Zn e do alumínio - Al depositados por AT como camadas protetoras ao aço em meios atmosféricos marítimos, onde o Zn protege o aço pela ação sacrificial, e o Al pela formação de uma película protetora de óxido, sendo que em alguns casos, se utiliza adicionalmente pintura para conferir ao revestimento maior resistência à corrosão [13-16]. Existem, também informações de que camadas da liga AlZn depositadas por AT, além do mecanismo básico de proteção por barreira, os revestimentos podem dar proteção por outros meios, tais como proteção catódica e passivação [17-19].

Na utilização da AT com a finalidade de obter camadas resistentes contra a corrosão em atmosfera marinha, vários estudos realizados confirmam a superioridade dos revestimentos de Al em relação aos de Zn, podendo-se citar entre eles, os realizados pelo American Welding Society - AWS [6].

O processo de AT de maior utilização industrial é o processo a chama oxiacetilênica - FS [8], de fácil aplicação e baixo custo. Este, no entanto, caracteriza-se por depósitos de qualidade discutida no Brasil, com resultados que não são confiáveis, devido a falhas de delaminação, dissolução e empolamento das camadas de Al depositadas.

De acordo com a literatura [20-22] melhores propriedades dos revestimentos (maior aderência e menor porosidade) podem ser alcançadas através dos processos de aspersão térmica de maior energia, como os processos a arco elétrico - ASP ou através do processo a chama de alta velocidade - HVOF. Apesar disso, a AT a chama FS ainda desperta grande interesse pelo baixo custo relativo da aplicação, além de facilidade no manuseio da pistola e na operação do equipamento.

Independente do método de deposição de revestimentos resistentes à corrosão marinha, a avaliação antecipada do tempo de vida dos equipamentos revestidos baseia-se em testes de laboratório e tentativas de campo. Com relação a isso, exposições de longo prazo, em diversos ambientes industriais e marinhos, tem sido uma maneira reconhecida de caracterizar o desempenho da camada [13].

Experiências pioneiras iniciadas no Hemisfério Norte nos anos 50, conduzidas em atmosferas marinhas com camadas de Al obtidas pelo processo a chama - FS apresentam ótimos resultados, conforme relatórios apresentados em 1962 [24] em 1974 [6] e em 1987 [25], com base em resultados de 12, 19 e 34 anos de exposição natural, respectivamente. Cabe mencionar que nos painéis aluminizados, removidos após 34 anos de exposição, de uma forma geral, os revestimentos, exibiram menores índices de corrosão do aço [25].

De natureza eminentemente eletroquímica, a corrosão aquosa pode ser avaliada e caracterizada através de técnicas eletroquímicas. O seu caráter não destrutivo, aliado a rapidez com que estas técnicas podem fornecer informações relevantes sobre a forma e a cinética dos

processos de corrosão, tornam o seu emprego atrativo para aplicações em laboratório e campo. Não obstante o grande potencial das técnicas eletroquímicas para aplicações em campo, ainda é na área de ensaios de laboratório que se concentra o seu maior volume de aplicações. Estas são intensamente empregadas na condução de ensaios de corrosão sob condições cuidadosamente controladas, sendo, em princípio, capazes de fornecer informações de ordem cinética, indicar o grau de susceptibilidade dos materiais à determinadas formas de corrosão, entre outras [26-30].

Nesta pesquisa foram empregadas as técnicas eletroquímicas potenciodinâmicas anódica e de resistência à polarização, bem como ensaio de névoa salina (simulação do meio marinho), com vistas à avaliação do desempenho e caracterização do comportamento em laboratório de cps revestidos com Al pelos processos de aspersão térmica FS, ASP e HVOF.

Quanto à resistência a corrosão numerosos trabalhos avaliam o comportamento em meios sintéticos e naturais de camadas de Al depositadas pelo processo de aspersão a chama - FS. No entanto, poucos trabalhos relacionam o que ocorre nas camadas depositadas pelo processo ASP e nada tem sido publicado referente a camadas depositadas pelo processo HVOF. Essa foi motivação para esse estudo comparativo entre os revestimentos obtidos pelos três processos de aspersão térmica: chama oxiacetilênica - FS, arco elétrico - ASP e chama de alta velocidade - HVOF.

2. Objetivos e organização da pesquisa.

2.1. Apresentação do problema de pesquisa.

São enormes os problemas e os prejuízos causados pela corrosão tanto nas operações de extração, produção e refino do petróleo, como nos meios de transporte e armazenagem. A origem das diferentes formas de corrosão está ligada tanto à composição do petróleo, como às condições ambientais: água do mar e atmosfera marinha.

Fundamentalmente os efeitos da corrosão refletem-se nas perdas de produção, nos custos de exploração, nos gastos de manutenção, nos consumos enormes de energia, na degradação do meio ambiente, no risco de acidentes e no agravamento da poluição.

A relevância de todos estes problemas e dos efeitos resultou no esforço que faz a Petrobrás-Petróleo Brasileiro S.A. no sentido da compreensão do fenômeno da corrosão e das formas de combatê-lo [11,31-45]. Portanto, empreendeu-se, entre segmentos importantes da indústria nacional e do âmbito universitário, conjuntamente com a Petrobrás, o desenvolvimento de tecnologias, visando garantir a construção e manutenção de equipamentos que atendam os requisitos de qualidade necessários para operar em condições adequadas, e que não envolvam problemas semelhantes aos mencionados acima.

Nas operações de extração do petróleo o meio marítimo é o ambiente mais corrosivo de todos os meios naturais e compreende desde a atmosfera contaminada com sal do mar até as regiões mais profundas do oceano. Os principais parâmetros, do ponto de vista da corrosão marítima são, oxigênio, temperatura, pH e salinidade.

A redução do oxigênio é a reação mais importante na corrosão dos aços e outras estruturas expostas à água do mar. O potencial elétrico dos metais na água do mar é outro fator que influi no comportamento da corrosão. Este potencial varia com o teor de oxigênio, velocidade, temperatura e condição metalúrgica, bem como a condição superficial do metal. Na linha da água, a

concentração de oxigênio é maior, e o metal, nesta zona, torna-se o cátodo onde a redução de oxigênio ocorre. Logo abaixo da linha da água, ou a alguma distância abaixo dela, estabelece-se uma zona anódica [17,18]. A zona de respingos é afetada pela ação das ondas e da umidade. Este fato, aliado a abundância de oxigênio tornam esta zona mais agredida pelo meio, o que naturalmente, dá origem a uma corrosão muito severa. Isto resulta na corrosão na linha de água, fenômenos que estão ilustrados esquematicamente na figura 2.

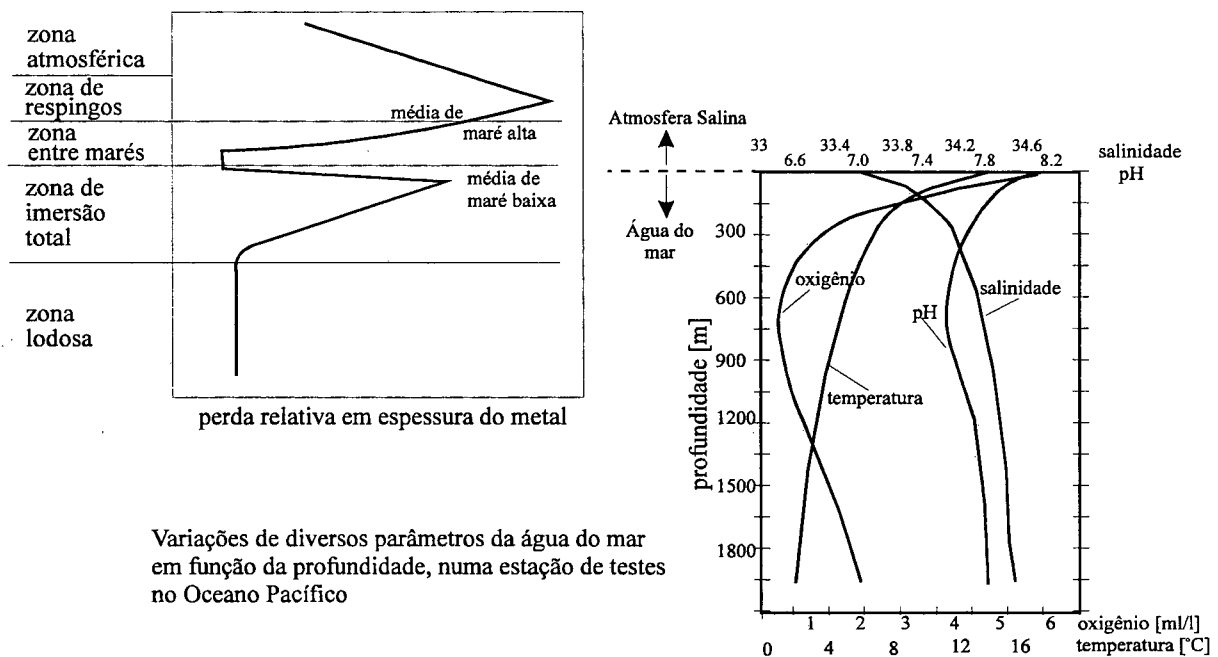


Figura 2. Ilustração esquemática do perfil de corrosão de estruturas em água do mar [17,18].

Por conseguinte, a proteção contra a corrosão marinha tem-se transformado numa necessidade crescente de se especificar sistemas de proteção contra este tipo de deterioração. Estes sistemas, com elevada vida (>20 anos), têm exigido da engenharia soluções alternativas porém tecnicamente comprováveis mesmo acarretando um custo inicial maior em relação a sistemas de proteção convencionais (como exemplo sistemas de pintura a base de tintas).

O mecanismo predominante de corrosão marinha tem origem eletroquímica, onde a técnica mais importante para a proteção de estruturas de aço situadas na zona de imersão total, é a proteção catódica. Ou seja, o uso de ânodos de sacrifício é ainda a técnica mais comum para dar proteção catódica às estruturas submersas. Já, para proteger estruturas de aço expostas às zonas de respingos, e atmosférica, o revestimento com tintas é o recurso principal. Finalmente, na zona atmosférica é recomendada a utilização de silicato de Zn, em combinação com epóxi e vinil [13, 46-49].

Na atualidade, entre as linhas de pesquisa dirigidas para minimizar/eliminar os problemas de corrosão por água do mar, destaca-se o aperfeiçoamento da proteção por barreira dos materiais [13,43,47,50-53] através das técnicas de aspersão térmica.

O uso de revestimentos aplicados por AT do Al, Zn e suas ligas, como proteção anticorrosiva em ambiente “offshore” (atmosfera sujeita a névoa salina, região de variação de maré ou imersão total em água do mar), tem sido intensamente investigado ao longo das duas últimas décadas pela capacidade desses metais de protegerem catódicamente o aço e de possuírem resistência mecânica (principalmente aderência, ductilidade, desgaste e impacto) superiores a de sistemas de pintura.

Outras vantagens em relação a estes são: teor zero de compostos orgânicos voláteis emitidos para a atmosfera, cura imediata, resistência química a limpeza a vapor (“steam put”), possibilidade de aplicação mesmo em temperaturas próximas de zero °C, nível de contração inferior a tintas que contém solvente, resistência bastante elevada a trabalhos com soldagem próximos a regiões já aluminizadas e não degradação pela ação da radiação ultravioleta [54-56].

Na proteção por aspersão térmica o Zn e o Al são os materiais mais frequentemente depositados com a finalidade de fornecer ao aço proteção contra a corrosão. Eles fornecem um revestimento tipo barreira, bem como um revestimento anódico de sacrifício para proteger o

substrato de aço exposto, em ambiente marinho. O Zn permanece mais ativo e fornece melhor proteção catódica que o Al, entretanto, apresenta vida de atuação mais curta imerso em água do mar ou na zona da maré em relação ao menos ativo Al [5,14,57,58].

Dentre os processos utilizados para depositar camadas de Al e Zn para proteger materiais metálicos tem-se: os processos FS, ASP e HVOF. Sendo que, aparece em primeira linha, a AT - FS, este é o processo de maior aplicação, devido à simplicidade do equipamento, baixo custo e pela facilidade de manuseio da pistola. No âmbito nacional esta é a técnica até hoje, mais utilizada. Entretanto, entre os resultados evidenciam-se sucessos e insucessos. As falhas mais evidentes são o destacamento, a dissolução e o empolamento da camada de Al e ou entre as camadas de selante e pintura [34].

A inconstância dos resultados é explicada pela ausência de procedimentos otimizados para a preparação do substrato a ser aluminizado, pela seleção inadequada do processo de AT e pelo desconhecimento dos efeitos da regulação dos fatores influentes no processo de aspersão, na qualidade das camadas depositadas. A ausência de métodos eficazes de inspeção para avaliar a qualidade das mesmas nas etapas da preparação do substrato e do desempenho final das superfícies revestidas, também explica este fenômeno.

No processo de AT - ASP, onde o Al é transferido a temperatura mais elevada obtém-se níveis excelentes de aderência, devido a interação metalúrgica na zona de ligação entre o Al e aço. Também podem ser atingidos níveis de porosidade muito reduzidos pelo uso de pistolas de aspersão de concepção mais moderna, as quais impedem o aglomeramento das gotículas durante a transferência ao substrato, evitando uma camada porosa. Outra vantagem está na etapa de preparo da superfície, que não exige os mesmos cuidados que os processos a chama. Apesar disso, a utilização do ASP, em particular em equipamentos fechados, esbarra hoje ainda na indisponibilidade de um tipo de equipamento portátil de fácil manipulação.

Por outro lado, pelo processo mais moderno a chama de alta velocidade HVOF, que projeta com maior velocidade as partículas ao substrato poderia ser possível obter camadas com baixas porosidade e inclusões de óxidos, garantindo elevada aderência camada - substrato [59-62]. Inexistem, entretanto, estudos de caracterização do comportamento frente à corrosão por água de mar de camadas de alumínio depositadas por HVOF. Estas foram motivo de estudo comparativo com as camadas obtidas pelos processos a chama FS e arco elétrico ASP.

Os problemas principais que apresentam os processos de aspersão térmica com alumínio na obtenção de revestimentos eficazes na proteção contra a corrosão em meios altamente agressivos são: a aderência, a porosidade e a formação de óxidos na camada depositada.

2.2. Objetivos.

Este trabalho tem como objetivo primordial contribuir para o estudo de revestimentos de Al depositados pelos processos de AT FS, ASP e HVOF para a proteção do aço contra a corrosão marinha.

Tendo em vista que a ação protetora do revestimento com Al baseia-se não apenas no efeito anódico (eletroquímico), mas também no isolamento do substrato (barreira), seja pelo fato da camada de Al ser densa (mínima porosidade), ou pela existência de uma camada de ligação, deverão ser estudados especificamente :

- a) o efeito das variáveis de processo sobre a aderência e porosidade das camadas de Al sem selante depositadas pelos processos de AT FS, ASP e HVOF.
- b) o comportamento dos revestimentos de Al depositados pelos processos de AT FS, ASP e HVOF frente à corrosão, através de ensaios eletroquímicos e de névoa salina.
- c) o efeito no processo a chama FS de camadas intermediárias com ligas autoligantes NiAl e CrNi sobre a aderência e a resistência à corrosão.

d) a possibilidade de induzir formação de camada de difusão do Al no aço (intermetálicos Fe/Al) por manipulação de variáveis de processo ou tratamento térmico posterior.

e) o efeito da densificação da camada de Al por “peennig”, na resistência à corrosão.

2.3. Metodologia de pesquisa.

A quantidade e diversificação dos ensaios aqui previstos e realizados é bastante elevado e foram alcançados com o apoio e participação efetiva de todas as partes interessadas. A pesquisa envolveu a triangulação *Universidade - Usuários - Firmas aplicadoras*. Isto tem aspectos muito positivos para os pesquisadores da *Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC* dado que lhes permite acesso a equipamentos de AT caros e modernos, de elevado custo de manutenção e a participação em pesquisa aplicada de grande interesse atual.

A fim de alcançar os objetivos pretendidos, a proposta para a realização das atividades de pesquisa contou com a participação do Instituto Nacional de Tecnologia - INT/RJ, e do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento - CENPES/RJ da Petrobrás, instituições de pesquisa que permitiram com sua experiência e instalações de laboratório a realização dos ensaios de corrosão, fundamental para atingir os objetivos propostos. Além disso, na UFSC contou-se também com a participação da Central de Análises do Departamento de Química e dos Laboratório de Soldagem - Labsolda, Lab. de Análise de Superfícies - Lasus e Laboratório de Materiais - Labmat, do Departamento de Engenharia Mecânica.

As atividades de AT foram realizadas nas empresas Revesteel e Nicrom de Curitiba, o que permitiu contar com equipamentos modernos para AT e com a experiência prática necessária para dar cumprimento às atividades experimentais planejadas.

Com relação à grande quantidade de atividades propostas, a pesquisa foi conduzida com a participação de um aluno de mestrado, que pesquisou, principalmente, os procedimentos de preparação de superfície através do jateamento abrasivo, comparando dois abrasivos

comercialmente disponíveis, e sua relação com a tensão de aderência das camadas de Al depositados através do processo a chama FS [63]. Contou-se ainda com a participação de dois estudantes de graduação como bolsistas de iniciação científica.

2.4. Contribuição científica pretendida.

Dos processos de aspersão térmica industrialmente aplicados nem sempre são divulgadas as condições de utilização e regulagem dos equipamentos para obter revestimentos com uma finalidade determinada (p.e. resistência a corrosão, ao desgaste, etc.). Por outro lado, os dados da literatura demonstram que ainda se pesquisa sobre os mecanismos que governam a transferência das partículas, a aderência dos revestimentos e a resistência a diferentes meios corrosivos.

Além que, não se dispõem de procedimentos padronizados e qualificados de medição da qualidade e características das camadas depositadas. O que tem contribuído a fracassos na utilização da AT e mesmo que seja considerada promissora, ainda é pouco confiável no Brasil.

Portanto, através do estabelecimento de procedimentos de AT com Al que garantam a obtenção de um revestimento dentro de padrões mínimos de qualidade, espera-se contribuir para superar o estado insatisfatório na aplicação dessa tecnologia no país. Sob este ponto de vista esta pesquisa tem um caráter tecnológico, a medida que visa otimizar a preparação do substrato de aço e as variáveis dos processos de aspersão (FS, ASP e HVOF) comparando o desempenho dos revestimentos em relação a suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão marinha.

Entretanto o papel da universidade, através desta pesquisa de doutorado, pretende garantir a exploração de alternativas para melhorar o desempenho dos revestimentos de Al. Tal objetivo só pode ser alcançado com base numa melhor compreensão dos mecanismos de aderência e coesão das camadas de alumínio, assim como de suas características microestruturais responsáveis pela sua integridade no meio corrosivo (aderência, porosidade e oxidação da camada).

A contribuição científica estaria, em primeiro lugar, em compreender mais detalhadamente como pode ser induzida a formação de camadas mais aderentes e com mínima porosidade. Além de avaliar o grau de influência da formação de óxidos de alumínio (teor e distribuição) na resistência à corrosão dos revestimentos de alumínio.

Além disso, espera-se contribuir para o desenvolvimento de revestimentos obtidos pelo processo a chama FS, pela utilização de camadas intermediárias com materiais autoligantes (CrNi e AlNi), depositados com o intuito de melhorar a aderência do Al em substrato sem preaquecimento, verificando também seu desempenho frente à corrosão no meio salino.

Através da possibilidade da formação de intermetálicos Fe/Al pela difusão do Al no aço, ou pela densificação da superfície da camada de Al depositadas pelos três processos de AT em estudo (chama FS, arco ASP e chama HVOF), espera-se contribuir na melhor compreensão dos mecanismos de corrosão quando exposto ao meio salino marinho.

3. Revisão bibliográfica.

O estudo a ser desenvolvido visa a obtenção de revestimentos depositados por AT resistentes à corrosão das instalações ligadas à extração e transporte do petróleo brasileiro, quando expostos à corrosão por *água do mar*. Portanto, para um maior conhecimento e compreensão da AT, a seguir encontra-se uma revisão da tecnologia dos processos de AT utilizados nesta pesquisa e das principais características e propriedades dos revestimentos de Al.

3.1. Aspersão Térmica.

A AT desenvolveu-se, evolutivamente, a partir de 1910, tendo como seu precursor M.U. Schoop de Zurique, Suíça [7]. Através da figura 3 pode-se tomar conhecimento da cronologia e do desenvolvimento crescente da indústria da AT. Nota-se que, nos últimos 30 anos, o incremento em vendas tem sido acelerado no tocante aos processos de AT HVOF e plasma de alta energia, preparação da superfície e aos novos materiais de consumo.

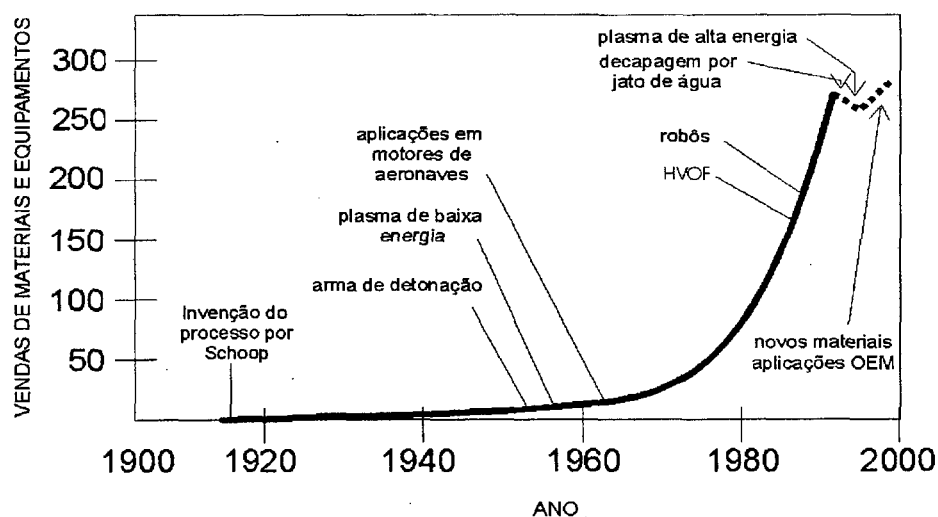


Figura 3. História e crescimento da indústria da AT [7].

Basicamente a AT consiste de um grupo de processos por meio dos quais se deposita, sobre uma superfície previamente preparada, camadas de materiais metálicos ou não metálicos. As

principais características da AT, no que concerne ao aspecto típico das camadas depositadas, são esquematicamente apresentadas na figura 4.

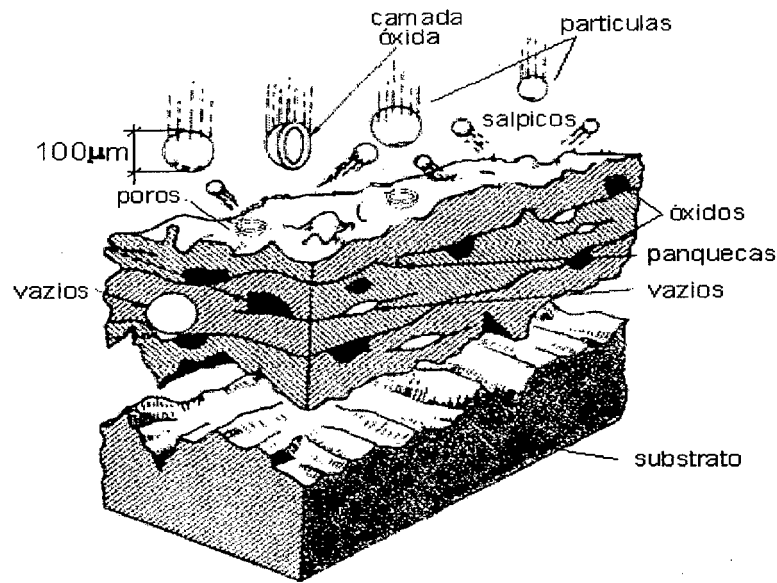


Figura 4. Características da formação da camada depositada por AT [64].

Nos processos de AT, os materiais de deposição são fundidos ou aquecidos em uma fonte de calor gerada no bico de uma pistola apropriada por meio de combustão de gases, de arco elétrico ou por plasma. Imediatamente após a fusão, o material finamente atomizado é acelerado por gases sob pressão contra a superfície a ser revestida, atingindo-a no estado fundido ou semi-fundido. Ao se chocarem contra a superfície, as partículas achatam-se e aderem ao material base e na sequência sobre as partículas já existentes, originando-se assim uma camada 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 [7,64,65].

De acordo com esta definição qualquer material que não se descomponha quando fundido pode ser utilizado como revestimento. Na prática uma grande quantidade de materiais incluindo a

maiorias dos metais e suas ligas, materiais cerâmicos, cermets, carbonatos, boretos e hidretos são depositados por aspersão térmica.

Geralmente nos processos de AT de uso industrial as distâncias de projeção das partículas variam de 100 até 300 mm e para obter uma aderência adequada ao substrato, este deve ter um grau de limpeza Sa3. Na AT a limpeza é obtida através do jateamento abrasivo, permitindo com isso obter no substrato limpeza e rugosidade, que permitem o ancoramento mecânico das partículas no momento do impacto. O processo de AT ASP admite um grau de limpeza Sa2.5 da superfície a ser aluminizada sem prejudicar a aderência das partículas ao substrato no momento do impacto [66-70].

Os processos de AT de maior utilização industrial são classificados em função dos métodos de geração da energia: energia elétrica ou combustão. (vide figura 5).

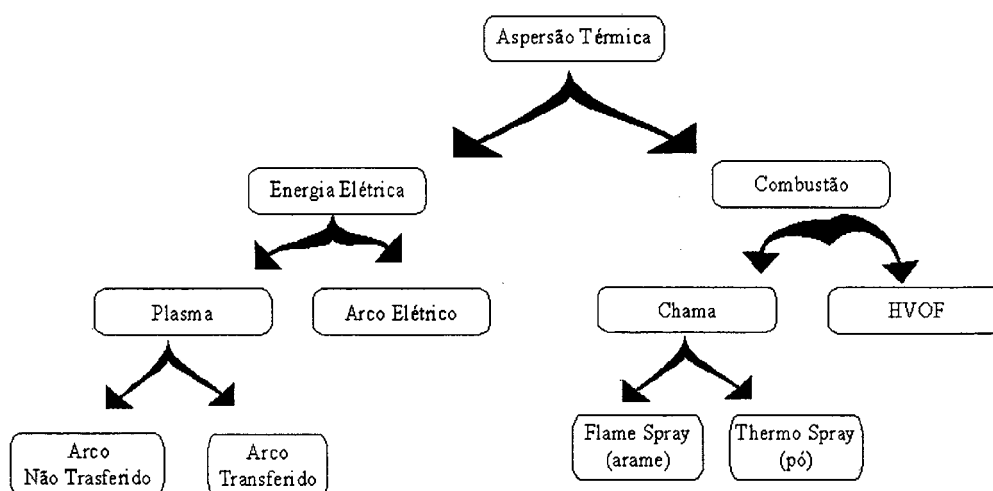


Figura 5. Classificação dos processos de aspersão térmica [71].

A classificação apresentada na figura 5 na atualidade pode ser complementada incluindo o processo “combustion-arc”. Processo que representa uma solução não convencional derivada dos processos a arco elétrico e chama de elevada velocidade [72]. Este processo caracteriza-se por otimizar as melhores propriedades de ambos processos (elevada temperatura do arco e elevada

velocidade de propagação da chama), obtendo revestimentos de elevada densidade, tamanho de partículas muito pequenas, elevada tensão de aderência e depósitos de muitas camadas. Na atualidade tem sido preferencialmente utilizado para a deposição de revestimentos oxidocerâmicos. Segundo a MetalSpray fabricante destes equipamentos as camadas depositadas por este novo processo proporcionam desempenho superior e de longa vida em meios corrosivos.

A figura 6 apresenta a participação de cada processo no crescimento e evolução da AT, em termos percentuais, a nível mundial. O nível atual da aplicação desta tecnologia no Brasil encontra-se, nesta escala situado na faixa de 1980 a 2000, sendo que o processo a combustão (FS) ainda supera os 50% de utilização.

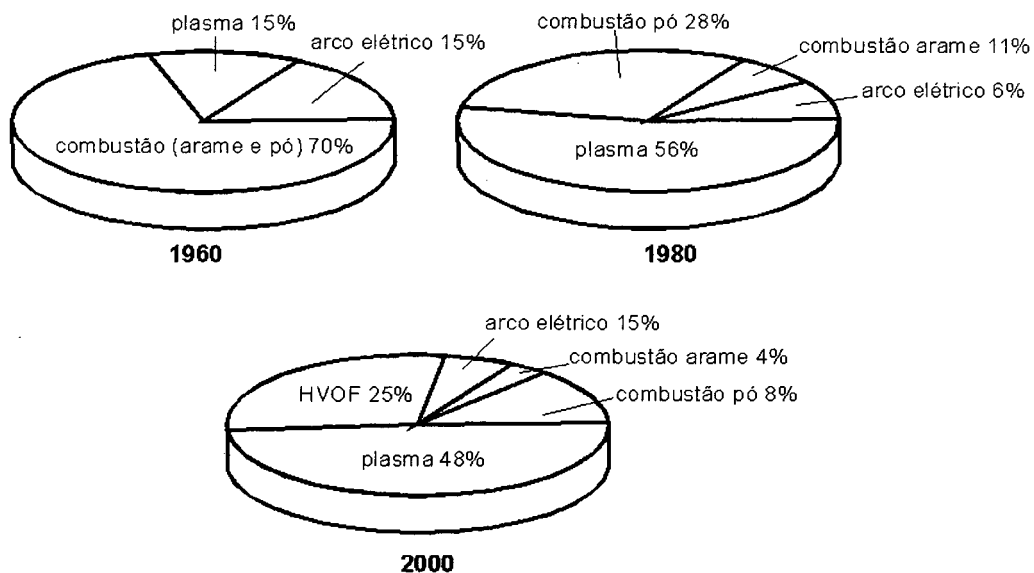


Figura 6. Crescimento e evolução dos processos de aspersão térmica [7].

3.1.1. Processo de aspersão térmica a chama oxiacetilênica - FS. (Flame Spray).

Processo que utiliza o calor gerado pela combustão de uma mistura de gases (oxigênio-acetileno ou oxigênio-propano) para fundir o material de deposição. Os materiais para revestimentos podem utilizar-se sob a forma de pó ou arame (sólido e tubular) e ser metais e ligas metálicas, materiais cerâmicos e alguns plásticos.

Na figura 7 são mostrados os componentes básicos de um equipamento de AT, que essencialmente segue o equipamento desenvolvido por Schoop; os cortes dos bicos das pistolas, destacam-se as variantes com consumível na forma de pó ou arame. 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 atomiza o metal fundido e o projeta até o substrato.

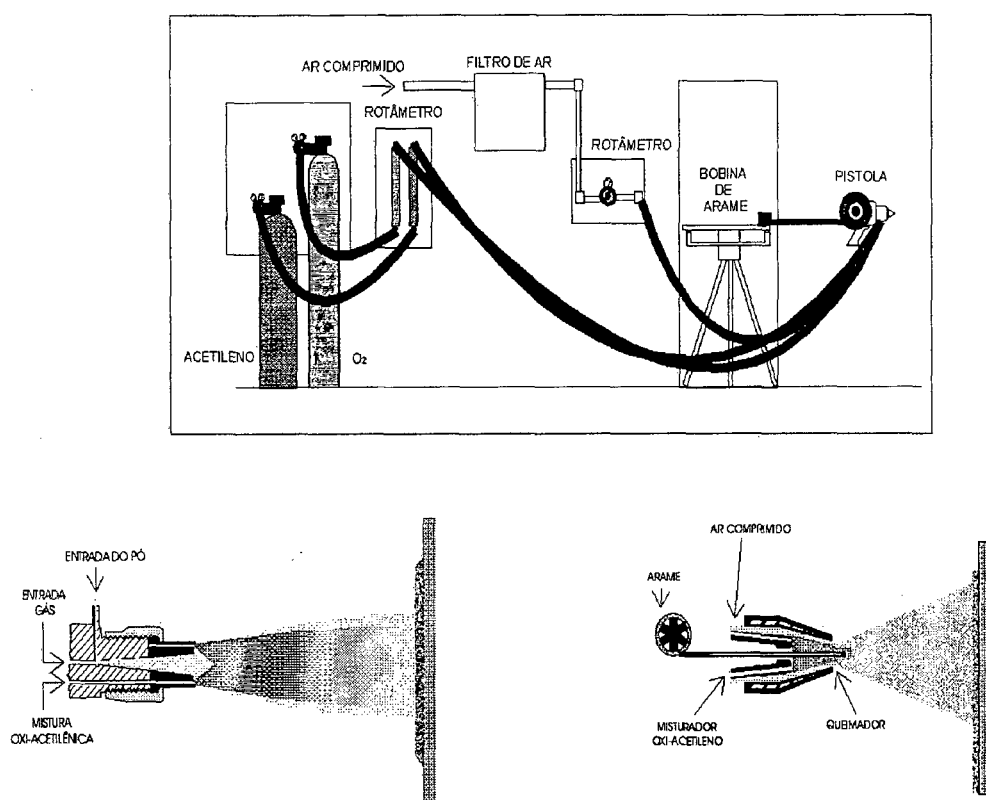


Figura 7. Esquema das instalações e da pistola do processo a chama FS [73].

Quando é utilizado material de aporte na forma de pó, este é alimentado para a pistola geralmente por gravidade, onde as partículas contêm mínima velocidade no momento do encontro com a chama que as funde, no instante, o jato de ar comprimido as projeta contra o substrato. Normalmente, as velocidades de transferência são baixas, portanto, a aderência do material depositado é fraca. Logo, as aplicações mais recomendadas resume-se à utilização dos materiais

chamados auto-fluxantes (principalmente as ligas a base de Ni). Estas ligas, após serem depositadas, são aquecidas com auxílio de maçaricos ou fornos para fundir a camada depositada e atingir a densificação e aderência desejadas.

Quando é utilizado arame, este é alimentado de forma contínua (concêntrica) até o bico de combustão por uma turbina movida geralmente a ar comprimido, as velocidades de transferência das partículas fundidas são maiores, permitindo ao ar comprimido transferi-las com maior velocidade (maior energia cinética) até o substrato. Esta energia é aumentada pelo ar comprimido de duas maneiras [73]:

- distribuem os gases combustíveis ao redor do arame para uma fusão uniforme e,
- asseguram o tempo suficiente de permanência do arame na chama para uma fusão eficiente, mesmo utilizando-se velocidades do ar comprimido elevadas.

As principais variáveis que devem de ser reguladas no processo FS são: pressão e fluxo de ar comprimido, utilizado para transferir as partículas da fonte de calor até o substrato e para fornecer à turbina a pressão suficiente para alimentar com arame o bico da pistola e, o fluxo de acetileno e oxigênio para formar e manter a chama (neutra) que permite a fusão do Al.

Neste processo as partículas oxidam, pelo oxigênio contido no ar, prejudicando isso a aderência. Pode-se, também, utilizar para o transporte das partículas gás inerte em lugar de ar comprimido para minimizar a oxidação [74,75].

3.1.2 Processo de aspersão térmica por arco elétrico - ASP (Arc Spray Process).

Processo que utiliza um arco elétrico como fonte de calor para fundir o arame de deposição. O arco elétrico é obtido por diferencial de potencial no bico de uma pistola onde chegam 2 arames do material de deposição. Forte jato de ar comprimido é dirigido ao arco elétrico, na região onde se funde o material, atomizando-o e projetando-o contra o substrato.

Na figura 8 são mostrados os componentes normais de um equipamento a arco elétrico e um esquema da pistola de ASP onde o ar comprimido atua em forma concêntrica: (a) ar comprimido primário e (b) ar comprimido secundário.

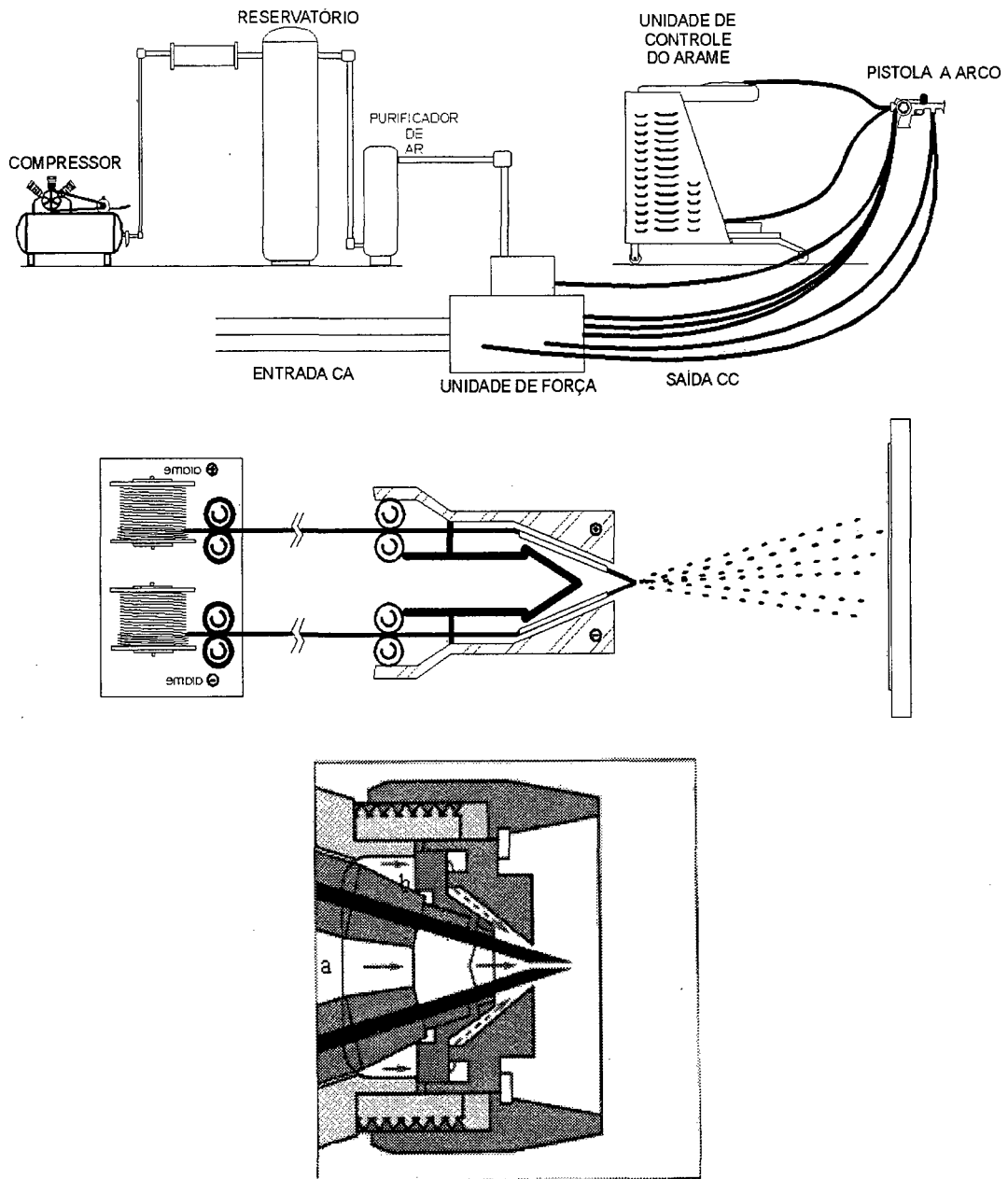


Figura 8. Esquema das instalações e da pistola do processo a arco elétrico-ASP [76].

Na atualidade as pistolas de ASP utilizadas são de bico fechado e tem a proteção do jato 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 [77,78]. Na unidade de controle é ajustada a alimentação dos arames, o suprimento de ar comprimido e a energia elétrica.

O retificador de corrente contínua trabalha entre 18 e 40 V e permite operação com vários materiais, seja puros ou ligados (sólidos e tubulares). A abertura do arco e o tamanho da partículas aumentam com a elevação da voltagem [79]. 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. As temperaturas geradas no arco elétrico são da ordem de 4000 a 6000 °C, onde quaisquer dos materiais empregados neste processo são fundidos.

Segundo Thorpe [79], neste processo que utiliza jato de ar comprimido (primário e secundário) para impelir as partículas fundidas contra o substrato, o mesmo ao atravessar o arco voltaico que está a elevada temperatura se dissocia. Transformação comentada também por outros autores [80-81]. Para eliminar a oxidação pode-se recorrer a utilizar gases inertes [82-84].

No caso da deposição de alumínio que funde e oxida a elevada temperatura (no arco voltaico), as partículas projetadas no momento do impacto com o substrato rompe o filme de óxido, permitindo com isso a deposição de alumínio com elevada temperatura, sendo possível nessa condição a difusão do alumínio no substrato. Este fato foi verificado por Staton [85] e Krokmal [86] que verificaram a difusão do alumínio no aço.

3.1.3 . Processo a chama de alta velocidade - HVOF (High Velocity Oxi-Fuel).

Este processo é mais moderno que os anteriores, o calor gerado na combustão utiliza uma mistura de oxigênio com gases combustíveis (propileno, propano ou kerosene), a chama atinge temperaturas na faixa entre 2700 e 3100 °C.

No caso da utilização de pó como material de deposição a sua alimentação é feita de forma concêntrica ao bico da pistola, utilizando gás nitrogênio para transferir o pó, inclusive no trajeto até o bico o pó é atomizado no passo por uma câmara quente tipo venturi, sendo portanto, além de aquecido o pó, aumentada sua velocidade. Logo, atravessa com elevada velocidade a chama. O pó não funde, devido ao curto tempo que estas ficam na fonte de calor, apenas são aquecidas, permitindo com isto um aumento significativo da energia cinética das partículas, logo, no momento do impacto contra o substrato, estas transferem elevada energia (cinética + impacto \Rightarrow elevado calor).

As camadas de alumínio (pó) depositadas por este processo se caracterizam por manter a forma original das partículas (levemente deformadas) quando depositadas no substrato, até o momento é o processo que permite obter a maior aderência e a menor porosidade. Sendo que os poros ficam concentrados entre as partículas maiores e entre as que rompem pelo impacto no substrato.

Na deposição de alumínio a oxidação esta presente nas camadas devido aos filmes óxidos preexistentes nos pós de alumínio, além da oxidação que ocorre após finalizada a aluminização quando a camada fica exposta ao ar do meio ambiente.

O equipamento utilizado observa-se na figura 9, onde a velocidade de projeção das partículas pelo jato de transferência (fluxo nitrogênio + propagação da chama) podem atingir até 1200 m/s,

sendo conhecido como processo supersônico. Na atualidade pistolas mais modernas que permitem gerar velocidades dos gases que transferem as partículas entre 3200 e 5000 m/s [87].

Neste processo na atualidade se está utilizando arame como material de deposição, o novo modelo de pistola FlameStar III [88] “High Velocity Combustion Wire Spray - HVCM tem testado a deposição de vários materiais, que incluem alumínio, ligas de cobre, aços inoxidáveis, ligas de níquel e molibdênio, utilizando arames de 1/8” e 1/16” de diâmetro, destacando-se que as camadas tem as seguintes características: baixa porosidade, baixo conteúdo de óxidos, excelente resistência ao desgaste, boa resistência à corrosão, entre outras.

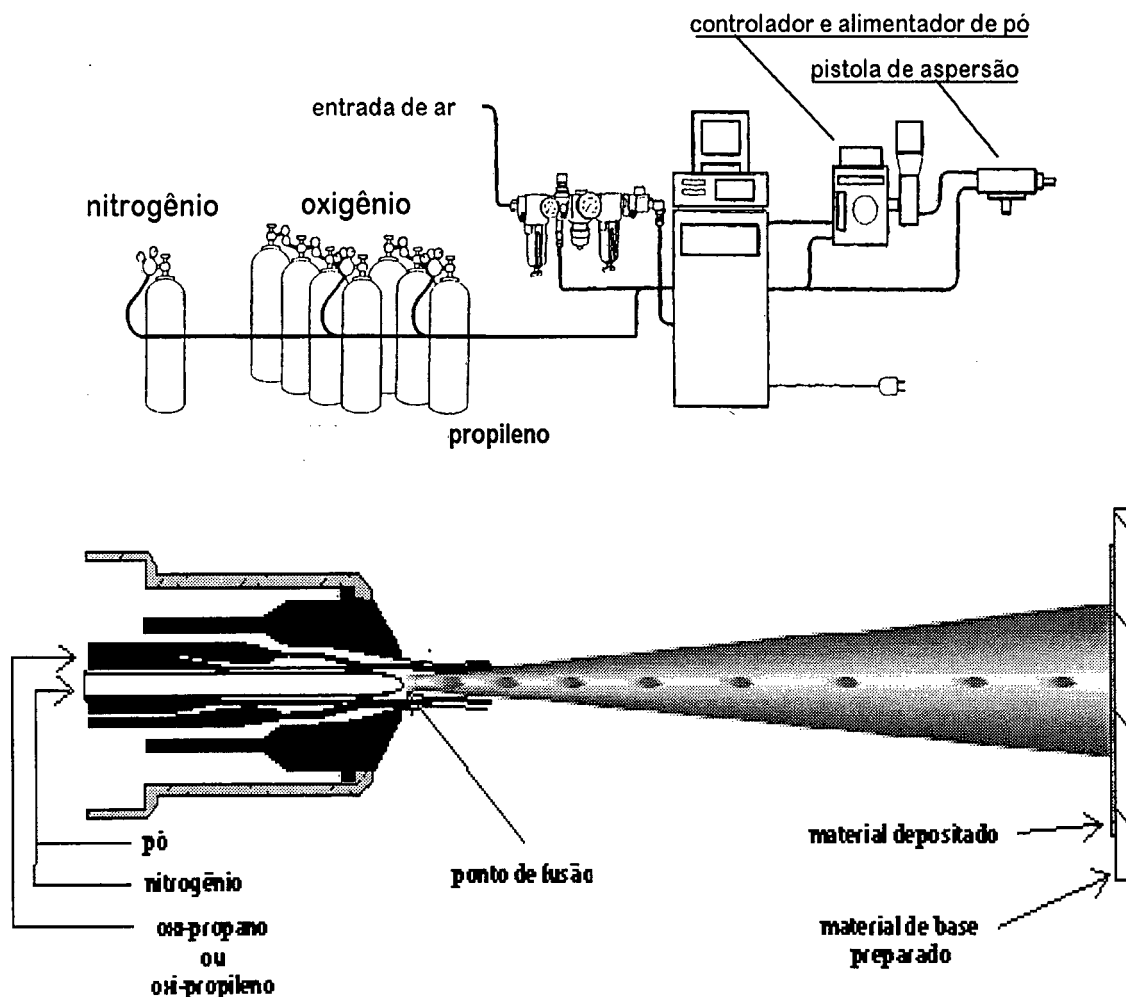


Figura 9. Esquema das instalações e pistola do processo a chama de alta velocidade HVOF [89].

3.2. Principais características e propriedades dos revestimentos de alumínio.

Os revestimentos de alumínio depositados pelos processos de AT apresentam diferentes propriedades e ciclos de vida variados, segundo o processo de AT e do procedimento de aplicação utilizado. Esta variação dificulta a comparação de resultados e as características desejadas somente podem ser obtidas, com um projeto específico tanto no que se refere ao material utilizado quanto ao processo selecionado para atender a uma determinada finalidade. No caso do alumínio depositado como proteção contra corrosão, as principais propriedades a considerar são : aderência, porosidade, oxidação do alumínio, espessura, dureza e integridade da camada.

3.2.1. Aderência

A resistência mecânica de um revestimento efetuado por AT depende da aderência entre a camada e o substrato, bem como da coesão entre as partículas depositadas. Trata-se de um requisito essencial para o bom desempenho do revestimento, pois de nada adianta ter uma camada com espessura ideal e livre de poros se a mesma não tem aderência suficiente.

A análise da aderência do revestimento normalmente considera três mecanismos fundamentais, de acordo com a natureza das forças atuantes: *mecânico, químico-metalúrgico e físico*. A aderência é, pois, uma combinação destes três mecanismos. Quando do impacto das partículas aquecidas e aceleradas contra o substrato, essas se achatam numa forma lenticular, resfriam-se rapidamente e ancoram-se *mecanicamente* nas irregularidades da superfície [8,90].

Por outro lado, em função da natureza do material, se metálico ou cerâmico e do calor transferido pela partícula para o substrato, pode ocorrer um maior ou menor grau de micro-soldagem, podendo haver fusão localizada, difusão atômica com formação de soluções sólidas e inclusive compostos intermetálicos, caracterizando o mecanismo de aderência *químico-metalúrgico*. No início do século XIX Faraday [91] denominou de adsorção o fenômeno de adesão entre as moléculas não saturadas da superfície de um sólido com outras moléculas

externas. O fenômeno de adsorção química também é comentado por Hoehne [92], o qual destaca que a tecnologia da AT exige a metalização sobre um substrato ativado pelo preparo da superfície dentro de um espaço de tempo limitado para garantir uma boa aderência (30 min). As ligações com moléculas gasosas ou de impurezas da atmosfera envolvente, reduz a aderência por meio da *adsorção química*. O terceiro mecanismo considerado secundário é o de aderência *físico* [8]: são ligações fracas que contribuem para a atração interatômica do material, chamadas forças de van der Waals, onde o componente de ligação entre as moléculas mais importante pode ser atribuído às interações entre dipolos elétricos.

Por conseguinte, é de suma importância na AT do alumínio a qualidade da superfície a ser revestida, principalmente porque a ativação do substrato deve garantir o ancoramento mecânico. Melhores propriedades da camada de alumínio (menor porosidade e, em particular, mais aderência) são alcançadas com processos que favorecem o mecanismo da aderência metalúrgica, seja pela maior temperatura (ASP) ou pela maior energia cinética imposta às partículas (HVOF), (observar tabela 2 pag. 37). Tendo em vista a multiplicidade dos fatores envolvidos os valores de aderência de revestimentos com Al reportados na literatura técnica [21,68,78,93-98] variam dentro de faixas bastante amplas: **FS** entre 4 e 20 MPa, **ASP** entre 10 e 36 MPa, e **HVOF** > 36 MPa.

Sob a ótica da tecnologia do processo, a problemática da aderência entre a camada e o substrato pode ser analisada a partir dos fatores principais que dela participam : o material de aporte, o gás de transporte e a preparação da superfície do substrato, os quais estão adicionalmente interligados pelo processo de AT e seus parâmetros.

Material de aporte e gás de transporte.

O material de aporte participa em primeiro lugar através de suas propriedades físico-químicas, ou seja, sua maior ou menor tendência à oxidação. O oxigênio, normalmente gás de transporte presente no ar utilizado, atua decisivamente na fase de transferência da partícula. Com

a oxidação das gotas de metal líquido-fundidas, por meio do oxigênio do ar, forma-se um filme de óxido, relacionado com uma liberação da energia de reação que se produz durante a formação da camada de óxido.

Na deposição de Al, conforme é de se esperar, a conversão $\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ possui a máxima energia molar de formação, como pode ser observado na tabela 1. Esta oxidação deveria conduzir a uma adicional elevação da temperatura das gotas metálicas e causar, por meio da elevação de energia, uma melhora da aderência. A isso se contrapõe :

- i) o resfriamento intensivo por meio do gás de transporte (ar comprimido), especialmente quando da AT por ASP e FS. Nestas condições, processa-se um resfriamento das partículas que irão atingir o substrato, já com temperaturas abaixo das necessárias, para que ocorram fenômenos aluminotérmicos e metalúrgicos;
- ii) o curto tempo de transferência (pistola-substrato) \rightarrow tempo de reação, de maneira que só se pode formar uma delgada película de óxido.

Tabela 1. Ponto de fusão e energia molar de formação de alguns óxidos [92,99].

Óxidos	Ponto de fusão - °C	Energia molar - KJ/mol
Al_2O_3	2046	1668
FeO	1360	270
Fe_2O_3	1570	816
Fe_3O_4	1530	1115
MoO_3	795	738
NiO	1990	244
ZnO	sublima	348
Cr_2O_3	2430	1120

A constituição da estrutura das camadas revela, que para distâncias usuais de aspersão as partículas alcançam o substrato em estado plástico, e não na forma líquida. A oxidação não pode, por conseguinte, contribuir para favorecer a aderência da camada por meio da elevação do

valor de energia. Pelo contrário, resulta, através da formação de películas de óxido em torno das gotas metálicas, uma fase não metálica, a qual deve impedir reações epitaxiais [92,100].

Os dados dos óxidos metálicos (tabela 1), admitem ainda as seguintes interpretações :

- Devido ao alto ponto de fusão do Al_2O_3 este não existe no processo de aspersão na fase líquida. Ele envolve a gota líquida com uma concha sólida, que se rompe por ocasião da incidência sobre o substrato e não mais reage como fase sólida com essa, prejudicando o contato entre o Al e o substrato. Segundo Hoehne [92] isto explica a força de aderência relativamente fraca das camadas, especialmente no processo FS.
- Um comportamento diferente pode ser esperado pelo NiO. A pouca energia de formação deste, revela uma baixa velocidade de oxidação e, com isso, forma-se uma película de óxido fina, que pouquíssimo prejudica o contato entre gotas metálicas - substrato.
- O MoO_3 oferece condições totalmente diversas. Com tendência à oxidação não demasiado elevada, possui um ponto de fusão muito baixo. O alto ponto de fusão do metal assegura, praticamente sempre, que o óxido esteja presente como película líquida, quando a gota incide sobre o substrato. Com isso são plenamente satisfeitos os pré-requisitos necessários a uma reação epitaxial com o substrato. Na prática da AT, o Mo é um metal com maior aderência. Entretanto, por razões de custo, é utilizado apenas como camada intermediária ou base autoligante.
- Existem relações análogas no ZnO. Além da pequena energia de formação, a energia do ZnO cristalino é tão pequena que sua pressão de vapor no ponto de fusão é maior do que a do ar comprimido e por isso evapora sem a formação de uma fase líquida, isto é, ele sublima. A gota metálica incide, portanto, igualmente quase isenta de óxido sobre o substrato. A experiência prática confirma que camadas de Zn possuem aderência substancialmente melhor sobre as superfícies de aço do que as camadas de Al.

- O Cr_2O_3 que tem elevado ponto de fusão (2430°C) e também elevada energia de formação do óxido de cromo (1120 KJ/mol), este não existe como fase líquida. Portanto, a oxidação não favorece a aderência com o substrato.

Para evitar a oxidação do material de aporte, seria favorável utilizar, como gás de transporte, gases inertes, o que não é uma prática comum por razões de seu elevado custo. Ademais maior eficiência de projeção se obtém com a injeção de material de aporte no centro de um jato supersônico (HVOF) ou da mesma forma, com gases de combustão que estejam confinados em bicos longos [59]. Desta maneira, o material fica maior tempo em contato com a fonte de calor, podendo se aquecer mais e, estando livre de contato com o ar, não oxida, melhorando as propriedades das camadas. Por outro lado, nos processos que utilizam altíssimas velocidades de projeção das partículas, elevada energia cinética é transferida no choque contra o substrato. Grande parte desta energia cinética se converte em energia térmica, que pode complementar eventual insuficiência de calor, como, por exemplo, no jato de gases de combustão.

Preparação da superfície para AT.

Com vistas ao preparo da superfície, para garantir a aderência adequada dos revestimentos ao substrato deve-se ativar a superfície, para permitir que as partículas projetadas no momento do impacto fiquem totalmente aderidas e livres de impurezas residuais. Esta ativação da superfície consta de três etapas:

- Limpeza (tipo Sa2;Sa2,5;Sa3[101], obtida por processos químico, térmico ou mecânicos)
- Rugosidade da superfície (obtida pelos processos de jateamento abrasivo ou mecânicos)
- Preaquecimento (atingido por chama externa ou chama da própria pistola de aspersão).

Limpeza: A tecnologia de AT e, de forma especial, os mecanismos de aderência requerem o substrato limpo, isento, portanto de ferrugem, de crostas de óxido de ferro, de graxa, de óleo e de umidade. Os padrões de limpeza na AT são alcançados através dos processos de jateamento

abrasivo e com a maioria dos abrasivos, porém o grau de aderência varia com o tipo de material utilizado [102]. O uso de partículas abrasivas de materiais como granalha de aço, granalha de ferro, óxido de Al, entre outros, em um equipamento (jateamento por centrifugação ou por pressão) que as projetam até a superfície é um método mais eficiente de limpeza.

A seguir são descritas as classificações para o acabamento final por jateamento abrasivo e as definições dos graus de corrosão, observada nos padrões visuais recomendadas pela norma SIS 055900/67 [101] mostrados na figura 10.

Graus de preparação com jateamento abrasivo:

- Jateamento ligeiro - grau Sa1 (norma NACE 4) [104];
- Jateamento comercial - grau Sa2 (norma NACE 3) [105];
- Jateamento ao metal quase branco - Sa2 1/2 (norma NACE 2) [106];
- Jateamento ao metal branco - Sa3 (norma NACE 1) [107].

Graus de corrosão:

- **A:** Substrato de aço sem corrosão, com carepa de laminação ainda intacta;
- **B:** Substrato de aço com início de corrosão e destacamento da carepa de laminação;
- **C:** Substrato de aço onde a carepa de laminação foi eliminada pela corrosão ou possa ser removida por raspagem, com pouca formação de cavidades visíveis;
- **D:** Substrato de aço onde a carepa de laminação foi eliminada pela corrosão e com grande formação de cavidades visíveis.

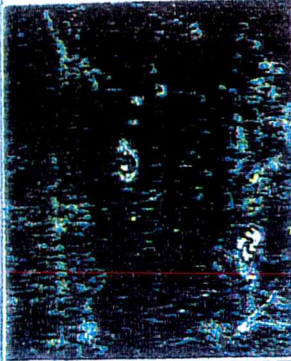

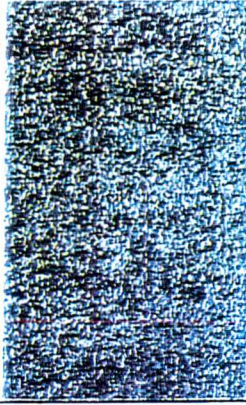
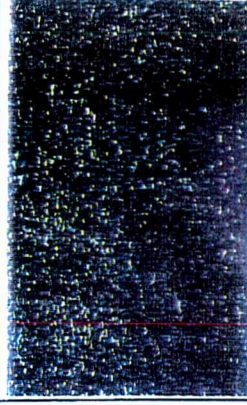


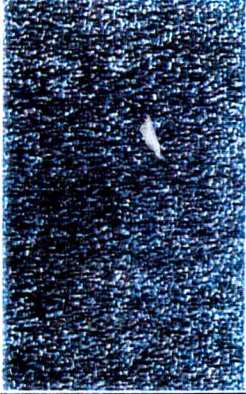



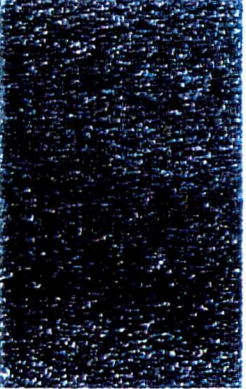

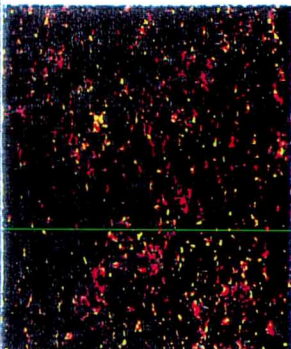

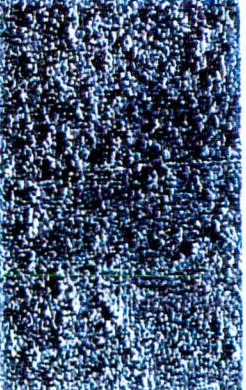
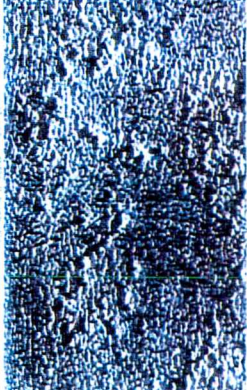
Graus de Corrosão	Graus de Limpeza			
	Sa1	Sa2	Sa2 1/2	Sa3
A				
B				
C				
D				

Figura 10. Graus de corrosão e Limpeza segundo norma SIS 055900/1967 [103].

Rugosidade da superfície: É usual, após a limpeza do substrato, trabalhá-la, o que pode ser realizado por jateamento abrasivo ou usinagem. Na AT de peças de grande porte comumente se utiliza o jateamento para obter ao mesmo tempo limpeza e rugosidade. Superior aderência é atingida com abrasivos que, sem contaminar a superfície, proporcionam rugosidade adequada.

Aqueles que melhor se enquadram são os abrasivos a base de óxido de Al. A forma das partículas do abrasivo também tem influência primordial na aderência, isto é, o impacto de partículas com formas angulares acarreta o arrancamento de material da superfície jateada (facilita o lascamento do material do substrato), originando mais irregularidades e pontos de ancoramento favoráveis à aderência do material depositado no substrato, elevando a energia superficial da base de ancoramento. Ao contrário, partículas esféricas tendem a aplainar a superfície [102,108-110].

A superfície preparada por jateamento abrasivo ou usinagem tem a finalidade de facilitar o ancoramento mecânico e de eliminar os planos preferenciais de cisalhamento que existem nas camadas depositadas em virtude da sua estrutura típica lamelar. Desenvolvem-se nestas camadas grandes tensões paralelas à base que são responsáveis pela sua baixa resistência à tração e isto pode ser verificado quando se fazem testes de aderência.

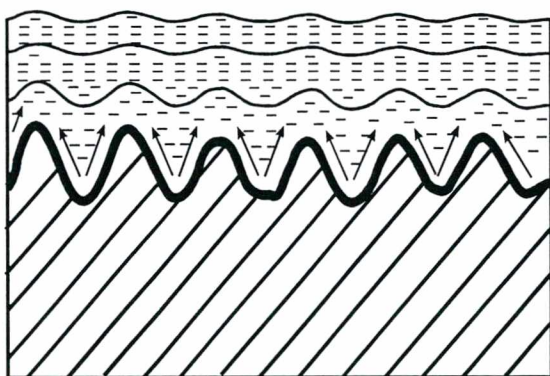
O jateamento abrasivo ou usinagem faz com que a camada fique ondulada (textura rugosa), dividindo assim as tensões em pequenos componentes sobre as faces de cada pico da rugosidade e que se anulam em virtude dos sentidos opostos, esta característica pode ser observada na figura 11 que mostra os diferentes esquemas da preparação da superfície.

A medição da rugosidade se enquadra em dois sistemas:- sistema da envolvente e sistema da linha média. No Brasil é adotado o sistema da linha média através da norma P-NB-13 da ABNT [114]. As medições tomam como base medidas verticais, medidas horizontais e medidas proporcionais. Dentre das medidas da profundidade da rugosidade temos :

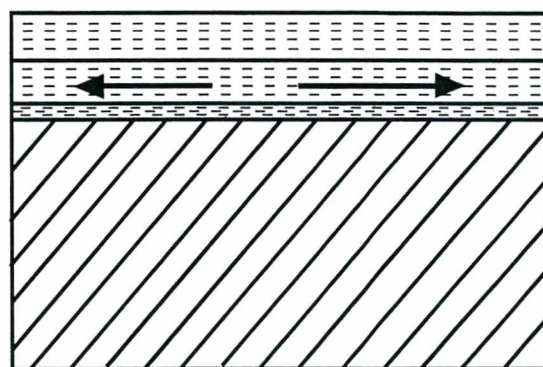
- desvio médio aritmético **Ra**;

- altura das irregularidades de 10 pontos R_z ;
- altura máxima das irregularidades R_y .
- Nas medições horizontais temos o espaçamento médio das irregularidades - S_m [115].

Na AT são utilizadas principalmente as medidas R_y e S_m . Através da figura 12 observa-se a característica da medição dos parâmetros acima comentados.



Sobre a superfície com rosca as tensões (zetas) tendem a se anular



Sobre a superfície lisa, as tensões paralelas à base tendem a separar a camada

Figura 11. Esquemas do preparo da superfície para eliminar tensões cisalhantes [111-113].

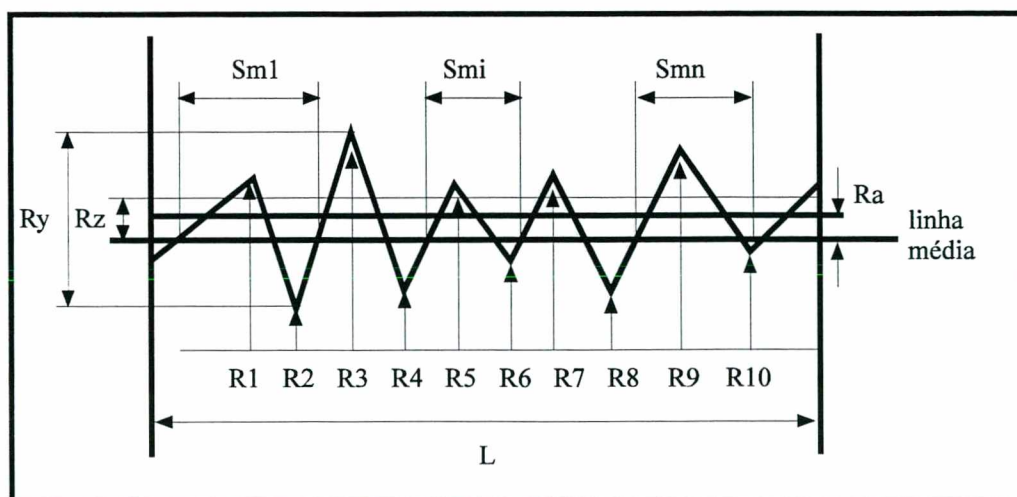


Figura 12. Parâmetros de rugosidade [63,111,116-119].

Preaquecimento : Outra atividade que deve de formar parte do processo de preparação de superfície para AT é o preaquecimento do substrato, o qual tem como objetivo proporcionar a queima e volatilização de graxas, óleos e umidade retidos junto à superfície do metal. Este preaquecimento pode ser feito por uma chama redutora da própria pistola de aspersão térmica, por um equipamento independente ou ainda por indução quando o tamanho da peça seja apropriado.

As temperaturas recomendadas para melhorar a limpeza do substrato estão na faixa de 90 °C até 150 °C [120]. As temperaturas dependem ainda, quanto às tensões térmicas residuais, da natureza dos materiais da camada e do substrato e de suas propriedades físicas (condutividade térmica, dilatação). Por outro lado, podem também ser um fator de influência sobre o desempenho esperado da camada, no que diz respeito à proteção contra a corrosão/oxidação.

O preaquecimento favorece a redução das tensões internas, que por sua vez influencia na aderência e coesão da camada. Quando as partículas se chocam com o substrato há um resfriamento muito rápido, acompanhado da contração do material depositado. O substrato por sua vez dilata-se (por estar frio) ao absorver a energia de impacto (cinética) contida nas partículas, além daquela transferida pela chama ou plasma da pistola de aspersão. Em função disso ocorrem tensões contrárias na interface substrato-camada, que podem ser reduzidas e melhor distribuídas através do preaquecimento.

O preaquecimento em se, não é uma prática comuns na preparação da superfície na AT, mesmo com a grande quantidade de trabalhos e recomendações técnicas que demonstram sua grande vantagens para garantir uma adequada aderência, como a continuação fica registrado.

A faixa de temperatura estabelecida pelas referências técnicas é diversa, por um lado temos a faixa de 260 °C a 370 °C recomendada para o processo a chama FS do Al [121,122], por outro lado em publicações recentes [123,124] recomendam para o processo FS a utilização de 120 °C para eliminar as tensões residuais e reduzir o diferencial de temperatura entre a camada e

substrato. Segundo H. Kreye [125] 250 °C é uma temperatura de preaquecimento recomendável para substratos a serem aluminizados, para reduzir as tensões e o gradiente térmico.

Com respeito à corrosão as temperaturas de preaquecimento estão relacionadas à natureza do material a ser depositado. Nos revestimentos de Al resistentes à corrosão em meios agressivos (p.e. H₂S), torna-se importante a natureza, extensão e densidade da camada intermetálica Fe/Al, cuja formação poderia ser favorecida pela redução do gradiente térmico.

O trabalho de Dykhuizen [126], apresenta interessantes resultados sobre o tipo e forma de solidificação das partículas no instante em que atingem o substrato durante a aluminização de superfícies preaquecidas a 20 - 200 - 400 °C. Na figura 13 pode-se observar diferente grau de molhamento das partículas no momento do impacto no substrato.

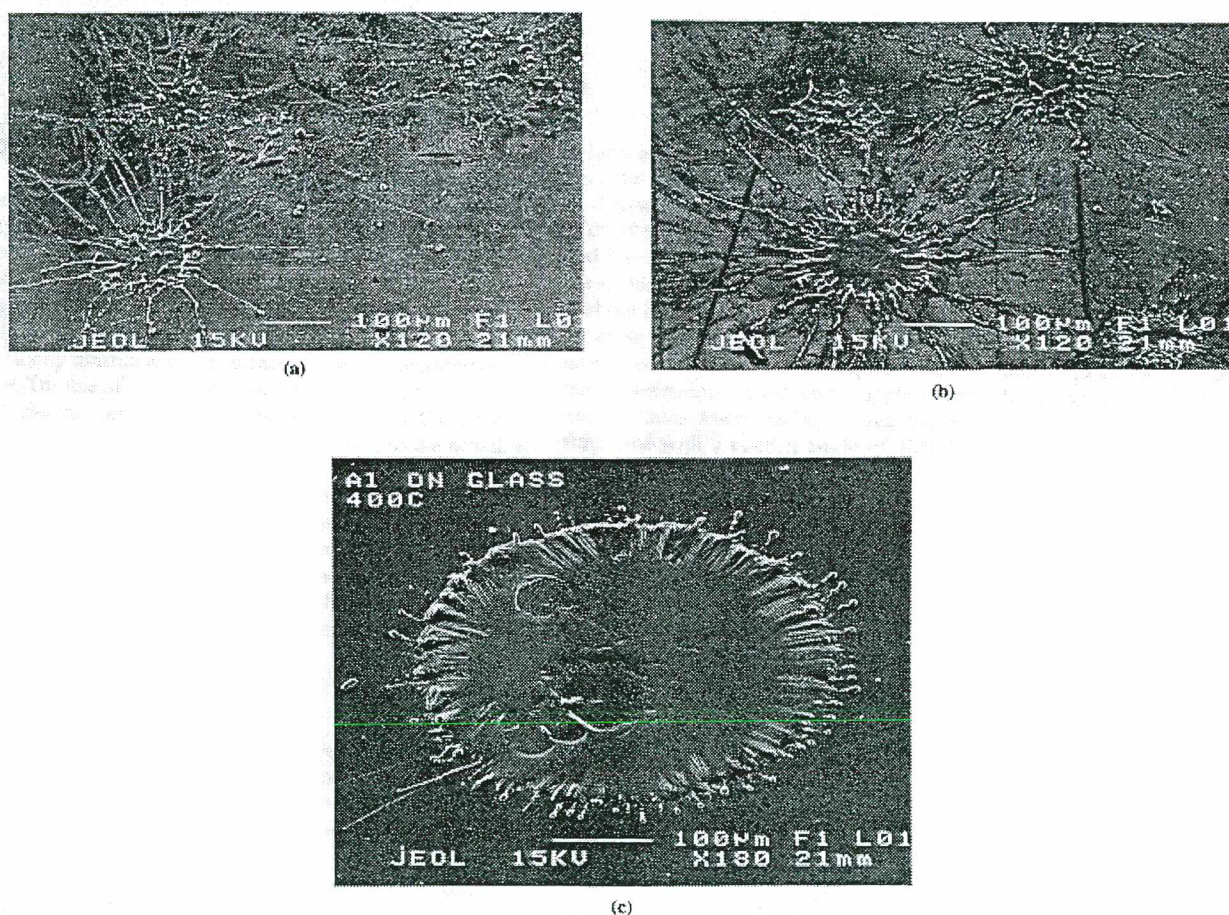


Figura 13. Variações da geometria de uma partícula de alumínio em função da temperatura de preaquecimento do substrato. a) 20 °C; b) 200 °C; c) 400 °C [126].

Observa-se na figura que o maior molhamento do substrato pela partícula leva a formação de lamelas do tipo panqueca. O achatamento e espalhamento horizontal das partículas é governada por uma interação entre energia cinética e as forças que se opõem no instante do choque : viscosidade, inércia e mais energia superficial. Se a superfície é molhada pela partícula, haverá um retardamento viscoso resultante das tensões de cisalhamento interfaciais entre material de adição e área da superfície atingida. Se não houver molhamento, restam somente as forças de viscosidade interna do material, a inércia e as forças da superfície. Estas forças poderão não ser capazes de contrabalançar a força devido a energia cinética. O achatamento prosseguirá até que seja criada uma superfície para absorver a energia cinética [126-130].

O autor do trabalho [126], relaciona os parâmetros velocidade, viscosidade e superaquecimento da partícula, entre outros, com a eficiência de deposição, inclusões de óxidos, porosidade e tensão de aderência, verificando que o preaquecimento (200 e 400 °C) permite obter um melhor molhamento das partículas no substrato pela diminuição do gradiente térmico partícula-superfície. O molhamento evita os respingos (salpicos) e com isso reduz o teor de óxidos na camada, uma vez que os finos fragmentos são oxidados, arrastados pela corrente gasosa e em parte embutidos no revestimento. Segundo Nakanishi [131], também, destaca o incremento da aderência com o preaquecimento do substrato, principalmente nas primeiras camadas, pela redução significativa dos salpicos e formação de óxidos.

3.2.2. Óxidos.

A formação de óxidos está relacionada com a atmosfera pela qual são transferidas e depositadas as partículas fundidas ou superaquecidas no bico das pistolas de cada processo de AT. As principais fontes de oxidação são: o gás de transporte (1), geralmente ar comprimido (FS, ASP), além disso, temos o ar do meio ambiente (2) que envolve a zona de transferência das partículas e por último temos as partículas e/ou camadas já ancoradas ao substrato (3) e que ficam expostas ao ar do meio ambiente após deslocamento da pistola. Segundo Ballard [132] a

maior parte da oxidação dos depósitos ocorre sobre a superfície revestida. No item 3.3. será comentado que tipos óxido de alumínio são encontrados na superfície do alumínio. Através da figura 14 observa-se as fontes de oxidação na AT.

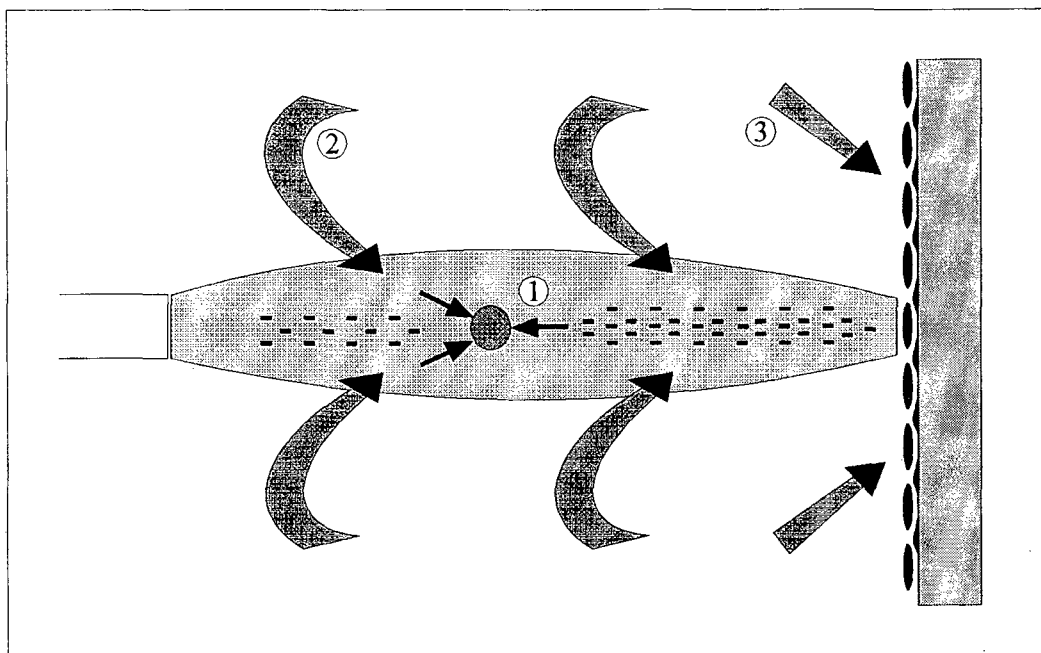


Figura 14. Observa-se em forma esquemática as fontes de oxidação na AT.

Segundo dados da literatura [94,134] a proteção contra a corrosão, em especial atmosferas marítimas, é beneficiada pela presença de conteúdos de óxidos na faixa de 2,5% a 3,0% no processo ASP, embutidos na camada e os formados na superfície da camada de Al. Além que, segundo os autores (Kreienbuehl e Grasmé) estes níveis de óxidos não prejudicam a aderência, mesmo utilizando o grau de limpeza Sa 2,5 da superfície a ser aluminizada.

3.2.3. Porosidade

A porosidade consiste em cavidades isoladas e de poros interconectados. É importante ressaltar que, através da aspersão térmica, obtêm-se revestimentos com porosidade variável, normalmente considerada inerente a estes processos. Ela afeta diretamente propriedades físicas como condutividade elétrica e térmica, diminui a coesão das camadas e sua aderência ao

substrato. Além disso a porosidade contínua e interconectada ao substrato, é indesejável em revestimentos que visam a proteção contra a corrosão.

A formação de revestimentos contendo porosidade está relacionada com os parâmetros de cada processo de AT, tais como: temperatura da chama ou arco elétrico, gás de transporte, velocidade das partículas, distância pistola/substrato e qualidade do substrato a ser revestido.

Com base na tabela 2 passa-se a analisar a influência da porosidade e óxidos para o caso de camadas de Al depositadas pelos processos de aspersão a chama FS (pó e arame), HVOF (pó) e ASP (aramé).

Tabela 2. Parâmetros característicos dos processos de AT [21,68,78,93-97,135]

Processo → Parâmetros ↓	FS [pó]	FS [aramé]	HVOF [pó]	ASP [aramé]
Temperatura Chama/Arco [°C]	2200-3200	2800 -3200	2700 - 3100	4000-6000
Veloc. transferência [m/s]	30 - 150	100 - 250	400 - 1200	100 - 250
Atmosfera da Chama/Arco	CO - CO ₂ - H ₂ O	N ₂ - CO CO ₂ - H ₂ O	N ₂ - CO CO ₂ - H ₂ O	N ₂ - O ₂
Teor de Óxidos [%]	0,4 - 10		1 - 5	2,5 - 15
Porosidade [%]	5 - 15		<3	3 - 15
Aderência [MPa]	4 - 20		> 36	10 a 36

Processo a chama oxiacetilênica FS:

Neste processo as partículas de Al oxidam principalmente pelo contato com o oxigênio contido no ar utilizado para transferir as partículas fundidas até o substrato e posteriormente com o ar do meio ambiente. Os teores de óxidos variam de 0,4 % [93] até 10 % [78], as referências consultadas não especificando se o material utilizado foi pó ou arame. A faixa de porosidade é ampla 5 a 15% [137] e, está relacionada com a formação de poros entre e nas panquecas

depositadas. Neste processo de AT segundo Everts [136] a porosidade do alumínio aumenta rapidamente com o aumento da distância (100 mm a 300 mm) de aplicação.

Processo a chama de alta velocidade HVOF:

Em geral as camadas de distintos materiais depositadas por este processo tem pouca porosidade e óxidos [95], principalmente porque é utilizado gás nitrogênio para transferir as partículas através da chama até o substrato. Para esse processo a literatura consultada não fornece dados das propriedades dos revestimentos de Al puro. Os dados de porosidade da tabela 2 são provenientes do Labsolda/UFSC [69], destacando-se que a porosidade é a mais baixa dos três processos de aspersão térmica em estudo.

Processo a arco elétrico ASP:

Processo que utiliza ar comprimido para transferir as partículas fundidas até o substrato. Os teores de óxidos são variados, 2,5/3 % [94] e 15% [78], a oxidação das partículas depende da fonte de calor, da distância pistola/substrato e pressão do ar comprimido.

A porosidade das camadas de Al foi significativamente reduzida com o desenvolvimento das pistolas do tipo “bico fechado” que evita o aglomeramento das gotas na transferência até o substrato.

Kreienbuehl [94] e Giertsen [138] e posteriormente Grasmé [134] e Groysman [139] ao utilizarem este tipo de pistola, verificaram que a porosidade restante até o substrato é 40 vezes menor em camadas de ~200 µm de espessura. Sendo que, Groysman predisse que a camada de Al de 200µm de espessura sem selante, depositada pela pistola de bico fechado tem durabilidade entre 15 e 20 anos na indústria do petróleo. Além disso, Amin [140-142] verificou que a distância pistola/substrato (<150 mm) é considerada fundamental na obtenção de níveis baixos (<5%) de porosidade, o que pode ser observado através da figura 15.

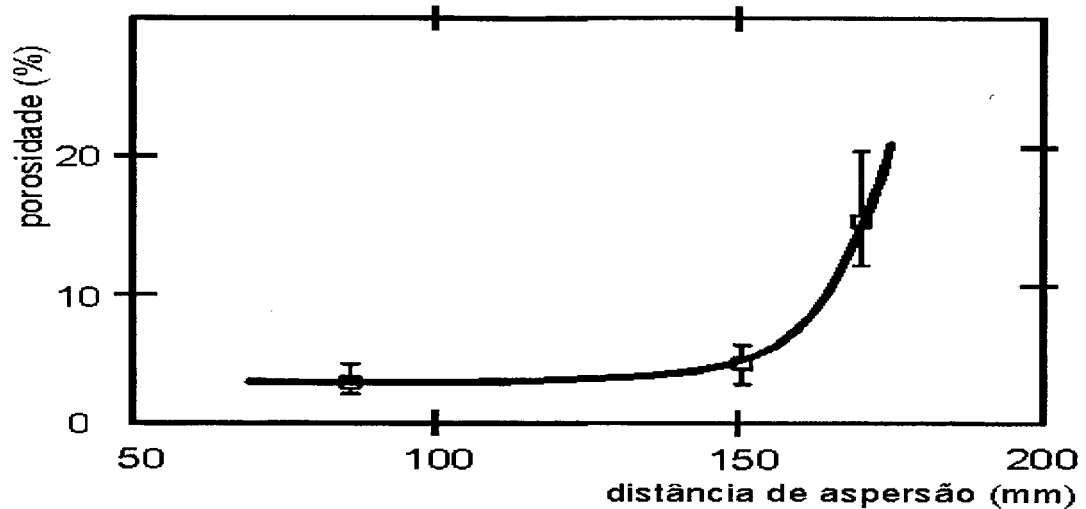


Figura 15. Relação entre porosidade e distância de aspersão - ASP [140,142]. Consumível: arame de Al 5%Si. - Substrato: aço carbono -Corrente: 150 A- Voltagem: 27,5 V- Pressão do Ar Atomização: 0,45 MPa.

Como a porosidade é inerente na AT, utiliza-se a selagem. Este é um dos tratamentos realizados após terminada a AT para impregnação ou vedação de poros. A existência de poros passantes até o substrato pode vir a caracterizar um problema se a camada depositada for de Al sobre aço. Com a existência de poros passantes o agente corrosivo pode chegar ao substrato, dando origem a uma corrosão mais acentuada em certos meios. A vedação dos poros reduz a área exposta, minimizando a corrosão, em especial quando o depósito é catódico em relação ao substrato. Os selantes são resinas sintéticas e entre estas estão algumas que são revestimentos orgânicos, que além de fazerem a selagem, também podem atingir espessuras grandes e películas protetoras [111].

Um procedimento utilizado para reduzir os níveis de porosidade é o Shot Peening (jateamento com granalhas esféricas) [135]. Foi utilizado em tubulações para minimizar a porosidade de superfícies de Al depositado por ASP, permitindo uma redução da faixa de porosidade de 4.33 -13.63 % após a AT, à faixa de 0.16 - 0.83 %, e uma variação na microdureza media medida de 41.6 DPN para a faixa de 61.8 - 74.6 DPN depois do SP.

3.2.4. Espessura

A definição da espessura da camada a ser usada depende da otimização de outras propriedades para determinada finalidade. Em função do custo e ciclo de vida, a espessura mínima deve ser tal que possibilite o desempenho adequado e a espessura máxima não deve ser tão alta a ponto de inviabilizar sua aplicação devido ao custo. A espessura mínima é controlada pelo tamanho do pó ou diâmetro do arame considerando constantes a velocidade de avanço da pistola e fluxo de material. Por outro lado, a espessura total é obtida pelo número de demãos. Round [143] cita que para obter camadas mais densas é preferível o uso de poucas demãos, isto é, velocidades menores e fluxos maiores. Bernard [144] afirma que velocidades altas proporcionam maior microdureza e aliam este fato a maior dissipação de calor, pois as espessuras das camadas de cada passe seriam menores.

Outro fator importante na escolha da espessura de revestimentos de Al é a relação eletroquímica entre o revestimento e o substrato. Se o material a ser revestido é anódico em relação a base, a presença de poros não é fator primordial, já que a corrosão preferencial do depósito promove proteção catódica. Um revestimento com espessura da ordem de 70 μm ou menos, certamente apresentará permeabilidade, mas depósitos de alumínio, usados como proteção à corrosão, normalmente, são mais espessos. Revestimentos catódicos em relação à base, normalmente são aplicados com espessuras suficientes para eliminar poros interconectados ao substrato. Dessa forma, suas espessuras são geralmente excessivas (250 μm a 500 μm) [145].

Portanto, nas camadas de Al, o principal objetivo é viabilizar uma espessura que garanta o menor nível de porosidade e elimine os poros passantes até o substrato. Conforme [101] na deposição de Al por FS com espessura de $\approx 230\mu\text{m}$ não há porosidade passante. Recomenda a faixa de 130/300 μm para camadas resistentes a corrosão atmosférica em ambiente rural e industrial e a faixa de 230/380 μm para corrosão em ambiente marinho. Sendo que, Ett [121]

comenta que camadas de 350/400 μm evitariam os poros passantes e em camadas de 200 μm seriam mínimos. Outra aplicação do Al, foi nas linhas de vapor e tanques de gás liquefeito (150/250 μm), aplicadas por ASP sem selantes, atingindo boa aderência e baixa porosidade [146].

3.2.5. Microestrutura .

Através da figura 16 pode-se observar as características microestruturais típicas de camadas depositadas pelos processos a chama FS e arco elétrico ASP. Na figura 16a observa-se a microestrutura da camada de Al depositada por FS e mostra a estrutura lamelar (panquecas espessas), com porosidade e inclusões de óxidos. Na figura 16b observa-se a microestrutura da camada de Al depositada pelo processo ASP a que forma uma estrutura com camadas lamelares de menor espessura bem aderidas entre si e tem menor quantidade de poros e maior oxidação.

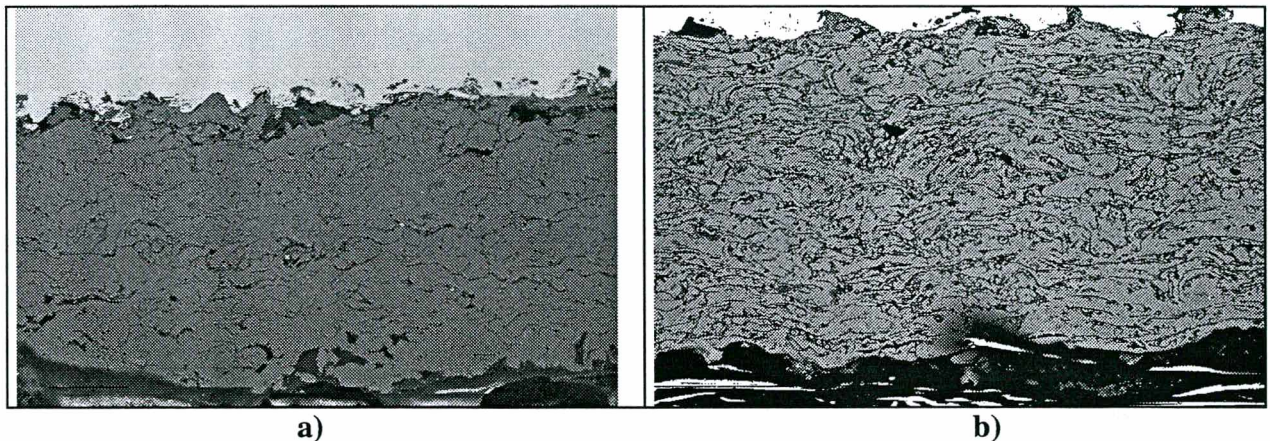


Figura 16. Microestrutura de camadas de Al depositadas por AT(a) FS 100x e (b) ASP 100x.

Nas camadas de Al é importante considerar na zona de ligação (camada/substrato) a possível difusão do Al no aço, que permitiria a formação de intermetálicos FeAl, que conferem excelente resistência à corrosão [2,3,147].

Uma das propriedades importantes que se obtém com os revestimentos de Al é a formação de intermetálicos FeAl. Segundo dados da literatura [2] a liga FeAl (10% Al) apresentou superior resistência à corrosão (meio contendo H_2S) que os aços CrNi, quando testadas em três concentrações de H_2S [3]. Nesta liga FeAl a difusão do Al no Fe é feita na faixa

de temperaturas da ordem de 930 a 1050 °C. Outro autor [4] indica que a liga que contém 6% de Al tem resistência à corrosão equivalente ao aço 18Cr/8Ni, quando foi testado em meio que contém 2% de H₂S em diferentes temperaturas.

Através do diagrama da figura 17 observa-se os 6 (seis) tipos de intermetálicos que podem ser formados em condições de equilíbrio no sistema Fe-Al. Na totalidade são conhecidos 14 (catorze) compostos cristalinos Fe-Al (cartões ASTM).

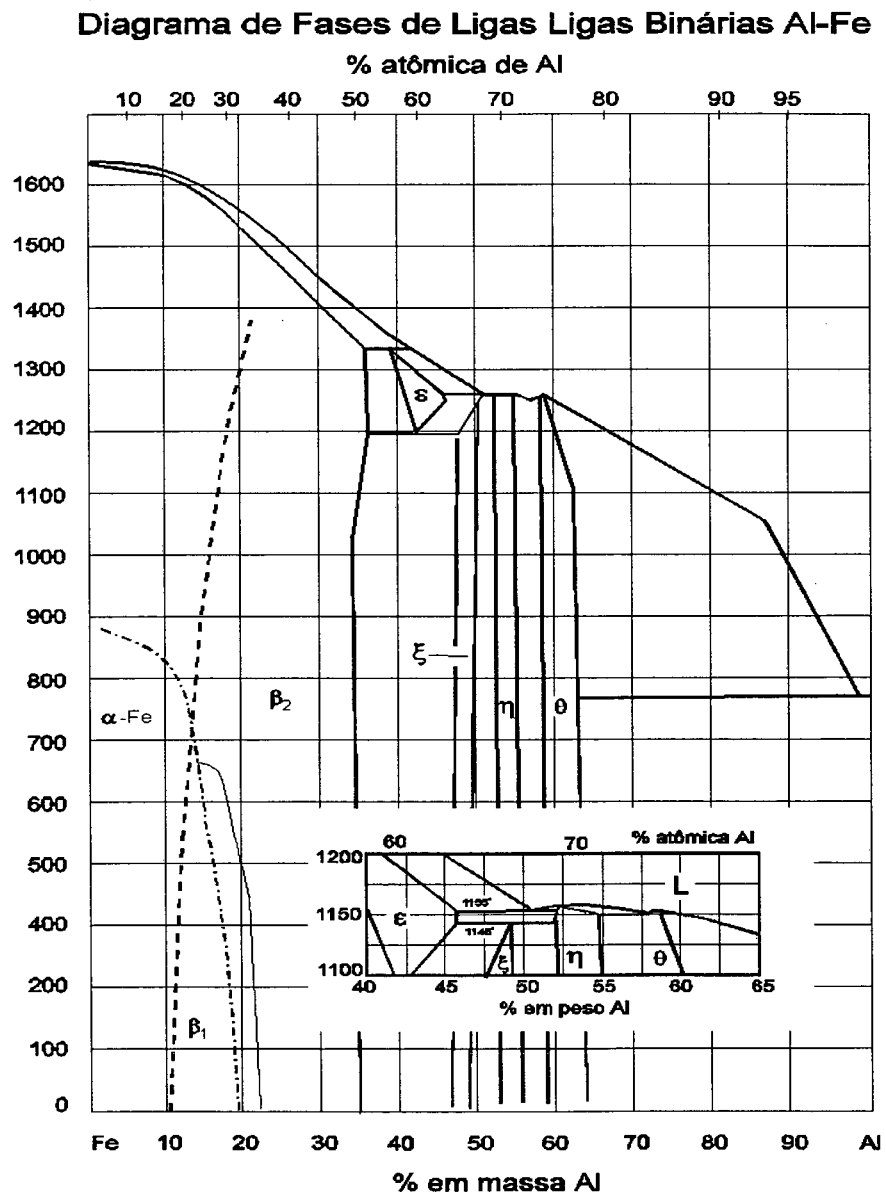


Figura 17. Diagrama de Fase Binário da Liga Fe/Al [148].

Para a obtenção dos intermetálicos Fe/Al por AT pelo processo FS, é necessário um tratamento térmico posterior. Na literatura encontra-se um trabalho feito na Petrobrás [35], sobre AT com Al através de FS e posterior tratamento térmico. A figura 18 mostra a concentração do Al no metal base em função da profundidade da difusão, região onde foi constatada a formação dos intermetálicos Al_2Fe , Fe_2Al , FeAl e Fe_3Al . O autor menciona que a principal dificuldade no processo de difusão é a obtenção de uma camada Fe/Al contínua, a que é solucionada com o controle da espessura do revestimento e cuidados no tratamento térmico.

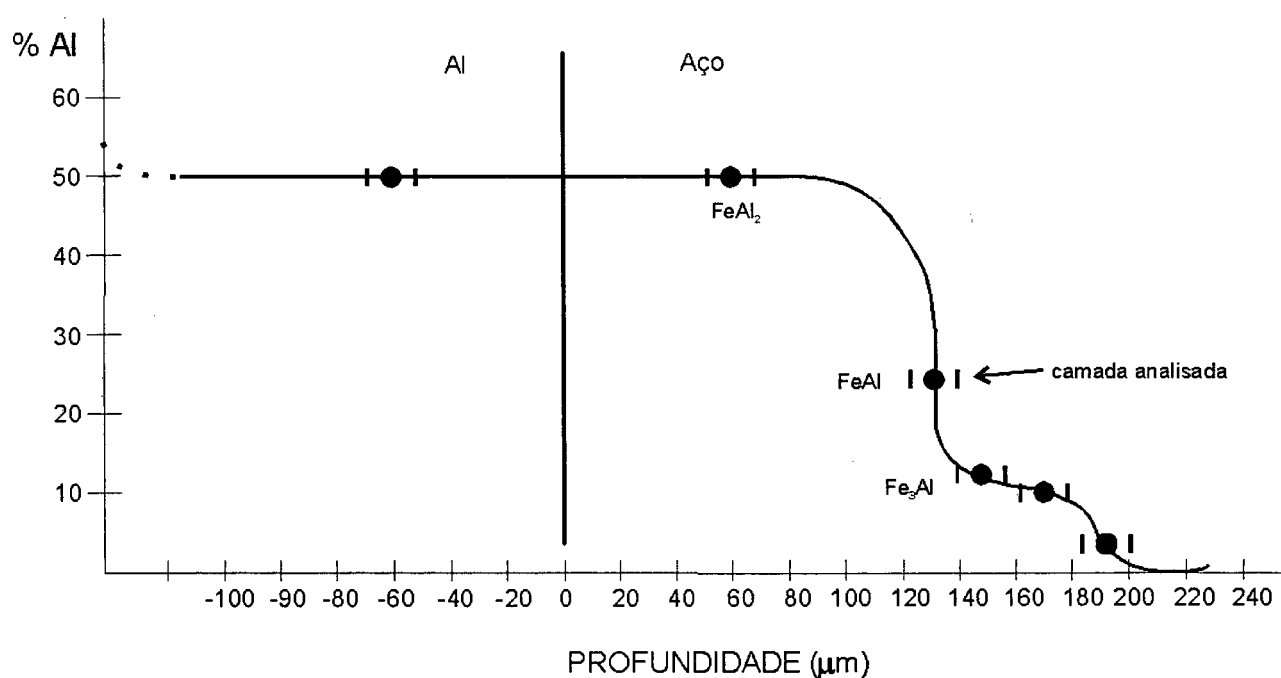


Figura 18. Concentração de Al no metal base (aço carbono AISI 1020) em função da profundidade [35].- tratamento térmico de difusão p/ 4 h a 850 °C .

Outros autores reportam a aluminização através do processo ASP [149], também seguida de tratamento térmico adicional para obter a difusão do Al no aço, nas temperaturas de 550, 650 e 850 °C e tempos de 1 e 3 h. Na figura 19 são apresentados os resultados da penetração medida através de difração de raios-x, observando-se os seguintes intermetálicos : Al_5Fe_2 , Al_3Fe , Al_2Fe e AlFe_3 . Segundo os autores após os tratamentos térmicos o revestimento com compostos intermetálicos mostraram resistência superior ao desgaste, elevada dureza e adequada

resistência a corrosão. Segundo a CBV [150] em túberias aluminizadas pelo processo ASP forma-se uma fina camada de FeAl, após soldagem e alívio de tensões a 620 °C.

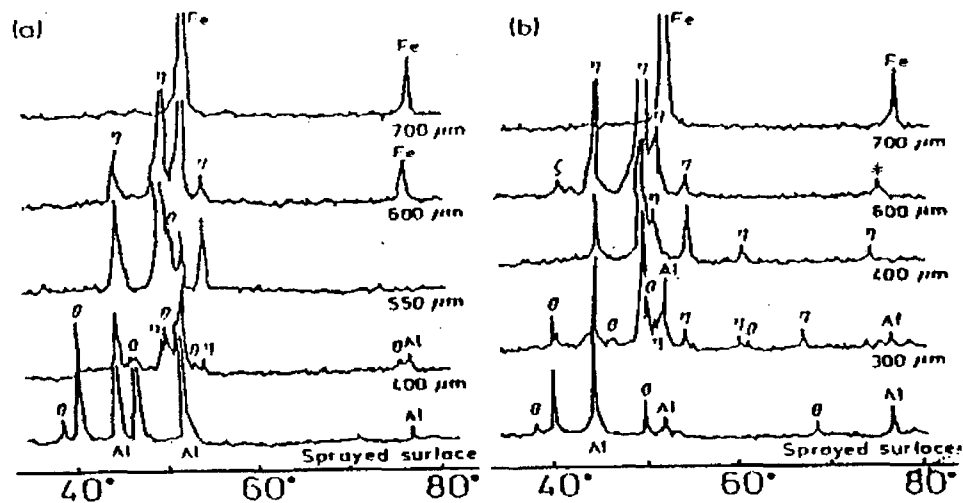


Figura 19. Perfil da difração de Raio-X de camadas de Al depositadas sobre aço carbono com tratamento térmico a 650 °C (a) e 850 °C (b) [149].

Outro trabalho realizado com ASP [85] destaca a vantagem que este processo apresenta: a difusão do Al no metal base com uma penetração de 14 μm , a qual foi obtida sem necessidade de tratamento térmico adicional. A camada depositada já seria resistente para condições de trabalho com temperaturas elevadas, até 900 °C.

Nos casos comentados vimos que para obter os intermetálicos FeAl, foi necessária a realização de tratamento térmico posterior para o processo FS, aonde as partículas são transferidas através da chama (~ 3000 °C) e a velocidade média de transferência destas até o substrato é de ~ 90 m/s. Com estes valores, a energia contida nas partículas é insuficiente para transferir o calor necessário, diminuindo assim a possibilidade de difusão do Al no substrato.

Entretanto, pelo processo de AT arco elétrico ASP de maior energia, espera-se pela difusão do Al no aço durante a AT a reação Fe/Al que forme uma camada intermetálica diferente e mais densa do que a formada por pura difusão do Al no ferro a baixas temperaturas. Isto permitiria uma proteção contra a corrosão especialmente eficaz. Neste processo a fusão do arame

de Al ocorre no arco elétrico, que tem temperatura mais elevada (~ 5500 °C) e velocidades de projeção de até 250 m/s. Nessas condições, sem tratamento térmico adicional já é possível a difusão do Al [85]. Na figura 19 foi constatado que, pelo tratamento térmico adicional a difusão do Al é significativamente incrementada.

Para o caso da HVOF as partículas são aceleradas através da chama (~3000 °C) e com velocidades de 400 até 1200 m/s. A transferência de maior calor ao substrato é consequência sobretudo da transformação da energia cinética das partículas em energia térmica quando do choque contra o substrato. O maior calor transferido pode proporcionar a formação de micro soldas entre as partículas e metal base. É de se esperar, portanto, que ocorra a formação de camadas com maior ductilidade, que não possua microtrincas, permitindo com isso adequada proteção contra a corrosão.

Nos três processos de AT (FS, ASP e HVOF) a formação de intermetálicos na zona de ligação poderia ser influenciada por variáveis de processo de AT e ainda também por eventuais tratamentos térmicos posteriores.

3.2.6. Dureza

Fundamentalmente a dureza não é uma propriedade elementar de um material, como por exemplo a resistência a tração. Sua avaliação tem caráter de certo modo empírico e diferentes métodos de medida podem fornecer resultados não concordantes. Apesar disso, a dureza de uma camada tem muitas vezes grande importância prática, pois pode ser correlacionada com outras propriedades como desgaste, fadiga e corrosão. Além disso, pode servir como parâmetro de referência indireto para fixação de variáveis de AT. No caso específico das camadas depositadas por AT, devido a sua natureza heterogênea (com óxidos e variável grau de porosidade), deve-se distinguir entre: “macro dureza aparente” e microdureza das partículas [111].

O método mais aplicado é o da microdureza com penetrador tipo Vickers ou Knoop, realizado na seção transversal de um cp preparado de maneira similar ao que é feito para exame

metalográfico. Ambos tem a vantagem de utilizar uma escala de dureza contínua e independente da carga. Esta é selecionada em função das dimensões e natureza do cp. Para materiais mais duros, metálicos ou cerâmicos, tornou-se difundida a microdureza Vickers medida com carga de 300g (HV0,3). Entretanto para camadas relativamente finas (<250µm) e de material mais macio como o Al, devem ser usadas cargas inferiores a 50g. Kreye [151] verificou ser mais apropriada a carga de 15g, medindo 45 ± 7 HV0,015, em camada de Al com espessura de 150µm, depositada pelo processo HVOF. Para o mesmo material, porém depositado pelo processo FS, com espessura de 200 µm, medidas feitas no Labsolda apresentaram dureza pouco inferior: 35 HV0,025. Isso corresponde à dureza de um Al “meio-duro”, conforme comentado por Kreienbuehl [94], que reporta a faixa de 27 a 36 HV (sem especificar a carga do ensaio). Outros autores constataram em camadas de Al depositadas por ASP dureza média de 20 HB com 0,35 MPa de pressão de ar do "spray" e 27 HB com 0,45 MPa [152].

Com respeito a microdureza Knoop, que emprega uma pirâmide de diamante, verifica-se que ela tem a grande vantagem da menor penetração (para mesma dureza e precisão) que corresponde a apenas 25% daquela da microdureza Vickers. Dessa forma ela encontra aplicação especial em revestimentos de reduzida espessura (p.ex. galvânicos).

3.3. Estabilidade e corrosão do alumínio.

Basicamente, a estabilidade química do Al se produz pela sua reação com o oxigênio contido no ar, formando um filme de óxido de Al, denominado “Hidraguillite” ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$), sistema cristalino monoclinico. O crescimento do filme de óxido depende da temperatura e da umidade. A Hidrargillite, após algumas semanas de exposição ao ar e a temperatura ambiente, forma a Bayerite - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (filme de óxido de Al hidratado de maior espessura que a Hidrargillite), sistema cristalino monoclinico. Este é o tipo de óxido (filme óxido anódico) encontrado na superfície do Al 1100 de uso industrial [153,154].

Pelo efeito do aquecimento do Al em presença de ar (temperaturas > a 100 °C), se produz o aumento da espessura do filme de óxido. O aumento do filme inicia-se a partir da Bayerite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), após algum tempo forma-se a Bohmita - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sistema cristalino romboédrico. O filme de Bohmita é 100 vezes mais espesso e pode atingir resistência química de 10 a 40 vezes superior à Bayerite. Além de que a Bohmita pode-se apresentar de duas formas: como Bohmita γ_L e como Bohmita γ_S , a Bohmita γ_S é dificilmente solúvel, sendo mais favorável para a proteção frente à corrosão [154]. A transição para a transformação de $\gamma_L \rightarrow \gamma_S$ é muito rápida quanto mais alta seja a temperatura.

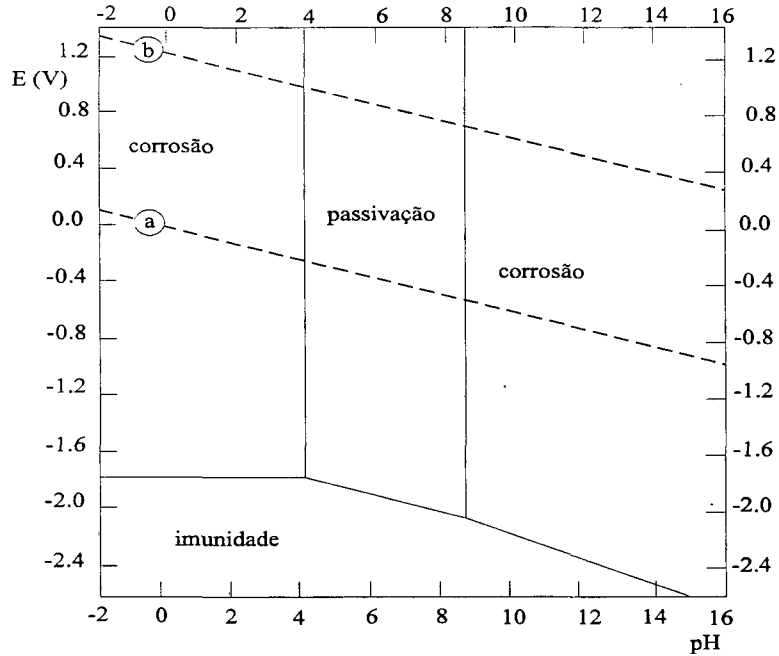
A condição da estabilidade termodinâmica do filme óxido em soluções aquosas pode ser expressado pelos diagramas de M. Pourbaix [153] (potencial v/s pH), como mostra a figura 20. Pourbaix, mostrou que se podia prever a resistência à corrosão através do diagrama termodinâmico potencial - pH, no qual as reações termodinâmicas do sistema metal - eletrólito estariam representadas. Esses diagramas (figura 20) mostram as condições teóricas de corrosão do Al na presença da água, permitindo nessas condições a passivação do alumínio.

Através destes diagramas são determinadas: a área de corrosão do metal pela formação de compostos solúveis; áreas de passividade pela formação de fases sólidas; e, áreas de imunidade onde o metal é termodinamicamente estável. Esses diagramas são bastante úteis, sendo um exemplo de aplicação prática para proteção catódica, entretanto, não apresenta nenhuma informação útil a respeito da corrosão por pites que ocorre na área de passividade.

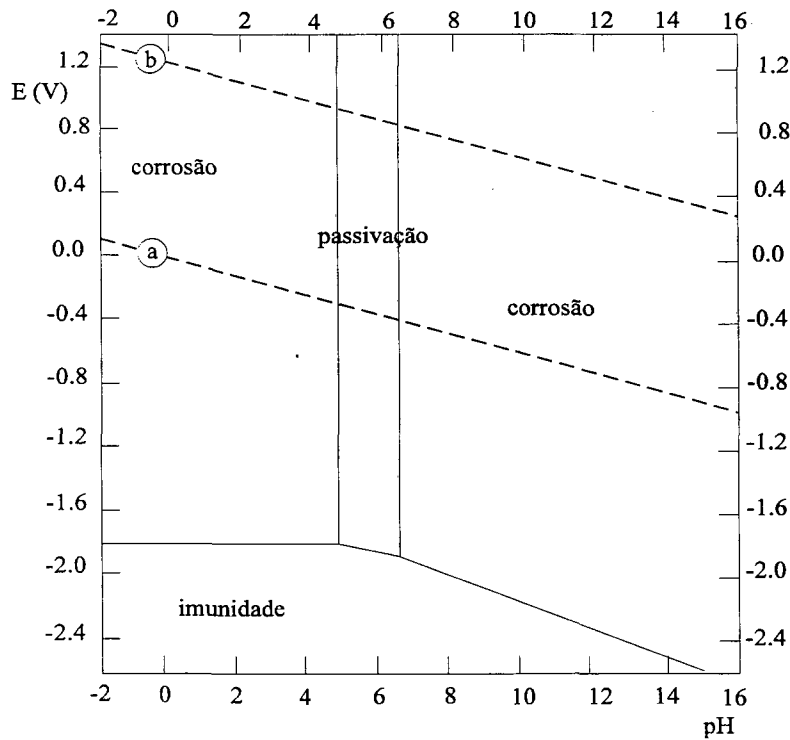
A figura 20a, refere-se à formação de um filme de passivação de Hidrarguillite, que passiva na faixa de 4 a 9 pH. A figura 20b apresenta a formação do filme de passivação Bohmita, que passiva na faixa de ~ 4,3 a 6,2 pH.

O limite da faixa de pH, sem embargo, varia com a temperatura, com a forma específica do filme de óxido presente e com a presença de substâncias que podem formar sais solúveis ou insolúveis com o Al. Na prática, o comportamento da corrosão no Al é determinada

essencialmente pelo comportamento do filme óxido com respeito ao meio corrosivo. Casos de baixa resistência a corrosão são sempre correlacionadas a uma mudança no filme óxido, principalmente no grau de hidratação e porosidade [153].



(a) Passivação do filme de óxido - Hydragillite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.



Passivação do filme de Bohmite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Figura 20. Condições teóricas de corrosão, imunidade e passivação do alumínio, a 25 °C [153].

Na aspersão térmica quando exposto à atmosfera o alumínio forma rapidamente um filme óxido (Hidrargillite) impermeável com aproximadamente 10^{-6} mm (0,001 μ m) de espessura. Por comparação dos potenciais de eletrodo padrão do alumínio e ferro, seria de esperar que o alumínio exercesse adequada proteção catódica. Entretanto, na prática, a proteção por esse mecanismo é limitada. Isso pode ser explicado porque o filme isolante de óxido formado é mais nobre que o alumínio e, dessa forma, restringe a proteção eletroquímica do aço exposto por riscos ou porosidade no revestimento. A extensão da proteção catódica depende da área anódica exposta e do meio. Em meios contendo alta concentração de cloreto, o qual destrói o filme óxido, a proteção catódica exercida não é eficaz [155].

Na maioria dos meios corrosivos o alumínio tende a formar um filme de óxido impermeável e durável [156,157]. Por conseguinte, os revestimentos metálicos anódicos em relação ao aço são os mais recomendados por poderem atuar como barreira e em alguns casos como proteção catódica, além de serem de custo inferior a outras ligas mais nobres [158].

A determinação dos tipos de filme óxidos do Al é uma grande dificuldade, principalmente porque as espessuras são muito pequenas e através da difração de raios-x convencional não tem sido possível sua medição. No ano 1988 A. Moran [159] publicou o artigo “In Situ Evaluation of Oxide Formation in Aluminium Thermal Spray Coating”, no qual apresenta a metodologia experimental para avaliar a formação de que tipo de óxido é formado quando exposto à água do mar. A técnica consiste no estudo com energia dispersiva através de difração de raios-x (EDXD), acoplado a um potenciostato de polarização anódica para monitorizar a formação do filme passivo, que neste caso a técnica foi utilizada sobre camada de Al depositado pelo processo a chama FS que tem na sua superfície um filme óxido que passiva após a AT. O artigo mostra que através dessa metodologia experimental foi possível determinar a presença de uma outra fase, identificada como Bayerite, a que foi monitorada após 49h de polarização a -825 mV.

3.4. Comportamento eletroquímico do alumínio.

A compreensão dos princípios eletroquímicos é importante para entendermos o comportamento de revestimentos protetores como o Al. Forçando-se um metal a se deslocar para potenciais oxidantes, provocamos taxas de dissolução crescentes. No caso de metais que passam por uma transição ativo-passiva, condições mais oxidantes causam taxas de dissolução muito mais baixas, i.e., velocidade de corrosão menores. Esta tendência de um metal de se manter inalterado por longo tempo é chamada de passividade, atribuída geralmente à formação da camada protetora na interface metal/solução, que atua como barreira, evitando o contato do metal com o meio.

A tendência de um metal à passivação ou à oxidação num dado meio, determina seu comportamento eletroquímico. Através da utilização da técnica de **polarização anódica**, é possível conhecer em laboratório o comportamento eletroquímico de um metal, pela construção de curvas de potencial vs corrente.

A seguir mostra-se na figura 21, um diagrama esquemático, referente ao comportamento potenciodinâmico anódico de um aço inox austenítico em ácido sulfúrico. Este comportamento é atribuído à presença de um filme protetor (Cr_2O_3), com apenas 1 nm ($0.001 \mu\text{m}$) de espessura sobre a superfície do aço [160]. A figura 21 mostra o potencial de corrosão (E_{corr}), o potencial primário de passivação (E_{pp}), o potencial de pites (E_{p}), o potencial da região de transpassividade (E_{t}) e a corrente de passivação (i_{pas}).

O estado de passivação caracteriza-se por apresentar densidades de corrente de no máximo $1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (i_{pas}), constantes ao longo de uma ampla faixa de potencial (ΔE). Este valor de i_{pas} corresponde a taxas de corrosão uniforme da ordem de um milésimo de mm/ano, desprezível, portanto, em termos de vida útil de estruturas e equipamentos. Quanto menor o valor de i_{pas} , menor a taxa de corrosão do filme passivo e maior, portanto, o seu poder protetor.

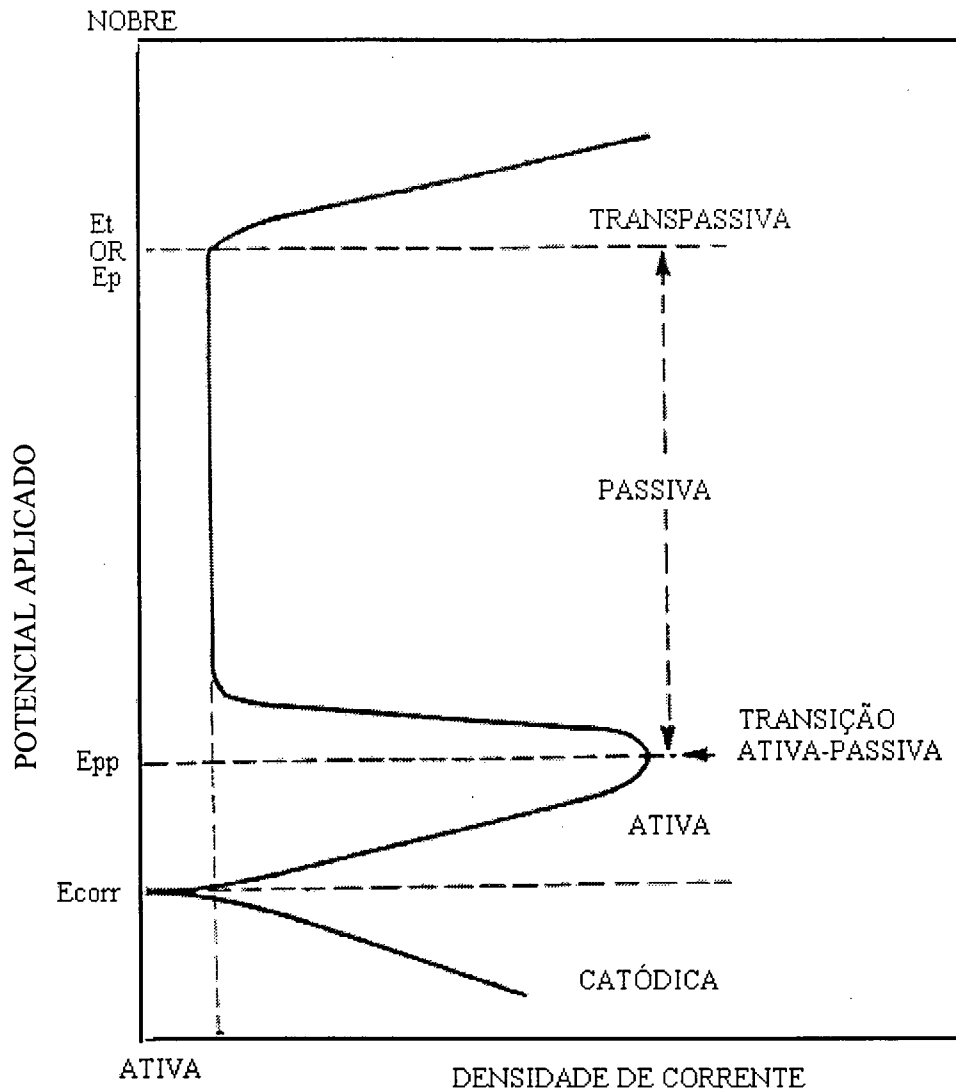


Figura 21. Curva de polarização esquemática para o aço inoxidável austenítico em solução de ácido sulfúrico [160]

Com o aumento da concentração de cloreto passamos a observar um comportamento do aço inox conforme mostra a figura 22. Verifica-se o deslocamento da curva para a direita, representando uma passivação menos efetiva (crescentes valores de densidade de corrente), com o aparecimento do potencial de pite, E_p , acima do qual passamos a verificar a incidência deste tipo de ataque localizado, relacionado à perda da passivação em determinados sítios no filme passivo. Trata-se na realidade de um processo de despassivação localizada, tendo em vista a presença do ion cloreto.

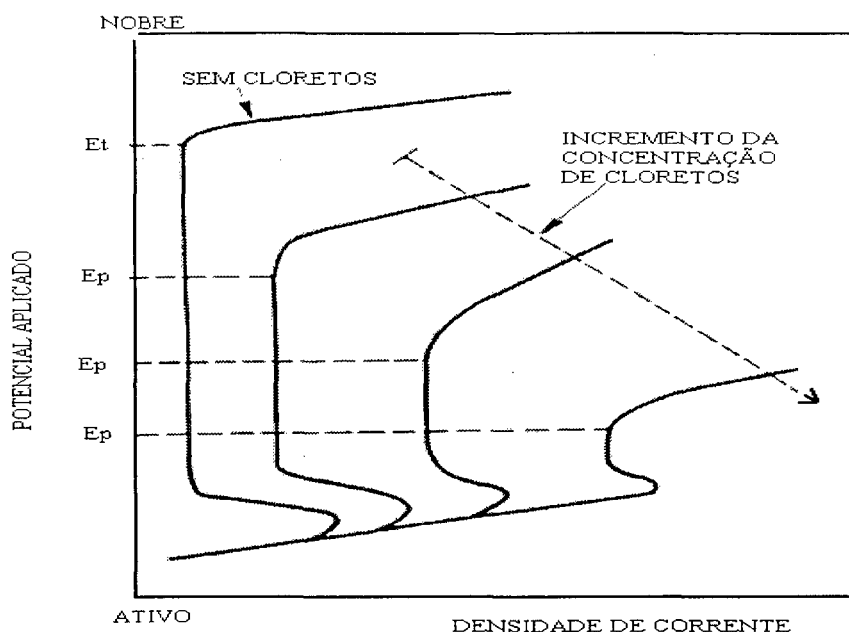


Figura 22. Curva de polarização esquemática referente ao comportamento de aço inoxidável austenítico em solução de ácido sulfúrico concentrado com % crescentes de cloreto [160].

Outro comportamento interessante é o do Al, que frequentemente mencionado como um material ativo na série galvânica em água do mar. A sua resistência à corrosão está estreitamente ligada às qualidades mais ou menos protetoras da camada ou filme de óxido de Al formada na superfície (passivação). Estas qualidades dependem fortemente das condições em que é formado este filme de óxido: oxidação seca a frio ou a quente, oxidação anódica a frio ou a quente [161].

O desenvolvimento de óxido hidratado de Al como resultado da reação do Al com a água, confere ao mesmo certas características protetoras. A figura 23 apresenta um diagrama esquemático referente ao comportamento potenciodinâmico anódico típico de uma liga relativamente pura de Al (tipo 1100) em uma solução neutra de NaCl isenta de reagente catódico, como o oxigênio [162]. A interseção desta curva anódica (linha cheia) com a curva pontilhada da reação catódica (neste caso a reação de redução do oxigênio dissolvido, com concentrações variáveis), define o potencial de corrosão (E_{cor}) e a densidade de corrente de corrosão da liga (i_{cor}). A baixas concentrações de oxigênio observa-se valores de i_{cor} de no máximo $10 \mu A/cm^2$, exibindo a liga Al 1100, portanto, um filme com características passivas.

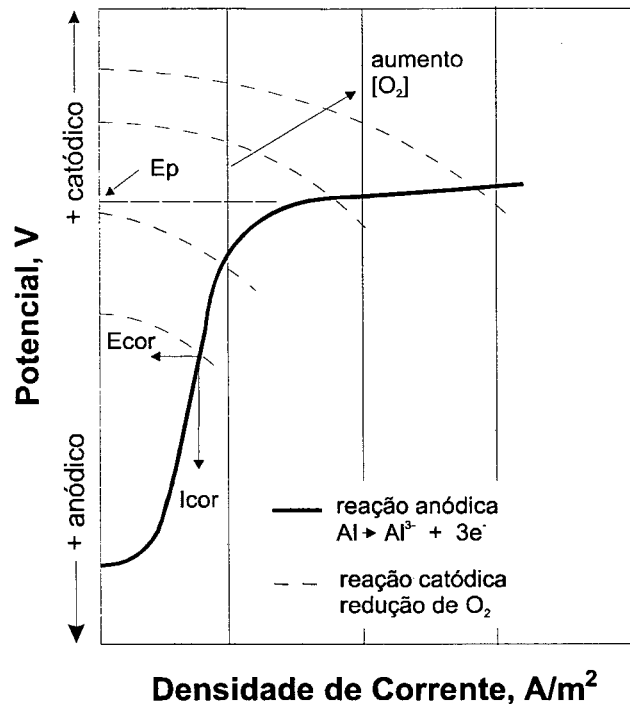


Figura 23. Diagrama de polarização anódica, referente ao comportamento do Al (1100) em solução aquosa (NaCl) neutra desaezada [162].

Este comportamento é resultante da barreira de óxido hidratado de Al formada na presença da solução aquosa nestas condições (com uma espessura na faixa de 20 a 200 nm). Mais espessa do que o filme passivo do aço inox desenvolvido nestas mesmas condições, a barreira passivante do Al apresenta defeitos microscópicos na sua estrutura. Analisando-se o primeiro trecho da curva, observa-se que a mesma apresenta-se levemente inclinada para direita, podendo esta característica estar associada a estes defeitos. Cabe ainda mencionar, que o aço inox quando submetido à procedimento similar de polarização anódica em solução neutra de NaCl, exibe um trecho passivo inteiramente vertical e densidades de corrente na faixa de 0,1 a $1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ [160].

A quebra ou perda da passividade com início de corrosão pode ocorrer quando fatores eletroquímicos, mecânicos ou químicos produzem remoção da película passiva. A quebra eletroquímica pode ocorrer se a película passivante tiver pontos fracos onde ânodos locais poderiam se desenvolver na ausência de agente oxidante na solução.

A quebra da passividade também pode ocorrer devido à formação de escamações. A presença de trincas ou poros no óxido pode causar a entrada da solução e ataque do metal abaixo do óxido. A quebra mecânica da película passiva pode ocorrer devido ao curvamento, riscos, impactos ou à tração do substrato. Uma vez que os óxidos ou outras películas passivantes são geralmente frágeis, a auto-regeneração da película é possível somente se o metal continuar a existir na solução, sob condições eletroquimicamente apropriadas para ele recuperar a película. Em diversas circunstâncias, a formação de pites no metal segue a quebra da passividade [163].

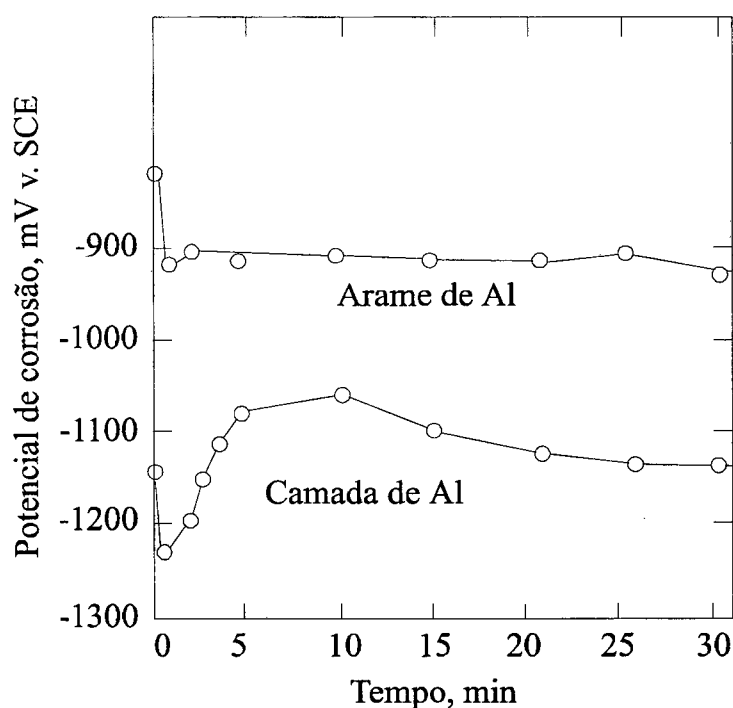
A formação de pites geralmente ocorre sobre metais que são cobertos com uma película muito fina, frequentemente invisível, aderente e protetora. Portanto, a formação de pite ocorre sobre superfícies de magnésio, alumínio, titânio e aço inoxidável, onde se desenvolvem películas superficiais. Embora muitas formas de corrosão generalizada e de ataque localizado (incluindo a formação de pites) possam ser atribuídas a heterogeneidades no metal e/ou meio, a formação de pites também pode ocorrer em sistemas metal/meio aparentemente livre de heterogeneidades, mas que contenham ânions agressivos, como íons cloreto em solução [162-164].

3.5. Comportamento eletroquímico de revestimentos de Alumínio depositado por AT

O processo de deposição por AT altera o potencial do material de revestimento, comparativamente ao seu potencial na forma original. Assim sendo, torna-se importante conhecer a extensão das alterações causadas pelos processos de deposição de Al. Esse fato foi pesquisado por Magome [165,166], que utilizou medições da variação do potencial com o tempo para vários metais e ligas na condição de imersão em solução de cloreto de sódio 3%, aerada, com pH entre 6-7 e temperatura de 25°C. Com esse ensaio Magome, classificou os revestimentos em uma série galvânica, a qual é apresentada na tabela 3. Com relação ao Al pode-se observar que no estado aspergido, este apresenta um potencial bem mais baixo que na sua forma original (figura 24), sendo esse fato uma indicação de um estado eletroquímico mais ativo.

Tabela 3. Potencial de eletrodo para o alumínio de diferentes teores [166].

Materiais na forma de arame utilizado em AT.	Potencial do Al desengrexado (V)	Potencial do Al após AT (V)
Al (99,99%)	-0.74	-1.22
Al (99,9 %)	-0.74	-1.21
Al (99,0%)	-0.76	-1.15
Zn (99,9%)	-1.00	-1.05

**Figura 24.** Potencial Ecorr vs tempo obtido por Magome [165]

B. Shaw e P.J. Moran [167] realizaram pesquisa similar e não observaram a ativação reportada por Magome. Shaw e Moran verificaram que através de AT FS utilizando arame de Al, o revestimento não foi ativado para potenciais mais negativos que o potencial do arame puro. As medições do potencial (mV) vs tempo foram registradas durante 30 dias, onde os cps foram expostos em solução salina aerada, com $\text{pH}=8,2$ a $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Os cps testados foram preparados depositando Al sobre substrato de aço 1018 e sobre substrato não metálico (PTFE). Ademais foram expostos na mesma solução salina a chapa de Al da serie 1100 e o arame de Al utilizado em AT (99,0%). Na figura 25 tem as curvas de potencial vs. tempo obtidas e através da figura 26 observa-se gráfico comparativo dos resultados obtidos por Magome e por Shaw e Moran.

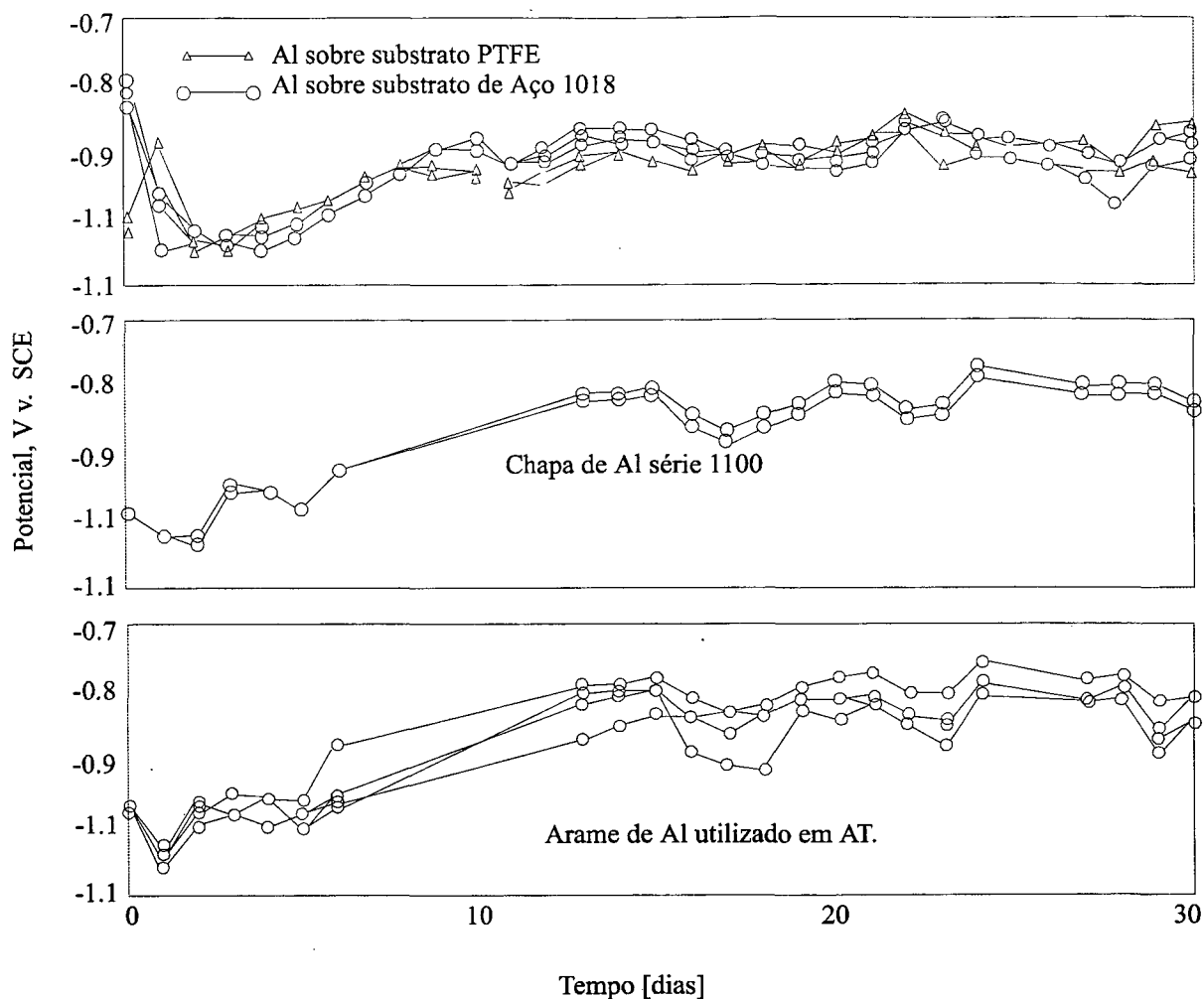


Figura 25. Curvas de potencial Ecor vs. Tempo para o Al depositado por FS, Al da serie 1100 e arame e arame de Al utilizado em AT [167]

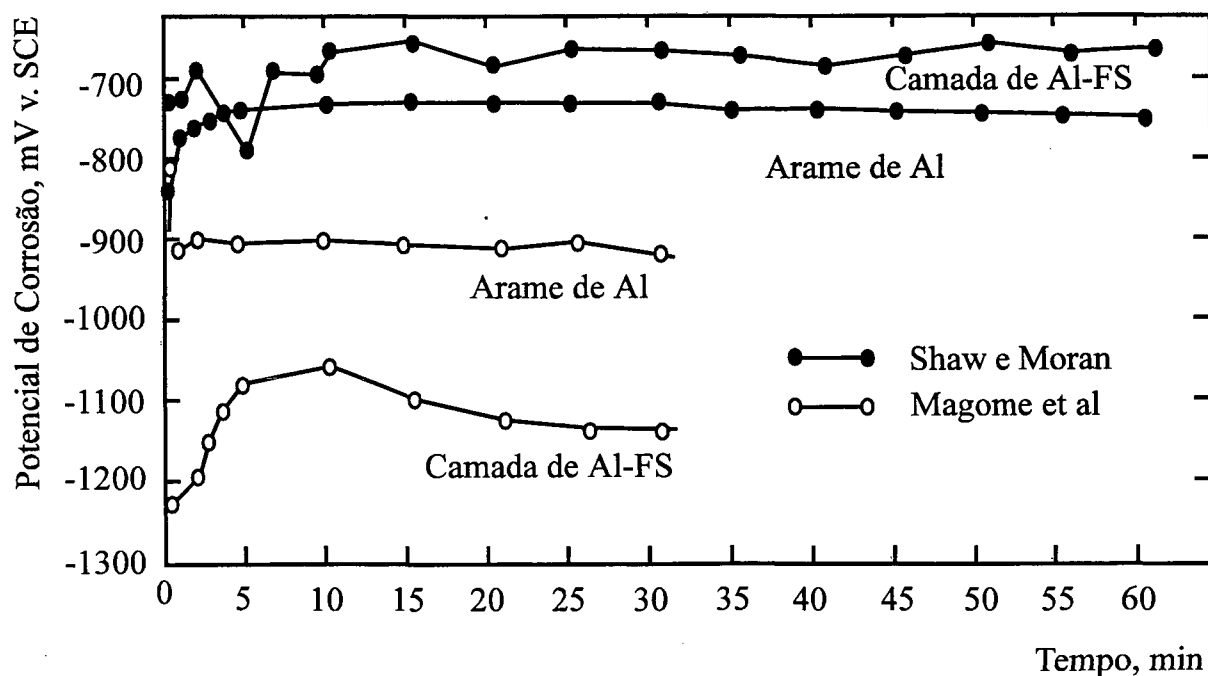


Figura 26. Curvas de potencial Ecor vs tempo obtidos por Shaw/Moran e Magome [167].

Também nesta mesma pesquisa ficou evidenciado o grau de influência que tem a rugosidade da camada de Al ao realizar o ensaio de polarização anódica e considerar a correção dos dados eletroquímicos pelo fator 1,9. A figura 27 registra a mudança da densidade de corrente quando foram corrigidos os cálculos da área submetida ao ensaio.

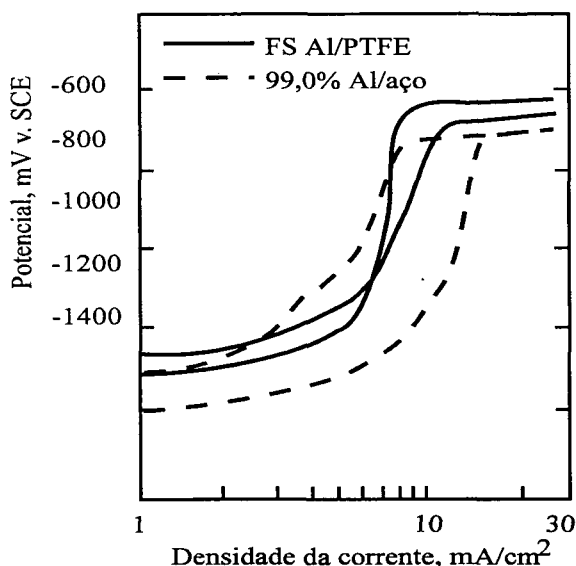


Figura 27. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para camada de Al depositada por FS e cp só de Al depositado sobre substrato não metálico [167].

Estos resultados (figuras 25 e 26) mostram uma evidência que o revestimento de alumínio não é mais ativo que na sua condição de arame. Os autores [167] não encontraram diferenças significativas no potencial de corrosão $E_{corr}/tempo$ nos revestimento de alumínio e no corpo de prova preparado só de Al. Por conseguinte, segundo estas experiências, nada explicaria o cambio de posição do potencial E_{corr} de um respeito do outro.

3.6. Desempenho dos revestimentos de Al, Zn e suas ligas em meio marinho.

O uso de revestimentos depositados por AT com Alumínio, Zinco e suas ligas, como proteção contra a corrosão em ambiente “offshore” (atmosfera sujeita a névoa salina, região de variação de maré ou imersão total em água do mar), tem sido intensamente investigado ao longo das duas últimas décadas, pela capacidade desses metais de protegerem catódicamente e por

barreira o aço e de possuírem resistência mecânica (principalmente aderência) superiores a de sistemas de pintura usualmente aplicados [168].

Outras vantagens em relação aos sistemas de pintura são: teor zero de compostos orgânicos voláteis emitidos para a atmosfera, uso imediato, resistência química a operações de limpeza a vapor (“steam out”), possibilidade de aplicação mesmo em temperaturas próximas de zero °C, nível de contração inferior a tintas que contém solvente, não são degradadas pela ação de radiação ultravioleta, resistência elevada com soldagem próximos ao revestimento [34,38].

Segundo Thomanson [13] após seguido um programa de pesquisa de amplo espectro para avaliar a aplicação de revestimentos de Al depositados por AT para fornecer proteção contra a corrosão a longo tempo em estruturas e instalações offshore de aço, têm demonstrado que os revestimentos de Al oferecem diversas vantagens para proteção contra a corrosão a longo tempo em relação aos revestimentos convencionais para serviço marinho. Em particular, verificou que esse revestimento oferece uma proteção tipo barreira muito resistente, é econômico, fornece uma proteção catódica efetiva ao aço nu exposto devido a dano no revestimento, e principalmente, é o único sistema de revestimento que reconhecidamente fornece 20 anos livre de manutenção.

A utilização de sistemas de pintura por cima dos revestimentos depositados por AT de Al em meios marinhos não tem sido recomendada [47], pela facilidade de formação de bolhas abaixo da camada de tinta propiciando o acúmulo de água estagnada e levando a deterioração prematura dos revestimentos de Al. Por outro lado, segundo dados da literatura [17,56,168,169] somente uma fina camada de selante a base de silicone com adição de pó de Al (espessura aplicada inferior a 25 μm) tem se mostrado satisfatória para evitar o aparecimento de bolhas no revestimento. Este valor limite de espessura da camada de selante é necessário para que o Al mantenha sua capacidade de proteger catódicamente o aço em água do mar [169]. Os selantes de silicone com adição de pó de Al possuem em comparação a selantes a base de vinila ou epoxi de

poliamida maior capacidade de penetração nos poros de revestimentos depositados por AT prevenindo com isso o empolamento [170-172]. Os selantes tipo vinílicos reduzem ainda a eficiência dos revestimentos de Al em atuar como ânodo de sacrifício [56]. Segundo Fischer e outros [172] o empolamento também é dependente do estado eletroquímico da superfície do revestimento de Al e dos gradientes térmicos na superfície de aço aluminizado.

A Marintek [173] (Noruega) tem preferido especificar revestimentos de Al e da liga Al5Mg, depositados por ASP, aos sistemas de pintura em plataformas offshore do Mar do Norte. Apesar do custo inicial ser mais alto, quando acrescidos os custos de manutenção num período de 20-30 anos, o custo total é menor pelos seguintes motivos: vida estimada dos revestimentos depositados por AT de Al e Al5Mg na faixa de 30 ± 5 anos, com intervalos entre manutenções de 10 ± 3 anos; vida estimada de sistemas de pintura de 15 ± 3 anos com intervalo de manutenção de 5 ± 2 anos; os revestimentos depositados por AT possuem resistência a danos mecânicos muito superior a sistemas de pintura além da aderência ser muito mais elevada; os revestimentos depositados por AT possuem manutenção mais fácil do que um sistema de cinco camadas de tinta, além de que conferem proteção contra a corrosão imediata, por não requerer tempo de cura.

De acordo com dados [6,174-178] da literatura e já recomendados por normas/especificações AWS, MIL, ISSO e DVS [168,179-181] esses fatores tem determinado a escolha de revestimentos aplicados por AT (principalmente o Al e suas ligas) para ambientes “offshore” com vida útil superior a 30 anos. Alguns fatores são fundamentais para o sucesso destes sistemas de revestimento em meio marinho, tais como: processo de aspersão utilizado, espessura da camada aplicada, aderência ao substrato e porosidade do revestimento.

Os processos para aplicação desses revestimentos por AT, economicamente viáveis, segundo informações na bibliografia especializada são os de chama FS e arco elétrico ASP [170]. O arco elétrico apresenta algumas propriedades relevantes e vantagens econômicas em relação ao

processo a chama FS as quais são listadas a seguir: taxa de deposição superior; não requer gás combustível nem oxigênio; maior simplicidade na regulagem do processo; menos crítico no preparo de superfície (admite limpeza Sa2,5); partículas com maior velocidade, calor e fluidez determinando maior aderência do revestimento ao substrato (formação de microsoldas).

Steffens [182] comparou revestimentos de Al, Zn e liga ZnAl depositados por AT FS e ASP em soluções de H_2SO_4 diluído (concentração de 0,5% em volume, $pH = 1,7$) e água do mar, ambos durante 60 dias de ensaio, em cps com defeitos previamente gerados de modo a avaliar o efeito de proteção catódica ao aço carbono. As figuras 28 e 29 apresentam respectivamente a variação de potencial e corrente com o tempo de imersão em ambas as soluções.

Nota-se que o Zn possui a maior diferença de potencial em relação ao aço carbono e maior nível de corrente de corrosão quando comparado ao Al, sendo que para qualquer meio os revestimentos de Zn depositados pelo processo FS apresentaram maior corrosão. Por outro lado, especificamente no caso do Al, a diferença de potencial e nível de corrente de corrosão, para cada processo de aplicação do revestimento, variou em função do meio. Em água do mar os revestimentos depositados pelo processo a chama FS apresentaram maior corrosão, enquanto que em meio mais ácido isto ocorria com os revestimentos depositados pelo processo a arco ASP.

Adicionalmente, os revestimentos de Zn em meios ácidos com a presença de danos foram extensamente corroídos notando-se grande geração de hidrogênio, de modo que a proteção catódica se restringia a um período curto de tempo. No caso do Al a proteção catódica em meio ácido também ocorria, porem em escala inferior à ocorrida pelo Zn e pelo próprio Al em água do mar. Conseqüentemente, o Al apresentou uma taxa de corrosão menor que o Zn em qualquer dos meios considerados independente do processo de aplicação.

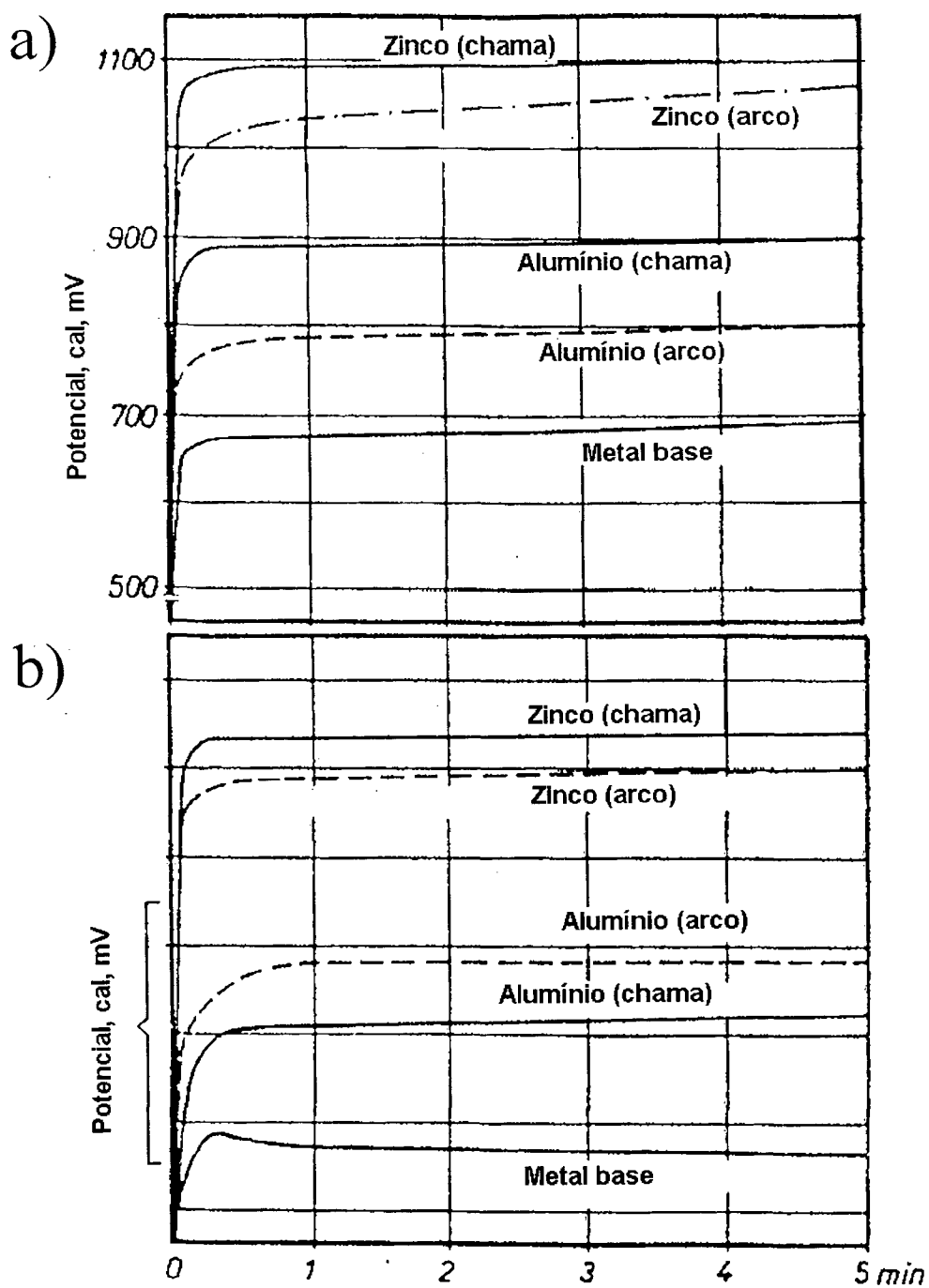


Figura 28 - Variação do potencial de corrosão com o tempo em aço C-Mn revestidos por aspersão térmica com alumínio e zinco. (a) água do mar, (b) 0,5% em volume de ácido sulfúrico diluído [182].

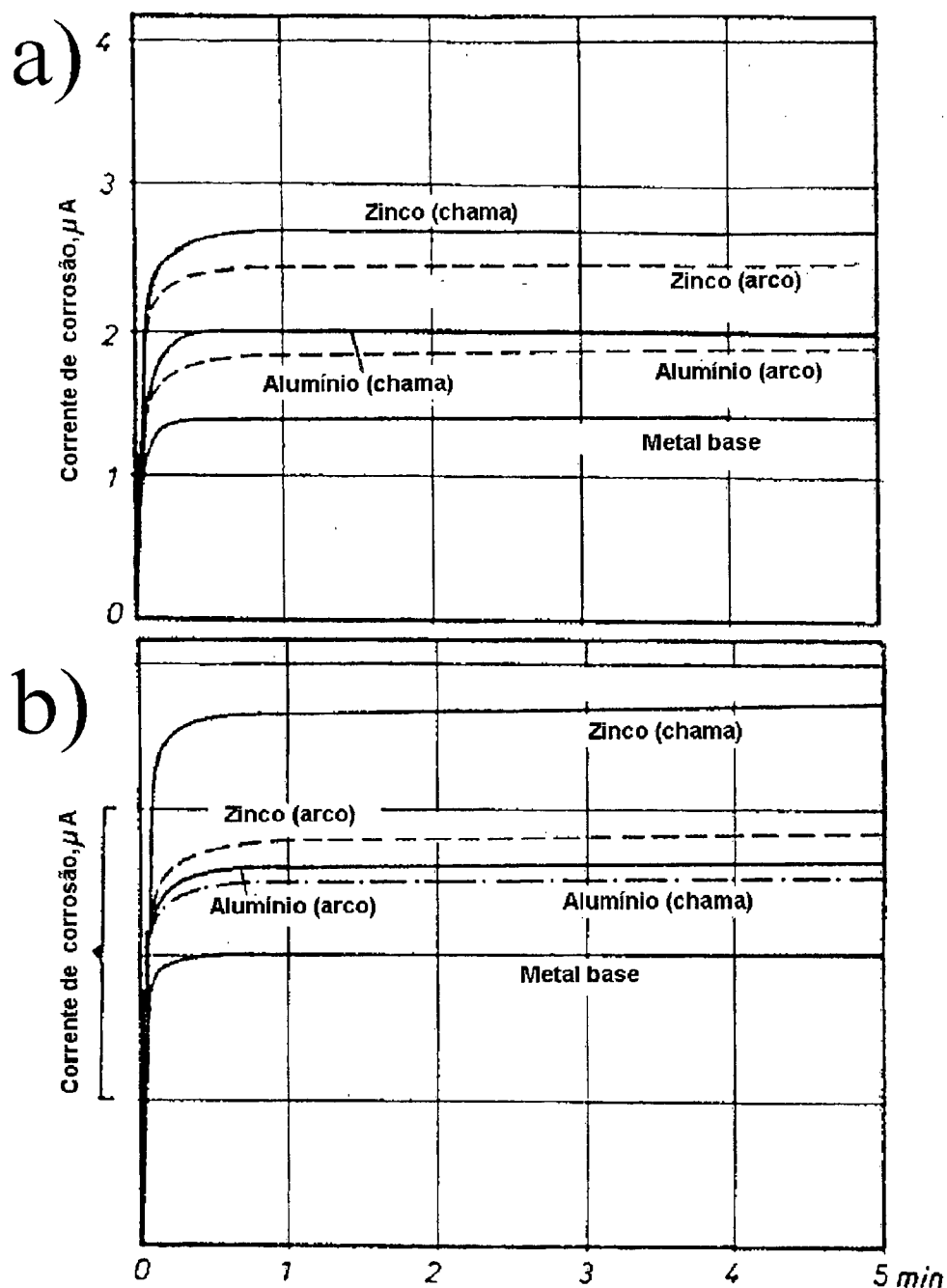


Figura 29 - Variação do corrente de corrosão com o tempo em aços C-Mn revestidos por AT com Al e Zn. (a) água do mar, (b) 0,5% em volume de ácido sulfúrico diluído [182].

Os revestimentos de Zn apesar de serem mais ativos que o Al puro (E_{corr} médio após 40 dias de exposição, de -1040mV contra de -900mV do Al em água do mar [183]) e portanto fornecerem maior proteção catódica ao aço em meio marinho. Apesar disso, têm sido pouco recomendados pois apresentam elevada taxa de corrosão nestes meios (em água do mar por

exemplo a taxa de corrosão de camadas de Zn não selados varia de 120-150 $\mu\text{m}/\text{ano}$ no potencial de corrosão livre do revestimento, o que indica vida útil entre 1 ou 2 anos; enquanto o de Al ou Al5Mg não selados é inferior a 9,0 $\mu\text{m}/\text{ano}$ [183], permitindo vida útil de 20 a 30 anos). Mesmo com a aplicação de selante os revestimentos de Zn tem resistência a corrosão bem inferior aos revestimentos de Al na presença de danos no revestimento.

Ensaio potenciodinâmicos realizados na Noruega [178] em água do mar natural com revestimentos de 85Zn15Al apresentaram taxas de corrosão bem inferiores ao zinco puro (4-8 $\mu\text{m}/\text{ano}$), no potencial de corrosão livre do revestimento (-920mV). Entretanto, tais revestimentos desenvolveram bolhas durante sua exposição (reduzindo a aderência do mesmo ao substrato), mesmo em potenciais de proteção equivalente ao de ânodos de sacrifício (-1020 a -1100 mV), contra indicado, portanto, sua utilização em meio marinho [177]. Neste mesmo estudo os revestimentos de Al e Al5Mg selados ou não selados forneceram taxas de corrosão de no máximo 1-3 $\mu\text{m}/\text{ano}$, em potenciais de corrosão livre do revestimento (-1000 a -900 mV). Além disso, não apresentaram bolhas, qualquer que fosse o potencial de corrosão aplicado (desde -1030 a -900 mV). Os revestimentos de Al apresentam ainda a vantagem de ter uma menor taxa de corrosão que o Al5Mg em potenciais de corrosão mais positivos (-670mV por exemplo).

Por exemplo em câmara salina por 5000 horas mostraram que na presença de riscos os revestimentos de Zn (200 μm de espessura) formam grande quantidade de produto de corrosão, os quais são solúveis e volumoso, sendo facilmente lixiviados, além de consumir totalmente o selante ao longo do risco. O revestimento de Al selado possui resistência química (devido ao óxido/hidróxido de Al passivo) a esse meio bastante superior ao Zn puro, formando pequena quantidade de produtos de corrosão não solúveis e auto-selantes [170].

Segundo Panossian [29] no caso do Al os produtos de corrosão (óxidos e hidróxidos) não são tão solúveis havendo uma tendência a sua deposição nos poros o que reduz a área

exposta ao eletrólito e conseqüentemente sua taxa de corrosão, conferindo então uma proteção por barreira mais efetiva apesar de uma proteção catódica inferior ao zinco. Vreijling e outros [56] publicaram em recente artigo que os revestimentos de Al depositados por AT a chama e por arco elétrico tem demonstrado ser estáveis em água do mar, onde os defeitos (micro e macro poros, trincas e riscos) poderiam ser protegidos catódicamente e eventualmente bloqueados com produtos de corrosão e depósitos insolúveis salinos.

Outros testes em câmara de névoa salina com duração de 5000 horas, em cps com a presença de riscos, identificaram o Al como metal mais resistente a este meio. Apesar dos revestimentos de 85Zn15Al terem fornecido nestes testes proteção semelhante ao Al, apresentaram como desvantagem o fato de produzirem grande volume de produto de corrosão. O mesmo ensaio quando realizado em cps não metalizados pintados com tintas a base epoxi de poliamida ou silicone alquída (75 μm de espessura) mostraram que tais revestimentos já eram severamente atacados ao longo do risco com 72 horas de ensaio, sendo que com 1000 horas de ensaio praticamente todo o revestimento já havia sido removido pelo processo corrosivo [170]

Numerosos relatórios estão disponíveis a respeito do desempenho bem sucedido a longo termo de Al depositado por aspersão térmica a chama sobre estruturas de aço tais como pontes e torres em atmosferas marinhas [85, 184,185]. A marinha americana está usando em larga escala revestimento de Al por AT a chama em convés de navio e em outras instalações devido ao seu excelente desempenho nos testes por ela realizados [186,187]. Um exemplo de desempenho foi um corpo de válvula de vapor que requeria revestimento a cada 6 meses com uso de um revestimento convencional, sendo que foi capaz de realizar 7 anos de serviço livre de manutenção após a aplicação de revestimento de Al por AT a chama [188].

Também foi verificado a grande utilidade de alguns estudos de campo, tais como: estudo de 19 anos patrocinado pela AWS [6], um estudo de 21,5 anos sobre estacas de aço revestidas,

patrocinado pela marinha americana, estudo de 10 e 18 anos de estacas tipo “H” patrocinado pelo exército americano e pelo National Bureau of Standards [189-191], de 10 anos feito pela British Steel [192], e um estudo de 10 anos em regiões marinhas da França [193].

Todos estes estudos indicaram bom desempenho para revestimentos de Al depositados por AT a chama para serviço imerso em água do mar e na zona de variação de maré.

O trabalho feito por Watkins [192] demonstra a capacidade do Al depositado pelo processo a chama FS de proteger catódicamente o aço em água do mar. Após 6 anos de imersão no oceano, nas proximidades de Brighton, alguns painéis de aço aluminizados foram removidos e foram feitas ranhuras verticais e horizontais no revestimento, com 3mm de largura, a fim de expor o substrato de aço. Após uma exposição posterior durante quatro anos, não houve aparecimento de ferrugem nem degradação do revestimento associado às ranhuras.

A aderência inicial dos revestimentos depositados por AT é outro fator fundamental determinante de sua resistência a corrosão em meio marinho. Ensaio eletroquímico em água do mar realizados pela Conoco [194] no Mar do Norte, em revestimentos de Al com aderência inferior a 3,5MPa, e em potenciais de -700mV, apresentam elevada densidade de corrente gerando perda de aderência e descascamento do revestimento. Valores de aderência superiores a 7,0 MPa, submetidos a este mesmo potencial, não apresentaram tal fenômeno mantendo a integridade do revestimento.

Na Noruega, K. Fischer [195] conduziu estudos sobre revestimentos de Al em aço por AT a chama e a arco em água do mar em escoamento com um sistema de ensaio descrito previamente. As condições de teste incluíam corrosão livre, “holidays” (área exposta), simulação de zona de variação de maré, simulação de “hot riser” (60 °C), polarização anódica a 375 mA/m² e polarização catódica a -1100 mV (Ag/AgCl). Os potenciais de corrosão livre para cps a 8 °C variam de -940 a - 980 mV (Ag/AgCl) após 60 dias, enquanto que cps a 60 °C tinham

potenciais estabilizados cerca de 50 mV mais negativos. Os 33 cps usados no estudo não mostraram deterioração significativa, perda de adesão ou corrosão nos defeitos criados. Cinco cps foram revestidos com Al por chama FS com baixa aderência (500 psi ~3,7 MPa). Em um destes cps exposto a imersão em água do mar a 60 °C houve um pouco de perda de aderência e descascamento quando 75% de revestimento de Al foi dissolvido anodicamente. Estes efeitos adversos não ocorreram nos revestimentos de Al depositados por AT FS e ASP com boa aderência (cerca de 2,000 psi ~14,8 MPa) expostos às mesmas condições severas.

A seguir são apresentados resultados de alguns testes de longa duração em meios marinhos de substrato de aço carbono revestidos com Al, testados em diversas partes do mundo. É importante salientar, que na grande maioria destes testes, foi utilizado o processo a chama FS já que, na época, o arco elétrico tinha pouca eficiência e portabilidade.

- Resultados gerados pela AWS [6] demonstram que revestimentos de Al com espessura de 80µm, com e sem selante, aplicados por AT FS, não apresentaram qualquer dano ao substrato após 19 anos de exposição, na praia de Wrigtsville-EUA, Oceano Atlântico.
- Similarmente, testes conduzidos pela marinha americana [174] em revestimentos de Al, com espessura de 100µm, apresentam vida útil superior a 18,5 anos (Porto Hueneme-EUA, Oceano Pacífico).
- O Instituto Norueguês de Pesquisa no Ar [175] (“Tanager”, Noruega), após 14,5 anos de exposição de revestimentos de Al, com espessura de 160 µm na zona de variação de maré, relata a detecção de danos visíveis porém insignificantes no revestimento.
- Testes realizados na antiga União Soviética [176] reportam que revestimentos de Al com 150µm de espessura são capazes de resistir 20-25 anos de exposição em água do mar. As taxas de corrosão do Al medidas foram de: 4µm/ano (água do mar) e 0,9µm/ano (zona de variação de maré).

- Testes conduzidos pelo exército americano [177] (Buzzard's Bay, NC, EUA), em perfis com revestimentos de Al (espessura 80-120 μ m) em água do mar durante 18 anos de exposição apresentam pequenas áreas com bolhas e delaminação do revestimento, porém nenhuma corrosão do substrato nas regiões danificadas foi detectada.

O uso mais significativo de Al depositado por AT foi na plataforma de petróleo Hutton [17] (tipo "tension leg"), instalada pela Conoco no Mar do Norte em julho de 1984, em uma lâmina d'água de 146 metros, teve seus tendões, "risers" de produção e estruturas do "flare" aluminizados (veja a figura 30). Os elementos "tension - leg" sofrem exposições dos tipos: imersão em água do mar, zona de variação de maré e atmosfera marinha; a torre de "flare" sofre exposição a atmosfera marinha somente.

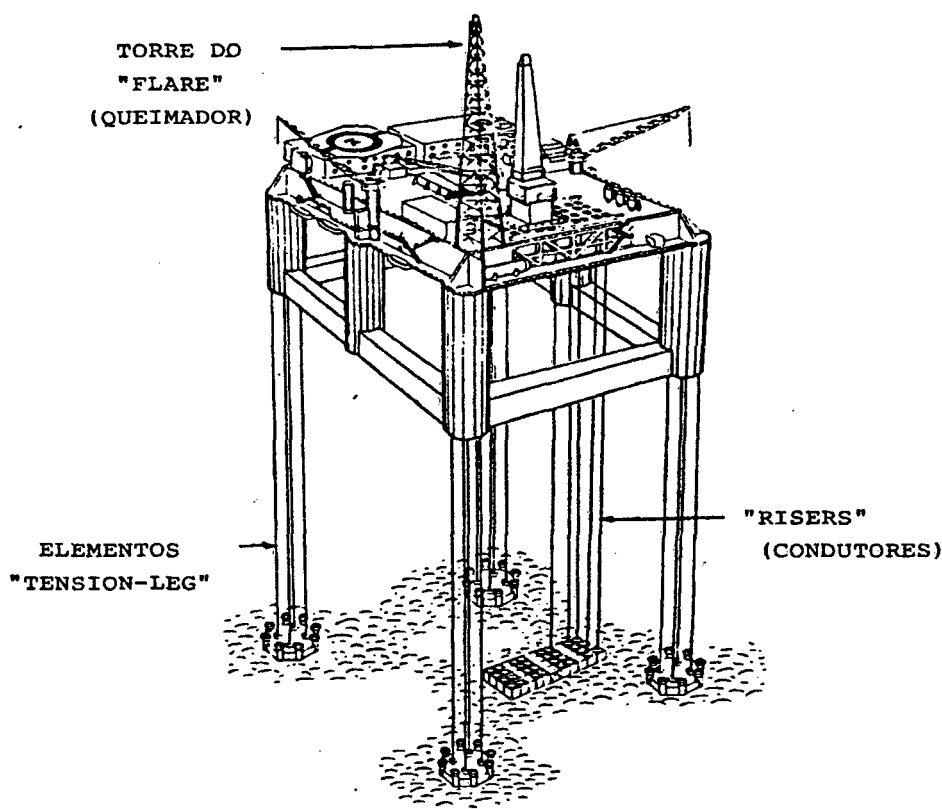


Figura 30. Plataforma Hutton tipo "tension - leg", as áreas indicadas utilizam revestimento de Al por chama FS [17].

Para aplicação do revestimento foi utilizado o processo a chama FS com posterior aplicação de selante, sem usar proteção catódica adicional. Os sistemas de proteção convencionalmente utilizados (pintura + ânodos de sacrifício) foram descartados na época por problemas encontrados quando do torqueamento das juntas (danos ao revestimentos) e pelo risco da soldagem dos ânodos de sacrifício aos tendões (que eram de aços de alta resistência). A adequada resistência do revestimento de Al mostrou-se muito benéfica durante o manuseio dos enormes componentes tubulares, tais como os componentes do “tension - leg”.

Após oito anos de exposição um “riser” foi removido para análise, sem que fosse encontrada qualquer perda de espessura do revestimento de Al ou regiões com falta de adesão, não houve também diferença visual entre as regiões expostas a atmosfera marinha, zona de variação de maré ou imersão total.

- Outros projetos de plataformas da Conoco tem especificado revestimento de Al para risers, regiões de zona de variação de maré e áreas na parte inferior da plataforma de modo a reduzir manutenções futuras, como por exemplo a plataforma Heidrun projetada para uma vida útil de 50 anos [196]. Áreas de segurança como postes de acesso entre plataformas e escadas de fuga tem sido, da mesma forma, aluminizados. Plantas de gás também tem recebido atenção especial no uso de revestimento de Al para controle da corrosão externa, uma vez que os intervalos entre paradas operacionais para manutenção são maiores quando comparados a plantas de produção de óleo.

- Testes em revestimentos depositados pelo processo a chama FS, selados e não selados com pintura de silicone, em câmara de névoa salina (ASTM B 117), durante nove meses de exposição ou 6500 horas, mostraram que a aplicação da selagem manteve o revestimento intacto. Os revestimentos dos cps sem selante foram bastante danificados apesar de o substrato de aço não ser severamente corroído [197].

- Atualmente a Statoil [196,198] especifica a AT por ASP com Al ou AlMg e posterior selagem para as seguintes aplicações: superfícies termicamente isoladas de tanques, vasos e tubulações, queimadores e sua suportação, base de lanamento de baleeiras e barcos salva vida, todo ao carbono operando com temperatura superior a 60  C e até 450  C, base de guindastes, lana de guindastes, jaquetas acima da zona de variao de maré, tubulao de transporte de gás natural.

3.6.1 Tempo de servio máximo de revestimentos de Al em meio offshore.

Estudos realizados sobre a capacidade dos revestimentos de Al de protegerem catódicamente áreas expostas de ao carbono em água de mar afirmam que:

$$\text{Tempo de servio} = 0,64 \times \text{espessura do revestimento } (\mu\text{m}) / \text{área de ao exposta.} \quad (1)$$

Ou seja, 250 μm de Al por exemplo, com 5% de exposio do ao, garantiria uma vida estimada de 32 anos para a área revestida [197].

Pesquisa desenvolvida pela Shell [166] mostrou que revestimentos de Al expostos ao lodo marinho podem ter no máximo 10% de sua área danificada de modo que o potencial de proteo seja superior ao máximo permitido para proteo em água do mar (-0,780 Volts, SCE [55]). Caso a relao de área entre o revestimento de Al e o ao carbono seja 1:1 o revestimento de Al deve estar completamente deteriorado entre 3 e 4 anos [17].

As especificaoes técnicas para aplicao de revestimentos de Al são normalmente bem mais conservativas. A especificao alemã DVS 2302 [181] exige por exemplo que o percentual de dano seja inferior a 1% da área total e que cada dano individual não seja superior a 10 cm^2 .

Segundo Thomanson [13], ensaios eletroquímicos determinaram a qualidade da proteo catódica que poderia ser fornecida por Al depositado por aspersão térmica a chama para o ao nu. De particular interesse foi a determinao da máxima porcentagem de área exposta ("holidays") que podia ser tolerada para trabalho a curto tempo e para 20 anos de trabalho. Os dados de teste em água do mar segundo a ASTM, em escoamento, indicaram que a existência de "holidays" até

50 % da área superficial total poderia ser protegida catódicamente para trabalho a curto tempo (uns poucos anos). Sendo que, para 20 anos de trabalho, até 6% da área total na forma de “holidays” poderia ser protegida por uma camada de Al de 200 μm . Verificou-se ser necessária uma distribuição razoável dos “holidays” para evitar problemas de alcance das correntes de proteção catódica. Após 2,5 anos de exposição, o potencial de cps de aço metalizado com Al com 8% de “holidays” em água do mar a 5°C foi -850 mV versus o eletrodo de calomelano saturado.

Gartland [183] formulou a iniciativa de que revestimentos de Al poderiam ser utilizados em combinação com um pequeno número de ânodos de sacrifício. Segundo o modelo de cálculo utilizado por Gartland mostra que com 10% de aço exposto é possível manter a estrutura polarizada através de longo tempo com menos de 20% dos ânodos necessários para uma estrutura de aço nu.

3.6.2. Custo de Aplicação dos Revestimentos.

Na Europa o custo de aplicação de revestimentos de Al com espessura de 200 μm varia de 60-200 US\$/m², com um valor médio em torno de 140US\$/m². Esta variação se deve a diferenças nos requisitos contidos nas especificações utilizadas na indústria “offshore” [17].

Nos EUA o custo para aplicação de revestimentos de Al (espessura de 250 μm) em canteiro tem sido estimada em 60US\$/m² a 90US\$/m², aplicados por ASP e chama FS [47]. Outras fontes [55], para aplicação do Al nos EUA, apresentam valores variando de 97-116 US\$/m², enquanto um sistema de pintura em três demãos custava cerca de 38 US\$/m².

O custo/kg dos arames é um aspecto que deve ser considerado. No Brasil os valores médios de mercado para arames de 1/8” são os seguintes: Al (R\$5,7/kg), Zn (R\$4,8/kg) e 85Zn15Al (R\$11,1/kg). A eficiência de depósito (kg/m²/ μm) destes materiais é: Al (0,0029), Zn (0,011), 85Zn15Al (0,0093). Estes valores apontam para uma clara vantagem econômica do Al. O zinco apresenta ainda as desvantagens de emitir gases extremamente tóxicos ao aplicar quando

utilizado o processo ASP, sendo bastante conhecida a chamada febre de zinco. Além disso, este material, acima de 60 °C tem sua polaridade invertida em relação ao aço o que é especialmente pronunciado em revestimentos depositados por AT [181].

Na Petrobras contratos da E&P-BC (processos FS e ASP) apontam valores de custos de R\$70/m² (canteiro/terra) até R\$320/m² (offshore). Em comparação, sistemas de pintura a base de etil silicato tem fornecido, a partir de contratos da E&P-BC, valores de R\$20/m² (canteiro/terra, preparo de superfície jato úmido), R\$80 (offshore, preparo de superfície St3*) e 120/m² (“offshore”, preparo de superfície com jato úmido) [199]. Além desses, dados fornecidos por aplicadoras no Brasil, evidenciam que os custos envolvidos na deposição de Al puro (200µm) através do processo HVOF variam de R\$150/m² até R\$840/m² [200, 201].

Os revestimentos com sistemas de pintura em plataformas “offshore” da Petrobrás apresentam vida média variam de 1-4 anos dependendo, principalmente, do tipo de preparo de superfície, e implicam num exaustivo trabalho de manutenção, especialmente em tubulações, como em válvulas. A utilização dos revestimentos de Al em unidades “offshore” da Petrobrás é ainda recente. Queimadores, lanças de guindastes, “risers” de complementação e perfuração são alguns exemplos positivos, datando no máximo 6 anos de exposição ao meio marinho [199].

(* St Grau de preparação com ferramenta mecânicas, onde St3 é limpeza minuciosa para remoção de toda carepa de laminação solta e outras impurezas).

4. Metodologia e Planejamento Experimental.

Nesta pesquisa são utilizados três processos de AT, nos quais serão estudados os efeitos das variáveis de processo e de preparação da superfície, para a deposição de revestimentos de Al, sobre as propriedades : **aderência ao substrato, porosidade da camada e resistência à corrosão.**

Portanto, para avaliar a influência destas variáveis dos processos de AT FS, ASP e HVOF, torna-se necessário realizar, cuidadosamente, um planejamento experimental, que garanta, de forma ampla e eficiente, a comparação entre as variáveis de maior influência sobre as propriedades dos revestimentos.

Para cada processos de AT foram selecionadas as variáveis que participam da qualidade das camadas depositadas. A distribuição destas variáveis por tipo de processo de AT é dada a seguir:

Processo de deposição a chama oxiacetilênica FS:

- Pressão e fluxo do ar comprimido utilizado para transferir as partículas até o substrato.
- Fluxo de oxigênio e acetileno utilizado para a formação da chama.
- Efeito da utilização do alumínio em pó ou em forma de arame.

Processo de deposição a arco elétrico ASP:

- Pressão de ar comprimido primário, utilizado para projetar as partículas até o substrato.
- Pressão de ar comprimido secundário, utilizado para proteger a zona de transferência das partículas até o substrato.
- Corrente elétrica (CC) utilizada para a formação do arco voltaico.
- Tensão (V) de trabalho utilizada na formação do arco voltaico.
- Grau de limpeza do substrato (Sa2,5 e Sa3).

Processo de deposição a chama de alta velocidade HVOF:

- Pressão e fluxo do oxigênio utilizado para a formação da chama.
- Pressão e fluxo do propano utilizado para a formação da chama.
- Fluxo de nitrogênio utilizado para transferir as partículas através da chama até o substrato.

Além destas variáveis serão estudados, nos três processos de AT, o efeito do preaquecimento da superfície e da distância de projeção de partículas da pistola ao substrato.

A seguir, discute-se a metodologia estatístico-experimental que viabiliza a realização de um planejamento que permita observar o efeito das variáveis de aspersão e avaliar o desempenho de camadas de alumínio depositadas pelos processos de AT FS, ASP e HVOF. Em cada processo são levadas em consideração sete (7) variáveis (fatores), cujos efeitos entram na composição das características de qualidade das camadas depositadas.

4.1 Procedimentos de planejamento experimental.

Cada vez menos sustenta-se a tese de que o modo científico adequado para conduzir um experimento seja o de variar um fator ou variável por vez, permanecendo fixos os remanescentes. Isto porque esta metodologia requer a realização de muitos experimentos, e não possibilita identificar se o efeito pode ser atribuído a uma ou outra variável que foi mudada ou a uma combinação particular dos conjuntos das variáveis consideradas constantes. Conseqüentemente, para ter confiança nos resultados obtidos, adicionam-se mais experimentos. Esta metodologia, portanto, não pode ser utilizada nesta pesquisa que necessita avaliar o efeito de muitos parâmetros e variáveis, o que demandaria uma quantidade muito elevada de experimentos.

Além desse tipo de experimentos, são muito utilizados também os chamados planejamentos de experimentos completos ou saturados em que todas as combinações possíveis de observações entre fatores e níveis são consideradas. Neste caso, em que pese a precisão dos resultados, tem-se, mesmo para pequeno número de fatores e níveis, uma quantidade muito

grande de ensaios. Esta característica onera muito a realização prática do experimento tanto em termos financeiros, de recursos humanos e de material, quanto em termos de tempo exigido.

Uma forma mais econômica para pesquisar problemas de vários fatores é a utilização de experimentos fatoriais fracionados (frações de experimentos completos), arranjando os fatores e observações de acordo com um plano em que todos os fatores variam simultaneamente. Fazendo a escolha adequada, é então possível determinar, não somente o efeito de cada fator, mas também o modo que cada um deles interage com os demais. Isto proporciona um experimento mais eficiente tanto com relação ao que seria obtido variando cada fator de uma vez quanto com relação ao que seria obtido utilizando o planejamento experimental completo ou saturado. Neste caso, maior eficiência se traduz pela obtenção de maior conhecimento e um bom grau de precisão nas estimativas dos efeitos com o mesmo número de repetições e um número bem menor de observações ou ensaios [202].

Os experimentos fatoriais possuem esta característica. Tais experimentos vêm sendo usados há muitos anos em pesquisas nas áreas agrícola e biológica. Nestas, normalmente os experimentos são demorados, e em alguns casos podem levar anos para a obtenção das respostas. Assim, geralmente, estes planos são complexos, **com muitas repetições** e devem, sobretudo, ser muito bem elaborados, pois não se pode correr o risco de desperdiçar tamanho esforço. Todavia, também em experimentos tecnológicos, o custo e o tempo são pontos essenciais. Logo, não é viável empregar muitas repetições e os resultados precisam estar prontamente disponíveis. Com base nesta constatação inicial, nesta pesquisa focaliza-se atenção especial ao planejamento que utiliza a metodologia de **fatoriais fracionados**, que permitem a redução de observações do experimento e ainda assim, obtêm informações relevantes e confiáveis [203,204].

À medida que o número de fatores a ser analisado aumenta, o número de experimentos necessários para a realização de um fatorial completo cresce geometricamente. Isto torna alto o custo da realização de tal plano. Para amenizar este problema, utiliza-se o **fatorial fracionado**,

que é uma fração do completo, como o próprio nome sugere. No caso dos fatoriais fracionados a partir do 2^n , o número de experimentos restante continua sendo uma potência de dois. A notação utilizada para representar os fatoriais fracionados é a seguinte 2^{n-p} , onde $p < n$, onde n representa o número total de fatores, e $1/2^p$, a fração do fatorial 2^n desejada. O resultado 2^{n-p} indica o número de observações a serem realizadas [205].

Nos métodos de fatorial completo e fracionado, foram ressaltados os experimentos com fatores em vários níveis diferentes. A utilização de dois níveis é especialmente adequada para os primeiros estágios de uma pesquisa, onde se estuda um grande número de fatores. Quando se suspeita que o efeito de algum fator não é linear, a utilização de apenas dois níveis não é adequada, pois não se consegue detectar a existência de curvatura. Em contrapartida, a utilização de mais níveis apresentam algumas desvantagens como: requer muitos experimentos, o que acarreta em um custo alto; quando se utilizam os fatoriais fracionados 3^{n-p} , as relações de confundimento não são triviais como nos fatoriais 2^{n-p} ; e a interpretação das interações torna-se mais complicada.

Em alguns casos, é preciso realizar o experimento em blocos e, nem sempre, o tamanho do bloco é suficiente para acomodar todos os tratamentos. No caso tratado no presente trabalho, pelas características dos fatores uma possível escolha para o arranjo dos tratamentos nos blocos implica, por exemplo, que o efeito da temperatura do preaquecimento e a temperatura ambiente do substrato poderia ficar confundido com a diferença entre blocos. Caso esta diferença fosse desprezível, poder-se-ia considerar que tal estimativa representa o efeito da temperatura ambiente. No entanto, isso contraria o princípio básico da utilização de blocos. O seu uso é indicado quando se suspeita que exista diferença entre eles. Conclui-se, então, que esta não é uma boa escolha.

Portanto, a análise de muitos parâmetros e variáveis poderia ser realizada em forma otimizada e simultânea utilizando a metodologia de fatoriais, incluindo ademais, caso necessário, vários níveis de experimentação dos fatores.

Esta classe de experimentos foi desenvolvida por Fisher nas décadas de 20 e 30 [206], e posteriormente Taguchi utilizou os modelos fatoriais fracionados e arranjos ortogonais, propondo a conhecida metodologia de Taguchi ou planejamento robusto [23].

Recentes publicações [207-216] mostram a eficiência e a eficácia desta metodologia que tem a seguinte estrutura teórica básica [217]:

- Um arranjo ortogonal de s níveis, simbolizado por $OA_N(s^m)$, é uma matriz $N \times m$ cujas colunas tem a seguinte propriedade: cada par de colunas possui todas as combinações possíveis entre os níveis, aparecendo um número fixo de vezes dentro do arranjo ortogonal. Como exemplo, a tabela 4, a seguir, mostra o arranjo $OA_8(2^7)$, em que aparecem as combinações (0,0), (0,1), (1,0) e (1,1) duas vezes.

Tabela 4. Arranjo ortogonal $OA_8(2^7)$

Exp. No.	COLUNAS DE FATORES						
	A	B	C	D	E	F	G
1	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	1	1	1	1
3	0	1	1	0	0	1	1
4	0	1	1	1	1	0	0
5	1	0	1	0	1	0	1
6	1	0	1	1	0	1	0
7	1	1	0	0	1	1	0
8	1	1	0	1	0	0	1

Taguchi usa os símbolos (0,1,2,3,...,s) para identificar os níveis de um arranjo ortogonal. Os arranjos ortogonais podem ser vistos como planos de experimentos de múltiplos fatores, onde as colunas correspondem aos níveis de ensaio dos fatores, e as linhas correspondem aos experimentos (ensaios ou observações).

Uma das características da forma dos arranjos ortogonais de Taguchi é a de que os registros das colunas mais à esquerda mudam menos frequentemente do que os das colunas mais à direita, ignorando o caráter aleatório. Quando esses arranjos são usados para planejar experimentos múltiplos fatoriais, o custo dos ensaios pode às vezes ser reduzido, associando-se as colunas mais à esquerda com os fatores de maior custo ou mais difíceis de variar.

De acordo com a metodologia do planejamento robusto, as variáveis que afetam as características de qualidade de um produto podem ser classificadas em três categorias: fatores de controle, fatores de ruído e fatores de sinal.

Os fatores de controle são variáveis cujos níveis podem ser especificados pelo projetista do produto. Exemplos deste tipo de fator são: pressão, tempo de exposição, etc. Estes fatores podem ser classificados em quatro grupos com relação ao efeito produzido na distribuição de uma característica de qualidade:

- a) afetam tanto a média como a variância;
- b) afetam apenas a média (os chamados fatores de ajuste);
- c) afetam apenas a variância;
- d) não afetam nem a média nem a variância.

Normalmente, é mais fácil controlar a média do que a variância. Esta idéia é razoável, uma vez que é mais fácil trabalhar com fatores que deslocam a distribuição de uma característica de qualidade do que com aqueles que alteram a sua forma.

Os fatores de ruído representam as principais causas da variação de desempenho de um produto. Estes fatores não podem ser controlados durante o processo devido ao seu custo elevado ou às impossibilidades físicas (ex. condições climáticas). Os fatores de sinal são aquelas variáveis cujos níveis são determinados pelo usuário do produto.

A metodologia incentiva o uso da estatística para avaliar o desempenho dos produtos através da análise de variância ANOVA e, permite a representação gráfica (linear) dos graus de

influência dos fatores com relação à propriedade que está sendo avaliada. A partir do conjunto de dados, executa-se a Análise de variância ANOVA sobre os arranjos ortogonais, das estatísticas de desempenho, de forma a obter os valores dos fatores de controle que otimizam as mesmas. A ANOVA consiste de uma técnica estatística que decompõe origens que justificam a variação total; na metodologia utilizada se reduz a variação total dos valores observados individuais em torno da média.

Após a obtenção da combinação “ótima” com base nos resultados do experimento, Taguchi sugere a realização de algumas provas sob esta combinação, que formam o chamado experimento de confirmação. O propósito deste experimento é comprovar a reprodução dos mesmos resultados, mantidas as condições ótimas obtidas durante o experimento.

A justificativa da utilização do Método de Taguchi para a realização das atividades experimentais em que se observam as características de qualidade (aderência e porosidade) estudadas, repousa sobre quatro diferenças básicas de direcionamento da metodologia e análise que existem entre Planejamento de Experimentos Clássicos e o aqui adotado [218].

Redução da variância

A idéia fundamental do planejamento de Taguchi se concentra em reduzir a variância de uma função qualidade de um produto tanto no laboratório quanto mais tarde em campo. O mesmo não acontece na teoria clássica de planejamento de experimentos. Nesta, supõe-se que a variância da característica de qualidade se mantém constante para todos os níveis dos fatores do modelo. Desta forma, ignora-se o problema da redução da variabilidade que é um problema crítico quando se trata do aperfeiçoamento da qualidade. O planejamento, utilizado neste trabalho, em lugar de assumir que a variância da resposta se mantém constante, acredita em sua mudança e procura por oportunidade de redução da mesma, mudando os níveis dos fatores de controle ou fatores principais.

Amostragem sistemática do ruído

Outra idéia chave do planejamento de Taguchi é a minimização da sensibilidade da característica de qualidade aos fatores de ruído (fatores que não podem ser controladas durante a produção ou uso do produto, que são difíceis de controlar, ou cujo controle é muito caro). Assim, nos experimentos realizados, as características de qualidade foram medidas em pontos específicos dos cps. Isto garante que o efeito dos fatores de ruído fica igualmente distribuído em todas as observações do experimento.

Diferenças na realização do experimento.

Quando se permite a colocação dos fatores, designando-os cada um a uma coluna da matriz de experimentos, tem-se o chamado “experimento saturado”, em que as interações duplas estão confundidas com efeitos principais. Os experimentos saturados são, no entanto muito económicos, devido ao pequeno número de observações necessárias para a realização dos mesmos. Tais recursos foram de extrema valia na realização do presente trabalho, pois representaram uma grande economia de tempo e dinheiro. Embora existam experimentos com melhor resolução, utiliza-se nesta pesquisa os saturados, uma vez que o objetivo precípua é o de minimizar a variabilidade da função produto e não apenas modelar a média das características de qualidade ora estudadas. Se fosse o caso, recomendar-se-iam experimentos com melhor nível de resolução, largamente utilizados no planejamento de experimentos convencional.

Testes de significância

No planejamento clássico, os testes de significância, tais como o teste **F**, tem um papel bastante importante na análise dos resultados do experimento. São usados para determinar se um fator deve ser incluído no modelo. Neste trabalho, a exemplo de Taguchi, as razões **F** são calculadas para determinar a importância dos vários fatores de controle em relação à variação do erro. Os testes de significância não são utilizados, uma vez que um nível precisa ser escolhido para cada fator de controle, independentemente de ser o efeito do fator significativo ou não.

4.2. Planejamento experimental de acordo com a metodologia de Taguchi.

No planejamento experimental serão consideradas as atividades variáveis (fatores) e atividades fixas comuns nos três processos de AT. Além disso, a metodologia requer a identificação das respostas, fatores de controle e fatores de ruído:

- **Resposta** : Tensão de aderência e porosidade. A avaliação da resistência à corrosão será analisada após encontrar as melhores condições de aluminização.
- **Fatores de controle** : foram selecionados aqueles que constam nas tabela 5.
- **Fatores de ruído** : as próprias tolerâncias dos fatores de controle constituem fatores de ruído.

Tabela 5. Fatores de controle.

FATORES	PROCESSOS DE ASPERSÃO		
	FS	HVOF	ASP
A	consumível- arame - pó	pressão de oxigênio	distância pistola-substrato
B	temp. preaquecimento	fluxo oxigênio	pressão de ar primário
C	distância pistola-substrato	fluxo nitrogênio	pressão ar secundário
D	fluxo oxigênio	pressão propano	voltagem
E	fluxo acetileno	fluxo propano	corrente
F	pressão ar comprimido	distância pistola-substrato	grau limpeza substrato
G	fluxo ar comprimido	temp. preaquecimento	temp. preaquecimento

Foram definidos os seguintes parâmetros fixos (tabela 6) para a realização das atividades experimentais de cada processo de AT.

Tabela 6. Parâmetros fixos.

FS	HVOF	ASP
Rugosidade substrato	Rugosidade substrato	Rugosidade substrato
Limpeza - Sa3	Limpeza - Sa3	---
Abrasivo	Abrasivo	Abrasivo
Consumível (pó/arame de Al)	Consumível (pó de Al)	Consumível (arame de Al)
Espessura da camada	Espessura da camada	Espessura da camada

- A rugosidade estabelecida corresponde na faixa de 60 a 80 μm [63,219].
- A espessura da camada a ser depositada deve de ser no mínimo de 250 μm , espessura que, de acordo com experimentação prévia, não apresenta porosidade passante [220], além de ser recomendada pela literatura especializada [101,120,144,145]

Definidos os fatores de controle, o passo seguinte consiste da construção da matriz de experimentos para os fatores de controle e ruído, que é selecionada adequadamente entre os arranjos ortogonais padrão de Taguchi constantes da tabela 7.

Tabela 7. Arranjos ortogonais padrão [23].

Arranjo ortogonal	Número de experimentos	Máximo N ^o . fatores	Máximo número de colunas na matriz			
			2 níveis	3 níveis	4 níveis	5 níveis
L ₄	4	3	3	—	—	—
L ₈	8	7	7	—	—	—
L ₉	9	4	—	4	—	—
L ₁₂	12	11	11	—	—	—
L ₁₆	16	15	15	—	—	—
L' ₁₆	16	5	—	—	5	—
L ₁₈	18	8	1	7	—	—
L ₂₅	25	6	—	—	—	6
L ₂₇	27	13	—	13	—	—
L ₃₂	32	31	31	—	—	—
L' ₃₂	32	10	1	—	9	—
L ₃₆	36	23	11	12	—	—
L' ₃₆	36	16	3	13	—	—
L ₅₀	50	12	1	—	—	11
L ₅₄	54	26	1	25	—	—
L ₆₄	64	63	63	—	—	—
L' ₆₄	64	21	—	—	2	—
L ₈₁	81	40	—	40	—	—

Tem-se sete fatores a serem estudados nos três processos de AT. Opta-se, então por selecionar um arranjo ortogonal padrão L8, que permite a realização de oito experimentos com dois níveis cada um. Os níveis que serão utilizados, são designados dentro dos limites dados pelo

processo de AT específico, correspondendo a valores afastados entre si. Sendo um deles os fornecidos pelos catálogos técnicos dos fabricantes dos equipamentos utilizados [73,76,88] e o outro determinado após testes preliminares realizados no contexto desta pesquisa.

Os fatores de controle e os níveis a serem testados são indicados nas tabelas apresentadas a seguir.

Tabela 8. Aluminização pelo processo a chama oxiacetilênica - FS.

Fator	Nível 1	Nível 2
Matéria prima	arame	pó
Preaquecimento	Temperatura ambiente	120 °C
Distância pistola-substrato	100 mm	300 mm
Fluxo oxigênio	40 [*1]	50 [*1]
Fluxo acetileno	35 [*2]	45 [*2]
Pressão ar comprimido	80 psi	100 psi
Fluxo ar comprimido	50 [*1]	70 [*1]

[*1] 40 = 77,7 pés³/h / 50 = 93,4 pés³/h # [*2] 35 = 36,4 pés³/h / 45 = 47,3 pés³/h

Tabela 9. Aluminização pelo processo a arco elétrico - ASP.

Fator	Nível 1	Nível 2
Distância pistola-substrato	100 mm	300 mm
Pressão ar comprimido primário	70 psi	80 psi
Pressão ar comprimido secundário	50 psi	60 psi
Voltagem	32 v	40 v
Corrente	120 A	160 A
Grau de limpeza	Sa 2,5	Sa3
preaquecimento	Temperatura ambiente	120 °C

Tabela 10. Aluminização pelo processo a chama de alta velocidade - HVOF.

Fator	Nível 1	Nível 2
Preaquecimento	Temperatura ambiente	120 °C
Distância pistola-substrato	150 mm	300 mm
Fluxo nitrogênio	70 [*]	80 [*]
Pressão oxigênio	150 psi	180 psi
Fluxo oxigênio	42 [FMR]	50 [FMR]
Pressão propano	100 psi	120 psi
Fluxo propano	40 [FMR]	48 [FMR]

[1 FMR Oxigênio]=6,3 SLPM / [1 FMR Propano]=1,7 SLPM (SLPM = Standard liter per minute)

[*] = unidade do fluxo de nitrogênio especificado no manual da pistola DJ 2004 a 125 psi de pressão.

A etapa seguinte da metodologia prevê a realização dos experimentos, ou seja, a aluminização pelos processos de AT FS, ASP e HVOF. Após a execução dessa etapa são realizadas as medições de aderência, porosidade, espessura, dureza, em cada observação (cp) considerado na matriz L8.

Sobre o conjunto de dados resultante, aplica-se a ANOVA para determinar o nível de influência de cada um dos fatores em relação à variação das respostas e os respectivos níveis ótimos para a obtenção do melhor desempenho das características de qualidade estudadas. Para este fim, utiliza-se o programa computacional SADIE [221], cujo relatório final aponta as melhores condições dentre todas as combinações possíveis de fatores e níveis considerados no experimento, inclusive aquelas estabelecidas na matriz correspondente ao arranjo ortogonal selecionado. O programa apresenta além disso, a representação gráfica do grau de influência de cada fator considerado em cada processo de AT.

4.3. Procedimentos de Aspersão Térmica com Alumínio.

As atividades de AT foram realizadas nas empresas de metalização REVESTEEL (chama FS e chama HVOF) e na empresa NICROM (arco ASP), ambas de Curitiba/PR.

4.3.1. Materiais, pistolas de aspersão térmica e preparação da superfície.

Materiais :

- Aço = tarugo de aço carbono 1020, chapas ASTM 283 C
- Abrasivo oxido de alumínio branco = granulometria 30 Alundum 38 A .
- Jateamento por pressão = pressão 100 psi, distância 100 mm.
- Consumível para aluminização = arame de Al \varnothing s 2,5 e 3,2 mm METCO MAL-12.
pó de Al granulometria -90+45 microns METCO 54-NS.
pó de Al granulometria -75+45 microns METCO 54-NS1.
- Consumíveis para camadas de ligação = arame aço inox martensítico \varnothing 3,2 mm METCOLOY #2.
aramé NiAl \varnothing 3,2 mm METCO 405.

Os parâmetros de aspersão térmica para a deposição das camadas de ligação foram os recomendados pelos boletins técnicos METCO.

Pistolas de Aspersão Térmica :

- Processo a chama oxiacetilênica - FS : Pistola METCO 12E.
- Processo a chama de alta velocidade - HVOF : DIAMOND JET - DJ 2004.
- Processo a arco elétrico : METCO 4RG.

Preparação da Superfície

- Para a realização das atividades de limpeza e obtenção da rugosidade superficial foi selecionado o jateamento abrasivo com óxido de Al branco [222].
- O grau de limpeza Sa3 (exceto no processo ASP), foi obtido por comparação com os padrões de qualidade superficial publicados pela norma NACE RM 01 70 [223].
- Quanto temperatura de preaquecimento foi considerada a norma AWS C2.18/93 [123] e faz parte dos fatores a serem avaliados na fase experimental.
- As condições ambientais e especificação da qualidade do ar comprimido utilizadas durante o jateamento e AT foram avaliadas segundo norma da Petrobrás - N-2568 [224].

4.3.2. Matriz das condições de aluminização segundo procedimento experimental.

Através das condições de AT com Al indicadas nas tabelas 11, 12 e 13 serão aluminizados 10 cps normalizados segundo a norma ASTM C633/79 [225], dos quais em cinco deles será medida sua resistência a tração para conhecer a tensão de aderência das camadas de Al ao substrato. Os outros cps serão preparados para análise metalografico, medição da porosidade, dureza e teor de óxidos.

Tabela 11. Matriz das condições experimentais para AT do Al pelo processo a chama - FS.

Condição de AT/FS	Fatores de controle						
	Material	Preaque. [°C]	Distância [mm]	Fluxo Oxig. [* 1]	Fluxo acetileno [*2]	Pressão Ar [psi]	Fluxo Ar [*1]
F1	arame	T.A.	100	40	35	80	45
F2	arame	T.A.	100	50	45	100	55
F3	arame	120	300	40	35	100	55
F4	arame	120	300	50	45	80	45
F5	pó	T.A.	300	40	45	80	55
F6	pó	T.A.	300	50	35	100	45
F7	pó	120	100	40	45	100	45
F8	pó	120	100	50	35	80	55

[*1] 40 = 77,7 pés³/h / 50 = 93,4 pés³/h # [*2] 35 = 36,4 pés³/h / 45 = 47,3 pés³/h

Tabela 12. Matriz das condições experimentais para AT do Al pelo processo a arco ASP.

Condição de AT/ASP	Fatores de controles						
	Distância [mm]	Press. Ar Pri. [psi]	Press. Ar Sec. [psi]	Voltagem [V]	Corrente [A]	Limpeza [grau]	Preaque. [°C]
A1	100	70	50	26	120	Sa2,5	T.A.
A2	100	70	50	32	160	Sa3	120
A3	100	80	60	26	120	Sa3	120
A4	100	80	60	32	160	Sa2,5	T.A.
A5	300	70	60	26	160	Sa2,5	120
A6	300	70	60	32	120	Sa3	T.A.
A7	300	80	50	26	160	Sa3	T.A.
A8	300	80	50	32	120	Sa2,5	120

Tabela13. Matriz das condições experimentais para AT do Al pelo processo - HVOF

Condição de AT	Fatores de controle						
	PresOxi. [psi]	FluxOxi. [FMR]	FluxNitro. [*]	PresPro. [psi]	FluxPro. [FMR]	Distância [mm]	Preaque. [°C]
H1	150	42	70	100	40	150	T.A.
H2	150	42	70	120	48	300	120
H3	150	50	80	100	40	300	120
H4	150	50	80	120	48	150	T.A.
H5	180	42	80	100	48	150	120
H6	180	42	80	120	40	300	T.A.
H7	180	50	70	100	48	300	T.A.
H8	180	50	70	120	40	150	120

[1 FMR Oxigênio] = 6,3 SLPM / [1 FMR Propano]=1,7 SLPM (SLPM = Standard liter per minute)

[*] = unidade do fluxo de nitrogênio especificado no manual da pistola DJ 2004 a 125 psi de pressão.

Após a análise dos resultados da medição da aderência e porosidade foram preparados os cps para os ensaios de corrosão eletroquímicos, de névoa salina e de aderência por dobramento.

4.4. Técnicas de Caracterização das Camadas.

4.4.1 Medição da espessura e rugosidade do substrato e superfície da camada de Al.

Seguindo a literatura e normas existentes, utilizou-se para os ensaios de corrosão, como névoa salina e eletroquímicos, camadas de Al com espessuras nominais de $\sim 250\mu\text{m}$, valor amplamente citado como suficiente para evitar a porosidade passante. Na avaliação da aderência por tração, $380\mu\text{m}$ foi a espessura adotada, enquanto para os ensaios de dobramento as espessuras foram de 175 a $250\mu\text{m}$, conforme recomendações da marinha americana [226].

Para medições de espessura em laboratório o método mais utilizado é o metalográfico, através de um corte transversal da camada, pois garante boa precisão e é possível sua utilização em qualquer tipo de material revestido. No caso de camadas não magnéticas, como é o caso do alumínio, depositadas sobre substratos magnéticos (aços ferríticos ou martensíticos) as medições são facilitadas por equipamentos que se baseiam no princípio da indutância magnética [227]. No presente caso foi utilizado equipamento da marca Mitutoyo modelo 179-701, específico para medição de camadas não-magnéticas sobre substratos magnéticos.

Como na prática a espessura de um revestimento depende tanto das variáveis inerentes ao equipamento de aspersão como do operador, é necessário que se façam várias medições. Verificou-se que é possível detectar desvios entre as medições, porém sempre dentro de limites aceitáveis de espessura. Para a verificação da espessura média das camadas foram efetuadas cinco medições em diferentes posições dentro da superfície do tarugo de $\varnothing 25.4$ mm.

Para a medição da rugosidade da superfície a ser aluminizada e da superfície da camada de Al foram utilizados os tarugos para avaliação da tensão de aderência por tração e os cps para o ensaio de névoa salina. As medições (5) do substrato de aço foram efetuadas através de rugosímetro portátil, com apalpador de contato mecânico, marca Mitutoyo, modelo Suftest 211

com capacidade de medição 0,3 a 160 μ m para Ry. Para as medições Ry (5 medições) da superfície de Al com registro gráfico do perfil de rugosidade, foi utilizado equipamento de bancada marca Perthen, modelo S8P, com apalpador mecânico RHT 650 tipo estilete mecânico sem patim FRW 750. Percurso de apalpamento 5,6 mm, cut-off 0,8 mm e filtro gaussiano.

4.4.2 Medição da aderência

A resistência mecânica de um revestimento efetuado por AT depende da aderência entre a camada e o substrato, bem como da coesão entre as partículas depositadas. Como pode-se verificar pela literatura [228] e pela recente revisão do TWI [229] existem numerosos e diversificados testes para determinação da aderência de camadas depositadas por AT, devido a grande importância desta propriedade na qualificação das camadas. Nesta pesquisa foram aplicados os ensaios padronizados de tração e de dobramento, respectivamente para determinar quantitativa e qualitativamente a aderência das camadas.

Aderência pelo ensaio de tração.

Para a análise quantitativa é utilizado o teste proposto pela norma ASTM C-633/79 [225] para verificação da aderência por tração em laboratório. Em campo são definidos testes utilizando o princípio da tração por meio de equipamentos portáteis conforme norma ASTM D-4541 [230,231]. Os equipamentos portáteis existentes diferem pelo tipo de aplicação de carga de tração, que pode ser mecanicamente ou através de fluídos hidráulicos ou pneumáticos.

Para a avaliação os requisitos mínimos de aderência serão os recomendados pela norma ANSI/AWS C2.18-93, a que considera uma média de 13.8 MPa na medição de cinco cps sem ter nenhum valor abaixo de 10.3 MPa. O método de laboratório para o arrancamento de revestimento consiste em aplicar uma camada de Al na superfície plana de tarugo de \varnothing 25,4mm, na qual é colada com adesivo um “corpo de extração” que após a cura é tracionado por uma máquina de tração, segundo o esquema da figura 31. A camada a ser ensaiada deve ter espessura

acima de 380 μm até um máximo de 500 μm de modo a evitar a penetração do adesivo ao substrato.

Os tipos de ruptura que podem ocorrer após o ensaio de tração são os seguintes:

- ruptura na camada (falha por coesão); ruptura na interface revestimento/substrato (falha de aderência); ruptura combinada : no adesivo - por coesão - por aderência; ruptura no adesivo.

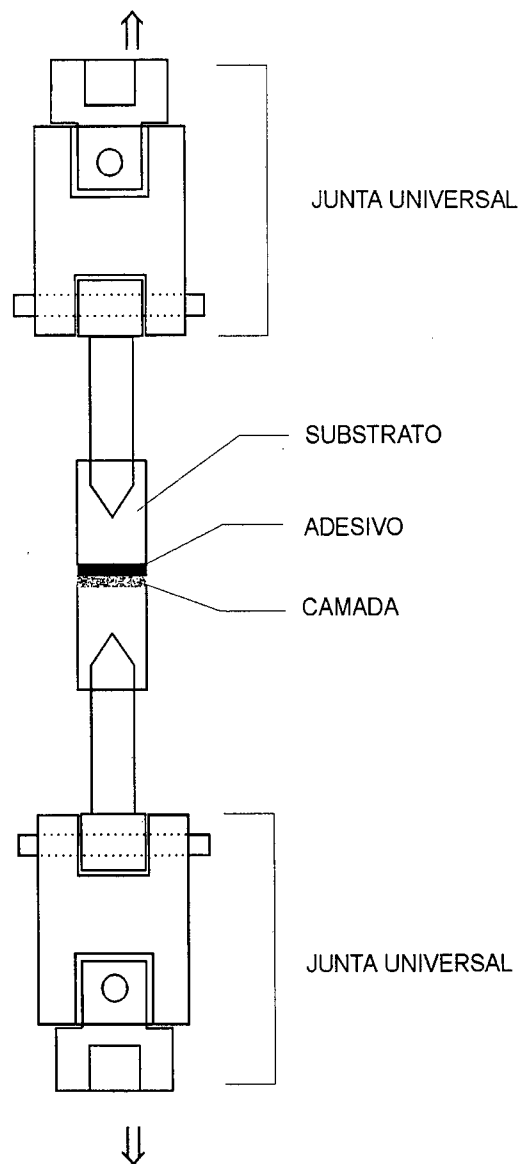


Figura 31. Esquema do procedimento para a medição da tensão de aderência [225].

Para os ensaios de tração foi usado o adesivo da 3M CA-9, que não permitiu medir a aderência real das camadas depositadas pelos processos ASP e HVOF. Mais recentemente, já na

fase final dos ensaios, teve-se acesso ao adesivo Araldit AW106 com endurecedor HV 953U que mostrou melhor qualidade. Destaca-se que houve grande dificuldade em se encontrar e adquirir no mercado nacional adesivos cura a frio de alta resistência.

Aderência pelo ensaio de dobramento.

O ensaio de dobramento fornece um comparativo da ductilidade da camada indicando sua maior ou menor aderência ao substrato. A metodologia do ensaio segue estritamente o recomendado pela norma MIL 2138 A [226] e Petrobrás N-2568 [224].

Os parâmetros para o ensaio de dobramento utilizando estas normas são descritas na tabela 14 e os critérios de avaliação constam da tabela 15

Tabela 14. Parâmetros utilizados nos ensaios de dobramento

Dimensões dos corpos de prova	1,25x50x75mm
Velocidade de avanço do cutelo	1,25x10 ⁻³ m/s (medição aparelho portátil)
Diâmetro do cutelo	13mm
Diâmetro dos apoios	32mm
Distâncias entre apoios	22mm
Ângulo de dobramento	180°
Espessura da camada depositada	entre 175 e 250µm

Tabela 15. Critério de avaliação dos ensaios de dobramento para aprovação das camadas

Condição	Aparência da superfície
Ideal	Sem micro trincas, ou micro trincas superficiais
Marginal	Contém micro trincas, sem desgarramento ou delaminação da camada.
Rejeitada	Contém trincas e fendas com desgarramento e delaminação da camada.

4.4.3. Medição da porosidade

Para confirmação da ausência de porosidade passante em revestimentos com espessura de alumínio de ~ 250 µm foi empregado o teste do ferrocianeto de potássio. O procedimento considera a utilização de uma solução que contém entre 1 a 2 % de NaCl e entre 0.1 a 0.5 % de ferrocianeto de potássio. A solução é colocada em gotículas sobre a superfície revestida e através

de observação visual verifica-se, instantaneamente, de acordo com informação da METCO [220] a presença de uma reação de cor azul se a porosidade é passante.

Para a avaliação da porosidade na camada foi utilizada a técnica de análise de imagens de acordo a publicações especializada em AT [232,233].

A quantificação da porosidade da camada de Al foi feita em cps observados e fotografados no microscópio electrónico de varredura MEV, auxiliado por analisador de imagens modelo analySIS 2.0 marca Users Guide. O equipamento permite quantificar os seguintes parâmetros: área da camada, fração de área (poros), área média dos poros e número de poros.

Para a requerida quantificação torna-se necessário discretizar as micrografias, o que é realizado em microcomputador onde as imagens são digitalizadas, fornecendo um arquivo manipulável, que é posteriormente binarizado [234-236].

A binarização define uma função de base matriz sólida-espço poroso permitindo a quantificação dos parâmetros. A técnica permite medir poros com área a partir de $5 \mu\text{m}^2$ e desprezar eventuais defeitos não inerentes ao processo de aspensão térmica, mas introduzidos por abrasão na etapa de preparo metalográfico.

Procurou-se, em paralelo, determinar a densidade da camada através de técnicas eletroquímicas junto ao Laboratório de Corrosão do INT / RJ, baseado na determinação da resistência à polarização da camada, seguindo a metodologia proposta por B. Shaw [167]. Esta forma de avaliar a densidade das camadas também é feita sobre corpos de prova aluminizados nas mesmas condições de aqueles que é medida a porosidade por análise de imagens.

4.4.4. Medição do teor de óxidos.

O procedimento para a medição dos teores de óxidos [237] das camadas depositadas pelos processos a chama FS, arco ASP e chama HVOF foi o seguinte:

- deposição de Al em condições de AT preestabelecidas (F3, A2 e H1) sobre superfície de aço inox e posteriormente destacamento da camada de Al depositada por dobramento do aço inox.

- pesagem da camada de Al seguida de ataque com ácido (HCl);
- filtração para retenção dos óxidos insolúveis, dissolução do resíduo através de fusão (carbonato/tetraborato) e quantificação dos óxidos solubilizados por absorção atômica.

4.4.5 Medição da dureza

Foi utilizado o seguinte equipamento: Microdurômetro Modelo HMV 2000 / SHIMADZU, com aplicação de cargas de 15 e 25g. As medições foram realizadas em cps preparados para análise metalográfico e feitas quatro medidas por zona de medição previamente determinada, de acordo a procedimento para camadas depositadas por AT [238].

As medições, com carga de 25g, foram realizadas em um corte transversal e a três diferentes profundidades da camada de acordo ao seguinte esquema:

	(a) 1	(b) 1
camada de alumínio	2/3	2/3
	4	4
aço		

1. Região superior (entre 30 e 50 μm da superfície aluminizada).
2. Região central da camada.
3. Região inferior (entre 30 e 50 μm do aço)

4.4.6. Preparação de amostras para análise metalográfica .

Atividade realizada considerando dados da literatura [239-243] e recomendações do Institut fur Werkstofftechnik. UniBw Hamburg.

Corte

- 1) Corte do cp em maquina de corte com disco abrasivo de pequena espessura (1,5 mm). O corte deve ser realizado da camada de Al para o aço com pouca pressão do disco de corte.
- 2).Embutimento preferencialmente em resina de cura a frio:
Resina Acrílica RPI , com líquido auto-polimerizante A-2 / AROTEC.

Lixamento e polimento

O lixamento e polimento devem, preferencialmente, ser executados em equipamento automático.

No caso foi usado procedimento especificado para a politriz Abramatic da Struers,

Outras recomendações são as seguintes:

- 1) Lixamento com lixas 220 até 1000 com pouca pressão.
- 2) Limpeza dos cps com álcool em banho de ultra-som.
- 3) Polimento com pasta de diamante: tamanho de partícula 6, 3 e 1 μm .
- 4) Limpeza dos cps com álcool em banho de ultra-som
- 5) Polimento com óxido de alumínio: tamanho de partícula 6 e 3 μm .

A operação deve eventualmente ser repetida várias vezes e é aconselhável elevar a pressão.

- 6) Limpeza com álcool em banho de ultra-som e secagem.
- 7) Polimento com solução OPS da Struers
- 8) Limpeza com álcool em banho de ultra-som e secagem. Não esfregar pois a camada é facilmente riscada

Ataque químico

Reagente: solução de 0,5 a 1% de HF (40%); tempo: 15 segundos (temperatura ambiente)

Recomendações para o uso do reagente de ataque:

Usar óculos de proteção e luvas!

Colocar o reagente em um recipiente de plástico, uma vez que o HF ataca o vidro; primeiro a água, depois adicionar o HF com uma pipeta; lavar muito bem o corpo de prova e secar, uma vez que os vapores de HF podem atacar a objetiva do microscópio!

4.4.7. Difração de raios-x.

A difração de raios-x foi utilizada em superfícies aluminizadas (após ensaio de névoa salina) e em superfícies de aço, onde após aluminização foi retirada a camada de Al através da imersão em solução de NaH.

O equipamento utilizado é de marca Philips, Modelo X'Pert - MPD do Labmat da UFSC. Foi utilizada radiação $\text{CuK}\alpha$, que consiste de duas linhas ($\text{K}\alpha_1$ e $\text{K}\alpha_2$) 1.544390 Å e 1.540562 Å, respectivamente. A faixa angular (intervalo de medida 2θ) foi entre 30° e 80° e usada com velocidade angular de $0,6^\circ/\text{min}$ (passo 0.02° , tempo 1s), voltagem de aceleração 40 KV e corrente de 30 mA.

4.5. Avaliação da resistência a corrosão dos revestimentos de Al

Para a verificação da resistência a corrosão de revestimentos de Al foram realizados os ensaios de corrosão em câmara de névoa salina e ensaios eletroquímicos: polarização potenciodinâmica anódica (de carácter instantâneo) e resistência à polarização (longa duração), sendo estes ensaios complementares. Os ensaios foram realizados no Instituto Nacional de Tecnologia - INT no Laboratório de Corrosão - DACOR de Rio de Janeiro.

4.5.1 Ensaios eletroquímicos:

Ensaio de polarização potenciodinâmica anódica.

Procedimento do ensaio de polarização anódica:

Foram realizados ensaios potenciodinâmicos anódicos em células de acrílico de três eletrodos, utilizando-se para tal um potenciostato TAI Galvapot H201 comandado por microcomputador. Os mesmos foram conduzidos em triplicata a uma taxa de varredura de $0,6$ V/h em solução de 3,5% NaCl mantida a uma temperatura de 30°C . O procedimento de polarização era iniciado após 30 minutos de imersão do corpo de prova (cp). Durante este período foi monitorada a evolução do potencial de corrosão (E_{cor}) em relação a um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Para aqueles cps que mantiveram-se com suas características passivas, inicialmente preservadas ao longo do processo de polarização anódica imposto pelo potenciostato, determinou-se a densidade de corrente de passivação (i_{pas}). Procurou-se também determinar, quando possível, parâmetros de interesse como a amplitude de potencial do cp enquanto passivo (ΔE_{pas}), bem como o potencial de pite (E_{p}), o qual, segundo

alguns autores, representa a tendência do material em vir a sofrer este tipo de corrosão localizada [163]. Quanto maior o valor de E_p menor a susceptibilidade do material a esta forma de ataque.

Para efeito comparativo foram testados o substrato de aço ASTM 283-C, bem como o arame de Al utilizado nos processos FS e ASP.

O ensaio de polarização potenciodinâmica anódica (corrosão em água salgada) foi realizada em célula eletroquímica conforme mostra a figura 32.

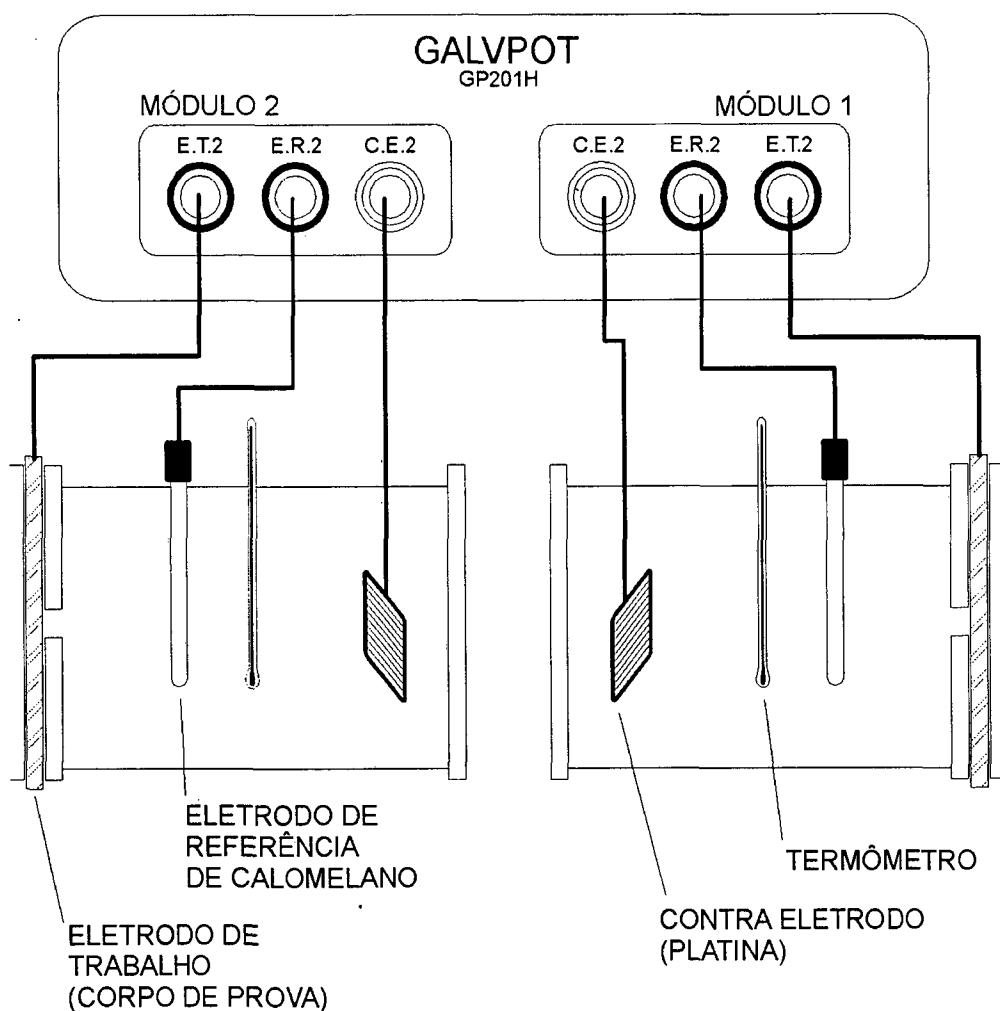


Figura 32. Célula para a realização de ensaios eletroquímicos.

Ensaio de resistência à polarização.

Esta técnica foi desenvolvida para determinar as velocidades de corrosão instantâneas. Skold e Larson [245] observaram que uma relação linear existia entre o potencial e as densidades de corrente anódicas e catódicas aplicadas, desde que estas últimas fossem baixas. Stern usou o

termo “polarização linear” para descrever a linearidade da curva (sobrepotencial versus corrente). A inclinação desta curva linear (figura 33) é chamada da “resistência à polarização” (R_p). Stern e Geary [246] derivaram a expressão:

em que: R_p é a resistência à polarização, expressada em ($\Omega \cdot \text{cm}^2$),

$$\frac{1}{R_p} = \frac{\Delta i}{\Delta E} \cdot E_{corr} = 2.3 \cdot \frac{ba + bc}{ba \cdot bc} \cdot i_{corr} \quad (2)$$

E_{corr} é o potencial de corrosão,

ΔE e Δi são os desvios no potencial e na densidade de corrente,

i_{corr} é a densidade da corrente de corrosão,

ba e bc são as inclinações de Tafel anódicas e catódicas.

Através da figura 33 observa-se a curva esquemática de resistência à polarização.

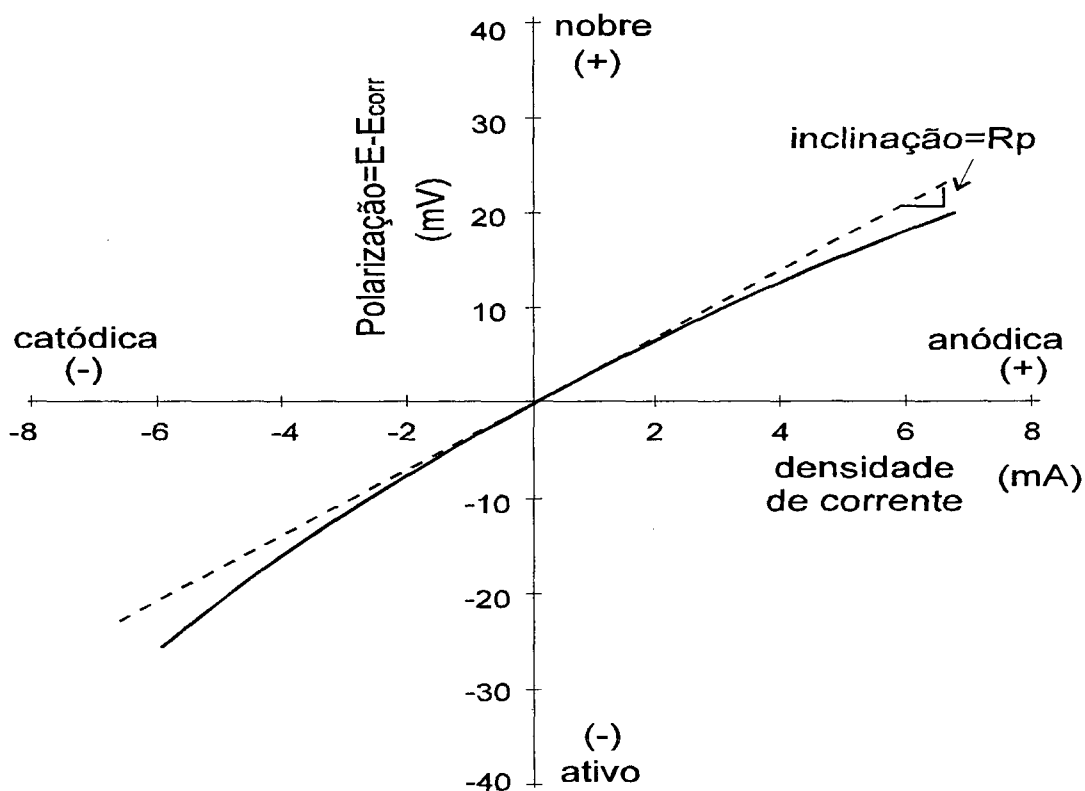


Figura 33. Curva esquemática de resistência à polarização [247-28].

As vantagens da utilização desta técnica eletroquímica são as seguintes [249-250]:

* Permite a medição em forma rápida das taxas de corrosão e pode ser utilizada para monitorar a corrosão em diversos meios.

* Esta técnica pode ser utilizada na medição exata de baixas taxas de corrosão (menores que 0.1 mpy), apresentando-se mais eficiente que as difíceis técnicas convencionais de avaliação por perda de peso ou análise química. As medições de baixas taxas de corrosão são especialmente importante nas industria nuclear, farmacêutica, e na industria de processamento de alimentos, onde a determinação de impurezas e contaminantes são um problema.

* As medições eletroquímicas podem ser utilizadas para medir as taxas de corrosão de estruturas que não podem ser inspecionadas visualmente. As tubulações e estanques subterrâneos e os componentes de instalações químicas de grande porte são um exemplo.

Procedimento do ensaio de resistência à polarização:

Os ensaios de resistência à polarização, também conhecidos como polarização linear, foram realizados em células cilíndricas de acrílico contendo três eletrodos: Um eletrodo de calomelano saturado (eletrodo de referência), um contra-eletrodo (eletrodo de platina) e uma amostra aluminizada (eletrodo de trabalho), sendo a solução de NaCl 3,5% (eletrólito) mantida a uma temperatura de 30° C ($\pm 1^\circ\text{C}$). Foi utilizado um bi-potenciostato TAI GALVPOT GP-201H comandado por um microcomputador tipo PC AT 386 DX 40, sendo possível a realização de dois ensaios ao mesmo tempo e independentes.

Após a imersão do cp, foi monitorada a evolução do potencial de corrosão (E_{corr}) por 30 minutos. Decorrido este período, deu-se início ao primeiro procedimento de polarização linear, que consistiu na aplicação de uma rampa de potencial de - 10mV / +10mV em torno do potencial de corrosão a uma taxa de 0,1mV/s (cada processo de polarização durava cerca de 200s). Entre uma polarização e outra, aplicadas a cada 16 horas, permaneceu-se monitorando a evolução do potencial da amostra em relação ao eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS),

prossequindo desta forma até serem completados vinte dias de imersão. O procedimento descrito foi de acordo às recomendações da norma ASTM G59/78 [251].

Após a coleta dos valores de corrente e potencial, os trechos correspondentes às polarizações foram separados, ou seja, vinte pares de pontos de corrente e potencial. Esses vinte pontos, representam somente os trechos onde ocorreu a polarização.

A partir desses pontos, foi calculada a resistência à polarização de acordo com a seguinte equação:

$$(dE/dI)_{E=E_{\text{Corr}}} = R_p \quad (3)$$

ou seja, obtendo-se através do Software “Microcalc Origin” as curvas de Corrente x Potencial referentes a cada polarização e calculando-se o coeficiente angular da reta tangente à curva no E_{corr} ($I=0$).

Cálculo da área real dos ensaios eletroquímicos.

Para efeitos do registro dos dados eletroquímicos (i_{pas} e R_p) na célula de teste a zona de contacto da camada aluminizada com o meio salino de ensaio foi de 1 cm de diâmetro, sendo que a superfície das camadas aluminizadas tem rugosidade superficial diferente, por conseguinte, para conhecer a superfície real que ficou exposta à solução de teste foi utilizada a técnica de análise de imagem.

Para o cálculo da área real, assumiu-se que os poros não são comunicantes ao interior da camada. Foram utilizadas três amostras em cada processo de AT. De cada amostra, tirou-se 3 fotos com ampliação de 200x (ver figura 34). O comprimento da projeção da superfície real foi medido no analisador de imagens, de acordo com a equação 3. Calculou-se, então, a porcentagem do aumento médio, através da média dos valores obtidos. Este valor foi utilizado para o cálculo da área real [252].

$$\% = L2/L1*100 \quad \text{onde,} \quad (4)$$

L1= comprimento geométrico

L2= comprimento da projeção da superficial real

%= fator de correção

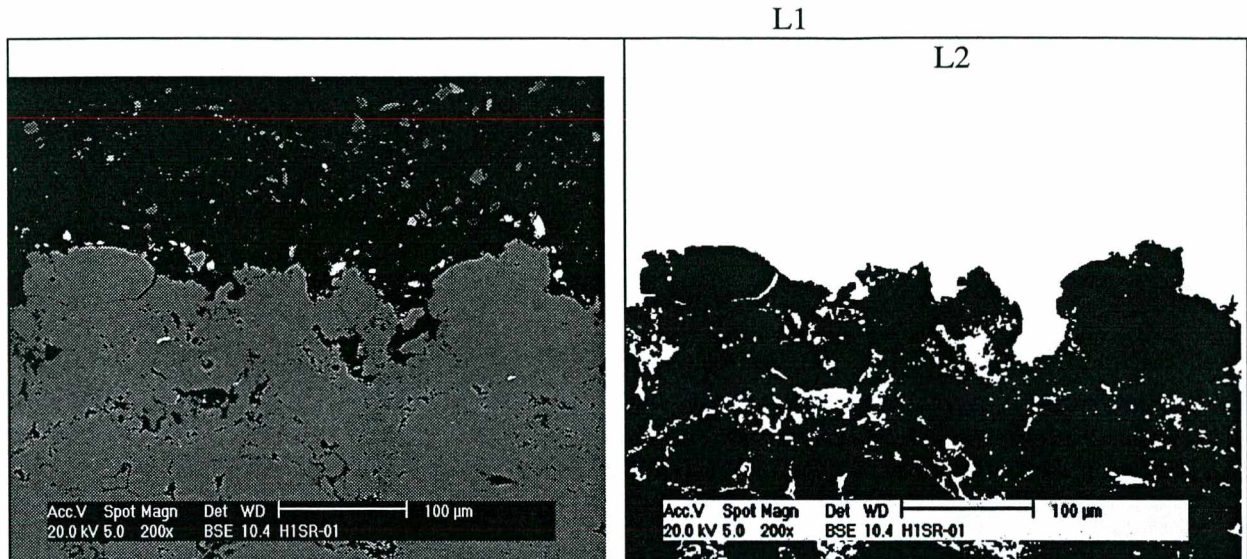


Figura 34. Camada de Al: a) foto da camada; e b) foto binarizada e esquema de cálculo da superfície real.

4.5.2. Ensaio de corrosão por névoa salina

Esse ensaio de corrosão acelerada onde os cps são expostos em uma câmara a uma névoa salina, simulando uma atmosfera marinha, segue as condições estabelecidas na norma ASTM B 117/90 [253] e ASTM G1-88 [254].

Ensaio realizado com o objetivo de avaliarmos comparativamente o desempenho das camadas de alumínio depositadas pelos três processos de aspensão (FS, ASP e HVOF) e aquelas camadas de alumínio depositadas por FS com camadas de ligação de inox martensítico e da liga NiAl. O ensaio foi realizado em um tempo de 1012 horas de acordo a procedimento adotado da literatura [255].

Complementar ao ensaio de corrosão de névoa salina foi medida a aderência pelo ensaio de tração em 10 cps ao início e após finalizado o ensaio de névoa salina. A aderência após o ensaio foi realizada na superfície que foi submetida ao “spray” da solução de teste. Através deste

ensaio pretende-se avaliar o grau de degradação das camadas quando exposta a 1000 horas de ensaio em solução de NaCl. Esta metodologia foi adotada segundo trabalho de Arsenault e outros [255] que avaliou com esta metodologia a degradação de camadas de ZnNi.

Foram também considerados para este ensaio outros cps com tratamentos adicionais (shot peening e tratamentos térmicos) de forma exploratória para caracterizar quais mecanismos de corrosão atuam e avaliar o desempenho destes cps após estes tratamentos.

Procedimento do ensaio de névoa salina:

Preparo da solução: cloreto de sódio - NaCl em água destilada à concentração de 50 g/l, PH entre 6,7 e 7,2 e temperatura de 35 ± 2 °C. Esta solução é aquecida no próprio reservatório da câmara e, através de sucção por meio de ar comprimido, atravessa um bico pulverizados dando origem à névoa salina.

Posicionamento dos cps: as faces a serem avaliadas são posicionadas em um ângulo de aproximadamente 30° com a vertical.

Inspeções diárias: é feita avaliação visual do ataque corrosivo diariamente, com registro do aspecto da superfície (fichas de inspeção), possibilitando o conhecimento da evolução do processo corrosivo no decorrer do ensaio.

Avaliação final: é feita com a norma específica para os revestimentos em teste e registro fotográfico de todos os cps ensaiados.

Para os ensaios eletroquímicos e de névoa salina foram utilizadas chapas ASTM 283 grau C de dimensões 160x50x9,6 mm e 100x80x9,6 mm respectivamente identificadas (vide tabela 16).

As condições de AT foram as selecionadas de acordo aos resultados de aderência e porosidade, que resultaram dos experimentos realizados segundo as matrizes 11, 12 e 13.

Apresenta-se no capítulo 6 os resultados obtidos após 1012 horas de exposição.

Tabela 16. Descrição de cps aluminizados para ensaio eletroquímicos e de névoa salina.

Processo de AT	Camada depositadas	Código	No. de cps/condição de superfície					Total 39 cps
			sem/pre	120 °C	S.Peening	TT 400°C	TT 650 °C	
Chama FS	Al	FAL	3 *	3 *	1	1	1	9
Chama FS	Inox+Al	FIA	3 *	3 *	-	-	-	6
Chama FS	NiAl+Al	FNA	3 *	3 *	-	-	-	6
Arco elétrico ASP	Al	AAL	3 *	3 *	1	1	1	9
Chama HVOF	Al	HAL	3 *	3 *	1	1	1	9

*cps submetidos a ensaio de aderência antes e após ensaio de névoa salina.

O período total de ensaio foi de 1012 horas; ao final do teste nos cps foi realizado secagem ao ar livre por 30 min, lavagem com água destilada e secagem ao ar.

Foram realizados ensaios de confirmação para o ensaio de névoa salina, em cps aluminizados pelo processo a chama HVOF, na câmara de névoa salina do CENPES da Petrobras. O procedimento destes ensaios de confirmação correspondem aos definidos nesta pesquisa.

4.6. Efeito dos tratamentos térmicos.

Foram realizados tratamentos térmicos a 400°C e 650°C durante uma hora em cps aluminizados pelos processos de AT FS, ASP e HVOF. Os cps com tratamento térmico foram testados no ensaio de névoa salina (tabela 16), após o ensaio foi realizada análise por microscopia.

Os tratamentos térmicos foram realizados para avaliar:

- o comportamento da camada após tratamentos térmicos quando submetido ao ensaio de névoa salina;
- a difusão do Al no aço (possível formação de intermetálicos FeAl);
- a densificação da camada de Al de ~50µm por tratamento térmico a 400 °C/1h + deposição de 200µm de Al, realizado com o intuito de avaliar no ambiente salino que mecanismos de proteção atuam contra a corrosão.

Os cps submetidos ao ensaio de névoa salina foram testados com o procedimento estabelecido no item 4.5.2.

As condições de aspersão térmica nos três processos corresponderam às condições F1, A1 e H1 das matrizes experimentais indicadas nas tabelas 11, 12 e 13 respectivamente.

4.7. Efeito do “shot peening”

Na AT sabe-se que as camadas tem um grau variável de porosidade, portanto, pretende-se avaliar o efeito da utilização da técnica de “shot peening” com o intuito de reduzir a porosidade superficial das camadas depositadas pelos três processos de AT em estudo.

A técnica de “shot peening” requer as mesmas instalações que o jateamento abrasivo, só que o abrasivo utilizado é esfera de vidro (SiC), o procedimento foi o seguinte:

Procedimento de “shot peening”.

- “shot” realizado em gabinete de jateamento por centrifugação, com bico de 6mm e injetor de 2mm.
- tamanho da esfera de vidro N° 6 (0.21 até 0.30 mm), designação MIL SPEC G-9954A [256], com conteúdo de sílica livre de 0%.
- pressão de “shot” entre 55 e 75 psi, distância de 100mm, ângulo de impacto de 90°.
- realizadas 4 passadas em toda a superfície dos cps, equivalente a 2 passadas horizontais e 2 passadas verticais.

Sobre os cps com “shot peening” foram realizados ensaios de corrosão por névoa salina, medição da microdureza e análise microscópico.

5. Resultados da Avaliação do Efeito das Variáveis de Processo.

Com o propósito de contribuir no estudo da tecnologia de AT com alumínio, através da obtenção de revestimentos resistentes contra a corrosão marinha, foi necessário realizar um amplo programa experimental para determinar nos processos de aspersão térmica a chama FS, arco elétrico ASP e chama de alta velocidade HVOF, que parâmetros de aspersão têm maior ou menor influência na qualidade do revestimento. Como parâmetros de qualidade foram adotados o nível de aderência da camada de alumínio ao substrato e o nível de porosidade das camadas depositadas.

Após a determinação das melhores condições de AT nos três processos estudados foram preparados cps para avaliar :

- o desempenho dos cps aluminizados em meios salinos (eletroquímicos e névoa salina);
- o efeito sobre a aderência das camadas de ligação NiAl e inox martensítico;
- a aderência pelo ensaio de dobramento;
- o efeito do “shot peening”;
- o efeito dos tratamentos térmicos.

Junto aos resultados de aderência e porosidade neste capítulo encontram-se observações sobre: a deposição do alumínio sobre substratos sem e com preaquecimento, sobre o tipo de falha nos ensaios de aderência por tração e dobramento, sobre a rugosidade da camada, sobre a oxidação dos depósitos de alumínio e sobre a dureza dos revestimentos de alumínio.

5.1. Processo a chama oxiacetilênica FS.

5.1.1. Aderência por tração.

Na tabela 17 encontram-se os resultados do ensaio de aderência, realizado segundo procedimento da norma ASTM C633/79. A tabela inclui também os dados de rugosidade do substrato, espessura da camada de Al e tipo de ruptura do ensaio de aderência.

Tabela 17. Aderência de camadas depositadas por aspersão a chama - FS

Exp. ↓	Rugosidade substrato Ry [μm]	Espessura camada [μm]	Aderência [MPa]		Tipo predominante de Ruptura
F1	x = 56.1	x = 392 S= 8.4	7,7	x = 9,5 s = 1.2	90% aderência / 10% adesivo
			10		70% aderência / 30% adesivo
			9,9		100% aderência
			10,7		90% aderência / 10% adesivo
			9,2		85% aderência / 15% adesivo
F2	x = 69.9	x = 382 S= 8.3	12,7	x = 11,8 s = 0.7	100% aderência
			12,0		100% aderência
			11,2		100% aderência
			11,2		100% aderência
			11,9		100% aderência
F3	x = 61.3	x = 386 S= 11.5	19,9	x = 20,2 s = 0.8	100% aderência
			21,5		100% aderência
			19,3		100% aderência
			20,4		100% aderência
			20,0		100% aderência
F4	55.4	x = 386 S= 11.4	13,3	x = 13,7 s = 3.3	95% aderência / 05% adesivo
			13,7		70% aderência / 30% adesivo
			8,8		100% adesivo
			14,6		100% adesivo
			18,0		100% adesivo
F5	77.8	x = 370 S= 12.2	5,9	x = 5,5 s = 0.5	100% adesivo
			5,9		100% adesivo
			5,2		100% adesivo
			5,5		100% adesivo
			4,8		100% adesivo
F6	72.6	x = 387 S= 12.7	6,7	x = 6,0 s = 0.5	30 aderência / 70% coesão
			6,0		10% aderência / 90% coesão
			5,6		20% aderência / 80% coesão
			5,6		20% aderência / 80% coesão
			6,3		20% aderência / 80% coesão
F7	58.2	x = 395 S= 14.0	13,3	x = 13,1 s = 1.4	60% aderência / 40% adesivo
			15,3		95% aderência / 05% adesivo
			12,6		70% aderência / 30% adesivo
			12,6		85% aderência / 15% adesivo
			11,7		60% aderência / 40% adesivo
F8	57.4	x = 395 S= 10.4	11,5	x = 12, s = 1.3	95% aderência / 05% adesivo
			13,0		90% aderência / 10% adesivo
			14,2		80% aderência / 20% adesivo
			11,2		80% aderência / 20% adesivo
			13,7		100% aderência

Pelos resultados da tabela 17 pode-se verificar que só num caso (F3) foram atingidos os valores mínimos de aceitação das normas Petrobrás e da AWS (média de 13.8 MPa e nenhum valor inferior a 10.3 MPa).

Análise da influência das variáveis de processo sobre a aderência.

Com base nos resultados da tabela 17 e utilizado a metodologia de Taguchi observa-se através da figura 35 o grau de influência das variáveis do processo FS respeito da aderência.

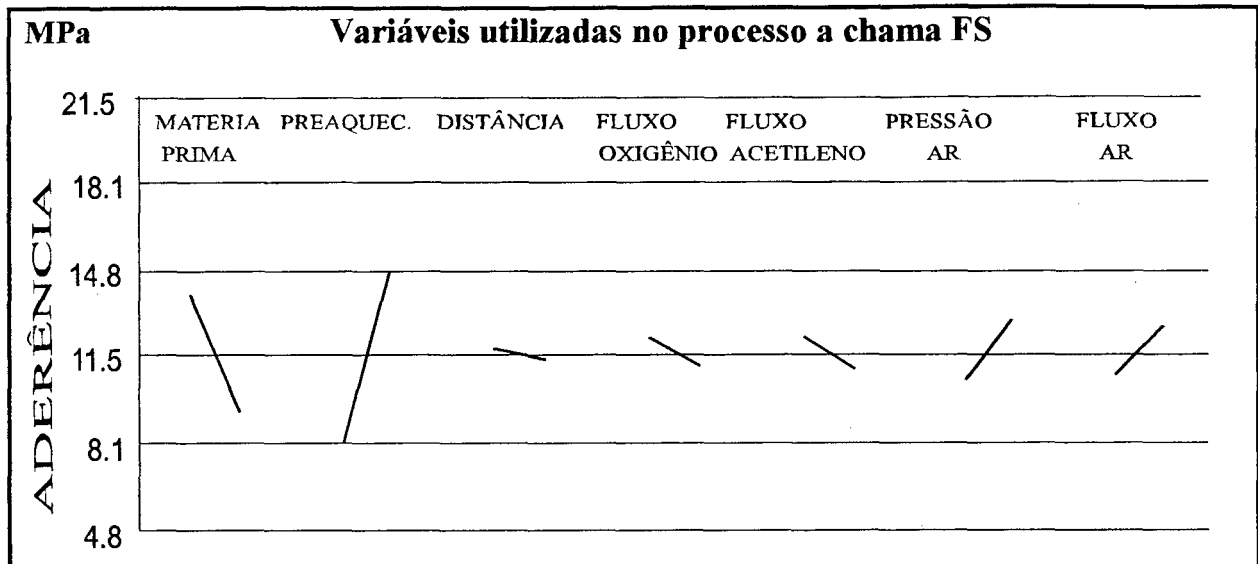


Figura 35. Análise da influência das variáveis na aderência de camadas depositadas por- FS.

Na figura 35 a influência de cada variável de AT é demonstrada pela inclinação maior ou menor dos segmentos de retas, que conectam os valores de aderência obtidos com os menores níveis das variáveis (a esquerda) aos de maiores níveis (a direita). Por exemplo, para o caso do preaquecimento verifica-se um aumento na aderência com o incremento da temperatura do nível 1 para o nível 2 (TA para 120°C), o mesmo acontece com respeito da utilização de pó ou arame, sendo que, o uso do arame como matéria prima favorece o aumento da aderência.

Pode-se constatar através da tabela 18 (resumo da ANOVA) e da figura 35 que o preaquecimento do substrato é a variável de maior influência sobre a aderência das camadas, indo ao encontro do relatado pela literatura [120,124] que diz ser o preaquecimento fundamental para a eliminação de impurezas (queima e volatilização de graxas, óleos e umidade) e diminuição do gradiente térmico (reduz as tensões internas da camada e da zona de ligação) entre a material depositado e substrato. Isso permite que as primeiras partículas que atingem a

superfície tenham melhor aderência pelo maior efeito de molhamento e menor quantidade de salpicos.

Tabela 18. Resumo da ANOVA da aderência em relação as variáveis de processo.

Variáveis	F	%
Material	92	23
Preaquecimento	209	53
Distância de Projeção	1	0
Fluxo de Oxigênio	5	1
Fluxo de Acetileno	6	1
Pressão de Ar Comprimido	28	7
Fluxo de Ar Comprimido	18	4

De acordo com os dados da tabela 18 a contribuição do fator preaquecimento para a soma dos quadrados dos desvios em relação à média é de 53%, transformando-se na variável fundamental. Além disso utilizando arame obtém-se melhores resultados em relação ao pó. Transformando-se ambos fatores de influência significativa (~76%) na obtenção de camadas de maior aderência.

Outra variável com menor influência, mas perceptível, é a pressão de ar. Isso era esperado uma vez que o aumento da pressão leva ao aumento da energia cinética imposta as partículas favorecendo o mecanismo de aderência por ancoramento mecânico. A distância de projeção, fluxo de ar, de acetileno e de oxigênio não demonstraram influência significativa.

Testes de confirmação

De acordo com a análise dos resultados foram realizados testes de confirmação (tabela 19), para comprovar na condição de AT F3 o efeito do preaquecimento e distância de projeção. Apesar dos resultados de aderência terem sido afetados pela ruptura no adesivo pode-se comentar:

- (1) Em todas os ensaios temos falhas parciais (coesão/adesivo, aderência/adesivo e adesivo);
- (2) Considerando só os dados de ruptura por aderência e/ou coesão na condição F3-1 e F3-2 sem preaquecimento, a aderência diminui a valores próximos exigidos pelas normas de qualificação.

Na condição F3-3 e F3-4 com preaquecimento, variando a distância, observa-se que este fator não acarreta variação da aderência, os valores obtidos ficam na faixa já obtida na condição F3.

Isso confirma que o preaquecimento é fundamental e a distância pistola/substrato não tem importância significativa para obter adequada aderência, tal como foi observado na figura 35.

Tabela 19. Testes de confirmação dos ensaios de aderência das camadas depositadas por FS.

Condições	Variação	Aderência [MPa]	Tipo de Ruptura Predominante
F3-1	Preaquecimento De 120°C p/ TA	8,8	100% adesivo
		14,0	70% coesão / 30% adesivo
		9,3	100% adesivo
		14,0	70% aderência / 30% adesivo
		10,2	100% adesivo
		$x=11.3,$ $s=2.6$	
F3-2	Preaquecimento De 120°C p/ TA Distância De 300 p/ 200mm	12,8	100% adesivo
		13,1	20% aderência / 80% adesivo
		14,1	30% aderência/40% coesão/30 ads
		10,2	100% adesivo
		9,5	100% adesivo
		$x=11.9$ $s=2.0$	
F3-3	Distância De 300 p/ 100mm	25,5	70% aderência / 30% coesão
		17,2	100% adesivo
		25,7	70% aderência / 30% adesivo
		12,6	100% adesivo
		23,6	85% aderência / 15% coesão
		$x=20.9$ $s=5.8$	
F3-4	Distância De 300 p/ 200mm	23,7	30% aderência/40% coesão/ 30 ad.
		10,9	100% adesivo
		25,1	10% aderência / 90%adesivo
		19,4	100% adesivo
		13,0	100% adesivo
		$x=18.4$ $s=6.3$	

Observações sobre a deposição de Al sobre substrato com e sem preaquecimento.

A figura 36 apresenta duas micrografias de depósitos feitos de uma só passada em substratos sem e com preaquecimento, de acordo à condição de aspersão térmica F3 (resultados na tabela 17).

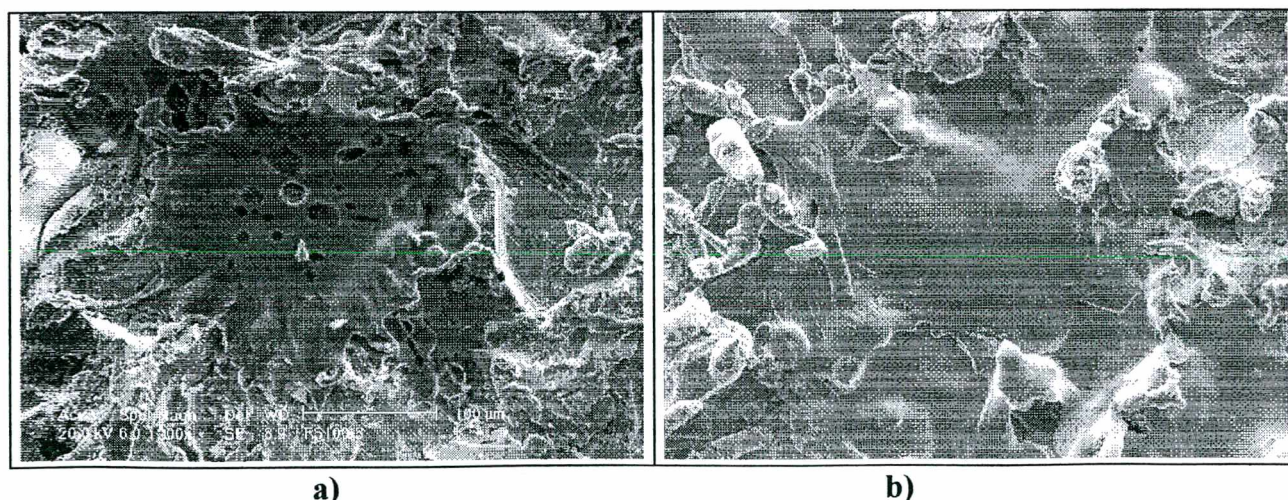


Figura 36. Processo FS, condição F3 , microfotografias MEV de “panquecas” em substratos sem (a) e com preaquecimento a 120 °C (b).

A figura 36a mostra uma partícula depositada que tem a forma de panqueca, com poros na região central e de salpicos no substrato não preenchido pela panqueca. A figura 36b mostra panqueca bastante homogênea, sem poros e com mínimo de salpico, caracterizando que fica adequadamente acomodada à textura do substrato. Observa-se também que o preaquecimento favorece o fenômeno de molhamento do substrato pela partícula no momento do impacto.

Observações sobre os tipos de ruptura no ensaio de aderência .

A figura 37a mostra a superfície que foi colada com adesivo e submetida ao ensaio de tração, observando-se os tipos de falha após o ensaio nos cps F1-2, F3-2, F6-2 e F8-5. Na figura 37a, ao analisar visualmente o cp F3-2 (Al depositado em substrato com preaquecimento) observa-se que a ruptura é predominantemente por aderência. Ao realizar a análise por MEV verificou-se (vide figura 37b e c) que no substrato de aço fica uma quantidade apreciável de Al ancorado. Por conseguinte, o início da ruptura esta vinculada a partículas de Al que tem menor aderência que aquelas que ficaram ancoradas, permitindo com isso a propagação da ruptura até camadas superiores, o que caracteriza uma falha combinada de aderência e coesão.

Também foi pesquisado na região de ruptura (substrato) se tem presença de partículas de abrasivo (óxido de alumínio) que ficaram impregnadas durante a etapa de jateamento abrasivo (limpeza - rugosidade), que poderiam representar pontos de início de falha, após realizar espectro nas superfícies de ruptura nada foi encontrado. Verifica-se também que na falha por coesão o desgarramento da camada foi entre as panquecas que apresentaram elevada aderência.

Ao observar a micrografia da superfície do cp F8-5 (figura 37a), cp onde foi utilizado pó de Al como matéria prima em substrato com preaquecimento (120 °C) a ruptura foi predominante por aderência. Ao realizar a análise por MEV verificou-se que a superfície de ruptura (figura 37d e e) ficaram algumas partículas de Al aderidas no substrato. A partículas que ficaram aderidas mostram que as panquecas de Al foram desgarradas da camada, o que caracteriza também falha por aderência e coesão.

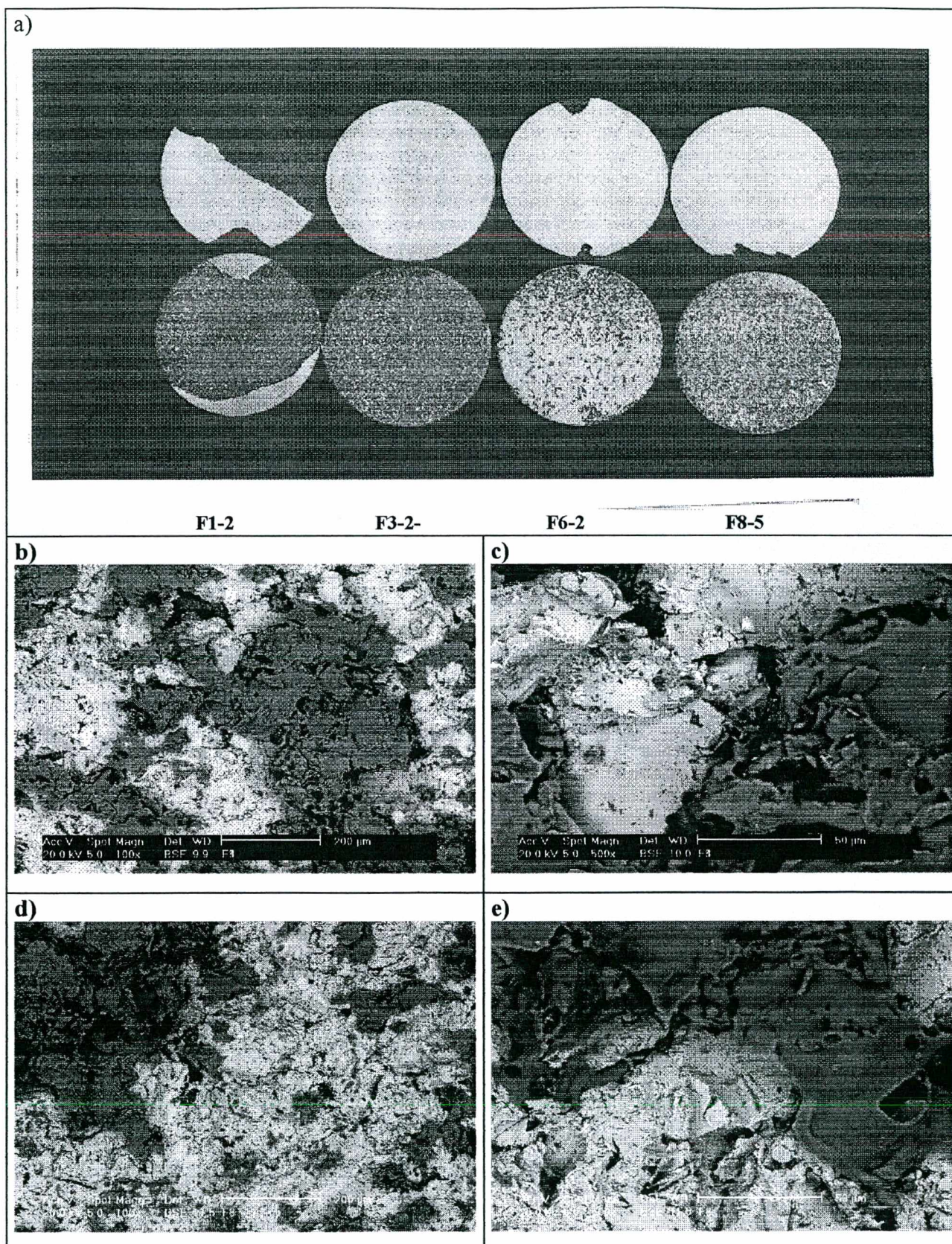


Figura 37. Processo a chama FS: (a) Corpos de prova (inferior) e corpo de extração (superior) após ensaio de tração. Micrografias MEV da ruptura dos cps F1-2 (b,c) e F8-5 (d,e).

Análise da rugosidade da superfície aluminizada.

Através da figura 38 é observada a estrutura da superfície da camada de Al de $\sim 380\mu\text{m}$ de espessura, depositada pela condição F3 de AT (tabela 11), superfície sobre a qual foi medida sua rugosidade, sendo observado os dados de cinco medições e a curva equivalente do perfil de rugosidade de uma das medições.

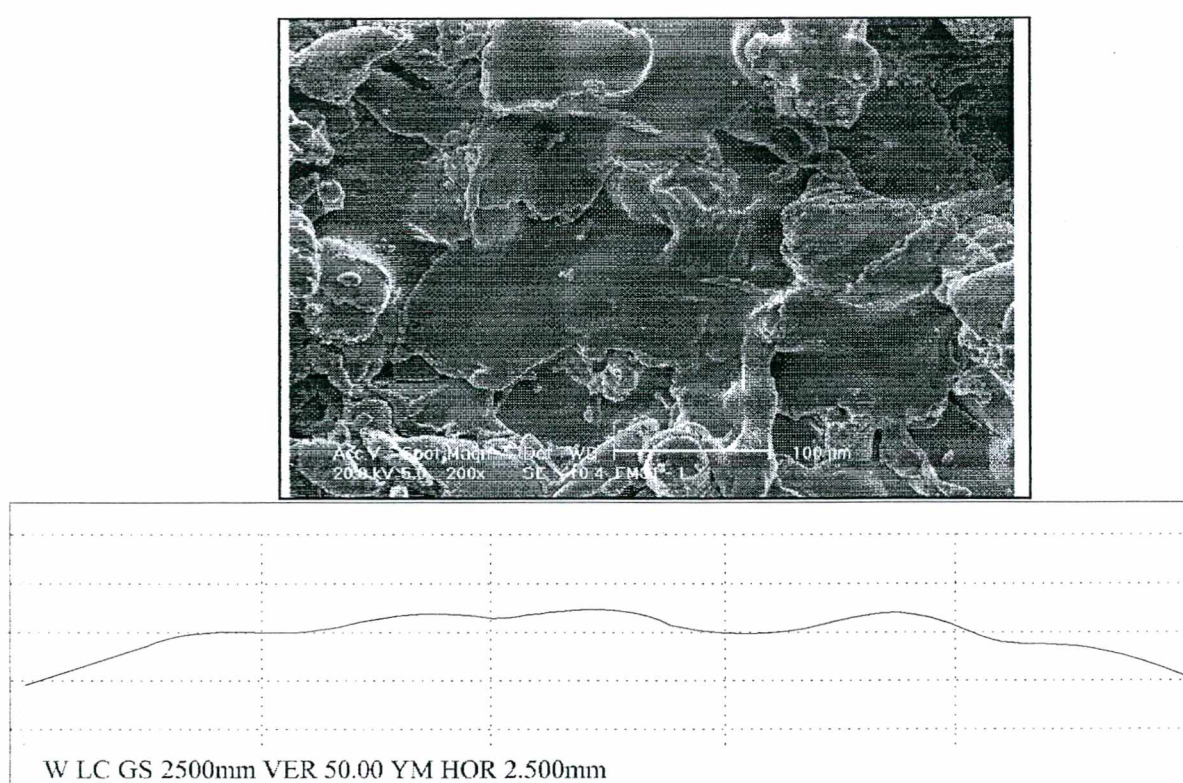


Figura 38. Microestrutura do cp FS-F3 e curva equivalente da rugosidade (R_y) da camada de Al. ($R_y = 83.1, 73.1, 100.6, 78.3, 74.8$. média = $82.0 [\mu\text{m}]$).

Ao comparar os resultados da medição da rugosidade superficial da camada de alumínio com a rugosidade do substrato após jateamento abrasivo ($R_y = 61.3\mu\text{m}$) constata-se que existe um aumento relativo da rugosidade da superfície aluminizada exposta ao meio ambiente de aproximadamente 33%. Ademais é observado que a superfície da camada contém panquecas bastante homogêneas e sem porosidade aparente.

5.1.2. Aderência por dobramento

Para camadas depositadas por FS verifica-se, pela tabela 20 que somente as camadas depositadas sobre substratos preaquecidos a 120°C foram aprovadas. Estes resultados confirmam aqueles obtidos com os testes de aderência por tração, onde se verificou que o preaquecimento eleva a aderência.

Tabela 20. Resultados dos testes de dobramento em camadas depositadas por FS

Cps.	Condição de Preparação da Superfície	
	Preaquecimento	Jateada com abrasivo alundum
1	sem	rejeitada
2		rejeitada
3		rejeitada
4		rejeitada
1	com	aprovada (ideal)
2		aprovada (ideal)
3		aprovada (ideal)
4		aprovada (ideal)

Na avaliação da aparência da superfície com ampliação de 10x dos cps dobrados (ver figura 39) os comentários adicionais seriam os seguintes:

- Os cps sem preaquecimento foram rejeitados por apresentar na superfície de teste desgarramento e delaminação parcial da camada.
- Nos cps com preaquecimento a avaliação foi ideal com algumas trincas, verificando-se que o efeito de preaquecimento facilitou a aderência da camada ao substrato e melhorou sua coesão.

Através das figuras 40 a e b observa-se as micrografias MEV do cp aluminizado por chama sem preaquecimento após ensaio de dobramento. A figura 40a mostra a camada bastante trincada e quase totalmente desgarrada. Na figura 40b com maior aumento observa-se que a camada esta desgarrada do substrato. Estas figuras ratificam que a deposição de Al em substratos sem preaquecimento tem baixa aderência.

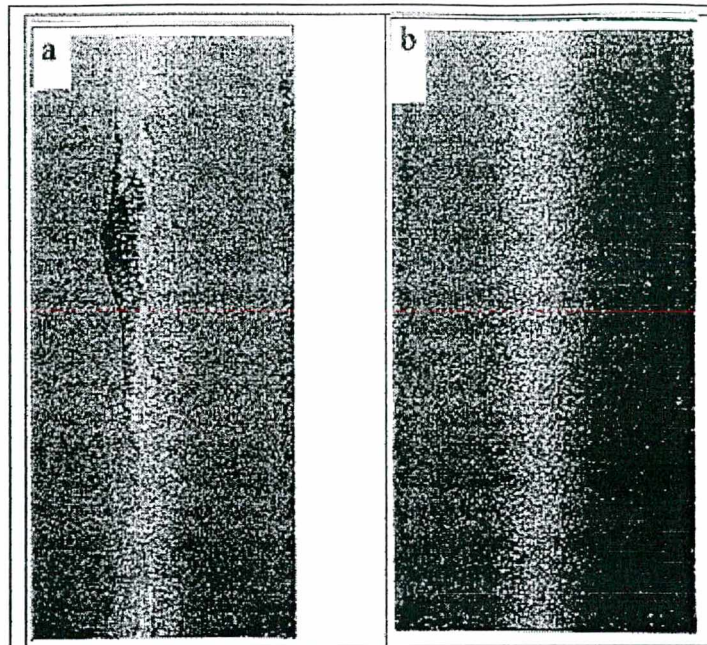


Figura 39. Ensaio de dobramento em camada depositada por AT FS, a) substrato sem preaquecimento e b) com preaquecimento

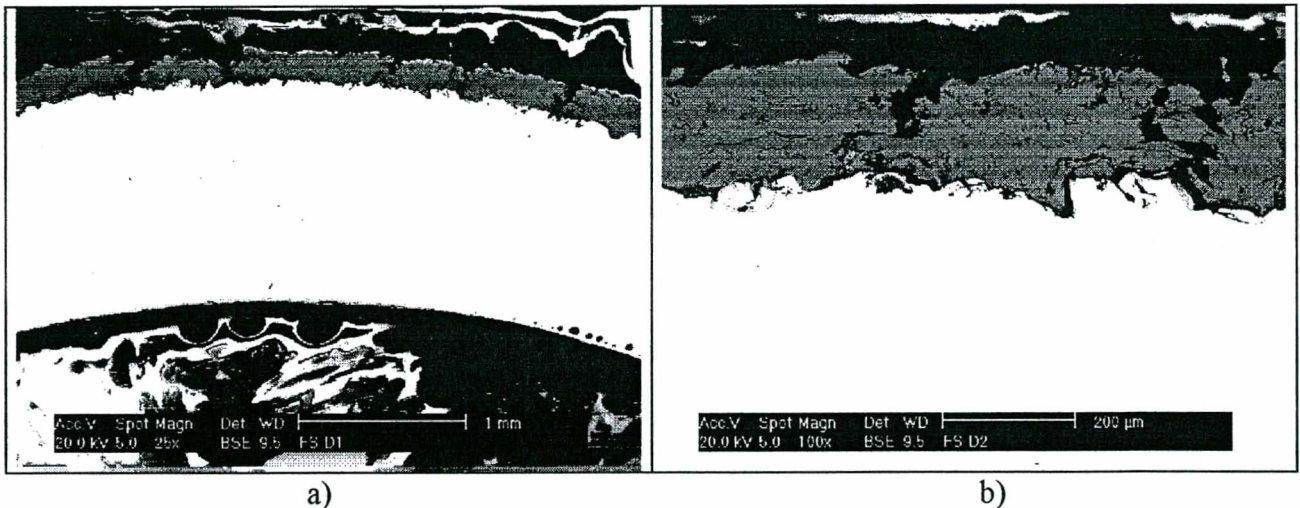


Figura 40. Microestrutura das camadas (seção transversal) de Al depositadas pelo processo FS (condição F3) sem preaquecimento após ensaio de dobramento, a) 25x e B0 100x.

A figura 41a mostra as micrografias do corpo de prova aluminizado com preaquecimento (120 °C), observa-se que a camada contém pequenas trincas, sem delaminação da camada, as regiões trincadas chegando até o substrato.

Através da figura 41b de maior aumento, pode-se observar que nas regiões não trincadas a camada fica bem aderida ao substrato. Verificando-se que o preaquecimento impede a delaminação e o desgarramento da camada, melhorando a aderência camada / substrato.

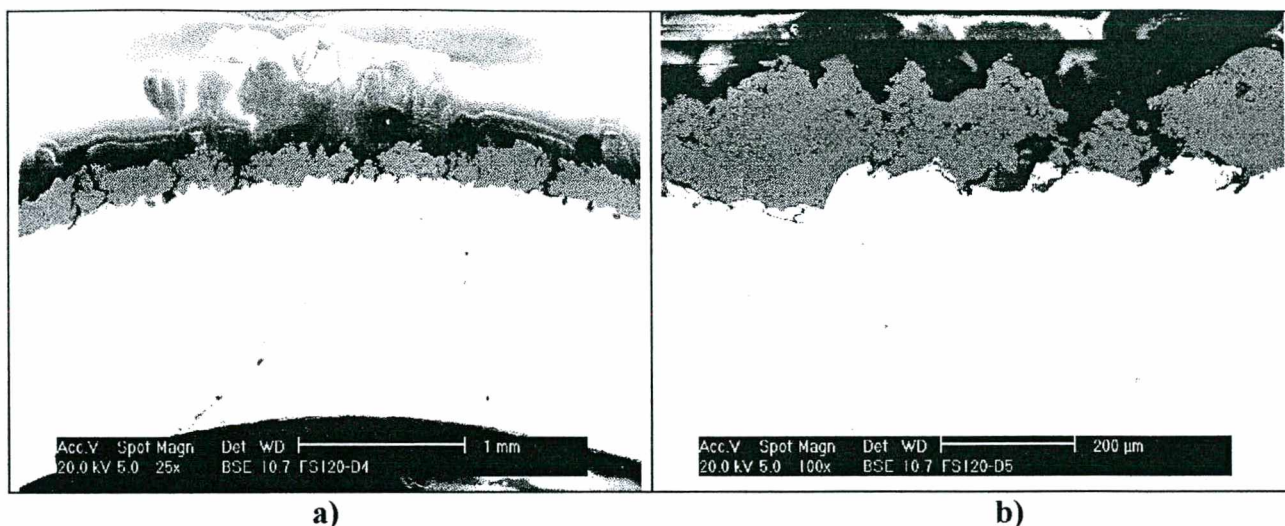


Figura 41. Microestrutura das camadas (seção transversal) de Al depositadas pelo processo FS (condição F3) com preaquecimento após ensaio de dobramento, a) 25x e b) 100x.

5.1.3. Efeito das camadas de ligação.

Como as camadas de Al depositadas pelo processo de AT- FS mostram baixos valores de aderência quando não é utilizado preaquecimento, recorre-se ao emprego de camadas de ligação, principalmente aço inox martensítico, com o objetivo de garantir a aderência do revestimento ao substrato. Para avaliar a eficiência da deposição sobre substrato sem preaquecimento de camadas de ligação foram testadas duas ligas, a de aço inox martensítico [224] e a liga NiAl.

Aderência por tração de revestimentos de Al com camada de ligação NiAl.

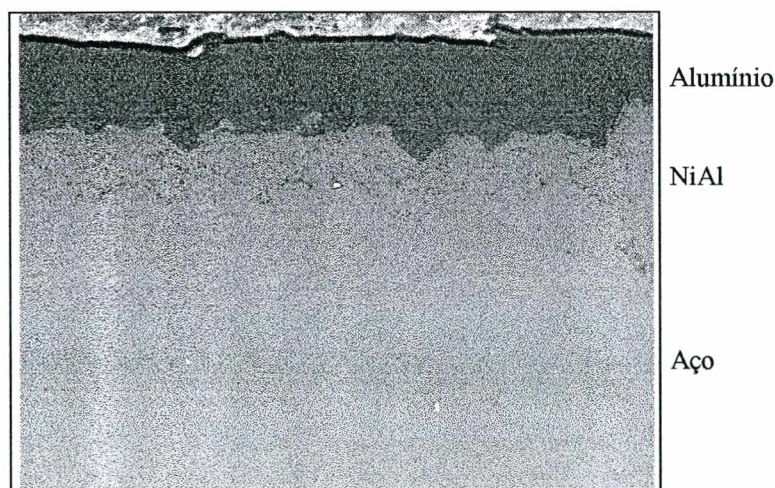
Verifica-se ao analisar os resultados da tabela 21 que a média obtida é superior à exigida pelas normas AWS e Petrobrás e sem nenhum valor individual inferior a 10,3 MPa. Os valores medidos são valores mínimos porque a ruptura foi predominante no adesivo. Portanto, pode-se afirmar que a utilização da liga NiAl permite dispensar o preaquecimento para obter camadas de Al com boa aderência adequada.

Na figura 42 mostra a microestrutura da camada de ligação NiAl, observa-se que a camada de NiAl está bastante bem aderida ao substrato e a zona de ligação com a camada de Al é homogênea. A camada de Al mostra-se porosa e com espessura irregular.

Tabela 21. Corpos de prova FS aluminizados com camada de ligação de NiAl.

Corpos de prova	Medição da espessura da camada [μm]						Aderência [MPa]	Ruptura
	X1	X2	X3	X4	X5	média		
1	460	460	460	400	450	446	14.8	85A/15 ^a
2	420	420	440	400	430	422	25.4	100 a
3	440	400	400	400	400	408	25.4	100 a
4	460	440	440	440	420	440	19.3	100 a
5	430	420	440	410	420	424	20.8	[21.1] 100 a

A = ruptura por aderência /// a = ruptura no adesivo

**Figura 42.** Microestrutura da camada de ligação NiAl + Al, processo FS.

Aderência por tração de revestimentos de Al com camada de ligação de inox martensítico.

Nos resultados da tabela 22 a média obtida é superior às exigidas pelas normas. Da mesma forma que no caso anterior os valores correspondem aos mínimos de aderência, porque a ruptura foi no adesivo e confirma ser desnecessário utilizar preaquecimento. A figura 43 mostra a microestrutura da camada de ligação de inox e camada de Al, onde a região de ligação substrato - camada de inox é excelente, homogênea e livre de defeitos. A camada de Al mostra pouca porosidade.

Tabela 22. Corpos de prova FS aluminizados com camada de ligação de inox. martensítico.

Corpos de prova	Medição da espessura da camada [μm]						Aderência [MPa]	Ruptura
	X1	X2	X3	X4	X5	média		
1	490	500	440	400	460	458	20.9	100 a
2	500	480	500	500	500	500	15.4	100 a
3	380	440	440	380	430	414	14.6	80A/20 ^a
4	430	500	490	420	450	458	15.0	85A/15 ^a
5	500	500	500	500	500	500	17.2	[16.6] 100 a

A = ruptura por aderência // a = ruptura no adesivo.

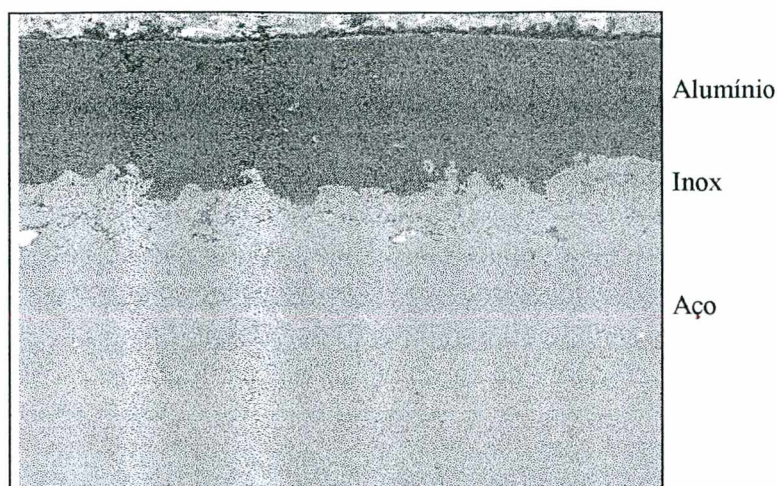


Figura 43. Microestrutura da camada de ligação de inox martensítico + Al, processo FS

Ao comparar os resultados obtidos das tabelas 21 e 22 e figuras 42 e 43 podemos deduzir que as duas camadas de ligação aderem bem ao substrato e com a camada de Al, melhorando significativamente a aderência das camadas depositadas em substratos sem preaquecimento.

Aderência por dobramento do Al com camada de ligação inox martensítico e NiAl.

Neste caso para a deposição das camadas de ligação de inox e da liga NiAl com espessura entre 40 e 50 μ m também foram utilizadas as recomendações METCO. As camadas de Al entre 150 e 200 μ m de espessura foram depositadas com a condição experimental F3.

Da análise das superfícies submetidas a dobramento (tabela 23), a condição ideal obtida em todos os cps avaliados, permite deduzir que a aderência por dobramento é adequada sem a utilização de preaquecimento, validando os valores obtidos nos ensaios de aderência por tração.

Tabela 23. Resultados dos testes de dobramento em camadas depositadas por FS.

Cps.	Camadas de Alumínio com camadas de ligação		
	Preaquecimento	Al com camada de ligação de aço Inox	Al com camada de ligação NiAl
1	Sem	aprovada (ideal)	aprovada (ideal)
2		aprovada (ideal)	aprovada (ideal)
3		aprovada (ideal)	aprovada (ideal)
4		aprovada (ideal)	aprovada (ideal)
1	Com	aprovada (ideal)	aprovada (ideal)
2		aprovada (ideal)	aprovada (ideal)
3		aprovada (ideal)	aprovada (ideal)
4		aprovada (ideal)	aprovada (ideal)

5.1.4. Porosidade

Na tabela 24 encontram-se os resultados da medição da porosidade, que incluem a área média dos poros e a quantidade presente na área medida.

Tabela 24. Resultados da medição da porosidade em cps aluminizados pelo processo FS.

Condição de AT	Porcentagem de poros	Área média	Número de poros
	%	μm^2	#
F1	5.8	27.9	622
F2	5.1	23.9	680
F3	3.8	41.5	274
F4	4.5	42.3	320
F5	7.5	75.3	299
F6	7.3	32.5	675
F7	4.6	25.5	544
F8	5.4	31.2	516

Da tabela 24 pode-se deduzir que nas oito condições experimentais foi medido um nível de porosidade considerado baixo para o processo FS. A condição experimental F3 que apresenta a menor porosidade é ilustrada pela micrografia da figura 44. Na figura 44b observa-se a imagem binarizada da porosidade da camada de alumínio.

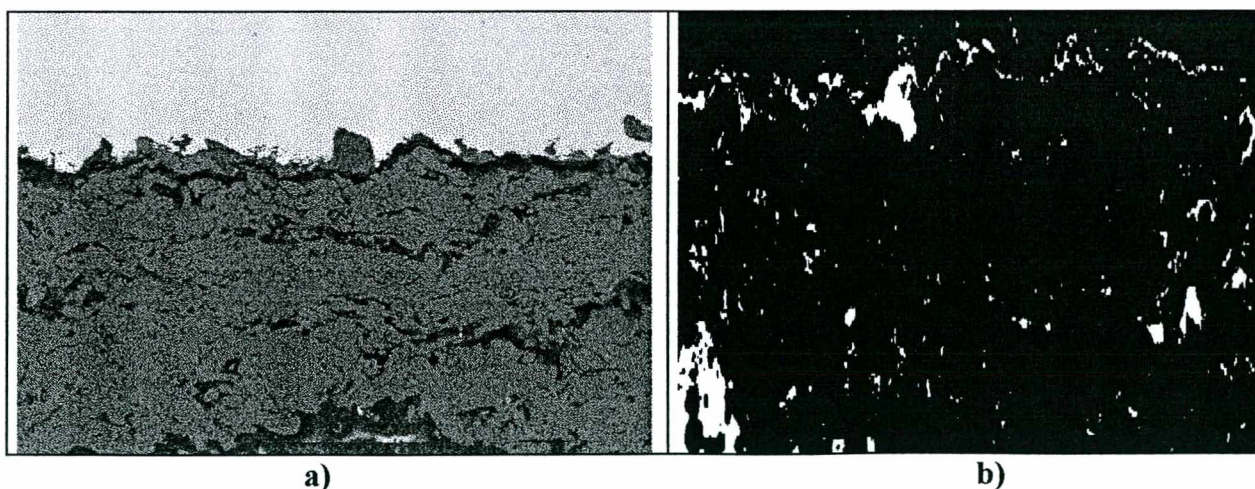


Figura 44. Processo FS, condição F3, a) microestrutura da camada com porosidade, b) imagem binarizada [tamanho médio dos poros é de $\sim 42\mu\text{m}^2$].

Análise estatística dos resultados.

A figura 45 permite observar que as variáveis material (arame e pó) e preaquecimento são as que mais influenciam a porosidade. A tabela 25 resume os dados da análise de variância sobre a medição da porosidade dos oito experimentos realizados:

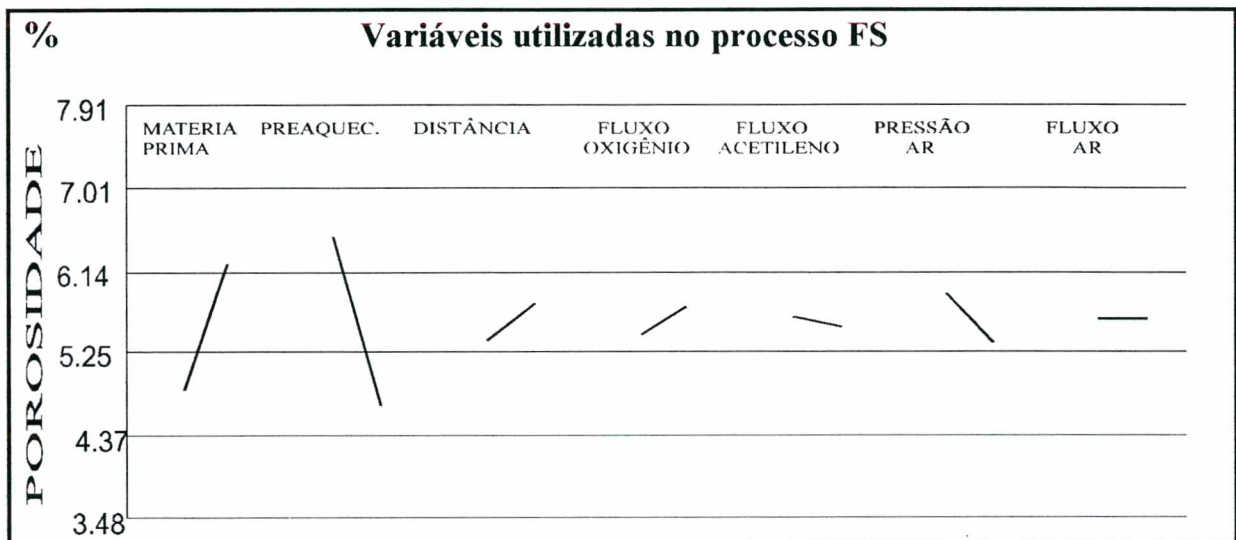


Figura 45. Influência de variáveis do processo a chama - FS sobre a porosidade.

Alem do material e o preaquecimento, fatores críticos e que influem significativamente sobre a variabilidade da porosidade; aparecem em ordem decrescente de grau de influência, a pressão de ar, a distância e fluxo de oxigênio. O fluxo de acetileno e fluxo de ar tem efeito desprezível. De acordo com estes resultados a contribuição do preaquecimento na variação da porosidade o transforma na variável fundamental, para a soma dos quadrados dos desvios em relação à média de ~56 % e junto à matéria prima são os fatores que afetam significativamente a porosidade (~87%).

Tabela 25. Resumo dos dados da análise de variância em relação às variáveis da AT/ FS.

Variáveis	F	%
Matéria Prima	248	31
Preaquecimento	448	56
Distancia	25	3
Fluxo Oxigênio	11	1
Fluxo Acetileno	1	0
Pressão Ar Comprimido	42	5
Fluxo Ar Comprimido	0	0

5.1.5. Densificação por “shot peening”.

Foi realizado o ‘shot peening’ na superfície de cps aluminizados com o propósito de reduzir ou eliminar a porosidade superficial das camadas depositadas pela condição de AT F3, em cps preparados para os ensaios de névoa salina e em tarugos de tração, sobre os quais foram realizadas as medições de dureza (antes e após o “shot peening”) e análise microscópica.

A medição da dureza antes do “shot peening” apresentou dificuldade de leitura associada a microestrutura não homogênea da camada depositada contendo porosidade e óxidos.

Os resultado da medições da dureza estão na tabela 26 correspondendo a um Al “duro” [257] e os resultados da dureza após a densificação encontram-se na tabela 27.

Tabela 26. Dureza média das camadas depositadas pelos processo de AT FS.

Processo de aspersão	Dureza HV.025	
	Média	desvio
Térmica		
Chama FS	43	7

Tabela 27. Resultados da medição da dureza nos cps com “shot peening” - FS.

Distância de medição desde a superfície da camada [μm]	Camada depositada pelo processo FS			
	Medições			Média HV0.25
	1	2	3	
10	64	61.9	57.8	61.2
20	43.2	53.0	50.3	48.8
30	45.8	54.1	53.6	51.2
40	52.0	54.7	52.3	53.0
50	52.0	49.3	47.7	49.7

Através da figura 46 pode-se observar a microestrutura da superfície submetida a “shot peening”, que produz pouca compactação da camada (aproximadamente $55\mu\text{m}$ de espessura), que não é totalmente homogênea e ainda tem alguns poros. A superfície apresenta-se com menor rugosidade, sem trincas e com muitas incrustações de partículas de esferas de vidro.

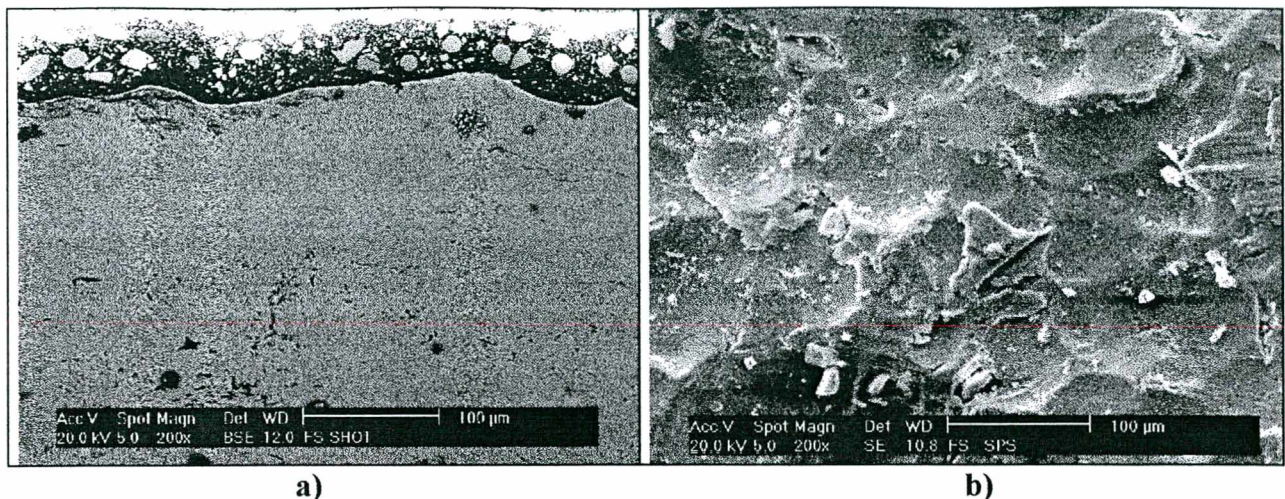


Figura 46. Microestrutura do efeito do “shot peening” (a) vista corte transversal (b) vista sobre cp aluminizado pelo processo FS.

A rugosidade da superfície dos cps submetidos a “shot peening” passou Ry 82µm para média = 43.3 µm, desvio = 4 [39.3, 48.5, 40.5, 45.2, 42.9]

Destes resultados pode-se constatar que o “shot peening” produz na superfície da camada de Al endurecimento, compactação e diminuição da rugosidade

5.1.6. Discussão e comentários do processo de AT a chama FS.

A obtenção da maior aderência por tração (20.6 MPa) e a menor porosidade (3.8%) foi atingida pela condição de aspersão térmica a chama F3, destacando-se principalmente o preaquecimento como o fator determinante na obtenção daquelas propriedades da camada de alumínio.

É importante ressaltar que as duas variáveis que influenciam significativamente a aderência (>70%) e a porosidade (>80%) são fatores ligados à etapa de preparação da superfície (preaquecimento) e seleção da forma de utilização da matéria prima a depositar (pó ou arame) e, não os parâmetros de regulação do equipamento de aspersão, sendo portanto, a qualidade da camada atribuível a decisões técnicas prévias à determinação do procedimento de deposição do alumínio.

De acordo com a metodologia estatística adotada e da análise dos resultados a melhor combinação de aspersão para o processo a chama FS é a seguinte:

Material	Preaquecimento	Distância	FluxoOxi.	FluxoAcet.	PressAr.	FluxoAr
arame	120 °C	100 mm	40 [*1]	35 [*2]	100 psi	45 [*]

[*1] = 40 = 77,7 pés³/h / [*2] 35 = 36,4 pés³/h

Destaca-se também que a variação da distância de projeção das partículas de alumínio, dentro da faixas utilizadas (100/300 mm), não apresentou importância significativa nos resultados de aderência por tração, fato que representa uma facilidade prática por ser a qualidade das camadas depositadas geralmente dependente de aplicações manuais.

Com relação à tensão de aderência das camadas de alumínio os resultados dos ensaios de tração e dobramento confirmam a necessidade da realização do preaquecimento do substrato. Isto foi comentado por Dykhuizen [126] e Nakanishi [131]. A necessidade da realização do preaquecimento foi constatada neste trabalho, pela deposição de alumínio observada na figura 36 e pela análise do tipo de falha do ensaio de aderência por tração (figura 37), que permitiram observar quais mecanismos de aderência atuam para o ancoramento e adesão do alumínio em substratos sem e com preaquecimento, verificando a significativa redução dos salpicos e a formação de panquecas, pelo efeito do preaquecimento do substrato a 120 °C.

Os salpicos prejudicam a aderência do alumínio ao substrato, a oxidação das partículas (fases não metálicas) que se espalham no substrato impedem reações epitaxiais. A formação de panquecas pelo efeito de melhor e maior molhamento das partículas de alumínio no substrato, facilita a transferência do calor que contem as partículas e aquele que se produz pelo impacto no substrato e na sequência sobre as panquecas já depositadas. Permitindo, além de um bom ancoramento, pontos de micro - soldagem, facilitando por conseguinte a atuação do mecanismo de união metalúrgica alumínio/substrato e alumínio/alumínio.

Tudo isto, permite a obtenção de camadas mais densas, com menor quantidade de vazios, pelo fato de que a formação de panquecas sem poros (observado nas figuras 36b e 38), ou de pouca quantidade, reduz a formação de vazios, pelo melhor acomodamento das panquecas na textura da superfície e na superfície das panquecas já depositadas. Tudo isto permitiu a obtenção de elevada aderência por tração na condição de aspersão térmica F3.

Na avaliação da aderência através do ensaio de dobramento ficou ainda mais evidenciado (figuras 39, 40 e 41) a necessidade de realizar o preaquecimento do substrato para obter camadas com boa aderência alumínio/substrato e coesão alumínio/alumínio. Este ensaio qualitativo, bastante enérgico, mostrou que a camada é desgarrada do substrato quando o alumínio foi depositado em substrato que não foi preaquecido. No substrato com preaquecimento a camada continua aderida, mesmo com o aparecimento de microtrincas na camada submetida a dobramento.

Nas variantes testadas para melhorar o desempenho das camadas de alumínio depositado pelo processo a chama FS em substratos sem preaquecimento foram realizados revestimentos com camadas de ligação de aço inox martensítico e da liga NiAl. Os resultados apresentados nas tabelas 23 e 24 permitem deduzir que a utilização das camadas de ligação (~50 μ m) favorecem a aderência por tração do alumínio depositado em substrato sem preaquecimento.

No ensaio de aderência por dobramento também foi constatado o efeito benéfico das camadas de ligação, ao obter qualidade ideal na superfície de alumínio submetida a dobramento.

O efeito benéfico da utilização do aço inox martensítico como camada de ligação poderia estar relacionado aos seguintes fatores: - diminuição da dilatação térmica entre o substrato de aço carbono e o Al, dilatação que a camada de inox martensítico minimiza; - na superfície da camada de inox (ligação) forma-se óxido de cromo, estável, e bem aderido, que proporciona um substrato mais favorável (limpo) para a aderência do Al; - a superfície da camada de inox martensítico fica mais rugosa que o substrato de aço carbono. Portanto, para ser revestida pelo alumínio não

requer de novo jateamento, sendo eliminado o efeito das tensões residuais de jateamento (encruamento do substrato). Por conseguinte, é favorecido o ancoramento do Al na camada de ligação de inox. Isto ficou verificado quando observadas as microestruturas mostradas nas figuras 44 e 45.

A utilização da liga NiAl apresentou excelente condição para garantir a aderência do alumínio, quando depositado sem preaquecimento. Este efeito benéfico poderia estar relacionado aos seguintes fatores: o níquel da liga NiAl (80/20) ao fundir na pistola e ser transferido ao substrato pelo ar comprimido oxida (NiO) na presença do oxigênio contido no ar. Oxidação que se produz com pouca energia de formação, isto é, baixa velocidade de oxidação, formando uma película de óxido muito fina, que não prejudica o contato com o substrato, fato comentado por Hoehne [92], permitindo com isto também apresentar uma superfície favorável (limpa e mais rugosa) para quando depositado o alumínio sobre a camada de ligação permita atingir elevada aderência do alumínio e oferecer uma camada de ligação favorável à difusão do Al ao substrato.

No ensaio de aderência por dobramento ficou também evidenciado a excelente qualidade da camada (ligação + Al) submetida a dobramento, que não apresenta microtrincas.

Por conseguinte, pode-se concluir sobre a base dos resultados obtidos nesta pesquisa que o preaquecimento torna-se fundamental para garantir a deposição de revestimentos de alumínio com elevada aderência e mínima porosidade e, só pode-se prescindir do preaquecimento quando sejam utilizadas camadas de ligação (aço inox martensítico e liga NiAl).

5.2. Processo a arco elétrico ASP.

5.2.1. Aderência por tração.

A tabela 28 traz os valores de aderência obtidos em cada condição de deposição.

Tabela 28. Aderência de camadas depositadas por aspensão a arco elétrico - ASP

Exp. ↓	Rugosidade substrato Ry [μm]	Espessura camada [μm]	Aderência [MPa]		Tipo Predominante de Ruptura
A1	65.7	x = 376 s = 18.6	15,5	x = 14,6 s = 1.1	20% aderência / 30% coesão
			14,8		30% aderência / 50% coesão
			13,8		85% aderência / 15% adesivo
			15,7		20% aderência / 75% coesão
			13,1		85% aderência / 15% adesivo
A2	61.2	x = 379 s = 14.1	20,1 [30,3]*	x = 20,6 s = 1.5	100% adesivo [coesão]
			21,9 [34,7]*		100% adesivo [coesão]
			21,1 [24,4]*		100% adesivo [coesão]
			21,5		100% adesivo
			18,2		100% adesivo
A3	60.4	x = 390 s = 12.3	17,2	x = 18,5 s = 0.8	100% adesivo
			19,0		100% adesivo
			18,5		100% adesivo
			18,3		100% adesivo
			19,3		100% adesivo
A4	73.5	x = 389 s = 7.3	16,7	x = 17,3 s = 1.1	02% aderência / 98% adesivo
			18,2		02% aderência / 98% adesivo
			16,2		08% aderência / 92% adesivo
			18,6		90% coesão / 10% aderência
			16,6		15% aderência / 85% adesivo
A5	65.2	x = 396 s = 5.5	16,3	x = 15,8 s = 3.0	100% adesivo
			14,3		30% aderência / 70% adesivo
			12,3		100% adesivo
			20,4		60 % aderência / 40 % adesivo
			15,8		90% aderência / 10% adesivo
A6	65.4	x = 398 s = 13.0	13,3	x = 14,4 s = 0.9	100% adesivo
			13,7		10% aderência / 90% adesivo
			14,7		100% adesivo
			15,5		05% coesão / 95% adesivo
			14,8		100% adesivo
A7	68.5	x = 386 s = 12.1	16,4	x = 18,0 s = 1.4	100% adesivo
			17,8		10% aderência / 90% adesivo
			18,5		100% adesivo
			19,0		100% adesivo
			18,3		100% adesivo
A8	74.5	x = 397 s = 5.2	17,1	x = 18,5 s = 2.0	50% aderência / 40% coesão
			20,1		20% coesão / 80% adesivo
			20,2		85% aderência / 15% adesivo
			19,4		85% aderência / 15% adesivo
			15,7		90% aderência / 10% adesivo

[]* = testes refeitos com adesivo Araldit.AW 106 com endurecedor HV 953U.

Pelos resultados da tabela 28 pode-se ver que todas as condições de AT superam os valores estabelecidos pelas normas Petrobrás e AWS.

Análise da influência das variáveis de processo sobre a aderência.

Na tabela 28 deve-se ressaltar também que os melhores resultados atingidos nas condições A2, A3 e A7, representam valores mínimos de aderência, dado que a ruptura foi no adesivo. Logo, para selecionar a melhor condição de AT foram consideradas as medidas de porosidade. Na análise estatística a seguir foram adotados valores “mínimos” de aderência para os casos A2, A3 e A7.

Pela figura 47 e resumo da ANOVA (tabela 29) pode-se verificar que para o processo ASP o **preaquecimento** também foi a variável de maior influência sobre a aderência. Verificou-se também que a **pressão de ar comprimido primário** tem influência significativa na aderência, onde a maior pressão favorece seu aumento. Por outro lado, apesar de se obter uma curva ascendente e percentual de influência de 6,3% para a limpeza, constatou-se que o grau de limpeza Sa2.5 não inviabiliza a deposição de camadas por ASP, pois os valores obtidos superam aos exigidos pelas normas.

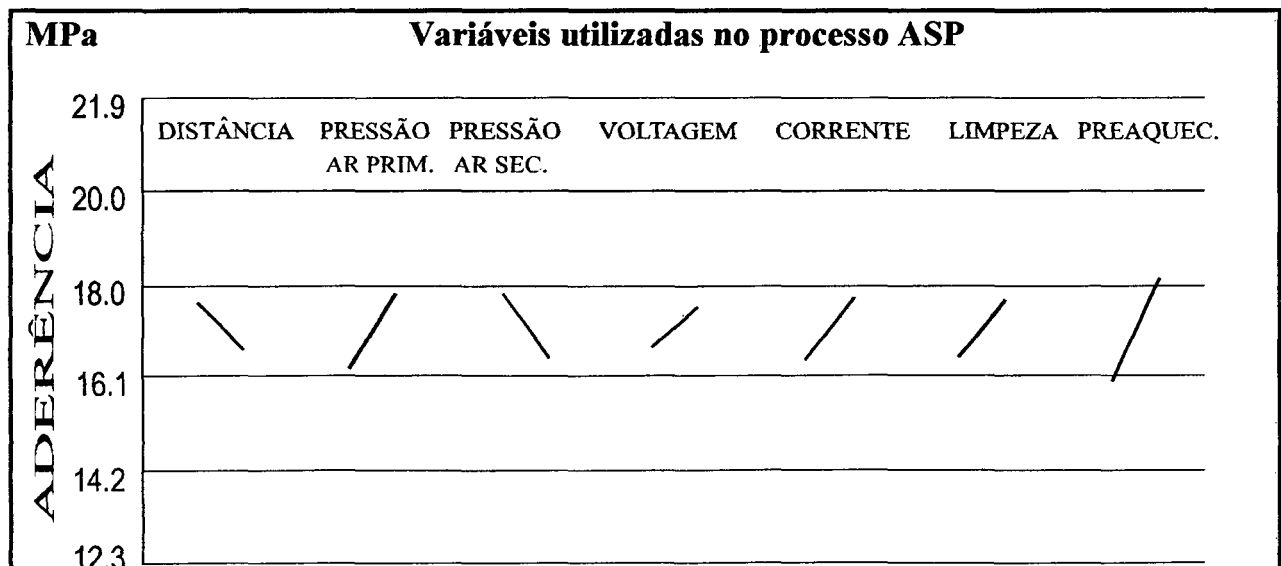


Figura 47. Influência das variáveis na aderência de camadas depositadas por arco ASP.

Tabela 29. Resumo da ANOVA da aderência em relação as variáveis do processo ASP

Variáveis	F	%
Distância de Projeção	4,5	3,7
Pressão de Ar Comprimido Primário	11,7	11,2
Pressão de Ar comprimido Secundário	8,1	7,4
Voltagem	3,6	2,8
Corrente	7,9	7,3
Limpeza da Superfície	7,1	6,3
Preaquecimento	20,6	20,5

As variáveis distância e voltagem tem influência mínima sobre a aderência por tração. Com relação a corrente verifica-se que o seu aumento está relacionado com o aumento na aderência. Isto é explicado pela maior energia disponível no arco para a fusão do alumínio.

A menor pressão de ar comprimido secundário favoreceu a aderência, como pode ser visto pela curva descendente da figura 47, sendo seu nível de influência próximo das variáveis limpeza e corrente. Esse menor nível da variável pressão de ar secundário favorece a permanência das partículas na zona de transferência criada pelo ar comprimido primário, permitindo com isso uma menor troca de calor das partículas fundidas com a atmosfera.

Testes de confirmação

Os testes de confirmação da aderência de camadas depositadas pelo processo a arco elétrico ASP foram feitos considerando as condições de aspersão térmica A2, A4 e A7 e variando apenas as distâncias, como pode ser visto na tabela 30.

Neste caso a variação dentro da faixa de 100 a 300mm não altera os valores de aderência por tração pelo fato do adesivo mais uma vez não ter resistido a aderência das camadas. Apesar disso os valores permanecem elevados, acima dos requisitos das normas.

Tabela 30. Confirmação dos testes de aderência por tração das camadas depositadas por ASP

Condições	Variação	Aderência [MPa]	Tipo de Ruptura Predominante
A2 [condição inicial 20.6 MPa]	Distância de 100mm p/ 200mm	19,3	15% coesão / 85% adesivo
		15,6	05 coesão / 95% adesivo
		17,2	100% adesivo
		16,1	100% adesivo
		16,6	20% aderência / 80% adesivo
		X= 16,9 S= 1.4	
A4 [condição inicial 17.3 MPa]	Distância de 100mm p/ 200mm	17,0	10% aderência / 90% adesivo
		16,1	100% adesivo
		17,1	100% adesivo
		13,4	100% adesivo
		16,6	15% coesão / 85% adesivo
		X= 16,0 S= 1.5	
A7 [condição inicial 18.0 MPa]	Distância de 300mm p/ 200mm	21,4	70% aderência / 30% adesivo
		13,2	100% adesivo
		20,7	40% aderência/30% coesão/30% ades
		17,2	100% adesivo
		16,6	100% adesivo
		X= 17,8 S= 3.3	

Observações sobre a deposição de Al sobre o substrato com e sem preaquecimento.

A figura 48 mostra o aspecto de “panquecas” depositadas pelo processo ASP, a figura 48a mostra que algumas partículas de Al depositadas em substrato sem preaquecimento não tem forma de panqueca homogênea. Na figura 48b, as partículas de Al depositadas em substrato preaquecido, assumem a forma de “panqueca” melhor aderida à textura rugosa do substrato. Nas duas micrografias observa-se a presença de salpicos de alumínio aderidos ao substrato.

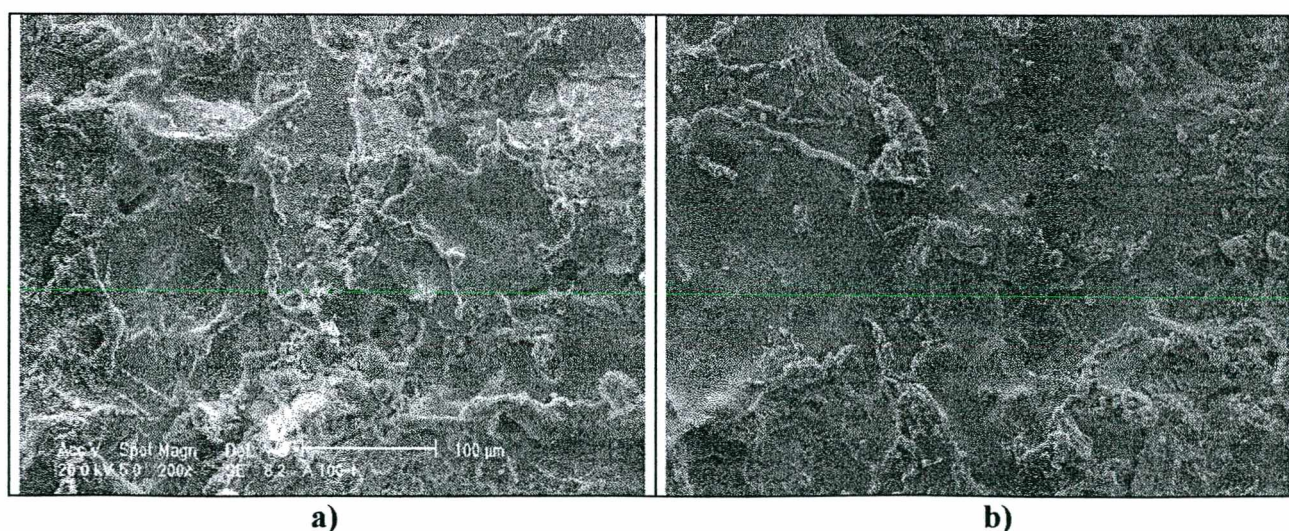


Figura 48. Processo ASP, condição A2, microfotografias MEV de “panquecas” sobre substratos sem (a) e com preaquecimento a 120 °C (b).

Na deposição do Al por ASP a fonte de calor (4000/6000 °C) transfere às partículas mais energia, permitindo com isso que algumas partículas atinjam o substrato ainda líquidas. Portanto, além do ancoramento mecânico, admite-se possível também pontos de micro-soldagem e mesmo difusão do Al no aço, caracterizando o mecanismo de aderência metalúrgico. Isso justificaria os elevados valores de aderência obtidos mesmo nas condições testadas sem preaquecimento. Após levantamento de espectro através do MEV foi encontrada a presença de Al a ~10µm da zona de ligação camada/substrato em cp onde a deposição foi realizada sem preaquecimento.

Observações sobre os tipos de ruptura no ensaio de aderência

A figura 49 mostra a superfície dos cps após ensaio de tração, observando-se os tipos de ruptura nos cps A4-4, A5-2, A7-2 e A8-2. Na figura 49a, ao analisar visualmente o cp A4-4 (Al depositado sem preaquecimento) observa-se que a ruptura é predominante por coesão (90%), ao realizar a análise por MEV (figura 49b e c) verificou-se que além de ser por coesão tem s pequenas áreas onde a ruptura é por aderência, onde poderia haver-se iniciado a falha. Observou-se também na ruptura por coesão a falha ocorre nas panquecas principalmente por desgarramento. Este fato caracteriza que houve união metalúrgica entre as panquecas. No substrato onde ocorreu o desgarramento das partículas de Al são observadas regiões de cor cinza, o que poderia representar a que houve difusão do Al no substrato.

Ao analisar visualmente o cp A8-2 (Al depositado com preaquecimento) da figura 49a, a ruptura é predominantemente no adesivo (80%), na área de falha da camada a ruptura ocorreu por coesão (20%). Pela análise por MEV (figura 49d e e), na zona de falha observam-se pequenas regiões de ruptura por aderência, onde o destacamento das partículas de Al do substrato não é total, observa-se na superfície de ruptura alumínio difundido no substrato (substrato cinza). Este fato permite deduzir que a falha poderia estar relacionada com duas situações:

- pela presença de uma fina camada de óxido de Al (de fraca aderência) formada pelos salpicos que oxidam (observados na figura 48b) no momento do impacto das partículas de Al com o substrato;
- a outra situação poderia estar relacionada pela presença de uma fina camada de óxido de ferro, dado que a limpeza do substrato nesta experiência foi Sa2,5, o que produz que o ancoramento das partículas de Al em alguns pontos do substrato seja menor.

Destaca-se ao observar a área de ruptura a presença de pontos de Al bem ancorados, os quais poderiam corresponder a pontos de micro-soldagem, garantindo a difusão do Al no aço e, por conseguinte, união metalúrgica.

A respeito da propagação da falha através da camada, observa-se que produz total desgarramento dentro das panquecas, constatando que nesta experiência houve união metalúrgica entre as panquecas formadas.

Análise da rugosidade da superfície aluminizada.

Através da figura 50 é observada a estrutura da superfície da camada de Al de $\sim 380\mu\text{m}$ de espessura, depositada pela condição A2 de AT, superfície sobre a qual foi medida sua rugosidade, sendo observado os dados de cinco medições a curva equivalente do perfil de uma das medições.

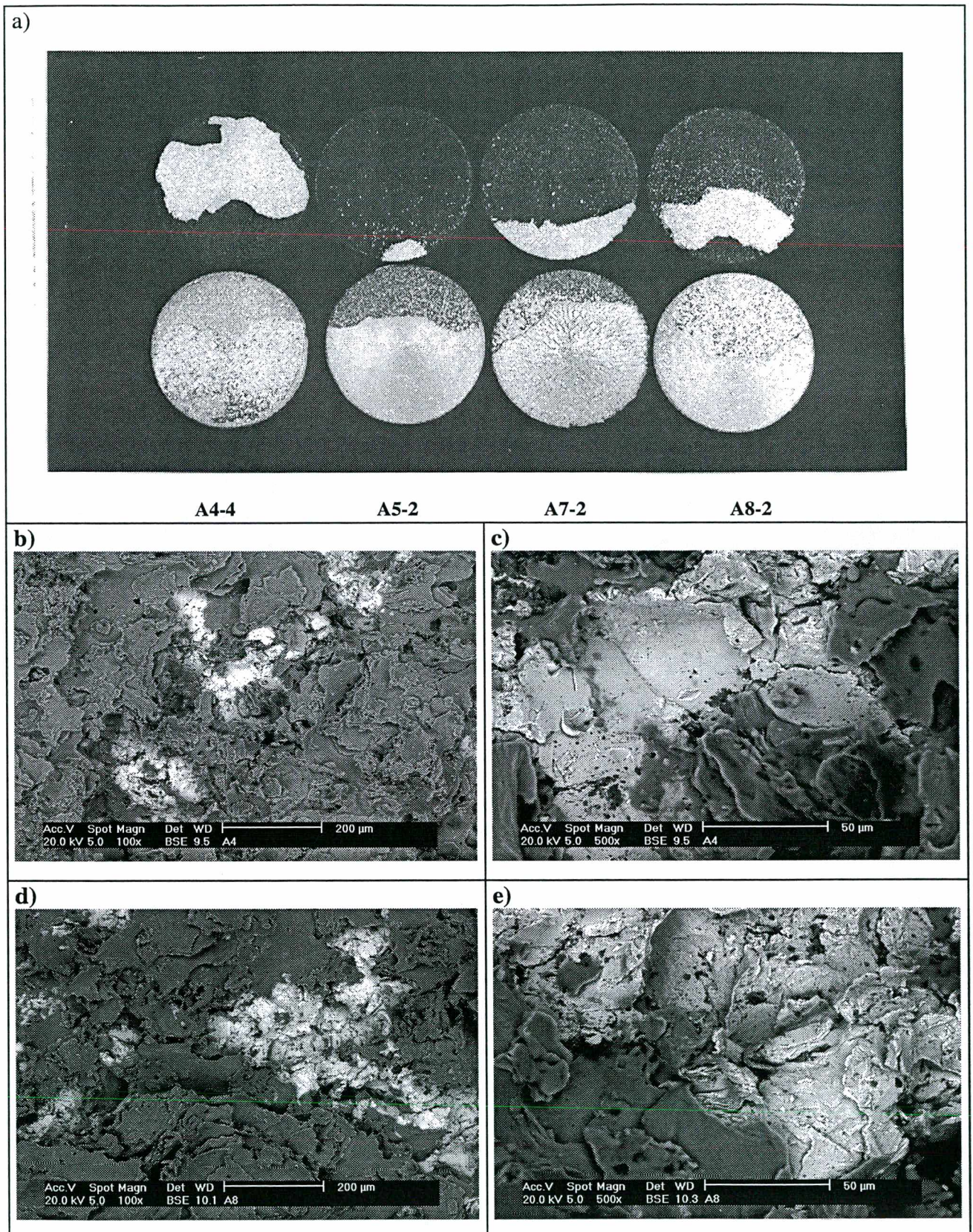


Figura 49. Processo ASP (a) corpos de prova (inferior) e corpo de extração (superior) após o ensaio de tração. Micrografias MEV dos cps A4-4 (b,c) e A8-2 (d,e).

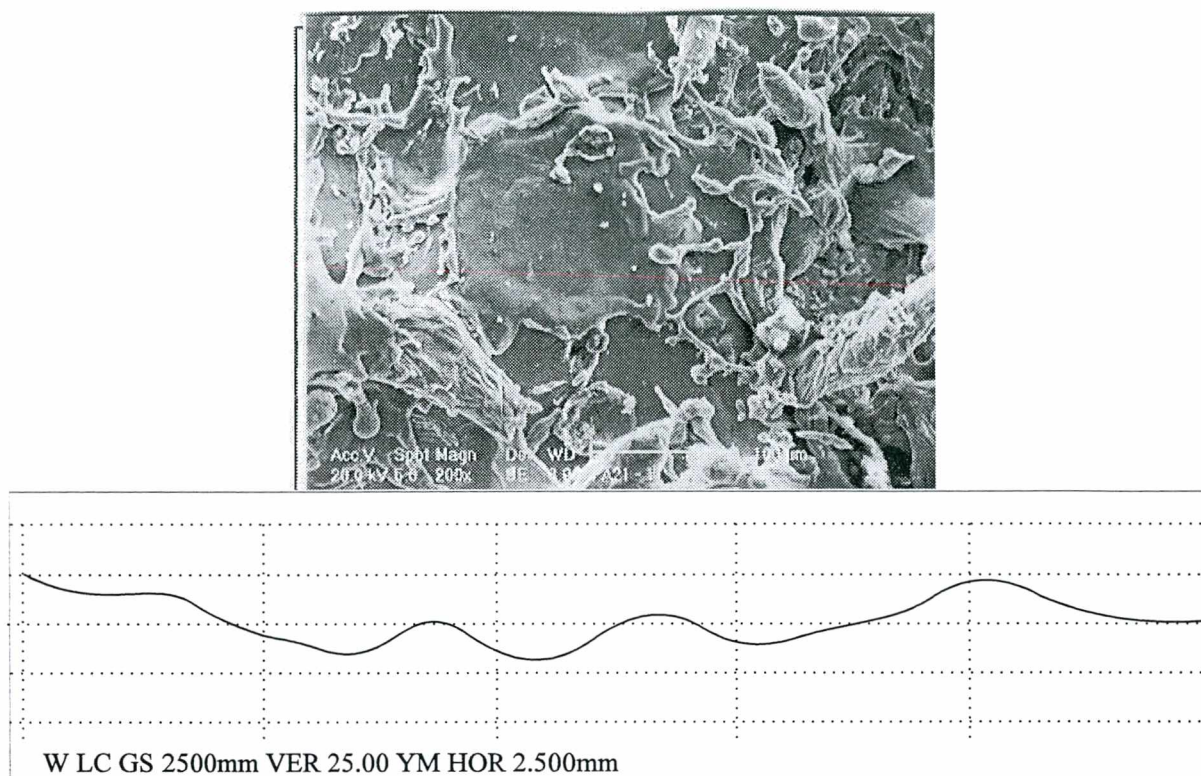


Figura 50. Microestrutura do cp ASP (A2) e curva equivalente da rugosidade R_y da camada de alumínio.

Ao comparar os resultados da medição da rugosidade superficial R_y da camada de alumínio (77.7 - 115.8 - 99.2 - 79.2 - 89.2 μm , média de 92.2 μm) com a rugosidade inicial do substrato ($R_y = 61.2\mu\text{m}$) constata-se que existe aumento da superfície exposta ao meio ambiente de aproximadamente 50 %. A textura superficial da camada é compacta, homogênea e sem poros superficiais.

5.2.2 Aderência por dobramento.

O procedimento de AT utilizado foi aquele que mostrou boa aderência e baixa porosidade (tabela 28, condição A2). Pela tabela 31 e figura 51 constata-se que para camadas depositadas por ASP não há variação da aderência por dobramento quando o Al foi depositado em substrato com e sem preaquecimento.

Tabela 31. Resultados dos testes de dobramento em camadas depositadas por ASP

Cps.	Condição de Preparação da Superfície	
	Preaquecimento	Jateada com abrasivo alundum
1	sem	aprovada (ideal)
2		aprovada (ideal)
3		aprovada (marginal)
4		aprovada (marginal)
1	com	aprovada (ideal)
2		aprovada (ideal)
3		aprovada (ideal)
4		aprovada (ideal)

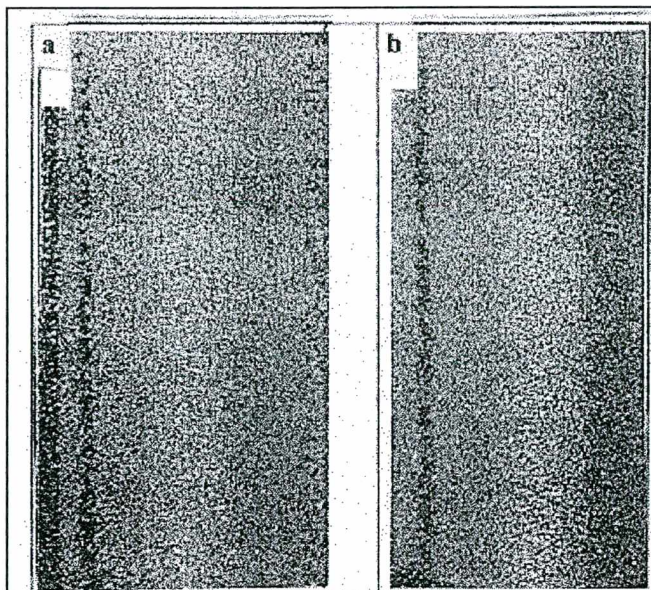


Figura 51. Ensaio de dobramento em camada depositada por AT - ASP
a) substrato sem preaquecimento; b) com preaquecimento

Na figura 52 observa-se a camada de Al, após o ensaio de dobramento. A figura 54a mostra a camada com pequenas trincas. Estes cps foram aprovados com superfície ideal e marginal, que permite ter trincas na superfície de dobramento. Na figura 54b com maior aumento observa-se que só algumas trincas chegam até o substrato, sendo que a camada se conserva bem aderida ao substrato.

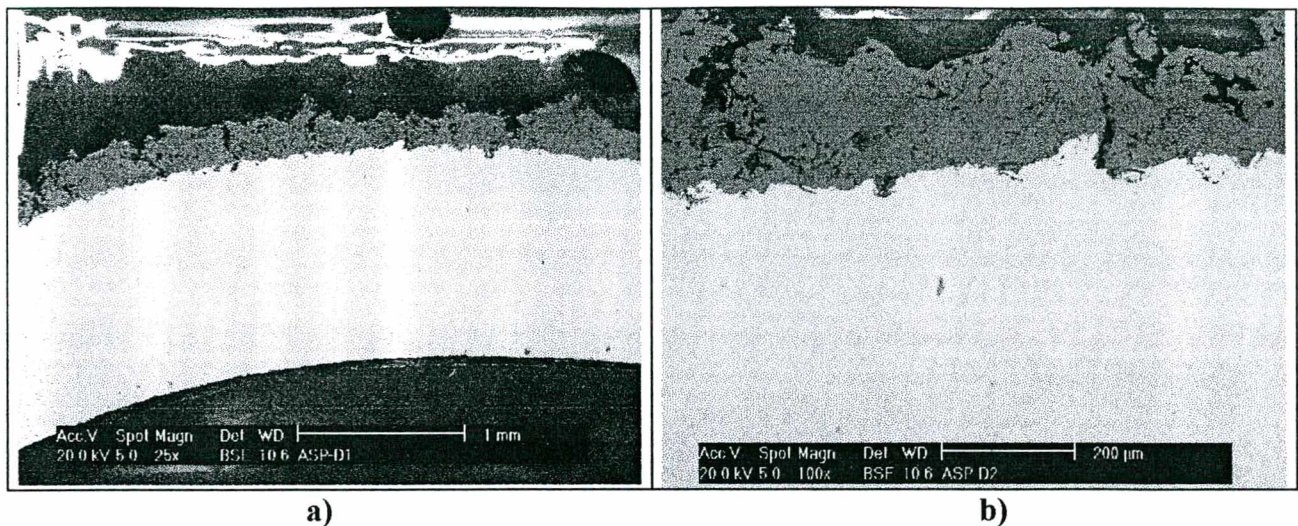


Figura 52. Microestrutura das camadas (seção transversal) de Al depositadas por ASP (condição A2) sem preaquecimento após ensaio de dobramento, a) 25x e b) 100x.

Ensaio de confirmação

Ensaio de confirmação foram realizados para a verificação do desempenho das camadas depositadas por ASP (tabela 32), variando apenas a distância. Com relação as condições A2 e A4 onde houve um aumento de 100 para 200mm na distância de projeção verificou-se que os resultados foram similares. Isto também ocorreu quando houve um decréscimo de 300 para 200mm (A7) na distância. Portanto, pode-se afirmar que a distância no influencia a aderência por dobramento.

Tabela 32. Confirmação dos testes de dobramento em camadas depositadas por ASP

Cps.	Condição de aspersão e variação	Condição de Preparação da Superfície
		Jateada com abrasivo alundum
1	A2 Aumento da distância de 100mm p/ 200mm	aprovada (ideal)
2		aprovada (ideal)
3		aprovada (ideal)
4		aprovada (ideal)
1	A4 Aumento da distância de 100mm p/ 200mm	aprovada (ideal)
2		aprovada (ideal)
3		aprovada (ideal)
4		aprovada (ideal)
1	A7 Redução da distância de 300mm p/ 200mm	aprovada (ideal)
2		aprovada (ideal)
3		aprovada (ideal)
4		aprovada (ideal)

5.2.3. Porosidade.

Dos dados da tabela 33 pode-se deduzir que a fração de porosidade no processo ASP é muito baixa, com média <4% nas oito condições experimentadas. Destaca-se que a quantidade de poros não é elevada, sendo a menor área média de $\sim 30\mu\text{m}^2$ (condição A2 tabela 12) e a média das oito medições é de $42\mu\text{m}^2$. Na figura 53a pode-se observar a micrografia do cp A2 que tem a menor ($\sim 1\%$) porosidade. Na figura 53b observa-se a imagem binarizada do cp A2.

Tabela 33. Resultados da medição da porosidade em cps aluminizados pelo processo ASP.

Condição de AT	Porcentagem de	Área média	Número de poros
	%	μm^2	#
A1	3.1	28.2	324
A2	1.0	30.3	92
A3	3.2	28.9	329
A4	3.5	36.7	282
A5	5.1	49.9	305
A6	6.1	56.8	321
A7	3.9	58.7	199
A8	4.8	44.7	320

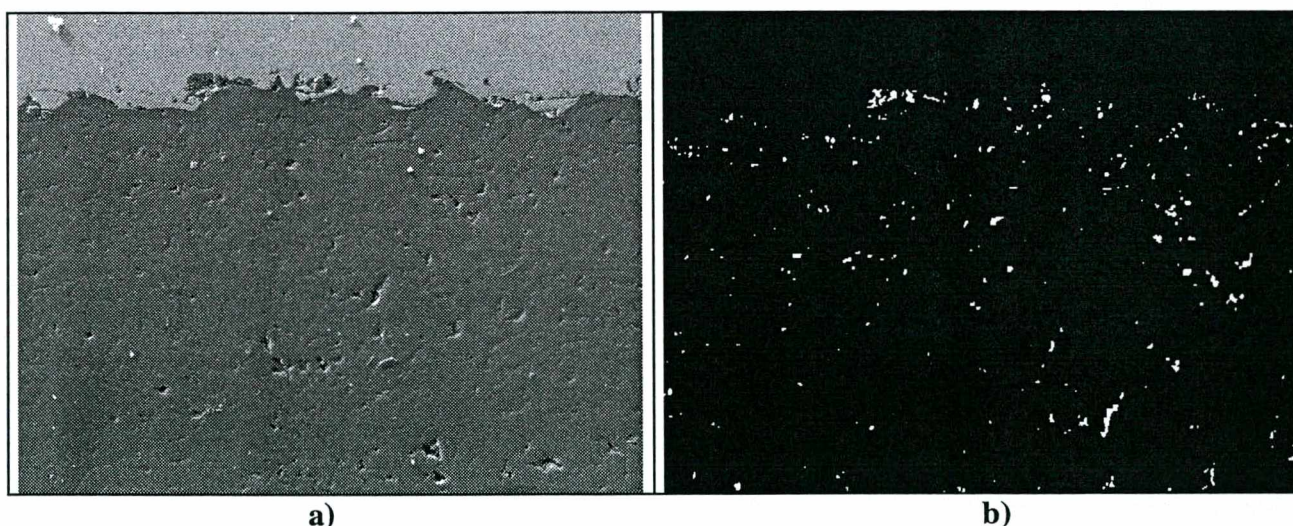


Figura 53. Processo ASP, a) microestrutura do cp A2 de menor porosidade ($\sim 1\%$), b) imagem binarizada.

Análise estatística dos resultados.

A figura 54 permite observar que a distância, pressão de ar secundário e corrente são as que tem maior influência na porosidade. A influência da distância pistola/substrato fica evidenciada comparando a porosidade média (<3%) quando depositado Al a 100 mm

(experimentos A1 até A4), com os restantes experimentos realizados a 300mm de distância onde a porosidade aumenta até ~5.0%. De toda forma a média total de porosidade pode ser considerada como muito baixa.

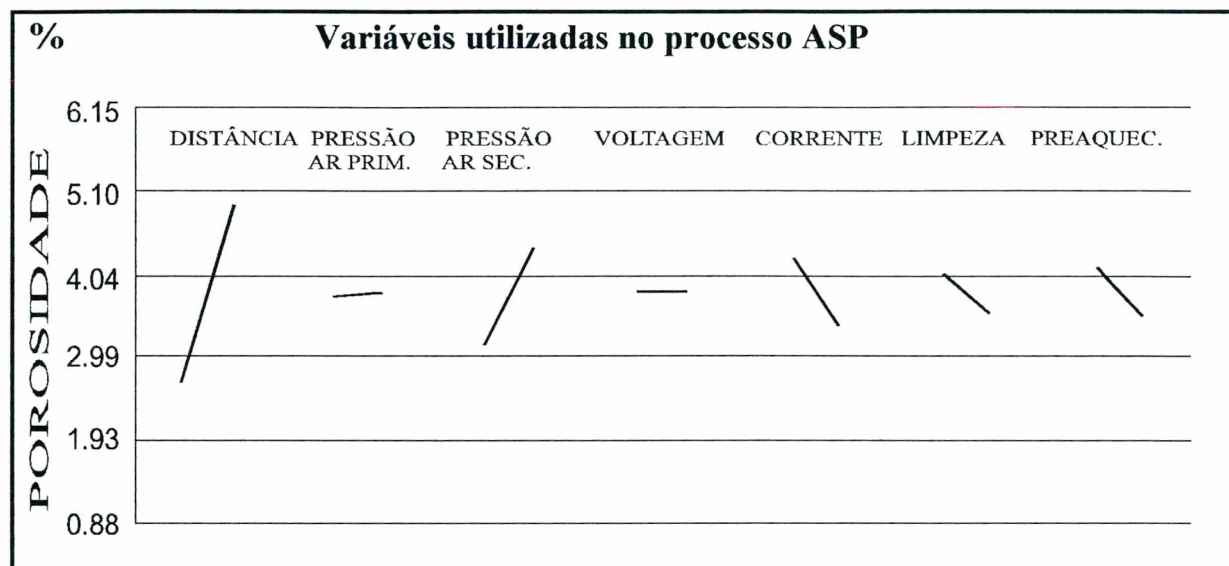


Figura 54. Influência de variáveis do processo ASP sobre a porosidade.

A tabela 34 resume os dados da análise de variância sobre a medição da porosidade dos oito experimentos realizados :

- A distância (63%), pressão de ar secundário (14%) e corrente (13%) são fatores críticos e influem significativamente sobre a variabilidade da porosidade. Preaquecimento, pressão de ar, voltagem e grau de limpeza tem efeito desprezível.

Tabela 34. Resumo dos dados da análise da variância em relação às variáveis de processo.

Variáveis	F	%
Distancia	1196	63
Pressão Ar Primário	5	0
Pressão Ar Secundário	264	14
voltagem	5	0
Corrente	236	13
Limpeza	102	5
Preaquecimento	47	3

5.2.4. Densificação por “shot peening”.

A medição da dureza nos cps ASP antes do “shot peening” também apresentou dificuldade de leitura associada a microestrutura não homogênea da camada depositada contendo porosidade e óxidos. O resultado apresentado na tabela 35 corresponde a um alumínio “duro” [257].

Tabela 35. Dureza média das camadas depositadas pelos processo de AT ASP.

Processo de aspersão térmica	Dureza HV.025	
	média	desvio
Arco elétrico ASP	42	5

Tabela 36. Resultados da medição da dureza nos cps com “shot peening” - ASP.

Distância de medição Desde a superfície da camada [μm]	Camada depositada pelo processo ASP			
	Medições			Média HV0.25
	1	2	3	
10	100	90.3	88.0	92.8
20	95.7	88.7	85.7	90.0
30	81.1	70.1	52.0	67.7
40	59.1	56.0	49	54.7
50	63.5	63.3	53.4	60.1

Com o shot peening a dureza média da camada superficial passa de 42 HV (região 1 tabela 35) para cerca de 90 HV (tabela 36). Na figura 55 observa-se compactação da camada de aproximadamente $120\mu\text{m}$ de espessura, porém não totalmente homogênea e ainda com alguns poros. A camada apresenta maior compactação que a obtida no cp do processo a chama FS. Foi observada presença de trincas após “shot peening” (figura 56) provavelmente associada a excessiva pressão ou tempo de jateamento.

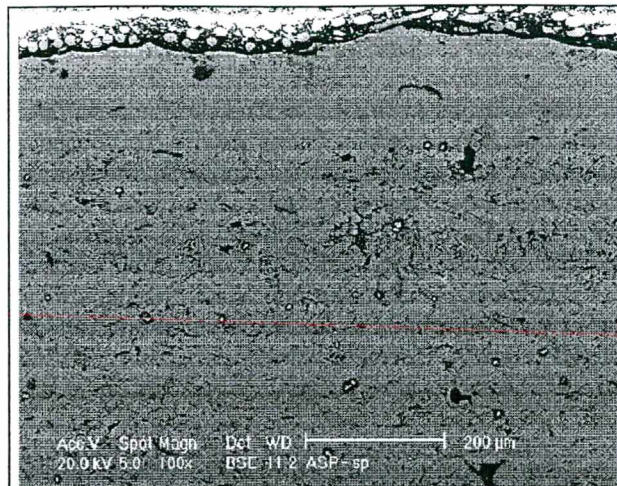


Figura 55. Microestrutura do efeito do “shot peening” sobre cp aluminizado pelo processo ASP

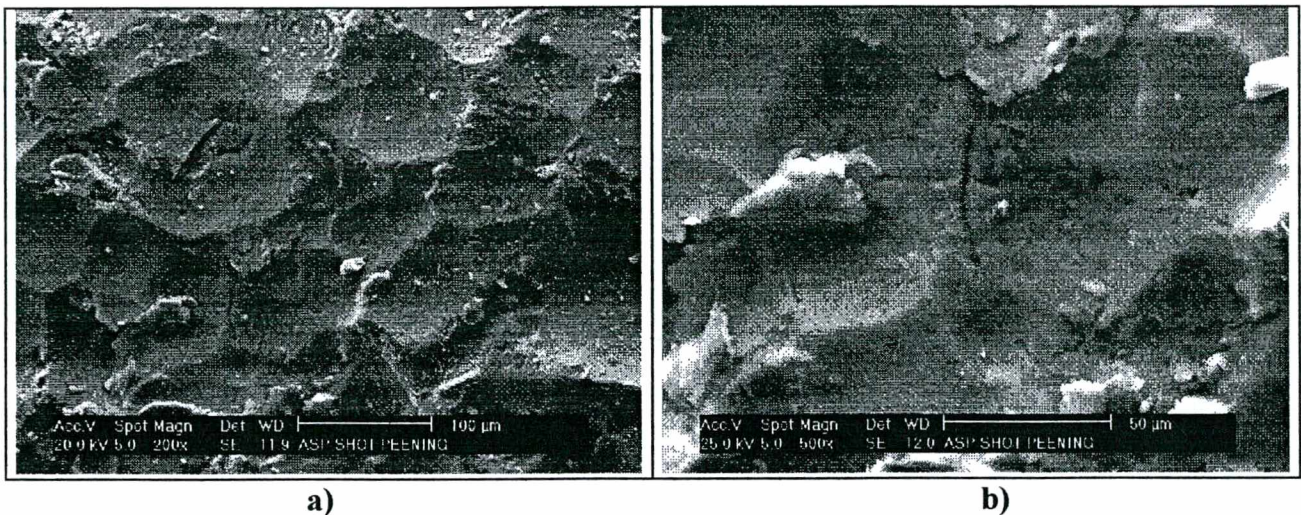


Figura 56. Estrutura da superfície da camada de Al depositada por ASP após “shot peening”.
a) 200x e b) 500x.

Outro fator a considerar é a rugosidade da superfície dos cps submetidos a “shot peening”. Conforme medições realizadas após AT a rugosidade R_y foi de 92 μm após “shot peening” ficou como segue: **média = 58.3 μm** , desvio = 13 [58.9, 75.2, 40.4, 53.8, 63.1].

5.2.5. Discussão e comentários do processo a arco ASP.

De acordo com os resultados da medição da aderência por tração, pode-se deduzir que a obtenção destes elevados valores nas oito condições testadas no processo ASP está relacionada ao elevado calor que transferem as partículas de Al. A fusão a elevada temperatura ($> 4000\text{ }^\circ\text{C}$) e o fato que o ar comprimido no passagem pelo arco elétrico se dissocia, permitem que a

oxidação ocorra a elevada temperatura, com isso, a formação do óxido contendo Al líquido em seu interior, permite no momento do impacto transferir elevado calor ao substrato.

De acordo aos valores de aderência obtidos, a formação de óxidos não afetou significativamente a aderência, mais bem, permitiu a transferência do calor suficiente para garantir o ancoramento do alumínio ao substrato, inclusive obtendo-se difusão do alumínio no aço, permitindo com isso a atuação do mecanismo de aderência metalúrgico. Tudo isto foi verificado quando foram realizadas as observações sobre a deposição do alumínio sobre substrato sem e com preaquecimento (figura 48) e sobre os tipos de ruptura no ensaio de aderência (figura 49).

De acordo com a metodologia estatística adotada e da análise dos resultados a melhor combinação de aspersão para o processo arco elétrico é a seguinte:

Distância	Pressão ar primário.	Pressão ar secundário	Vtagem	Corrente	Limpeza	Preaquecimento
100 mm	70 psi	50 psi	32 V	160 A	Sa3	TA

Em relação aos resultados da medição da aderência por tração e da porosidade, pode-se comentar que o preaquecimento mantém seu efeito benéfico para atingir os mais elevados valores de aderência e baixa porosidade, além de, facilitar a formação de panquecas homogêneas, reduzir os salpicos e contribui à difusão do Al no aço. Porém, sua utilização é desnecessária, para atingir elevados valores de aderência.

A distância de projeção de Al pistola/substrato transforma-se em um fator importante de acordo à característica de desempenho que seja exigida do revestimento de Al. Se por um lado, a camada de Al vai ser solicitada principalmente à tração, as distâncias testadas (100 e 300 mm) não representam influência significativa para obter camadas de elevada aderência. Por outro lado, se o requisito é a obtenção de camadas com mínima porosidade (resistentes à corrosão), a

distância transforma-se em um fator muito importante. Por exemplo, nas experiências testadas, condições de AT A6 e A8 (distância 300 mm) a porosidade obtida nestas condições foi cinco vezes maior à obtida na condição A2. Isto ficou verificado na observação da ruptura no ensaio de aderência, onde a maior quantidade de porosidade facilitou o aparecimento de falhas na camada (ruptura por aderência e coesão). Isto representa que mesmo atingindo valores de aderência adequados, a qualidade do revestimento ficaria comprometida na presença de uma camada com maior porosidade.

A distância de projeção neste processo é largamente pesquisada por Amin [139-141], que constatou que o aumento da distância de projeção das partículas até o substrato para distâncias superiores a 150 mm, produz um incremento significativo nos teores de porosidade (figura 15). Nessa pesquisa, nas condições de AT A5 até A8, onde foi utilizada a distância de 300 mm, não foi verificado um aumento exagerado da porosidade, toda vez que em média se produz um aumento da porosidade até 5%. Valor considerado baixo, quando comparado aos valores elevados de aderência obtidos e aos valores de porosidade publicados pela literatura especializada.

Outro fator importante é o grau de limpeza, nesta pesquisa ficou verificado que pode ser atingido valores elevados de aderência com qualidade de limpeza Sa2,5. Comentário adicional deve ser dito no aspecto que a utilização de limpeza Sa2,5 produz um maior consumo de Al, pelo efeito aluminotérmico que se produz pela reação do Al com o óxido de ferro residual aderido na superfície do substrato, fato comentado por Staton [85].

Na avaliação da aderência por dobramento também verificou-se que o preaquecimento permite maior aderência. Foi verificado nos cps sem preaquecimento o aparecimento de trincas na superfície de dobramento.

5.3. Processo a chama HVOF.

5.3.1. Aderência por tração.

A tabela 37 traz os valores de aderência obtidos nas oito condições de teste.

Tabela 37. Aderência de camadas depositadas por aspersão a chama de alta velocidade - HVOF

Exp. ↓	Rugosidade substrato Ry [μm]	Espessura camada [μm]		Aderência [MPa]	Tipo de Ruptura	
H1	64.1	x = 378	s = 5.6	33,84	100% adesivo	
				30,96	100% adesivo	
				17,67 [37.6]*	x = 23,4	100% adesivo [adesivo]
				17,63 [39.1]*		100% adesivo [adesivo]
				17,04 [32.7]*		100% adesivo [adesivo]
H2	73.2	x = 388	s = 13.2	25,40	100% adesivo	
				18,34	100% adesivo	
				25,31	x = 21,9	100% adesivo
				16,41	100% adesivo	
				24,14	100% adesivo	
H3	63.3	x = 390	s = 10.0	21,22	100% adesivo	
				15,76	100% adesivo	
				13,57	x = 19,8	100% adesivo
				21,57	100% adesivo	
				24,02	100% adesivo	
H4	65.0	x = 396	s = 11.6	20,00	100% adesivo	
				20,31	100% adesivo	
				20,00	x = 20,8	100% adesivo
				20,11	100% adesivo	
				23,35	100% adesivo	
H5	57.7	x = 408	s = 12.8	19,80	100% adesivo	
				19,29	100% adesivo	
				18,10	x = 18,3	100% adesivo
				17,04	100% adesivo	
				17,20	100% adesivo	
H6	59.3	x = 400	s = 7.1	24,10	100% adesivo	
				20,82	100% adesivo	
				23,94	x = 23,0	100% adesivo
				22,85	100% adesivo	
				23,05	100% adesivo	
H7	66.5	x = 390	s = 10.2	24,02	100% adesivo	
				22,48	100% adesivo	
				19,52	x = 22,0	100% adesivo
				22,11	100% adesivo	
				21,91	100% adesivo	
H8	69.3	x = 386	s = 9.7	23,15	100% adesivo	
				17,00	100% adesivo	
				21,53	x = 21,4	100% adesivo
				24,14	100% adesivo	
				21,33	100% adesivo	

[]* = testes refeitos com adesivo Araldit.AW 106 com endurecedor HV 953U.

Verifica-se ao analisar a tabela 37 que a ruptura em todos os cps foram no adesivo com valores em torno de 20 MPa, o que impossibilita a definição da influência das variáveis de processo na aderência, pois esses valores são os mínimos que a camada suporta. Para tal análise será adotada outra propriedade da camada, a porosidade. Por outro lado pode-se afirmar que na maioria das condições adotadas nesse processo (HVOF) os resultados de aderência obtidos foram superiores aqueles obtidos nos processos FS e ASP.

Observações sobre a deposição de Al sobre substrato com e sem preaquecimento.

A figura 57 mostra a microestrutura de depósitos de algumas partículas (uma só passada da pistola) observada através de MEV. As partículas maiores não fundem e não formam panquecas no impacto com o substrato com e sem preaquecimento. Nota-se ainda ao redor das partículas arredondadas fragmentos muito finos, fato que permite deduzir que partículas menores podem fundir e fragmentar-se ao chocar com a superfície, como é observado na Figura 58.

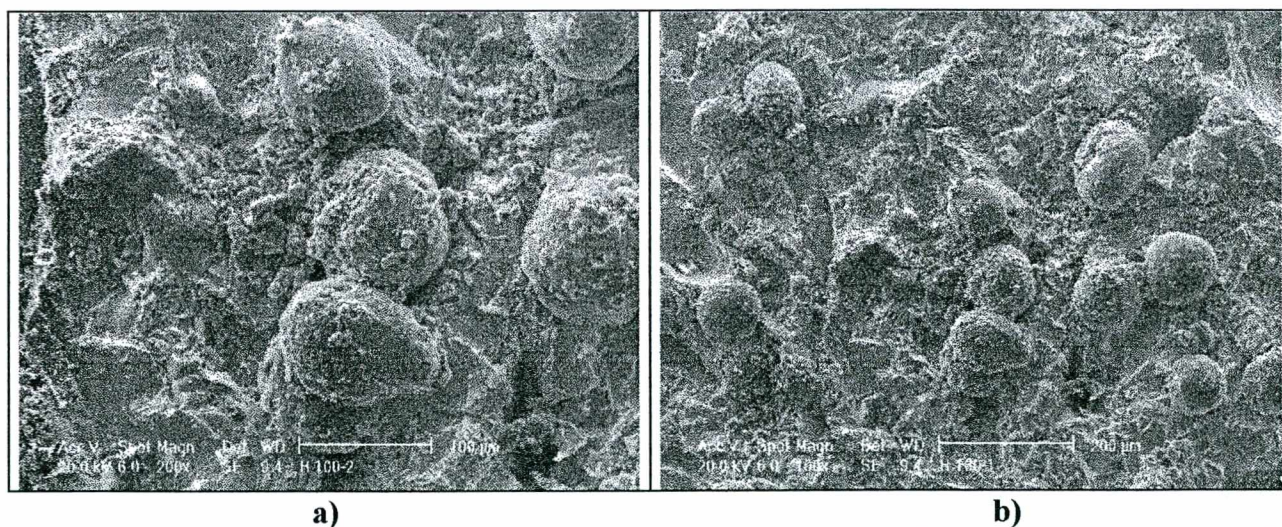


Figura 57. Processo HVOF, pó 54NS, condição H1 de AT, micrografias MEV de partícula de Al não fundidas. Substrato sem (a) e com preaquecimento a 120 °C (b).

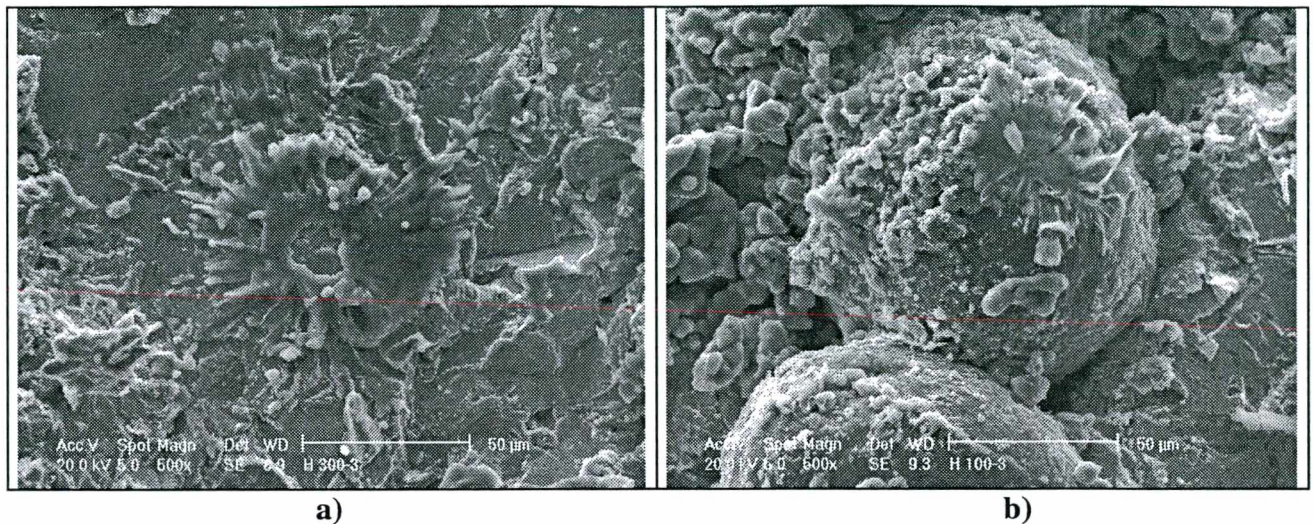


Figura 58. Processo HVOF, pó 54NS, condição H1 de AT, micrografias MEV de partículas de Al fundidas no impacto contra o substrato sem preaquecimento, a) partícula de forma de panqueca, b) partículas maiores e fragmentadas.

Através da figura 59 pode-se observar a microestrutura da superfície da camada depositada sobre substrato sem preaquecimento na condição H1 de AT do processo HVOF utilizando pó 54NS (tabela 13). A microestrutura mostra uma superfície irregular, com partículas maiores não fundidas e partículas menores fundidas e fragmentadas após o impacto.

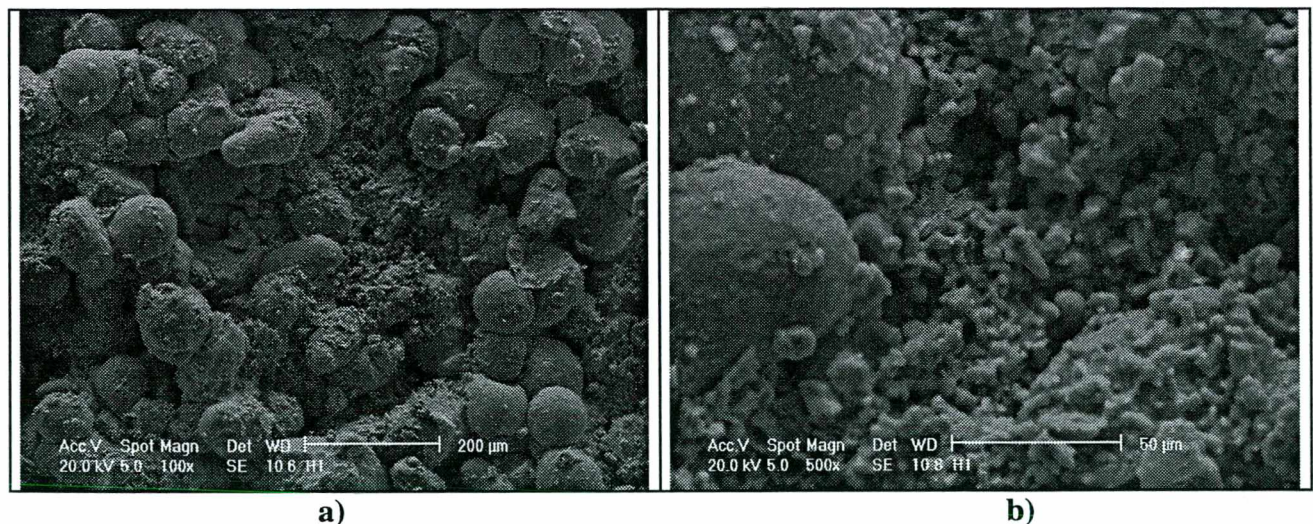


Figura 59. Processo HVOF, pó 54NS, condição H1 de AT, micrografias MEV da superfície da camada de Al (espessura $\sim 380\mu\text{m}$) depositada sobre substrato sem preaquecimento, a) 100x e b) 500x.

No processo HVOF umas das principais características é que as partículas tem mais energia cinética que térmica. Logo, sua elevada aderência é explicada pelo rompimento da

película de óxido e fusão localizada no impacto em alta velocidade com o substrato, ou contra outras partículas de camadas inferiores.

A utilização de pó de Al de granulometria considerada grosseira (-90+45 microns) foi justificado por não acarretar problemas de aglomeração e entupimento no vibrador alimentador que transfere o pó até a pistola Diamond JET. Posteriormente foi testado o pó de menor granulometria (-75+45 microns) ao instalar no equipamento um acelerador de partículas que evita o aglomeramento do pó de Al de menor granulometria. Através das microestruturas mostradas pelas figuras 60 e 61 pode-se comentar as características da deposição de camadas com pó mais fino.

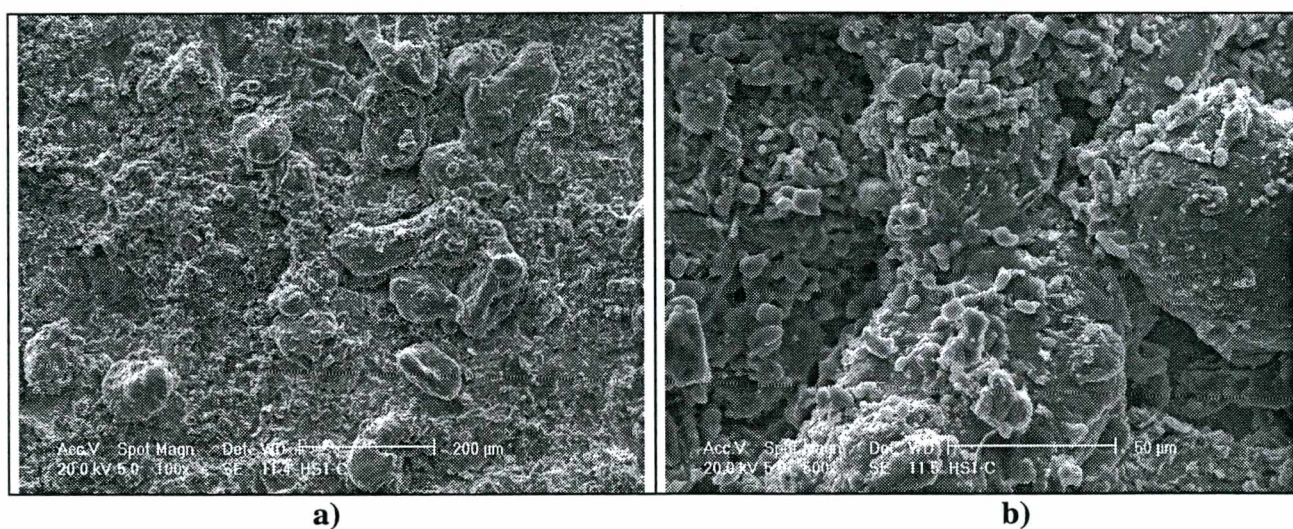


Figura 60. Processo HVOF, condição H1 de AT, pó 54NS1. Micrografias MEV de partícula de Al não fundidas. Substratos sem preaquecimento, a) 100x e b) 500x.

A figura 60a mostra a microestrutura de depósitos de algumas partículas (uma só passada) observada através do MEV, observando-se que as partículas ancoradas não formam panquecas, só deformam levemente no impacto com o substrato sem preaquecimento. Na figura 60b de maior aumento pode-se observar que ao redor das partículas não fundidas existem fragmentos muito finos preenchendo as cavidades que ficam entre os pós depositados, além observar-se a presença de uma partícula que no impacto acima de outras partícula apresenta forma de panqueca.

A figura 61 mostra a microestrutura MEV de superfície da camada de Al de $\sim 300 \mu\text{m}$ de espessura depositada com pó mais fino. Na figura 61a pode-se observar que a camada é mais compacta que a observada através da figura 59, sendo que, mantém a forma original das partículas. Na figura 61b sob maior aumento, observa-se grande quantidade de partículas fragmentadas e principalmente partículas soldadas entre si, caracterizando a existência de união metalúrgica.

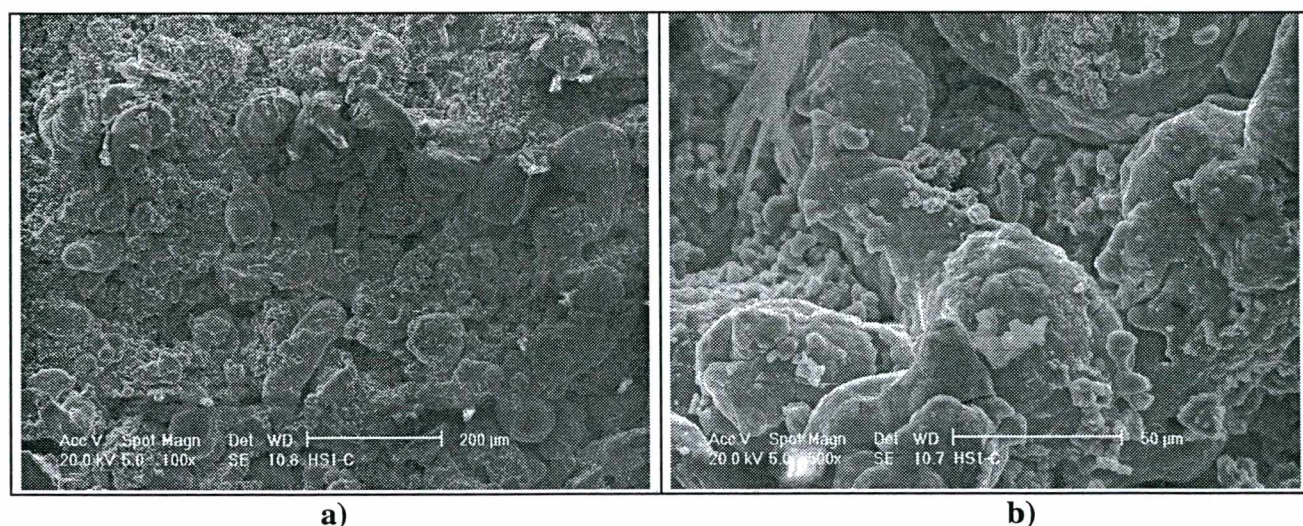


Figura 61. Processo HVOF, condição H1 de AT, pó 54NS1. Microfotografias MEV da superfície da camada de Al de $\sim 300 \mu\text{m}$ de espessura depositado em substrato sem preaquecimento, a) 100x e b) 500x.

Análise da rugosidade da superfície aluminizada

A figura 62 mostra o relevo da camada de Al de espessura de $\sim 380 \mu\text{m}$, depositada pela condição H1 de AT, bem como a curva equivalente do perfil de rugosidade R_y .

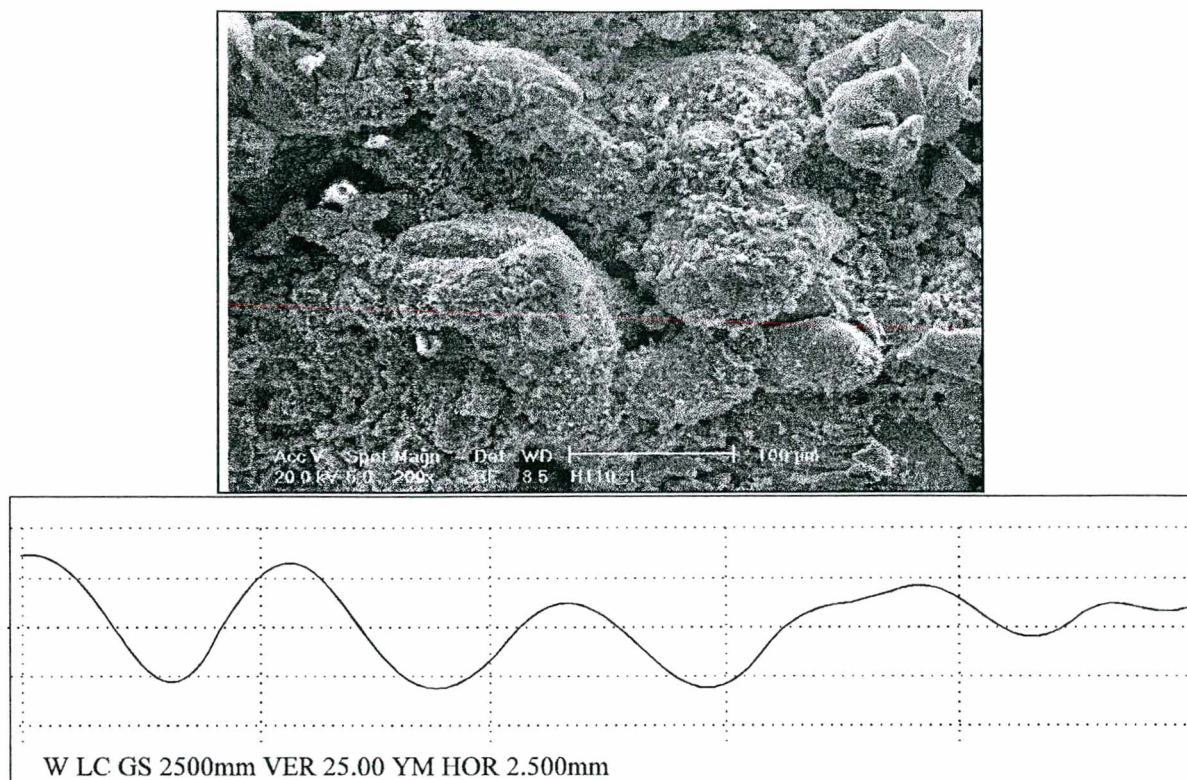


Figura 62. Estrutura da superfície aluminizada pelo processo HVOF (H1) e curva equivalente da rugosidade da camada de alumínio.

Ao comparar os resultados da medição da rugosidade superficial da camada aluminizada (181.6, 183.6, 160.5, 162.4, 187.3, média de 175.1 μm) com a rugosidade do substrato ($R_y = 64.1\mu\text{m}$) constata-se que existe aumento da superfície exposta ao meio ambiente de aproximadamente 173 %. Verificando-se que a camada de alumínio depositada pelo processo HVOF é a que mais aumenta sua superfície de exposição ao meio ambiente.

Da análise da curva equivalente do perfil de rugosidade foi comprovado que a textura é bastante irregular, favorável para ser reservatório de elementos do meio ambiente.

Também foi medida a rugosidade da superfície de Al revestida com pó mais fino (54NS1), obtendo-se rugosidade média de 120,0 μm .

5.3.2 Aderência por dobramento.

As camadas depositadas por este processo foram as que apresentaram os melhores resultados em relação a aderência por dobramento, sendo utilizada a condição de AT H1. Neste

caso também não se verificaram alterações substanciais quando usadas superfícies sem e com preaquecimento. Conforme a tabela 38 todos os testes foram classificados como ideal. A figura 63 mostra esta condição após o ensaio de dobramento.

Tabela 38. Resultados dos testes de dobramento em camadas depositadas por HVOF

Cps.	Condição de Preparação da Superfície	
	Preaquecimento	Jateada com abrasivo alundum
1	Sem	aprovada (ideal)
2		aprovada (ideal)
3		aprovada (ideal)
4		aprovada (ideal)
1	com	aprovada (ideal)
2		aprovada (ideal)
3		aprovada (ideal)
4		aprovada (ideal)

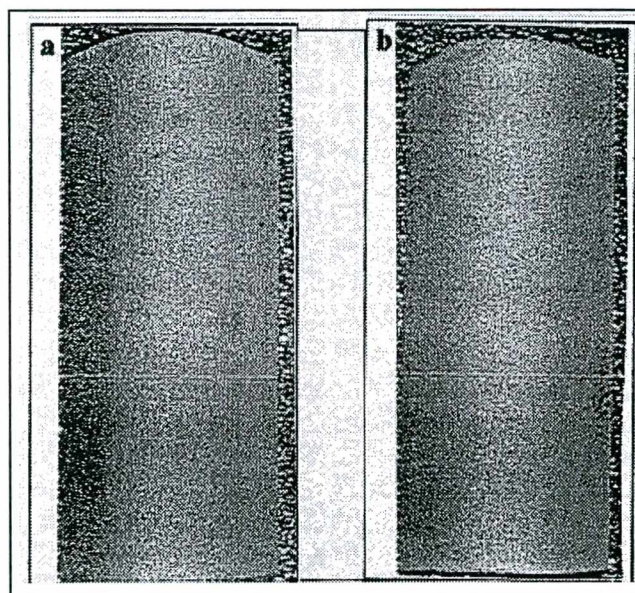


Figura 63. Ensaio de dobramento em camada depositada pelo processo-HVOF.
a) substrato sem preaquecimento b) com preaquecimento

Na figura 64 pode-se observar a camada (seção transversal) após o ensaio de dobramento. A figura 64a mostra a camada com poucas e pequenas trincas. A camada é aceita com qualidade ideal. Observa-se na figura 64a que as trincas não chegam até o substrato. Na figura 64b de maior aumento mostra-se a camada bem aderida ao substrato e a textura da camada sem deformação. Neste caso podemos também afirmar que o preaquecimento não influi na

obtenção de camadas de Al com elevada aderência.

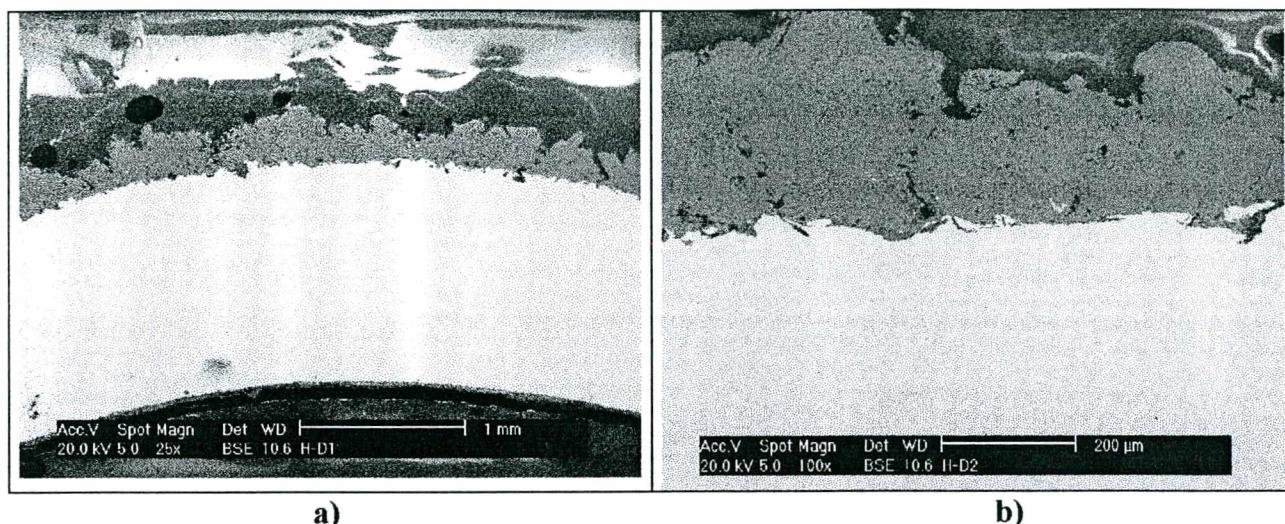


Figura 64. Microestrutura das camadas (seção transversal) de Al depositadas pelo processo HVOF (condição H1) sem preaquecimento após ensaio de dobramento, a) 25x e b) 100x.

5.3.3. Porosidade.

Conforme os resultados da tabela 39 as condições experimentais que apresentam menor nível de porosidade são os experimentos H1 e H8, sendo que a condição H1 tem a menor quantidade de poros (76) com área média de $15 \mu\text{m}^2$.

Tabela 39. Resultados da medição da porosidade em cps aluminizados pelo processo HVOF.

Condição de AT	Porcentagem de poros	Área média	Número de poros
	%	μm^2	#
H1	0.4	14.6	76
H2	1.0	16.4	177
H3	2.6	12.9	617
H4	1.6	12.6	376
H5	3.0	14.7	601
H6	2.4	16.2	438
H7	1.9	13.2	428
H8	0.7	9.9	199

Da análise dos dados da medição da fração de área (porosidade), contata-se que os valores são baixos (média 1,6% nos oito experimentos) e correspondem aos dados publicados pela literatura [95, 134]. A quantidade de poros é elevada, em compensação sua área média é bastante pequena ($\sim 14 \mu\text{m}^2$).

A figura 65 mostra a micrografia do cp H1 que tem a menor porosidade (0,4%), localizada nos contornos das partículas, ademais observa-se sua imagem binarizada. Destaca-se na figura 65 que os vazios que ficam ao redor das partículas são considerados poros, sendo que estes não formam parte dos defeitos na formação das panquecas como nos processos FS e ASP.

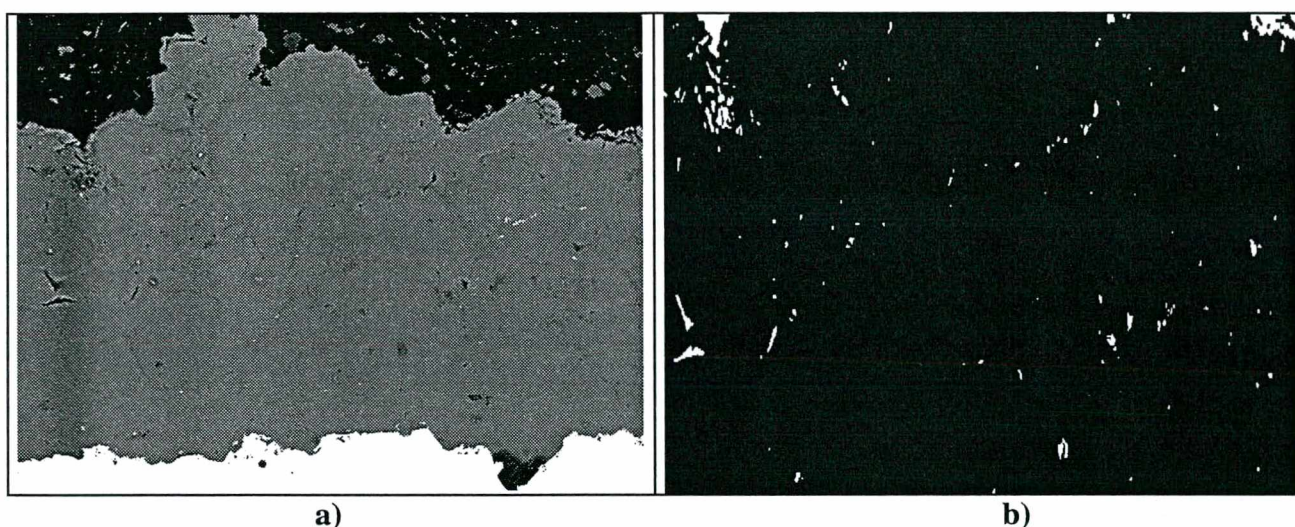


Figura 65. Processo HVOF, a) microestrutura do cp H1 de menor porosidade (~0.4%), b) imagem binarizada.

Análise estatística dos resultados.

A figura 66 permite observar que o fluxo de nitrogênio é o fator de maior influência na porosidade. O aumento do fluxo de nitrogênio de 70 a 80 fica evidenciado principalmente no número de poros, das quatro condições que utilizaram o maior fluxo (H3, H4, H5, H6) a média da quantidade de poros é de 508 e no caso da utilização de menor fluxo é de só 220 poros. Sendo que a variação da área média dos mesmos é mínima ($14 \mu\text{m}^2$ para o maior fluxo e $13.5 \mu\text{m}^2$ para o menor). Um detalhe importante a ser destacado é que nos fatores pressão de oxigênio, fluxo de nitrogênio e fluxo de propano, de regulagem no equipamento, permitem obter camadas com menor porosidade quando encontram-se no nível 1 (menor valor considerado na matriz experimental), o que representa que as partículas transferidas pela chama permanecem maior tempo aquecidas, por conseguinte, rompem com mais facilidade no momento do impacto no

substrato ou outras partículas já depositadas, preenchendo com maior facilidade os vazios que ficam entre as partículas maiores que só deformam.

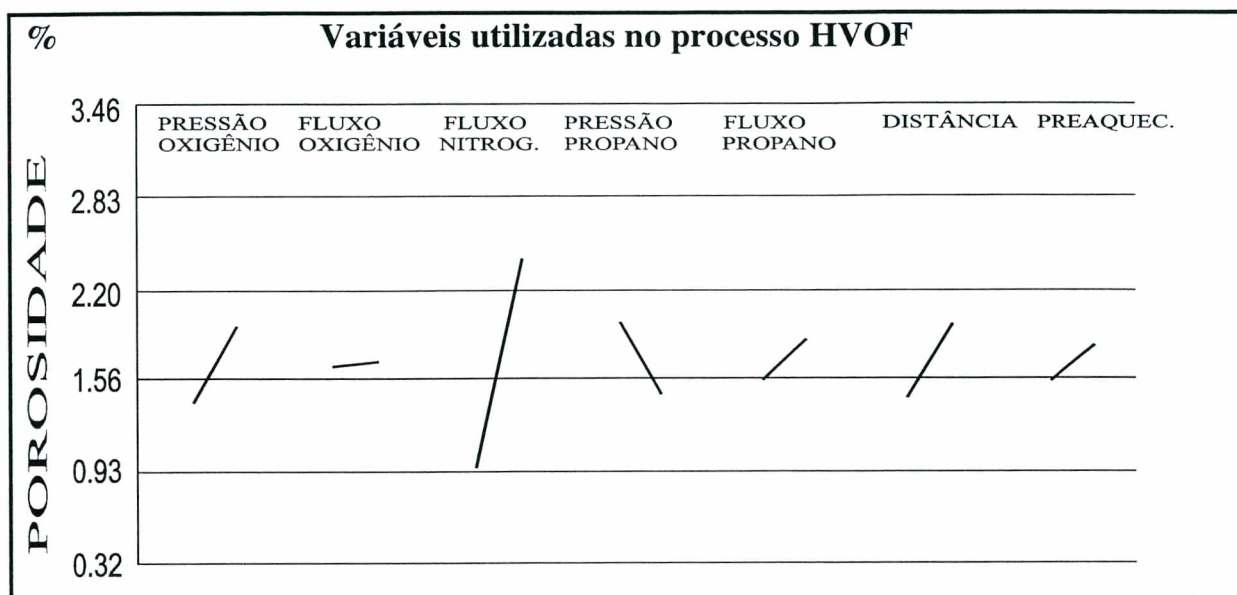


Figura 66. Influência de variáveis do processo HVOF sobre a porosidade.

A tabela 40 resume os dados da análise de variância sobre a medição da porosidade dos oito experimentos realizados, onde:

- O fluxo de nitrogênio é o fator mais crítico e influi significativamente (>60%) sobre a variabilidade da porosidade. Seguem em ordem decrescente a pressão de oxigênio, a distância, a pressão e o fluxo de propano. O fluxo de oxigênio e o preaquecimento tem efeito desprezível.

Tabela 40 . Resumo dos dados da análise de variância em relação às variáveis de processo.

Variáveis	F	%
Pressão oxigênio	63	10
Fluxo Oxigênio	0	0
Fluxo Nitrogênio	408	63
Pressão Propano	52	8
Fluxo Propano	21	3
Distância	56	9
Preaquecimento	13	2

5.3.4. Densificação por “shot peening”

O resultado da medição da dureza encontra-se na tabela 41, a média de 47 HV correspondendo a um alumínio “extra duro” para o caso da camada HVOF [257], ressaltando também que as medições apresentaram dificuldade de leitura associada a microestrutura não homogênea da camada. As medições após a densificação encontram-se na tabela 42, verifica-se um leve aumento da dureza (média de 54.2 HV0.25). Foi utilizada uma pressão de 75 psi no jato das esferas de vidro.

Tabela 41. Dureza média das camadas depositadas pelos processo de AT HVOF.

Processo de aspersão térmica	Dureza HV.025	
	média	desvio
Chama HVOF	47	6

Tabela 42. Resultados da medição da dureza nos cps com “shot peening”- HVOF.

Distância de medição desde a superfície da camada [μm]	Camada depositada pelo processo HVOF			
	Medições			Média HV0.25
	1	2	3	
10	48,7	57,4	56	54,0
20	61	59,7	56	58,9
30	51,3	52,9	44,8	49,7
40	56,6	55,3	55,8	55,9
50	51,1	45,4	60,4	52,3

Na figura 67 observa-se que o efeito do “shot peening” produz excelente compactação da camada de aproximadamente 150 μm , totalmente homogênea na área que atingiu a maior compactação dos três processos estudados.

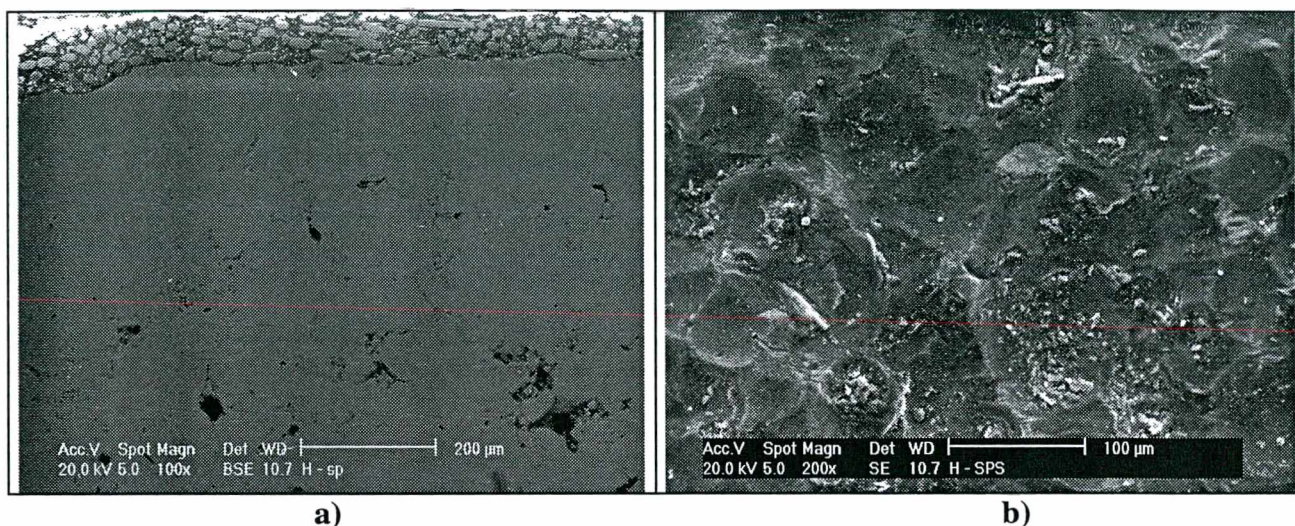


Figura 67. Microestrutura do efeito do “shot peening” (a) vista corte transversal (b) vista sobre cp aluminizado pelo processo HVOF

A rugosidade da superfície dos cps submetidos a “shot peening” passou de Ry 175 μm para **média = 69.4 μm** , desvio = 14 [74.4, 77.4, 84.0, 48.3, 62.9]

Destes resultados pode-se constatar que o “shot peening” produz na superfície da camada de Al uma diminuição da rugosidade, que é máxima no caso do cp HVOF.

5.3.5. Discussão e comentários do processo a chama HVOF.

A análise estatística do efeito de variáveis operacionais sobre a aderência foi nesse caso impossibilitada pela falha sempre no adesivo no ensaio de tração. Foram testados oito adesivos de cura a frio [258], dos quais só três permitem medir tensões de aderência superiores as exigidas pelas normas AWS e Petrobras.

A análise estatística, baseada na variação da porosidade, mostrou que o fluxo de nitrogênio é a variável principal afetando essa propriedade e a variação da distância de projeção, dentro da faixas utilizadas (150/300 mm), não apresentou importância significativa nos resultados de aderência e porosidade.

De acordo com a metodologia estatística adotada e da análise dos resultados da medição da porosidade a melhor combinação de aspersão para o processo HVOF é a seguinte:

Pressão Oxigênio	Fluxo Oxigênio	Fluxo Nitrogênio	Pressão propano	Fluxo propano	Distância	Preaquecimento
150 psi	42 FMR	70 [*]	120 psi	40 FMR	150 mm	TA

[1 **FMR Oxigênio**]=6,3 SLPM / [1 **FMR Propano**]= 1,7 SLPM / (SLPM = Standard liter per minute)

[*] = unidade do fluxo de nitrogênio especificado no manual da pistola DJ 2004 a 125 psi de pressão.

Neste processo é importante comentar que a chama (mistura de oxigênio/propano) forma parte da zona de transferência, a elevada velocidade da propagação da chama, permite que esta seja mantida até distâncias próximas do substrato. Isto é possível pelas utilização de elevadas pressões do oxigênio e propano (120 a 180 psi), gases que misturados e em combustão adquirem elevada velocidade de propagação. Por conseguinte, o fato que o menor fluxo de nitrogênio seja o fator de maior importância (>60%) permite que as partículas (pós) fiquem mais tempo na zona de transferência, pelo que absorvem mais calor, permitindo com isso, a fusão de algumas partículas de menor tamanho no impacto com o substrato, garantindo a aderência entre as partículas maiores.

Destaca-se que neste processo o efeito do preaquecimento tem efeito totalmente desprezível na obtenção das camadas de baixa porosidade. Este fato também foi verificado quando avaliada a condição H1 de menor porosidade no ensaio de aderência por dobramento. As camadas depositadas por este processo foram os que apresentaram os melhores resultados. As figuras 63 e 64 mostraram que estas camadas foram aprovadas com condição ideal. Isto permite deduzir que as camadas depositadas por este processo são as de maior utilidade.

Pode-se concluir que através do processo HVOF se obtém camadas de alumínio de maior aderência e menor porosidade quando comparados aos processos FS e ASP. As excelentes características de aderência e porosidade das camadas depositadas por este processo poderiam ser ainda melhor pela utilização de pistolas mais modernas de maior velocidade de transferência das partículas e inclusive com utilização de arame como material de aspersão.

6. Resistência a corrosão das camadas de Al.

A resistência a corrosão dos revestimentos de Al obtidos pelos processos FS, ASP e HVOF foi verificada através de ensaios em câmara de névoa salina e através da utilização das técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica anódica e de resistência à polarização, junto ao Laboratório de Corrosão – DACOR do Instituto Nacional de Tecnologia - INT de Rio de Janeiro [69, 259].

Antes desses resultados específicos cabe abordar nesse ponto as seguintes características das camadas de alumínio que podem afetar a resistência à corrosão do revestimento e do substrato de aço carbono:

- tipo e teor de óxidos,
- a rugosidade superficial e
- formação de intermetálicos FeAl.

6.1. Características das camadas de Al.

Tipo e teor do Óxidos de Alumínio.

A determinação da natureza do óxido formado na superfície da camada de Al não foi possível em laboratório pela impossibilidade de contar com equipamentos que possam medir faixa de espessura da ordem de **nm** (nanometro). Portanto, a identificação do tipo de óxido foi feita de acordo com dados da literatura [153,154,159,161].

A quantificação do teor de óxidos na camada também apresentou muitas dificuldades, após variados intentos em diferentes laboratórios de análises química a determinação foi feita no laboratório de absorção atômica do CENPES/Petrobrás.

Na tabela 43 são apresentados os teores médios das medições realizadas de acordo à metodologia apresentada no item 4.4.4. e em duplicata.

Tabela 43. Teor de óxidos nas camadas de Al [260].

Condição de aspersão térmica	Teor de óxido de Al (camada de ~ 300 µm)
Processo a chama FS (condição F3)	1.3 %
Processo Arco ASP (condição A2)	6.8 %
Processo a chama HVOF (condição H1)	7.7 %

Os resultados para os processos FS e ASP ficam dentro dos dados fornecidos pela literatura especializada [78, 93]. Porém o teor de óxido correspondente ao processo HVOF ficou acima dos valores publicados para diferentes revestimentos.

O baixo teor de óxidos do processo FS é explicado observando que nos gases da região de transferência (N_2 - CO_2 - CO - H_2O [7]) não há oxigênio livre para a oxidação das partículas fundidas, restando só a oxidação quando a camada fica exposta ao ar do meio ambiente (mecanismo de oxidação 3 – item 3.2.2).

No caso do processo ASP o elevado teor de óxidos (6,8%) é justificado pela oxidação que se produz no bico da pistola e na zona de transferência até o substrato, somado à oxidação ao ar do meio ambiente. Neste processo atuam os mecanismos 1 e 3 de oxidação, sendo o mecanismo 1 o mais importante porque permite que a camada fique com filmes óxidos entre as panquecas.

O maior teor de óxido medido corresponde aos cps HVOF, justificado pela maior área exposta de pó de alumínio (que não funde e que já tem uma película de óxido) a ser passivada, e por atingirem os cps maior temperatura durante a aluminização. Isso facilita a maior oxidação quando os revestimentos ficam expostos ao ar do meio ambiente, isto é, atua principalmente o mecanismo de oxidação 3, verificando-se o afirmado por Ballard [132] que diz que a maior oxidação ocorre após finalizada a AT.

Quanto ao tipo de óxido formado durante a AT admite-se conforme a literatura que no caso do processo a chama FS seria um hidrato do tipo $Al_2O_3 \cdot 3 H_2O$ Bayerita [159]. Este mesmo óxido supõe-se formar nas camadas depositadas pelo processo HVOF.

No caso do processo ASP o tipo de óxido formado a temperaturas mais elevadas tem características da Bohomita [154].

Formação de intermetálicos na interface Al/aço.

Na aspersão pelos processos FS, ASP e HVOF é possível que o Al seja difundido no aço. Os resultados dessa avaliação através do MEV a 5 µm no interior do substrato são apresentados na tabela 44. O processo ASP permite mais difusão do Al no aço, mas ainda pouco para formar intermetálicos FeAl segundo o diagrama binário FeAl (figura 17), o que foi comprovado através de difração de raios-x.

Tabela 44. Análise por MEV do Alumínio no substrato de aço.

Processo de AT cps	Elementos presentes			
	Alumínio		Ferro	
	% peso	% Atômico	% peso	% Atômico
ASP (A1)	3.12	6.25	99.40	98.78
HVOF (H1)	0.63	1.30	99.37	98.70
FS (F1)	0.59	1.22	96.88	93.75

Por outro lado, após TT a 400°C por uma hora a difração de raios-x nos cps aluminizados indica que na zona de ligação só o intermetálico Fe₄Al₁₃ poderia estar presente em pequena quantidade nos cps FS e ASP, nada sendo encontrado no cp HVOF.

Após tratamento térmico a 650 °C / 1 hora segundo a técnica da difração por raios-x é possível a presença dos seguintes intermetálicos:

- processo FS: Fe₄Al₁₃, Fe₂₄Al_{76.8}, FeAl₂, FeAl, Fe₂Al₅.
- processo ASP: Fe₄Al₁₃, Fe₂₄Al_{76.8}, FeAl₂, FeAl, FeAl₅, Fe₃Al.
- processo HVOF: Fe₄Al₁₃, Fe₂₄Al_{76.8}, FeAl₂, FeAl, FeAl₅, Fe₃Al, Fe₁₄Al₈₆.

Área superficial real das camadas aluminizadas.

A rugosidade R_y do revestimento de alumínio obtido pelos diferentes processos de AT foi medida com rugosímetro de bancada (cap. 5) verificando-se que existe um aumento da superfície aluminizada. Entretanto para obter a área superficial real dos cps aluminizados por FS, ASP e HVOF a ser considerada nos ensaios eletroquímicos foi utilizada a técnica de análise de imagem, a que foi utilizada por ser de maior precisão e mais confiável.

A partir da determinação do comprimento de projeção da superfície real se fez a correção da área de contato - solução de teste e camada de Al - para os ensaios eletroquímicos de polarização anódica e de resistência à polarização - R_p .

O aumento médio é obtido pelos seguintes fatores de multiplicação:

* FS = 1.30;

* ASP = 1.27;

* HVOF = 2.53

6.2. Comportamento à corrosão em câmara de névoa salina.

No ensaio de névoa salina após 1012 horas nenhum dos cps apresentou corrosão do substrato ferroso. Ou seja, não foi verificada corrosão vermelha procedente do aço carbono, demonstrando a eficiência destes revestimentos de Al em proteger o metal de base.

Contudo, apesar da excelente proteção proporcionada ao aço pelos revestimentos dos três processos de AT testados, considerações devem ser feitas com relação ao processo de corrosão das distintas camadas aluminizadas.

Na tabela 45 são apresentados os resultados das inspeções visuais dos cps aluminizados nas condições de AT F3 (FS), A2 (ASP) e H1 (HVOF). O aspecto final dos cps submetidos ao ensaio de névoa salina aparece nas figuras 68 até 73.

Menos de 432 horas de ensaio foram suficientes para o aparecimento de produtos de corrosão branca (do Al) sobre 10% da superfície de cps revestidos pelos processos de AT a

chama oxiacetilênica (FAL). Nos cps HVOF demorou um pouco mais para o aparecimento de tais produtos na superfície.

Nos cps ASP não houve o aparecimento de corrosão branca durante todo o período do ensaio, notando-se apenas um leve escurecimento da superfície e aparecimento de manchas provocadas pela ocorrência de oxidação mais forte nas regiões dos furos de fixação.

Tabela 45. Aspecto visual parcial e final dos cps revestidos pelos processos FS, ASP e HVOF.

Processo / Condição de Aspersão Térmica do substrato	cp	Tempo de ensaio [horas]				
		24	432	576	840	1012
<i>Figura 68</i> FAL / sem preaquecimento	A	e	cb	cb [↗]	cb [↗]	cb [↗]
	B	e	cb	cb [↗]	cb [↗]	cb [↗]
	C	e	cb	cb [↗]	cb [↗]	cb [↗]
<i>Figura 69</i> FAL / preaquecido a 120 °C	A	cb	cb	cb [↗]	cb [↗]	cb [↗]
	B	cb	cb	cb [↗]	cb [↗]	cb [↗]
	C	cb	cb	cb [↗]	cb [↗]	cb [↗]
<i>Figura 70</i> AAL / sem preaquecimento	A	e	e	e	e	e
	B	e	e	e	e	e
	C	e	e	e	e	e
<i>Figura 71</i> AAL / preaquecido a 120 °C	A	e	e	e	e	e
	B	e	e	e	e	e
	C	e	e	e	e	e
<i>Figura 72</i> HAL / sem preaquecimento	A	e	e	cb	cb [↗]	cb [↗]
	B	e	e	cb	cb [↗]	cb [↗]
	C	e	e	cb	cb [↗]	cb [↗]
<i>Figura 73</i> HAL / preaquecido a 120 °C	A	e	e	cb	cb [↗]	cb [↗]
	B	e	e	cb	cb [↗]	cb [↗]
	C	e	e	cb [↗]	cb [↗]	cb [↗]

e ⇒ escurecimento da superfície;

cb ⇒ corrosão branca (do alumínio) ~ 10 % da superfície;

cb[↗] ⇒ corrosão branca em ~ 50% da superfície;

cb[↘] ⇒ corrosão branca em ~ 80% da superfície;

cb[↖] ⇒ corrosão branca em toda superfície

- sem cb ou com leve cb ao final do ensaio
- com cb em ~ 50% da superfície ao final do ensaio
- com cb em > 80% da superfície



Figura 68. Superfície do cp FAL s/p. após ensaio de névoa salina.

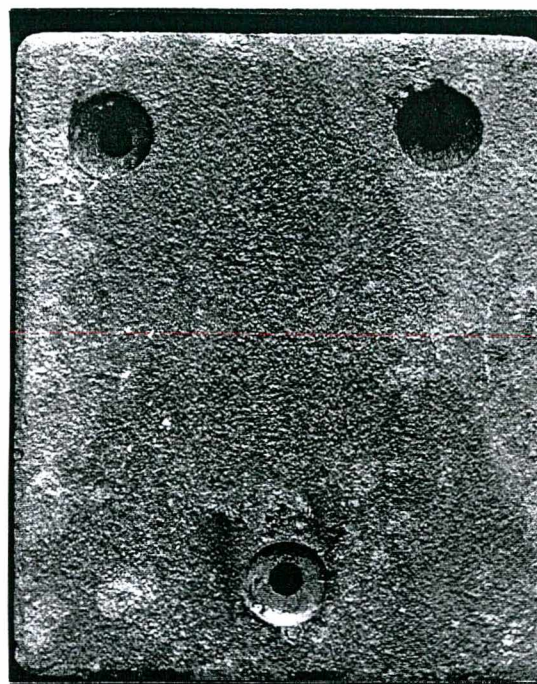


Figura 69. Superfície do cp FAL c/p após ensaio de névoa salina.

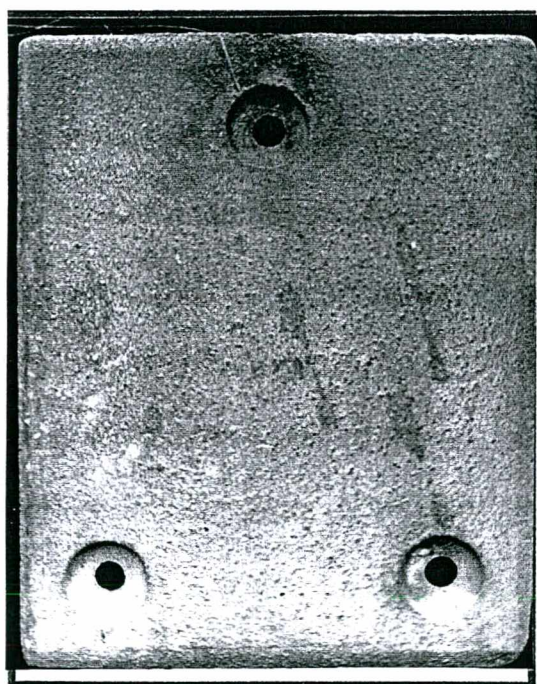


Figura 70. Superfície do cp AAL s/p após ensaio de névoa salina



Figura 71. Superfície do cp AAL c/p após ensaio de névoa salina

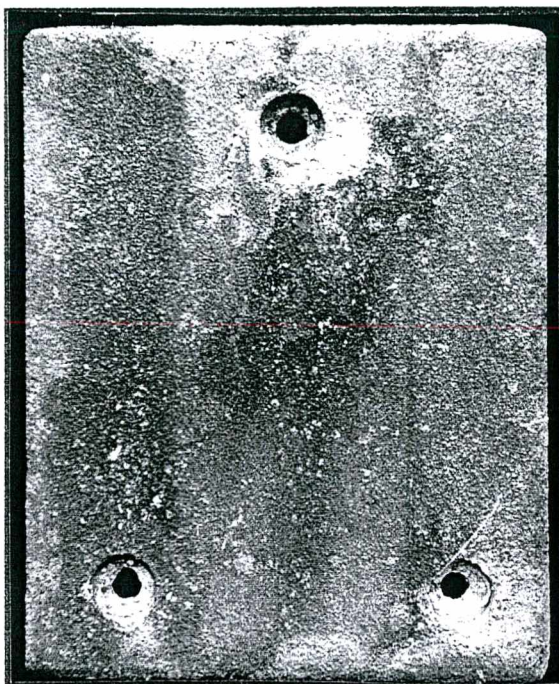


Figura 72. Superfície do cp HAL s/p após ensaio de névoa salina

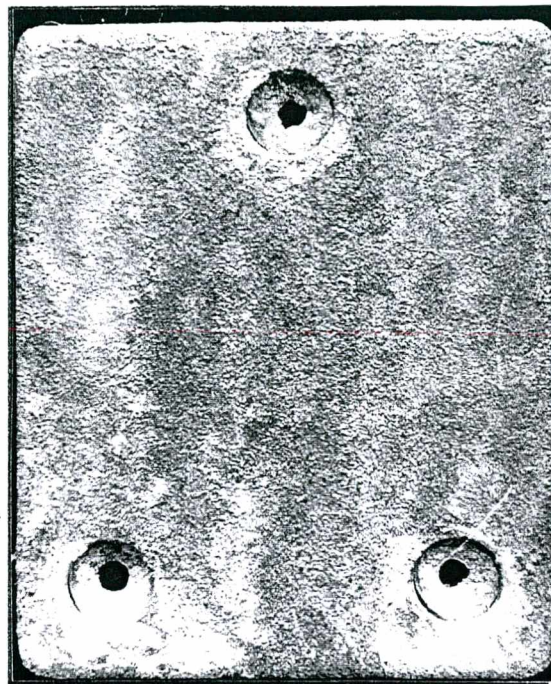


Figura 73. Superfície do cp HAL c/p após ensaio de névoa salina

6.3. Comportamento à corrosão em câmara de névoa salina de camadas com tratamentos adicionais.

A tabela 46 reúne os resultados das inspeções visuais após diferentes períodos de tempo. As figuras 74 até 86 mostram o aspecto final dos cps após 1012 horas de ensaio de névoa salina.

a) Efeito do “shot peening”.

“Shot peening” sobre cps aluminizados por FS (figura 74).

O “shot peening” das camadas depositadas pelo processo FS retarda e diminui a formação dos produtos de corrosão branca até ~ às 840 horas. Entretanto ao final do ensaio a quantidade de produtos de corrosão superficial é a mesma.

“Shot peening” sobre cps aluminizados por ASP (figura. 77).

Neste caso aparece corrosão branca aproximadamente às 570 horas. A camada é mais densa, porém durante a fase de “shot peening” ficou fragilizada (aparecem trincas na superfície, como foi observado na figura 66).

“Shot peening” sobre cps aluminizados por HVOF (figura 82).

O efeito positivo no meio corrosivo de teste é menos significativo, supostamente pela camada original já ter pouca porosidade grosseira.

Tabela 46. Aspecto visual parcial e final dos cps com tratamento de superfície após AT.

Processo / preparo de Superfície ou tratamento térmico		CP	tempo de ensaio [horas]				
			24	432	576	840	1012
FAL	“shot peening” 60 psi <i>Figura 74</i>	A	e	e+cb	e+cb	e+cb	e+cb [↗]
	TT a 400 °C <i>Figura 75</i>	B	e	e	e	e+cb	e+cb
	TT a 650 °C <i>Figura 76</i>	C	e	e	e	e+cb	e+cb
AAL	“shot peening” 70 psi <i>Figura 77</i>	A	-	e	e+cb	e+cb	e+cb [↗]
	TT a 400 °C <i>Figura 78</i>	B	e	e	e+cb	e+cb [↗]	e+cb [↗]
	TT a 650 °C <i>Figura 79</i>	C	-	-	e	e	e
HAL	“shot peening” 75 psi <i>Figura 80</i>	A	-	e	e+cb	e+cb [↗]	e+cb [↗]
	TT a 400 °C <i>Figura 81</i>	B	-	-	-	e	e
	TT a 650 °C <i>Figura 82</i>	C	-	e+cb	e+cb	e+cb [↗]	e+cb [↗]
FNA / sem preaquecimento	<i>Figura 83</i>	A	e	cb	cb [↗]	cb [↗]	cb [↗]
		B	e	cb	cb [↗]	cb [↗]	cb [↗]
		C	e	cb	cb [↗]	cb [↗]	cb [↗]
FNA / preaquecido a 120 °C	<i>Figura 84</i>	A	cb	cb	cb [↗]	cb [↗]	cb [↗]
		B	cb	cb	cb [↗]	cb [↗]	cb [↗]
		C	cb	cb	cb [↗]	cb [↗]	cb [↗]
FIA / sem preaquecimento	<i>Figura 85</i>	A	cb	cb	cb [↗]	cb [↗]	cb [↗]
		B	cb	cb	cb [↗]	cb [↗]	cb [↗]
		C	cb	cb	cb [↗]	cb [↗]	cb [↗]
FIA / preaquecido a 120 °C	<i>Figura 86</i>	A	cb	cb	cb [↗]	cb [↗]	cb [↗]
		B	cb	cb	cb [↗]	cb [↗]	cb [↗]
		C	cb	cb	cb [↗]	cb [↗]	cb [↗]

As legendas desta tabela correspondem às mesmas descritas no final da tabela 43.

b) Efeito dos tratamentos térmicos - TT.

Pela realização de TT a 400 e 650 °C em cps aluminizados por FS, ASP e HVOF poderiam ocorrer o aumento da espessura do filme óxido ou a formação de um tipo diferente de óxido na superfície da camada de Al. Deste ponto de vista, os cps submetidos ao ensaio de névoa salina após TT poderiam ser beneficiados principalmente se houvesse melhora nas características do filme óxido preexistente. Os resultados na tabela 46 permitem as seguintes observações.

Os TT a 400 e 650 °C foram benéficos para os cps FAL (figuras 75 e 76): apresentam retardado aparecimento de pontos de corrosão branca (10% da superfície). Isto poderia ser explicado pelo “espessamento” através dos tratamentos térmicos do filme de Bayerita, que posteriormente permitiu que a camada de Al resistisse melhor ao ensaio de névoa salina.

No processo HVOF, de modo similar ao FS, o TT a 400°C (figura 81) elimina totalmente a formação de produtos de corrosão branca da superfície; possivelmente ocorre espessamento da Bayerita. A 650 °C (figura 82) é formada uma pequena quantidade de produtos de corrosão branca (10%) possivelmente a formação de hidróxido de alumínio, mantendo o escurecimento da superfície do cp.

Nos cps ASP o comportamento é inverso, o TT a 400 °C (figura 78) permitiu a formação de produtos de corrosão branca (10%), sendo que na camada original sem tratamento térmico nenhum produto de corrosão foi observado. O que poderia explicar esta situação é que a camada de óxido inicial (Bohmita) sofreu transformação na faixa de temperatura de 400 °C (possivelmente de Bohmita $\gamma_L \rightarrow \gamma_S$), permitindo com isso o aparecimento de produtos de corrosão branca [154]. Já na faixa de temperatura de 650 °C (figura 79) o espessamento da Bohmita γ_S e selagem dos poros conectados à superfície da camada, permite só o escurecimento da superfície da camada exposta ao meio salino de teste, mantendo a característica dos cps sem TT.

c) Efeito das camadas de ligação NiAl e CrNi no processo FS

As camadas aluminizadas com camadas de ligação NiAl (FNA) e CrNi (FIA), como mostram as figuras 83 a 86, foram abundante (80%) corrosão branca ao final do ensaio, sendo os primeiros cps que às 840 horas sofriam essa corrosão

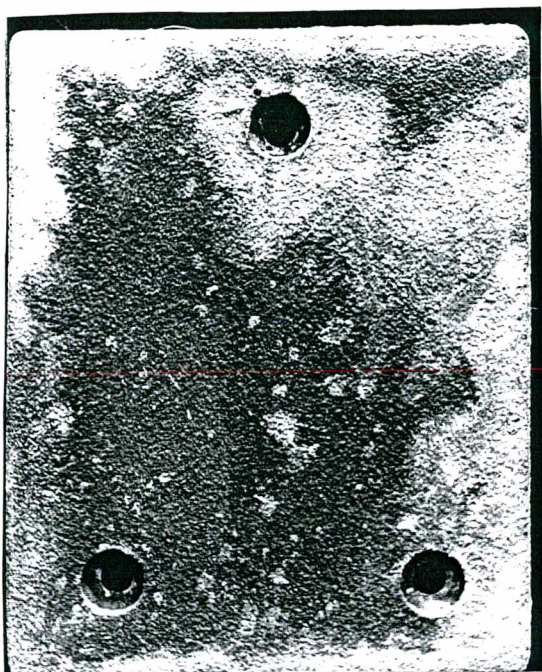


Figura 74. Superfície do cp FAL s/p + shot peening” a 60 psi. após ensaio.

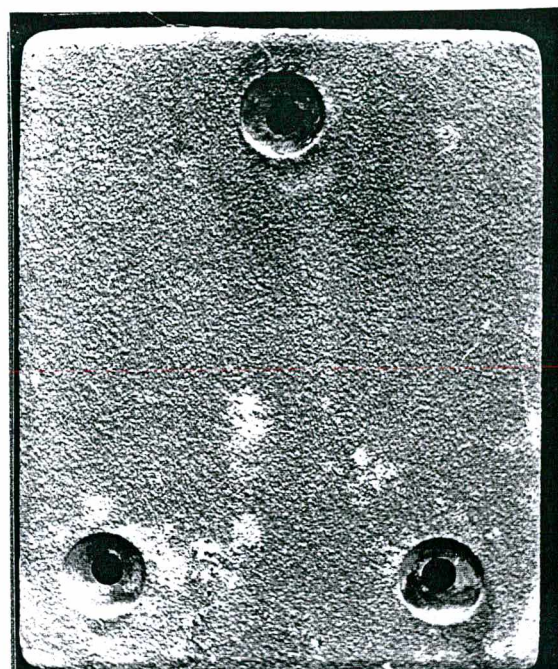


Figura 75. Superfície do cp FAL s/p+TT a 400 °C após ensaio.

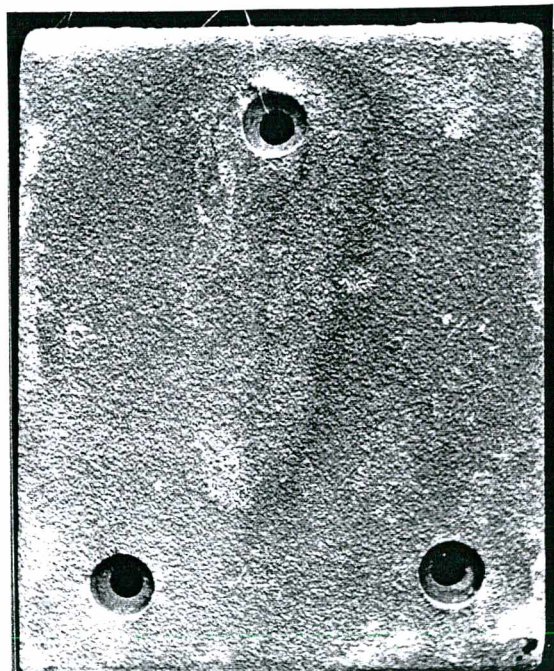


Figura 76. Superfície do cp FAL s/p + TT a 650 °C após ensaio de névoa salina.

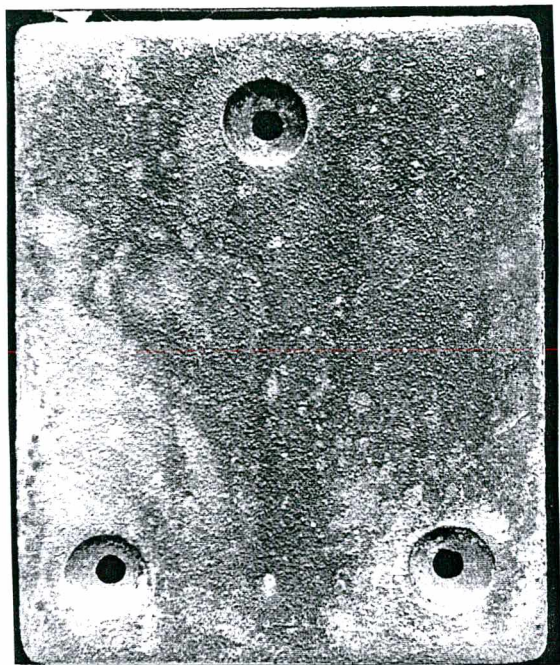


Figura 77. Superfície do cp AALs/p+ shot peening” a 75 psi. após ensaio.

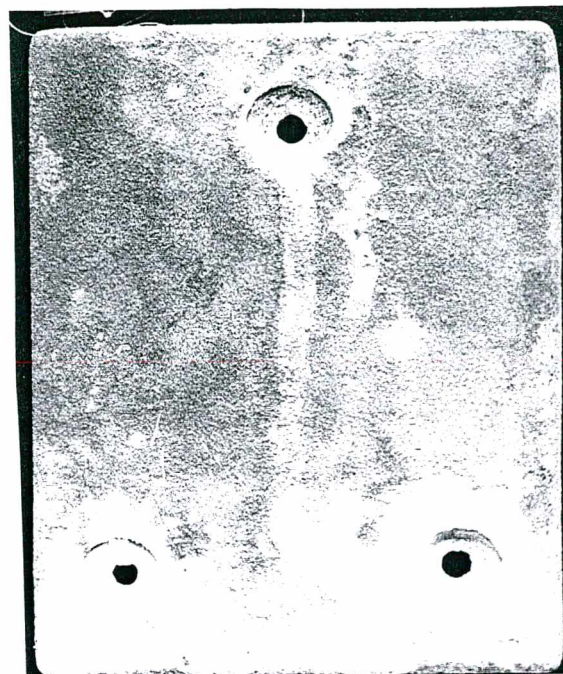


Figura 78. Superfície do cp AALs/p + TT a 400 °C após ensaio.

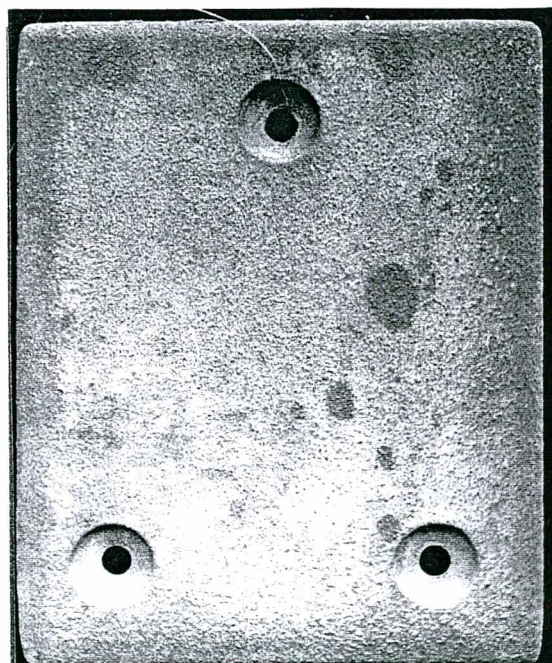


Figura 79. Superfície do cp AAL s/p + TT a 650 °C após ensaio

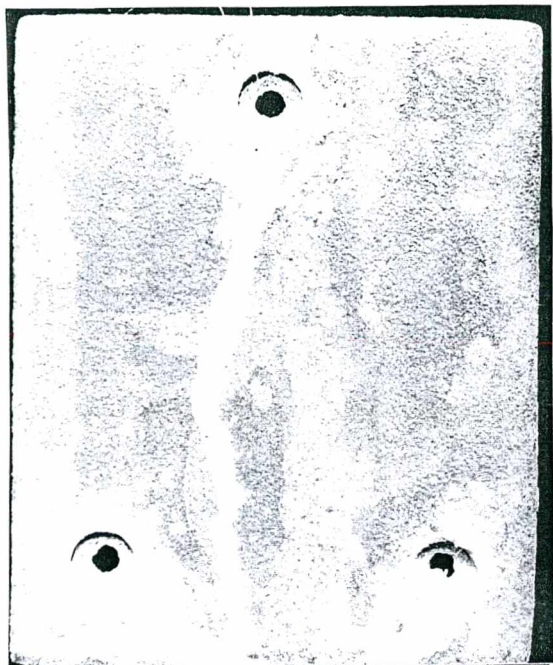


Figura 80. Superfície do cp HAL s/p + shot peening a 70 psi. após ensaio.

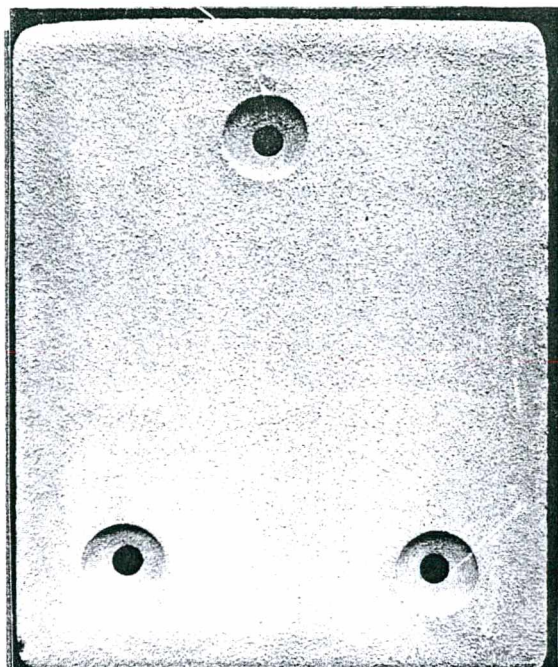


Figura 81. Alumínio por HAL s/p + TT a 400 °C após ensaio.

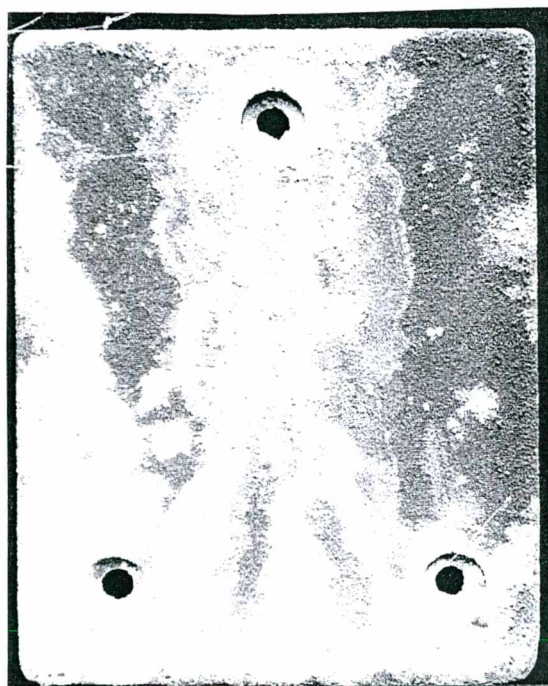


Figura 82. Superfície do cp HAL s/p + TT a 650 °C após ensaio.

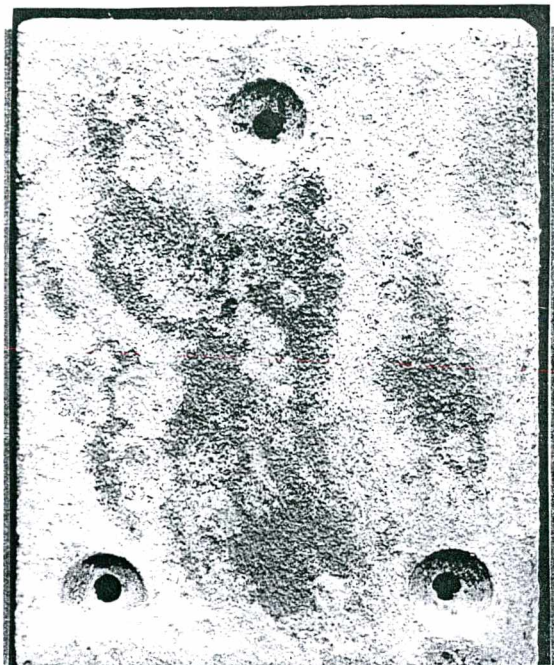


Figura 83. Superfície do cp FNA s/p após ensaio de névoa salina.

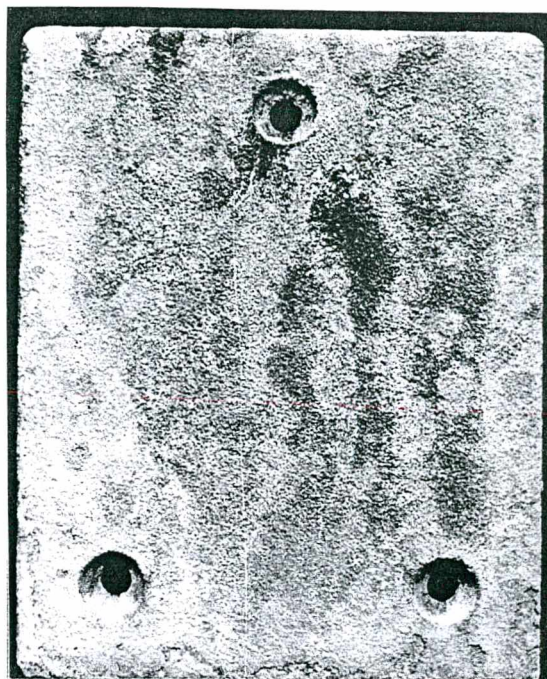


Figura 84. Superfície do cp FNA c/p após ensaio de névoa salina.

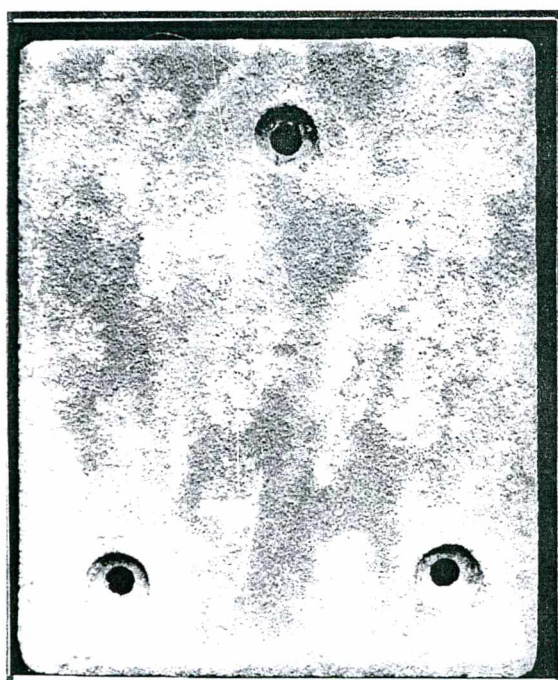


Figura 85. Superfície do cp FIA s/p após ensaio de névoa salina

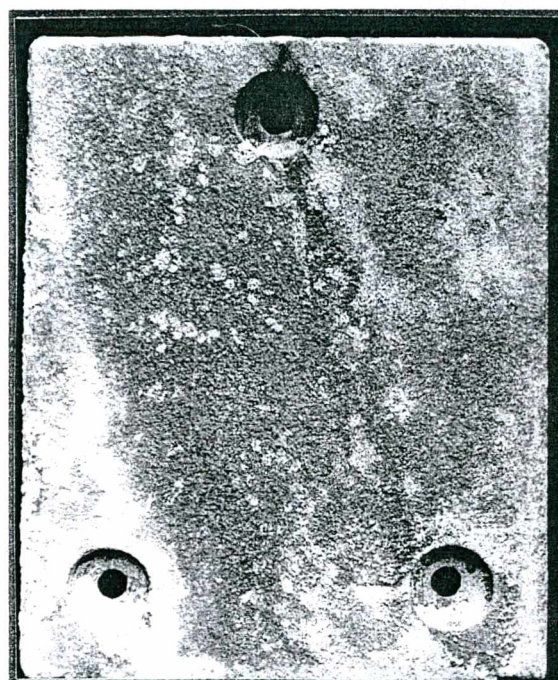


Figura 86. Superfície do cp FIA c/p após ensaio de névoa salina

6.4. Análise qualitativa por Difração de Raios-X dos produtos de corrosão.

Com o intuito de conhecer que produtos de corrosão foram formados na superfície dos cps aluminizados, após ensaio de névoa salina, foi realizada análise qualitativa por difração de Raios-X (tabela 47) de acordo com a seguinte amostragem:

- a) quatro cps que apresentaram apenas escurecimento superficial e pouca ou nenhuma corrosão branca (FAL s/p com TT a 400 °C, AAL s/p, AAL com TT 650 °C e HAL s/p TT 400 °C).
- b) Amostras do produto de corrosão branca em forma de pó do verso do cp FNA s/p C e da face principal do cp HAL s/p B.

Tabela 47. Produtos de corrosão nos cps submetidos ao ensaio de névoa salina [261].

Corpos de prova	Substâncias detectadas
FAL s/p (TT 400 °C - fig.75)	Alumínio
AAI s/p (fig. 70)	Alumínio (predominante) e Óxido de Al
AAL s/p (TT 650 °C – fig.79)	Alumínio (predominante), Hidróxido de Al e Óxido de Al.
HAL s/p (TT 400 °C – fig. 81)	Alumínio (predominante) e Hidróxido de Al.
FNA s/p (produto de corrosão/fig.84)	Hidróxido de Al e Hidróxi-Carbonato de Al e Sódio
HAL s/p (produto de corrosão/fig. 74)	Hidróxido de Al, Hidróxi-Carbonato de Al e Sódio e Al.

Inicialmente destaca-se que os produtos de corrosão detectados (tabela 47) confirmam a proteção do substrato de aço pela camada de Al, desde que não foi detectada presença de ferro.

Nos cps apenas escurecidos ou com reduzida corrosão branca foi detectado predominantemente Al puro, revelando que os produtos de corrosão formados na superfície da camada de Al foram pouco espessos para a técnica de raios-x. Os filmes constituem-se de óxidos e/ou hidróxidos de Al, conforme a literatura [51].

A presença de óxido de Al nos cps aluminizados pelo processo ASP (AAI s/p e AAL s/p TT 650 °C), indica que o filme óxido (de alumínio) aumentou de espessura na presença da solução de NaCl, sendo os únicos que apresentaram este comportamento.

Na avaliação dos produtos de corrosão do cp FNA s/p, destaca-se a inexistência de produtos de corrosão vermelha do substrato, apesar de que na superfície posterior do cp FNA no local do ensaio de aderência por tração, a ruptura produziu o destacamento parcial da camada (15% aderência e 85 % no adesivo). Isto representa que a região de aço não ficou protegida catódicamente. A mesma proteção catódica houve nos cps danificados após ensaio de aderência.

6.5. Efeito da granulometria do pó de Al e da velocidade de impacto do processo HVOF em cps submetidos ao ensaio de névoa salina.

No ensaio de névoa salina chamou a abundante formação de produtos de corrosão atenção dos cps aluminizados através do processo HVOF. Uma explicação para este desempenho após 1012 horas de exposição ao ambiente salino poderia ser a utilização de pó com granulometria considerada grosseira (+45-90 μm) para a aspersão por esse processo.

Portanto, para avaliar o efeito do tamanho de grão foram ensaiados cps aluminizados com pó mais fino (+45-75 μm) nas mesmas condições de AT estabelecidas na condição H1. Também foi utilizada a pistola HVOF - Híbrida, mais moderna, que permite transferir as partículas até o substrato a velocidades superiores às utilizadas pela pistola DJ usada nesta pesquisa. Com esta nova pistola foram preparados cps utilizando pó com as duas granulometrias (-+45-90 μm e +45-75 μm). Na tabela 48 são apresentados os resultados dos ensaio de confirmação no meio salino.

Tabela 48. Resultados dos ensaios de névoa salina de confirmação no processo HVOF.

Processo/pistola/condição de aspersão térmica	cp	Tempo de ensaio de névoa salina [horas]					
		120	288	456	792	1024	2400
HAL / DJ / H1 / pó fino	A	e	e	e + cb	e + cb	e + 40% cb	e + 65% cb
	B	e	e	e + cb	e + cb	e + 50% cb	e + 80% cb
HAL / Híbrida / pó Mais grosseiro	A	e	e	e	e + cb	e + 30% cb	e + 50 % cb
	B	e	e	e	e + cb	e + 35% cb	e + 50% cb
HAL / Híbrida / pó fino	A	e	e	e	e	e + 10% cb*	e + 20% cb*
	B	e	e	e	e	e + 5% cb*	e + 10% cb*

Legendas da tabela: e = escurecimento da superfície; cb = corrosão branca leve; cb* = corrosão branca muito leve.

Neste ensaio de confirmação na primeira inspeção visual (24 horas), todos os cps apresentaram a superfície totalmente escurecida. Os cps HAL/DJ mantém esta característica até a inspeção das 456 horas, onde aparece corrosão branca leve na inspeção das 1024 horas a superfície do cp mostra corrosão branca em 45% do total de superfície observada. As figuras 87 e 88 mostram os cps HAL/DJ/pó fino antes e após o ensaio de névoa salina.

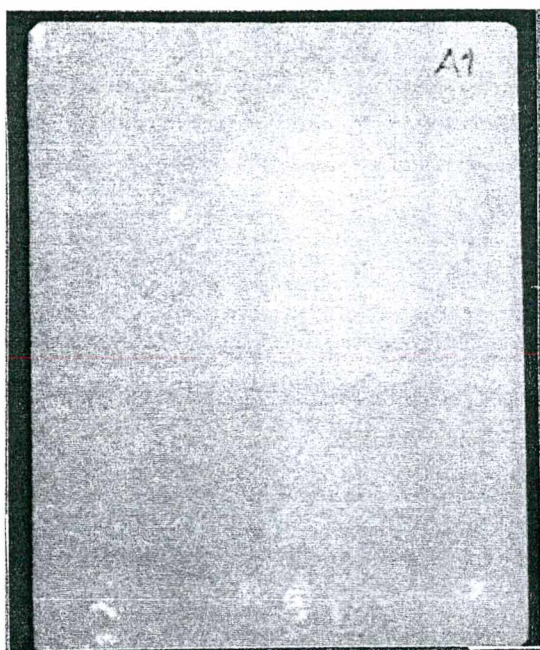


Figura 87. Superfície do cp HAL s/p, pó 54NS1 antes do ensaio

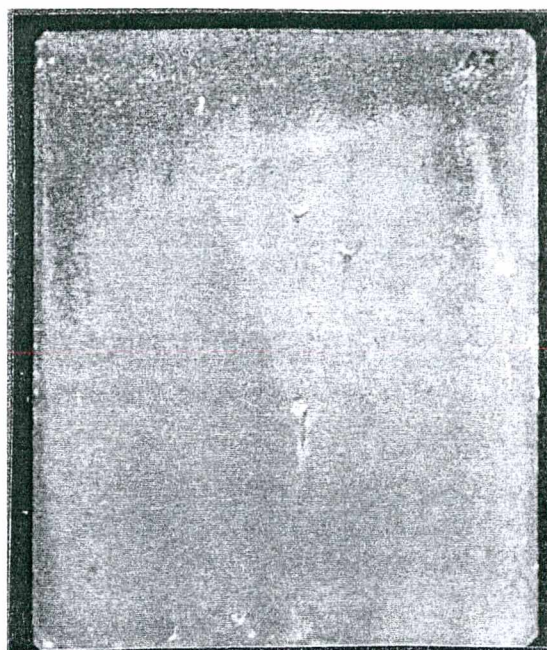


Figura 88. Alumínio por HAL s/p, pó 54NS1 após o ensaio.

O melhor comportamento do cp aluminizado pela pistola DJ com pó mais fino atribui-se ao fato de ter menos superfície exposta ($Ry\ 120\ \mu m$), quando comparado à superfície dos cps com pó mais grosseiro ($Ry\ 175\ \mu m$). Até a inspeção das 2400 horas os cps com menor granulometria não atingem o nível de corrosão dos cps com granulometria maior após as 1012 horas de ensaio.

Referente aos cps aluminizados pela pistola Híbrida, a rugosidade superficial é menor, Ry média de $116\ \mu m$ quando utilizado pó mais grosseiro e Ry média de $98\ \mu m$ para o pó mais fino.

Nos cps aluminizados com pó mais grosseiro o processo de corrosão é iniciado às 792 horas, atingindo a corrosão $\sim 30\%$ da superfície às 1024 horas de ensaio. Quando utilizada a mesma pistola com pó mais fino, só ao final das 1024 horas de ensaio aparecem sinais de corrosão branca muito leve.

Destes ensaios de confirmação pode-se deduzir que existe uma correlação entre o aparecimento e produção da corrosão branca, com o estado da rugosidade superficial dos cps expostos à solução salina de teste.

Portanto, os resultados mostram que o comportamento dos cps aluminizados pelos três processos de AT na câmara de névoa salina dependem de:

- 1) do tipo e teor de óxido original de Al da camada aspergida,
- 2) da rugosidade e porosidade superficial da camada.

6.6. Variações na espessura e aderência do revestimento de Al no ensaio de névoa salina.

Após limpeza e secagem da superfície dos cps submetidos ao ensaio de névoa salina foi realizada a medição da espessura e aderência da camada de Al. Dos resultados da medição da aderência (tabela 49) pode-se constatar que existe uma diminuição entre 30 e 46 % nos cps onde houve falha na camada (FAL, FIA e FNA). Infelizmente com relação aos cps onde houve ruptura no adesivo só pode-se comentar que os valores obtidos são valores mínimos.

Tabela 49. Medição da aderência antes e após do ensaio de corrosão por névoa salina.

Processo Código Cps	Aderência MPa	Tipo de ruptura *	Aderência MPa	Tipo de ruptura *
	Antes névoa salina	--	Após névoa salina	--
FAL s/p	11.8	40A/60 ^a	8.1	50A/50a
FAL 120	15.6	50A/50 ^a	8.3	40A/60a
FIA s/p	14.8	40A/60 ^a	10.3	50A/50a
FIA 120	17.0	5A/95 ^a	9.9	10A/90a
FNA s/p	13.4	25A/75 ^a	8.7	85A/15a
FNA 120	18.0	15A/85 ^a	10.1	25A/75a
AAL s/p	16.0	15A/85 ^a	12.4	a
AAL 120	20.5	a	12.2	a
HAL s/p	28.0	a	13.2	a
HAL 120	31.2	a	13.0	a

* A = ruptura por aderência /// a= ruptura no adesivo.

Na avaliação da espessura das camadas de Al (tabela 50) após o ensaio de névoa salina foi constatado (apesar da elevada dispersão das medidas) aumento ou manutenção da espessura nos revestimentos feitos pelos processos HVOF e FS. No processo ASP há uma tendência para redução da espessura, em particular nos revestimentos sem preaquecimento.

Tabela 50. Medições da espessuras dos cps antes e após ensaio de névoa salina.

Corpos de prova		Medições da espessura [μm]	
		Antes do ensaio *	após o ensaio *
FAL s/p	A	235 \pm 23	256 \pm 44
	B	263 \pm 25	292 \pm 39
	C	256 \pm 29	286 \pm 41
FAL 120	A	262 \pm 31	297 \pm 41
	B	277 \pm 36	305 \pm 51
	C	270 \pm 33	299 \pm 44
FAL s/p	S. P.	289 \pm 34	288 \pm 32
	TT 400	269 \pm 24	292 \pm 40
	TT 650	283 \pm 12	312 \pm 30
FNA s/p	A	238 \pm 24	285 \pm 38
	B	260 \pm 20	305 \pm 32
	C	246 \pm 29	308 \pm 42
FNA 120	A	271 \pm 19	322 \pm 36
	B	256 \pm 24	298 \pm 40
	C	276 \pm 32	283 \pm 38
FIA s/p	A	276 \pm 43	286 \pm 32
	B	302 \pm 16	290 \pm 36
	C	289 \pm 20	312 \pm 36
FIA 120	A	323 \pm 30	288 \pm 32
	B	301 \pm 24	296 \pm 40
	C	260 \pm 16	292 \pm 36
AAL s/p	A	248 \pm 33	242 \pm 36
	B	236 \pm 36	227 \pm 38
	C	231 \pm 43	237 \pm 32
AAL 120	A	268 \pm 30	283 \pm 29
	B	275 \pm 49	265 \pm 39
	C	236 \pm 27	245 \pm 24
AAL s/p	S.P.	232 \pm 37	242 \pm 32
	TT 400	258 \pm 32	275 \pm 24
	TT 650	235 \pm 36	288 \pm 28
HAL s/p	A	308 \pm 30	309 \pm 40
	B	279 \pm 39	294 \pm 28
	C	305 \pm 32	308 \pm 36
HAL 120	A	284 \pm 26	290 \pm 36
	B	287 \pm 32	296 \pm 48
	C	281 \pm 31	306 \pm 38
HAL s/p	S.P.	276 \pm 34	306 \pm 36
	TT 400	232 \pm 33	256 \pm 42
	TT 650	273 \pm 27	302 \pm 40

* representam valores médios de 10 pontos da área de inspeção dos cps.

6.7. Análise metalográfica dos revestimentos de Al

6.7.1. Características das camadas aluminizadas pelos processos FS, ASP e HVOF.

As micrografias da sequência de figuras 89 até 94 apresentam a microestrutura típica de camadas de alumínio depositadas pelos processos de AT a chama FS, a arco elétrico ASP e chama HVOF.

O aspecto do revestimento de alumínio depositado por FS, com arame e preaquecimento do substrato a 120 °C, é reproduzido nas figuras 89 e 90, respectivamente sem e com ataque químico. A camada é rugosa, contém porosidade fina mas também vazios mais grosseiros. Na zona de ligação Al/aço foram observados grãos incrustados do abrasivo Alundum. Com o ataque fica visível a textura em camadas, contornadas por filmes de óxido de alumínio.

Comparativamente, o resultado da deposição pelo processo a arco ASP, aparece nas figuras 91 e 92. O revestimento mostra menor porosidade distribuída e ninhos de poros. O ataque químico acentua a textura da camada contornada por maior quantidade de filmes óxidos. Observa-se também que como consequência do calor transmitido pelas partículas transferido no momento do impacto houve fusão de algumas partículas de Al no substrato.

No caso do processo HVOF, observadas nas figuras 93 e 94, o exame metalográfico mostra que a camada é constituída em grande parte de grãos de Al que não chegaram a fundir, apenas parcialmente deformados pelo impacto a alta velocidade. O ataque químico revela a subestrutura interna dos grãos e o seu contorno mais atacado devido a presença de fina película oxidada. Nota-se também que essa película oxidada é descontínua e que a excelente aderência/coesão (conforme ensaios de tração e dobramento) da camada resulta aparentemente da fusão de partículas menores e das partículas maiores que ficam bem ancoradas entre si através de pontos de micro-soldagem. A porosidade é fina e uniformemente distribuída, mas também ocorrem vazios maiores entre as partículas não fundidas de Al.

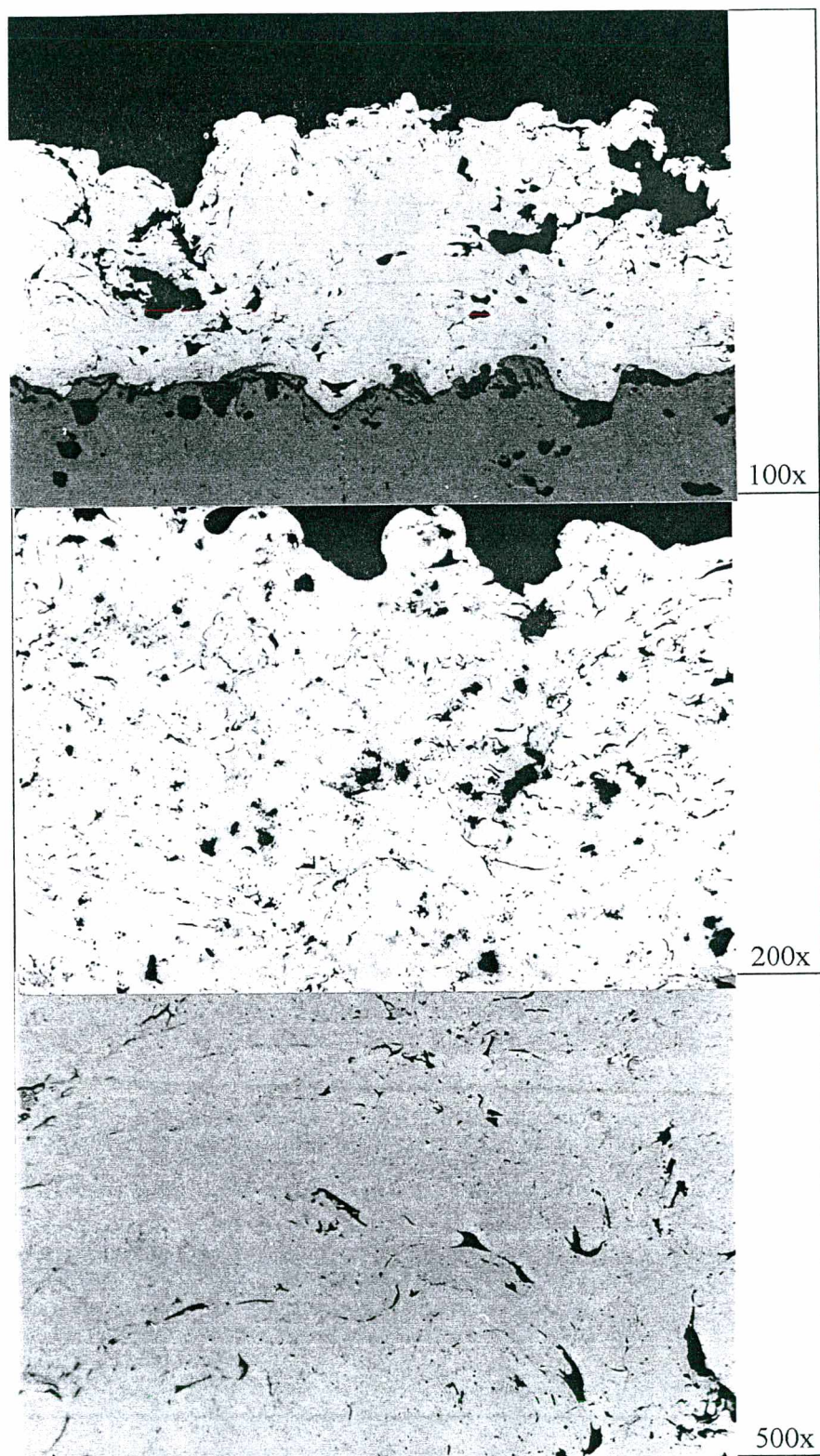


Figura 89. Camada de Al sobre aço depositada pelo processo a chama FS (condição F3), com arame, substrato a 120 °C.

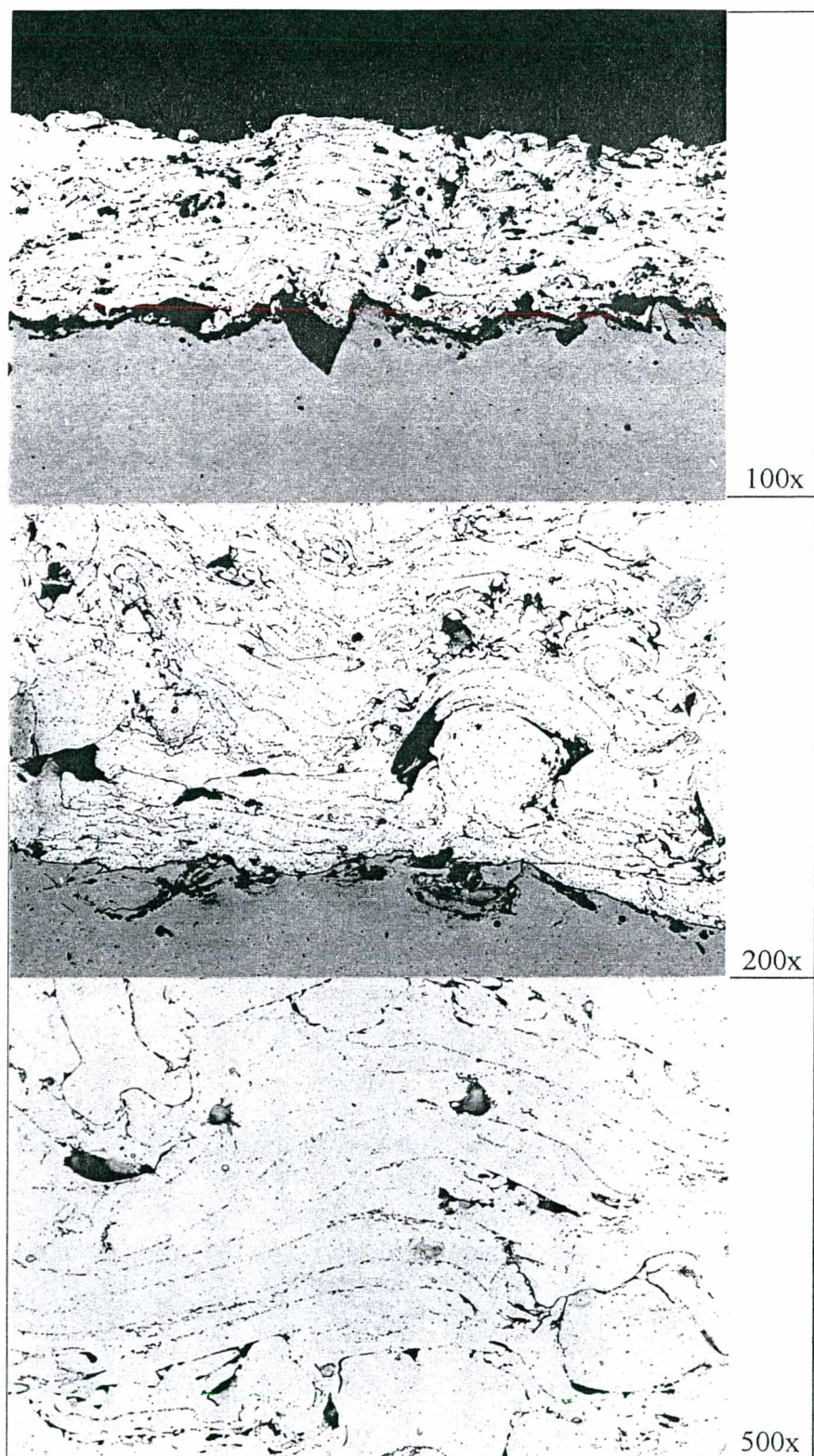


Figura 90. Camada de Al sobre aço depositada pelo processo a chama FS, com arame, substrato a 120 °C. Ataque químico: 0,5 a 1% HF

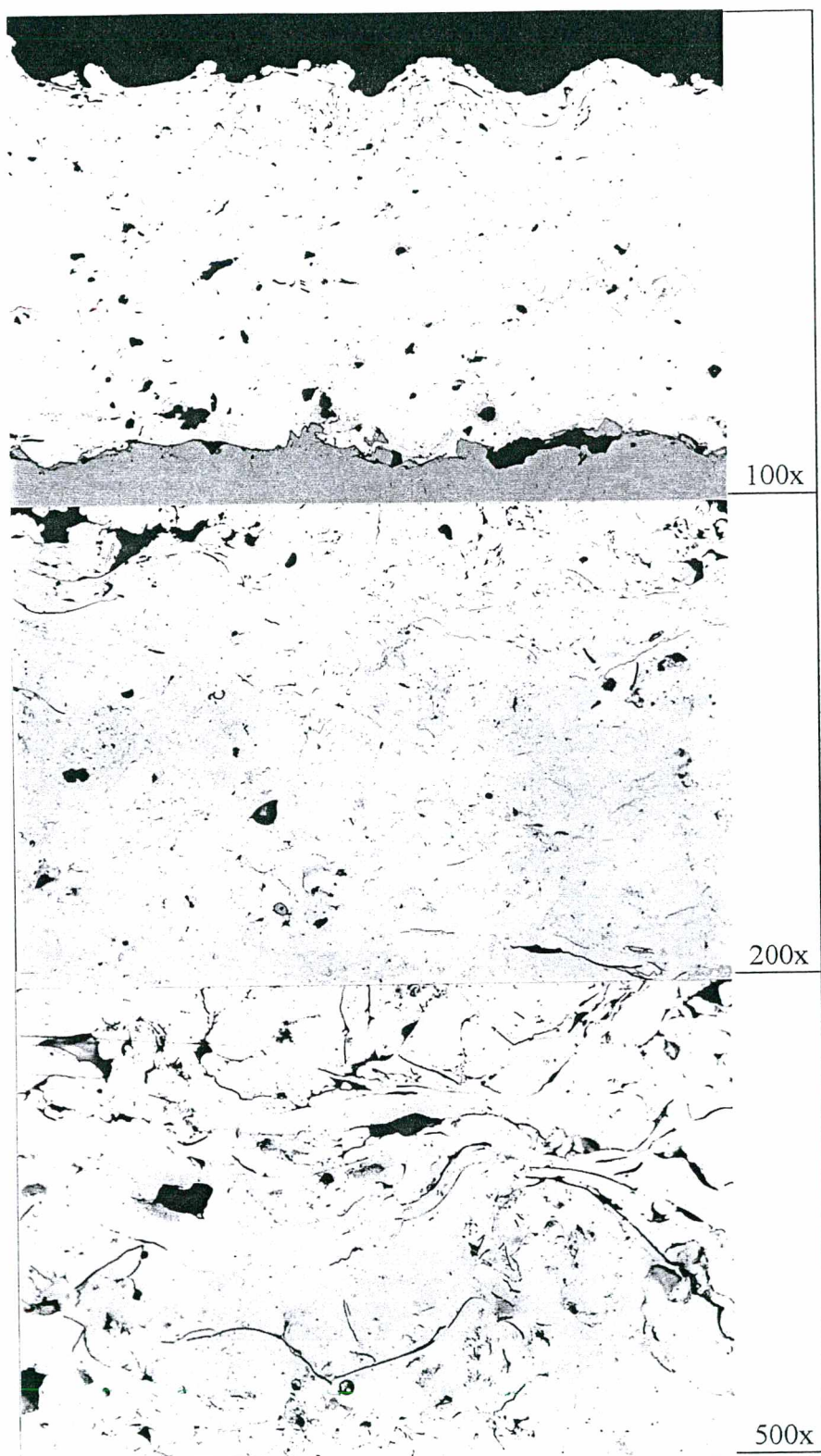


Figura 91. Camada de Al sobre aço depositada pelo processo a arco-elétrico (condição A2), substrato a 120 °C.

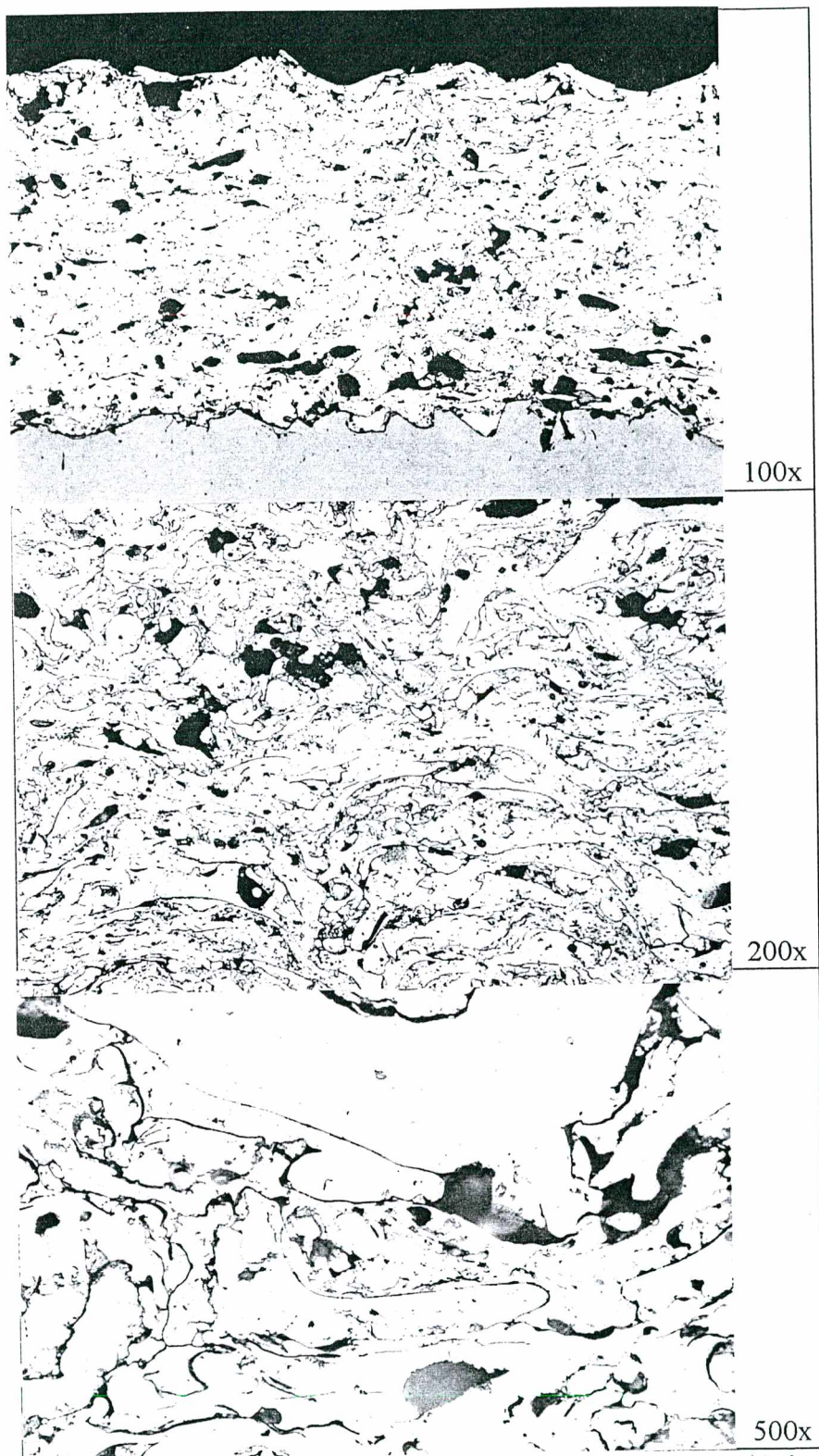


Figura 92. Camada de Al sobre aço depositada pelo processo a arco-elétrico, substrato a 120 °C. Ataque químico: 0,5 a 1%HF

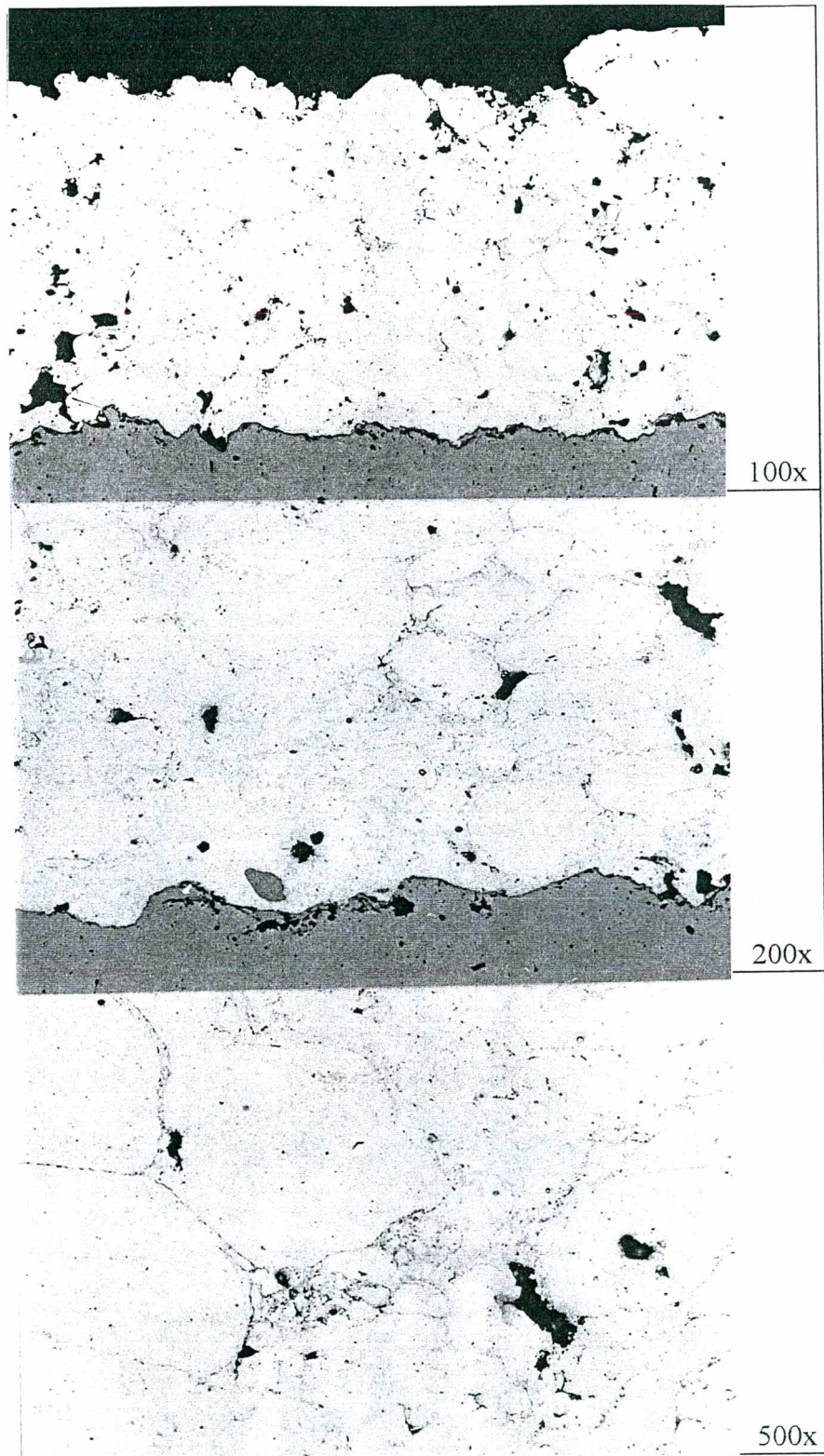


Figura 93. Camada de Al sobre aço depositada pelo processo HVOF (condição H1), substrato a 120 °C.

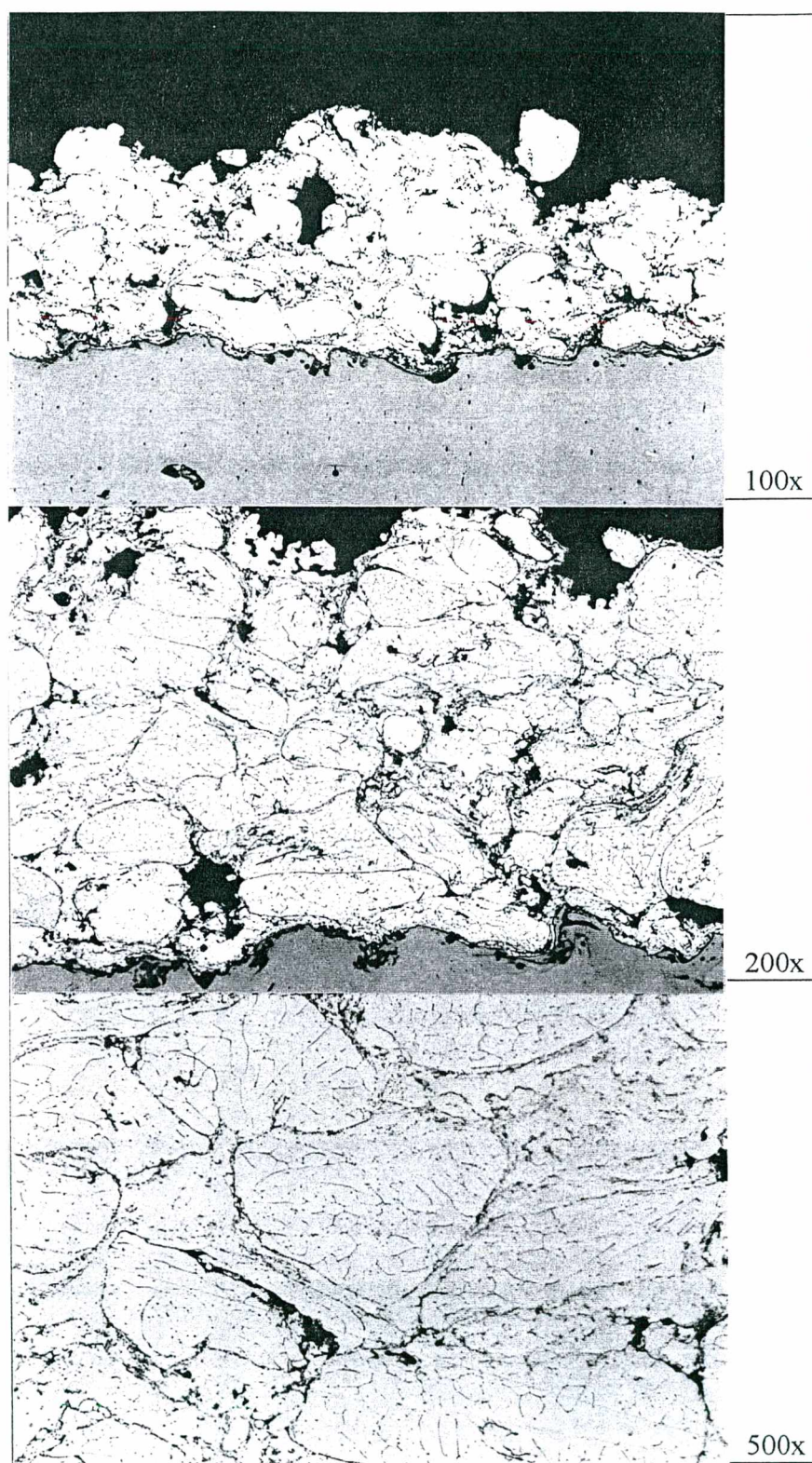


Figura 94. Camada de Al sobre aço depositada pelo processo HVOF, substrato a 120 °C.
Ataque químico: 0,5 - 1%HF

6.7.2. Metalografia das camadas aluminizadas após ensaio de névoa salina

A estrutura e morfologia da camada é fundamental para definir a extensão do processo de corrosão da mesma, bem como da proteção conferida ao aço. As figuras 95 até 103 visam documentar como foram afetadas as camadas durante o ensaio de névoa salina.

Camadas depositadas pelo processo a chama - FS.

FAL s/p

Na figura 95 observa-se na textura da camada severa corrosão entre as lamelas ou panquecas (paralelas ao substrato), ninhos de porosidade totalmente corroídos e pequenas regiões onde a corrosão é transversal à camada (com início em sua superfície o que poderia ter a característica de corrosão por pites). Também nota-se algumas regiões com perda significativa de espessura na camada onde a superfície exposta ao meio salino ficou bastante irregular.

Com ataque (figura 97a) observa-se melhor caracterizada a textura da camada, as panquecas estão contornadas por um filme de óxido. Os filmes óxidos preexistentes na camada ficam unidos entre si, formando linhas contínuas e espessas de corrosão, que inclusive em algumas regiões produz ruptura das lamelas.

FAL 120.

Na figura 96 verifica-se que a camada não tem sinais de ter sido corroída significativamente. Tem pontos isolados de corrosão em contornos de panquecas (óxido preexistentes) e nas áreas onde tem porosidade. A perda de espessura localizada é mínima e a superfície exposta à solução de ensaio é mais uniforme. Com o ataque (figura 97b) observa-se nitidamente o espessamento dos filmes óxidos preexistentes.

Comparativamente à microestrutura do cp FAL s/p, a camada com preaquecimento mostra-se com menor corrosão. Por conseguinte, pode-se deduzir que a superior coesão das panquecas não permitiu que a corrosão se propagasse pelo interior da camada.

Camadas depositadas pelo processo a arco ASP.

AAL s/p

Na figura 98 observa-se que a camada esta levemente corroída, com regiões onde é maior a concentração da corrosão (ninhos de poros preexistentes), nos contornos das panquecas a espessura dos filmes de oxido preexistentes aumentou. Há perda de espessura em algumas regiões, verificando-se também que a superfície da camada de Al ficou muito irregular.

Com o ataque (figura 100a) fica caracterizada a estrutura da camada, observando-se a presença de filmes óxidos contornando as panquecas, além de preferenciais de corrosão, isto é, ninhos de porosidade e filmes oxidados preexistentes.

De acordo com a forma que foi corroída a camada de Al, pode-se deduzir que o caminho preferencial é a oxidação preexistente e os ninhos de porosidade.

AAL 120

A figura 99 mostra a camada corroída levemente, alguns pontos mais afetados, principalmente nos contornos das panquecas e porosidade, perda localizada de espessura e superfície irregular. Confirma-se também após o ataque (100b) que a estrutura da camada está constituída de panquecas contornadas de filmes óxidos e ninhos de porosidade. Da análise da microestrutura pode-se deduzir que a camada resistiu melhor ao meio corrosivo, o que poderia ser explicado pelo fato da camada AAL 120 ter menor porosidade e vazios, portanto, apresenta menos caminhos preferenciais para que seja corroída, restando só os filmes de oxidação preexistentes.

Camadas depositadas pelo processo a chama HVOF.

HAL s/p

Pela figura 101 a corrosão concentra-se nos contornos das partículas maiores, principalmente nos fragmentos muito finos e vazios, além de observar-se alguns pontos de perda localizada de espessura.

O ataque (figura 103a) permite observar que a corrosão fica praticamente concentrada nas regiões onde existem partículas menores (fragmentadas), não se observa corrosão dos filmes óxidos preexistentes que contornam as partículas maiores no interior da camada.

A corrosão se concentra principalmente entre as partículas maiores, formando ninhos de porosidade corroídos. Este fato poderia estar relacionado com a estrutura da camada, partículas bastante maiores com vazios preenchidos pelas partículas que rompem em fragmentos muito finos e os espaços vazios entre as partículas finas, que facilitam a propagação da corrosão.

HAL 120

A figura 102 apresenta a microestrutura da camada de Al com corrosão concentrada também nos fragmentos finos entre as partículas maiores e vazios, com alguns pontos de perda localizada de espessura.

Verifica-se após o ataque (figura 103b) da microestrutura que a camada está mais corroída que a depositada em substrato sem preaquecimento, concentrando-se também a corrosão entre as partículas maiores, observando-se com maior nitidez que os filmes de óxidos preexistentes estão corroídos e aumentaram de espessura.

Na amostra HVOF com preaquecimento observa-se maior concentração da corrosão, na forma de ninhos de porosidade corroídos, mostrando também caminhos preferenciais para que a corrosão continue. O fato de que os filmes preexistentes oxidados estejam corroídos poderia estar relacionado a que o substrato foi mais aquecido e permitiu que o Al depositado esteja por mais tempo a maior temperatura, por conseguinte, as camadas de óxido preexistente sejam levemente mais espessas, contribuindo com isso a que sejam mais corroídas quando expostas ao meio salino.

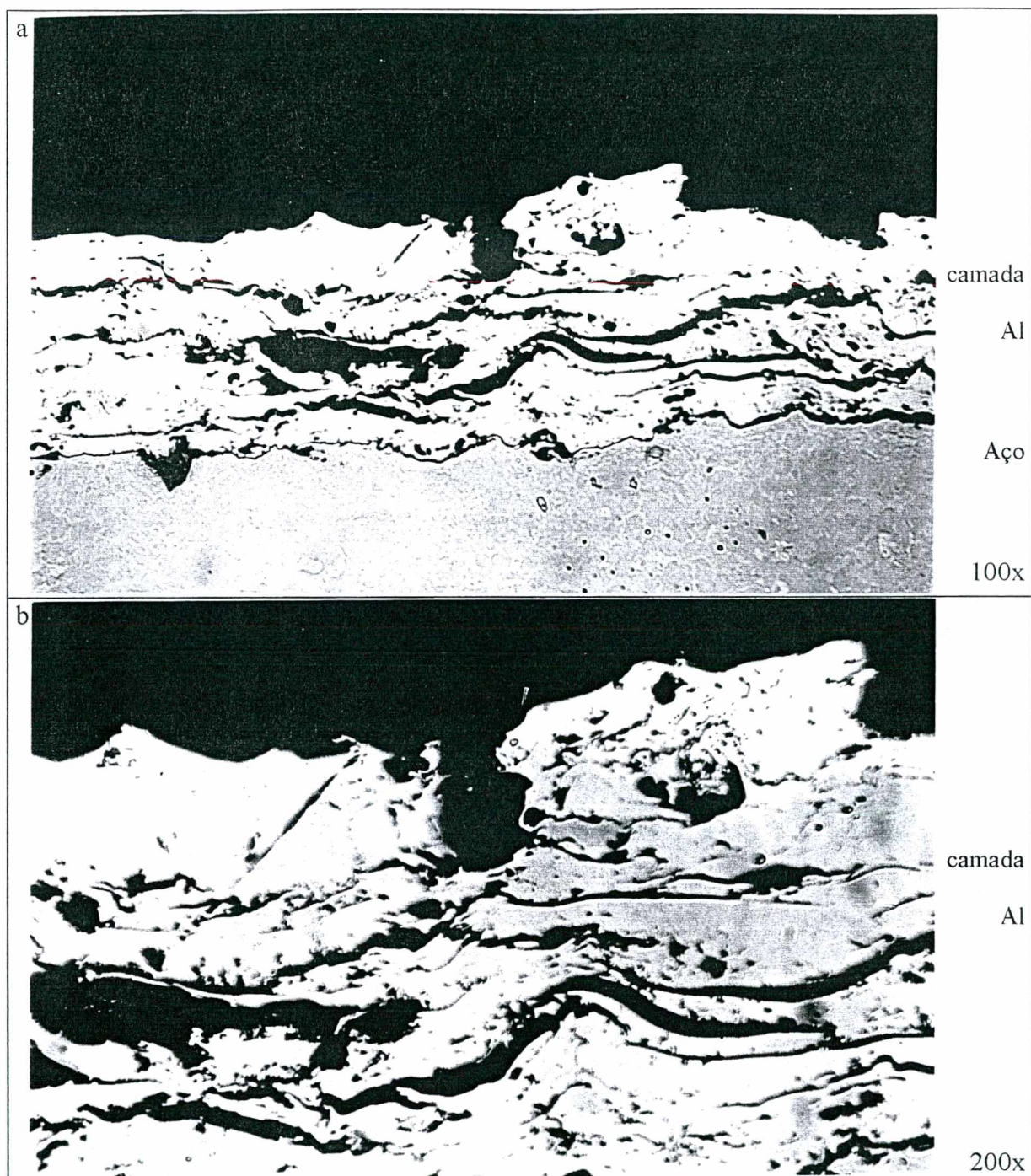


Figura 95. Camada aluminizada pelo processo FS após o ensaio de névoa salina (1012 horas), cp FAL s/p.

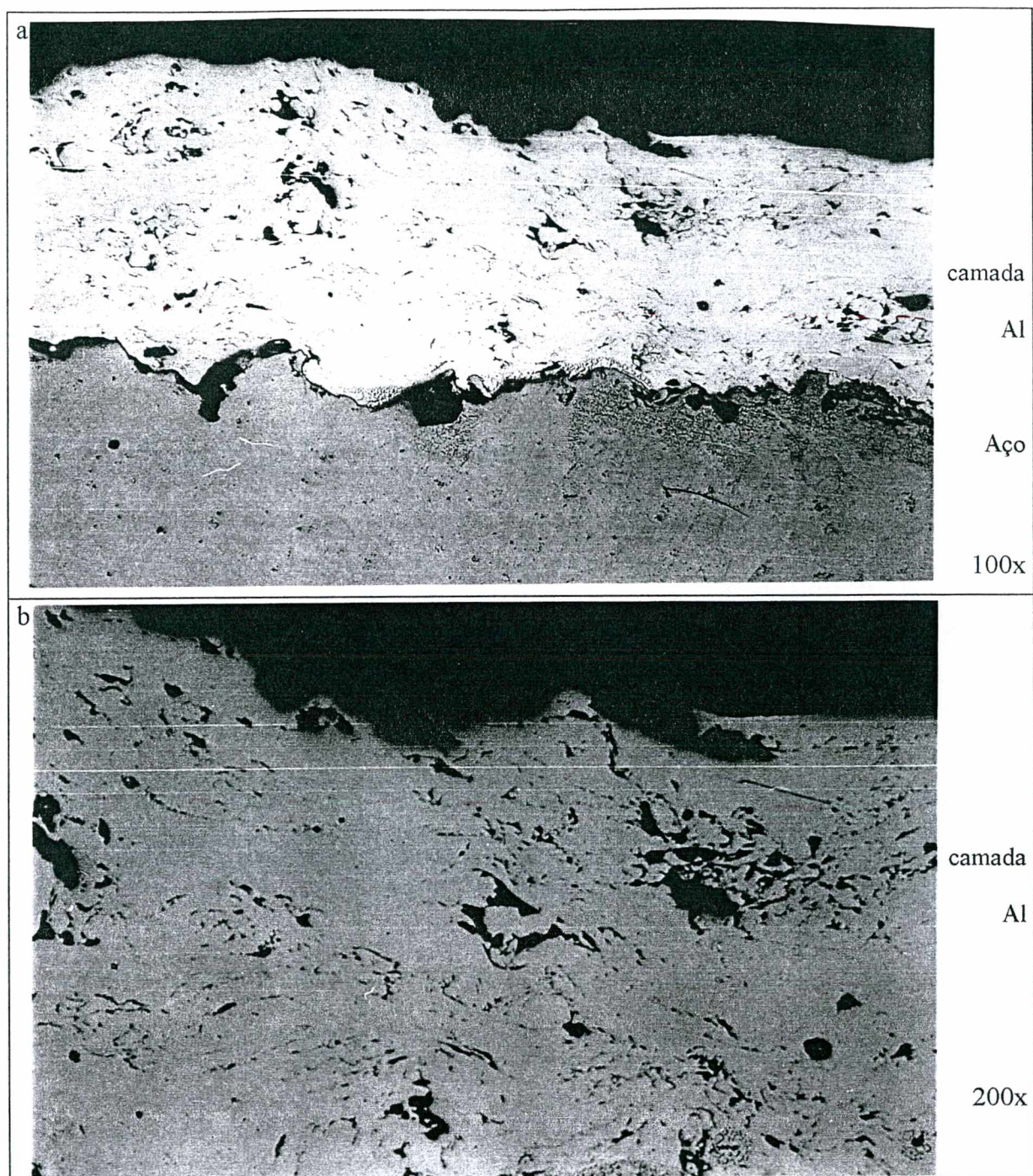


Figura 96. Camada aluminizada pelo processo FS após o ensaio de névoa salina (1012 horas), cp FAL c/p (120 °C).

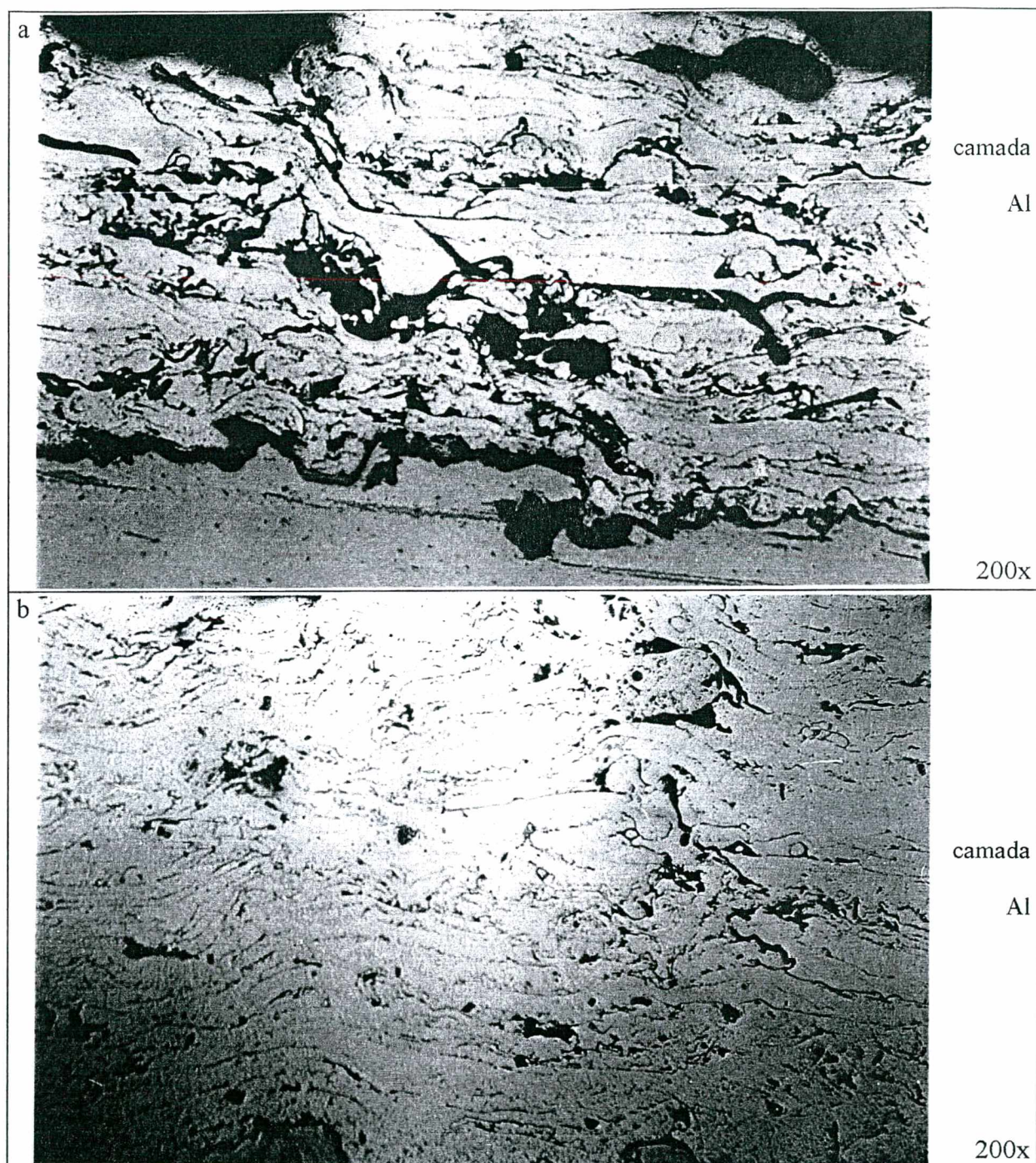


Figura 97. Camadas aluminizadas pelo processo FS após o ensaio de névoa salina (1012 horas), cps FAL s/p (a) e FAL c/p (b), Ataque químico: 0,5 - 1 %HF.

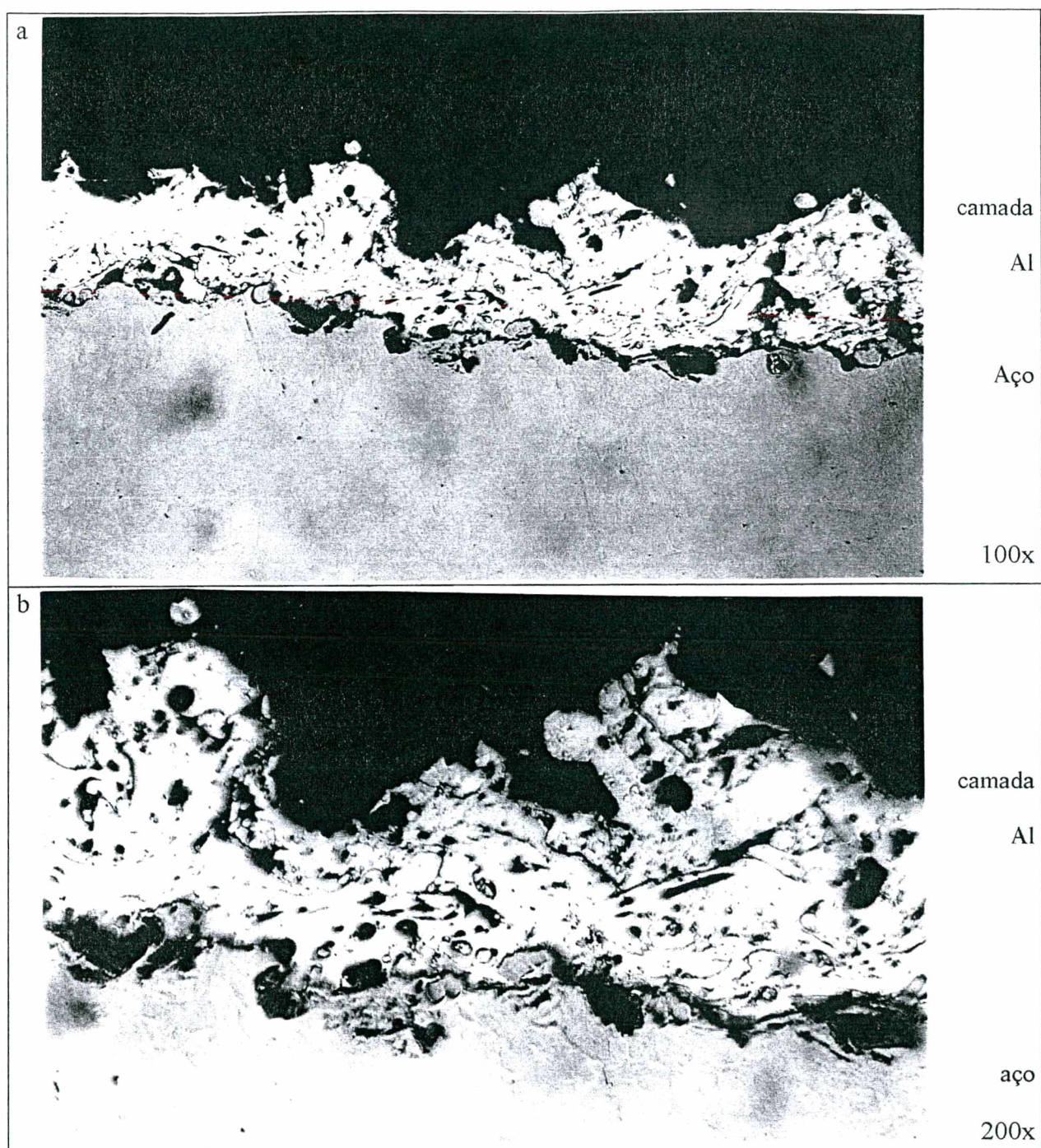


Figura 98. Camada aluminizada pelo processo ASP após o ensaio de névoa salina (1012 horas), cp AAl s/p.

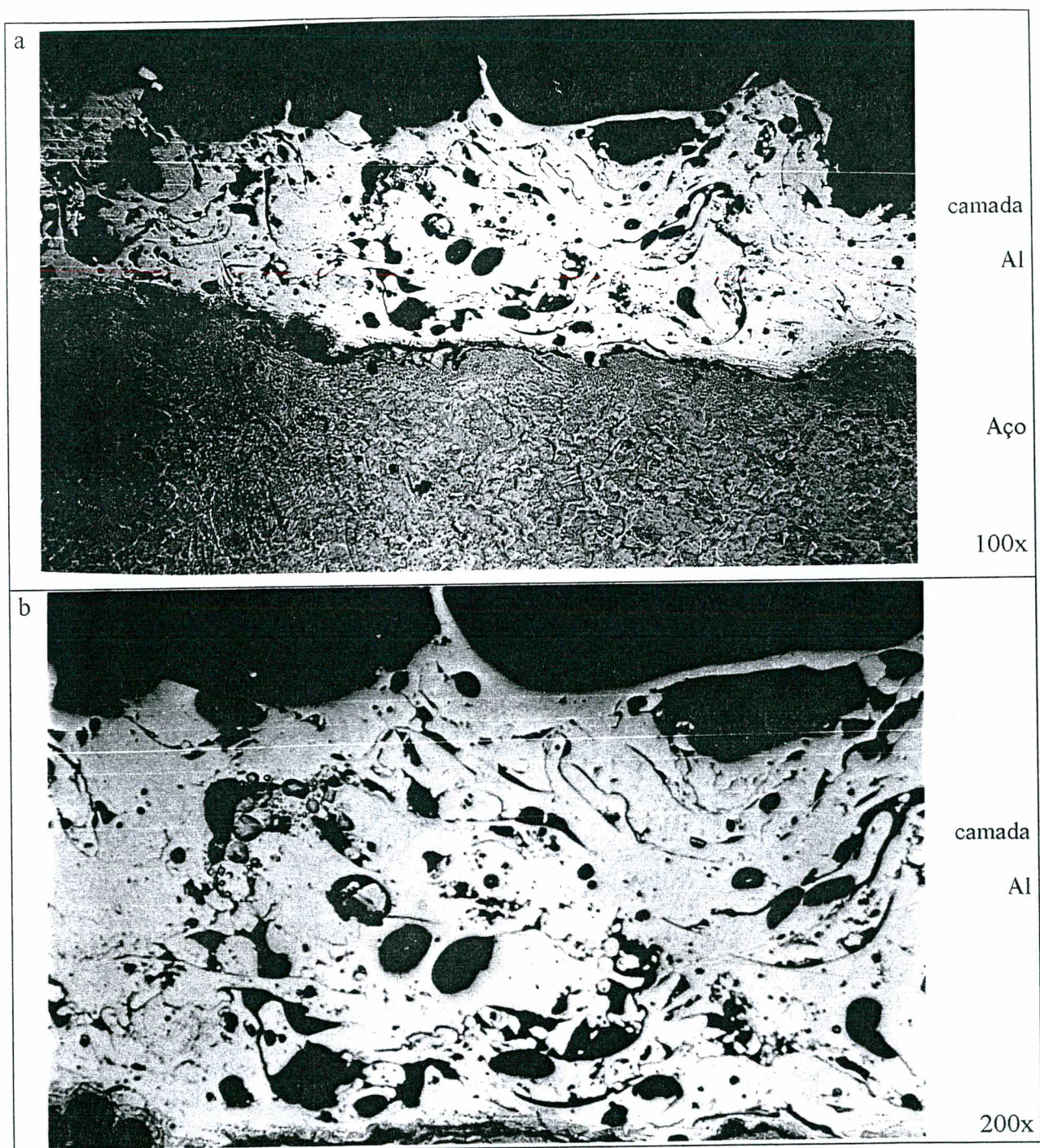


Figura 99. Camada aluminizada pelo processo ASP após o ensaio de névoa salina (1012 horas), cp AAl c/p.

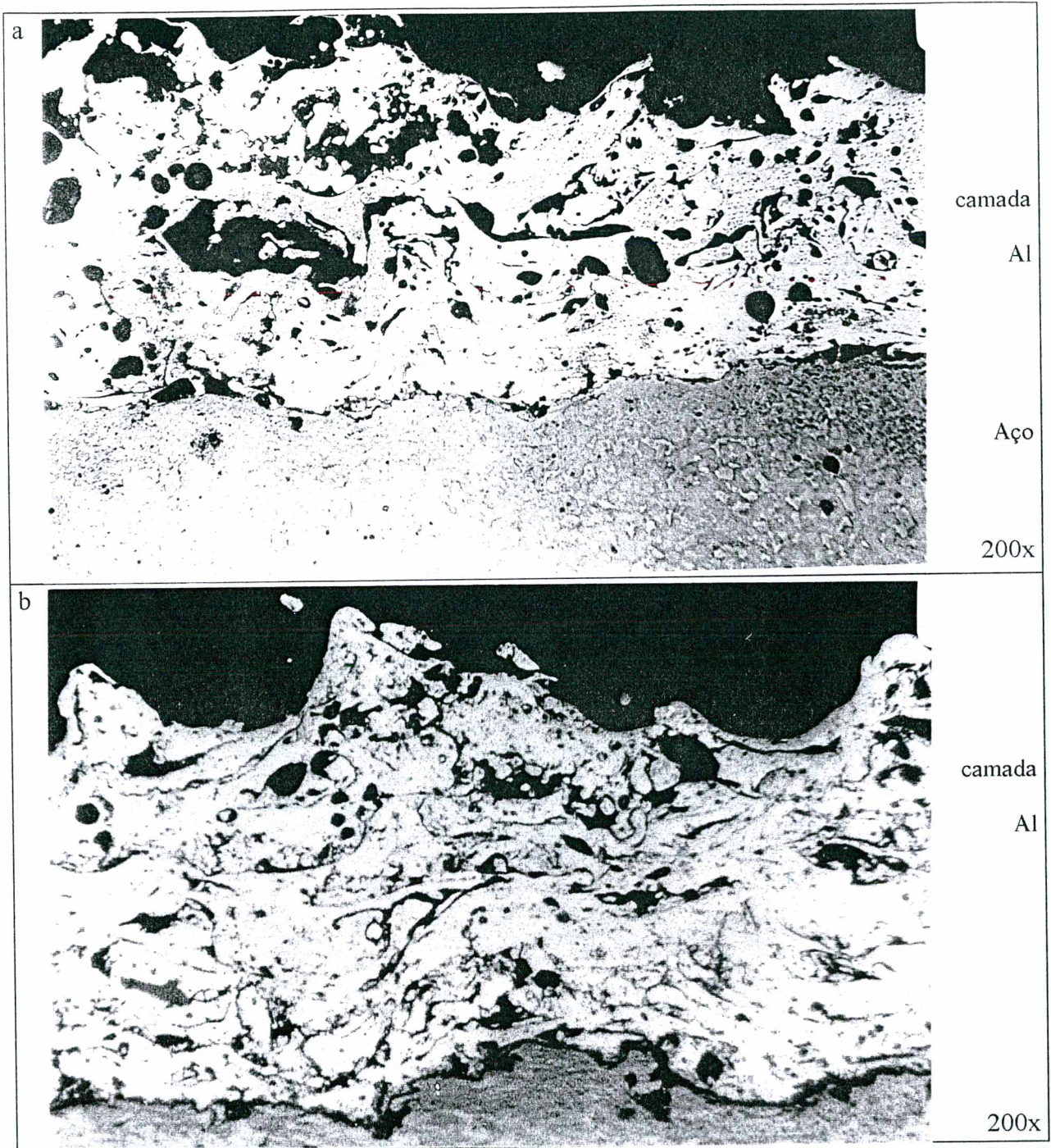


Figura 100. Camadas aluminizadas pelo processo ASP após o ensaio de névoa salina (1012 horas), cps AAl s/p (a) e AAL c/p (b). Ataque químico: 0,5 - 1 %HF.

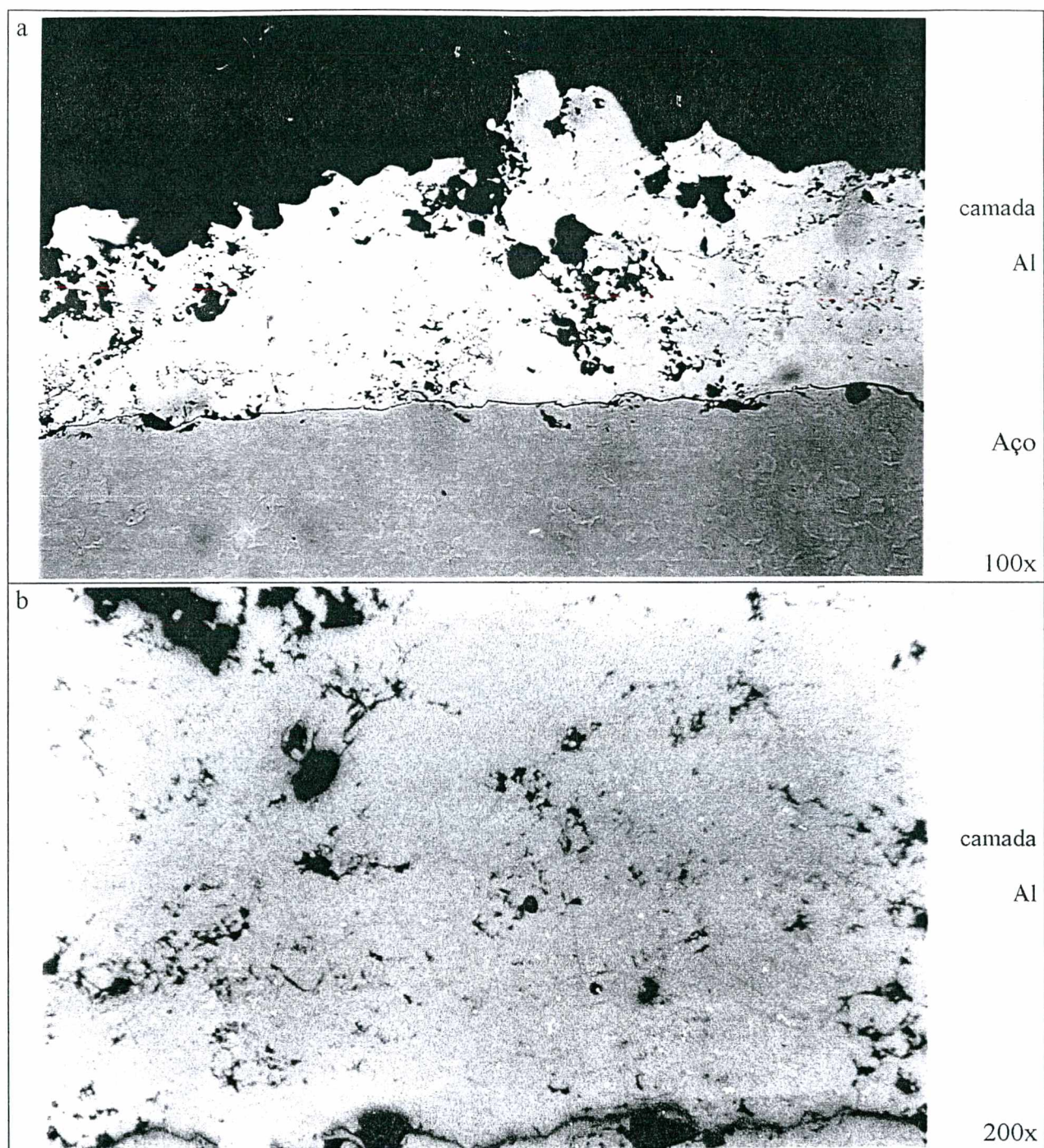


Figura 101. Camada aluminizada pelo processo HVOF após o ensaio de névoa salina (1012 horas), cp HAL s/p.

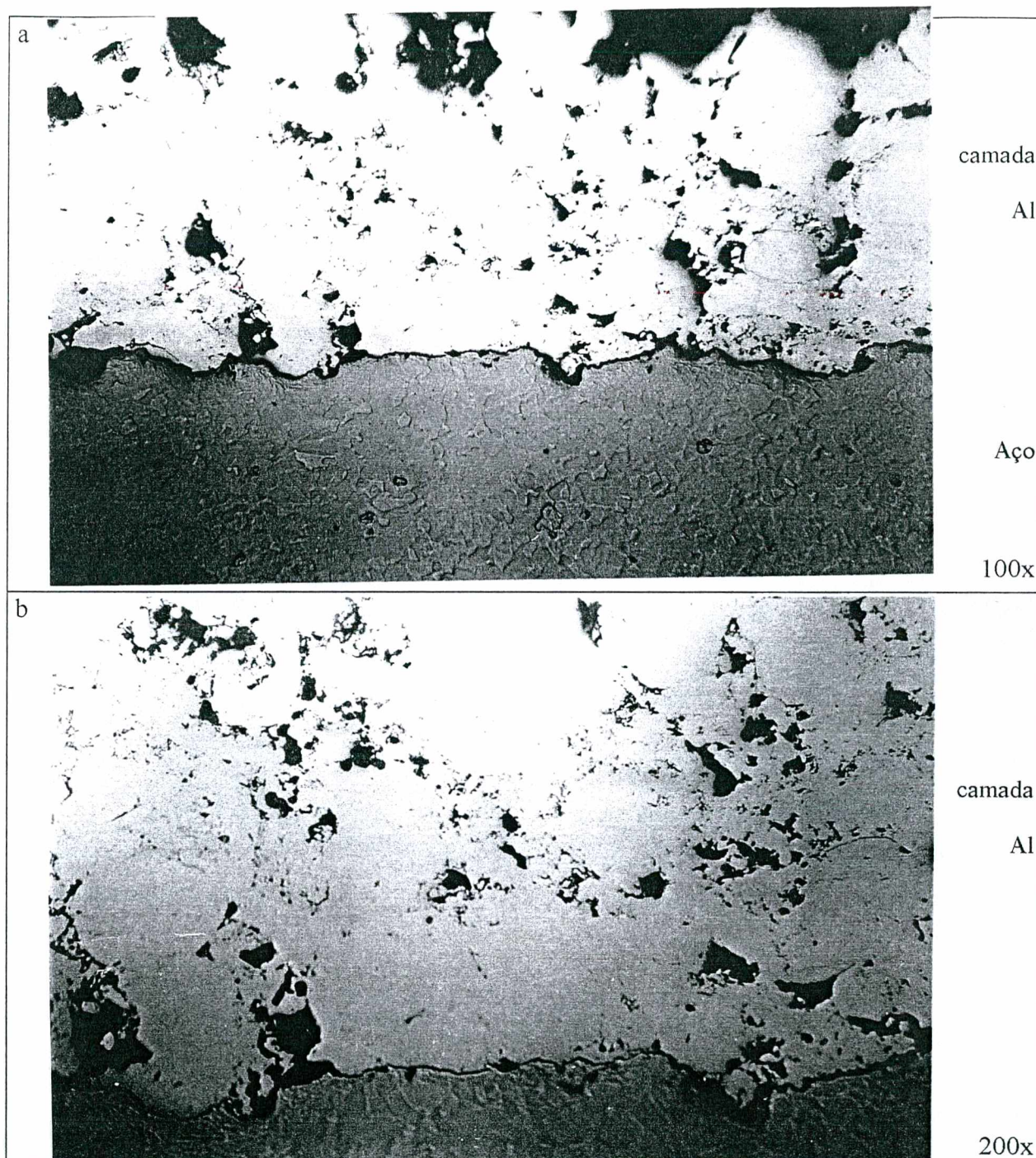


Figura 102. Camada aluminizada pelo processo HVOF após o ensaio de névoa salina (1012 horas), cp HAL c/p.

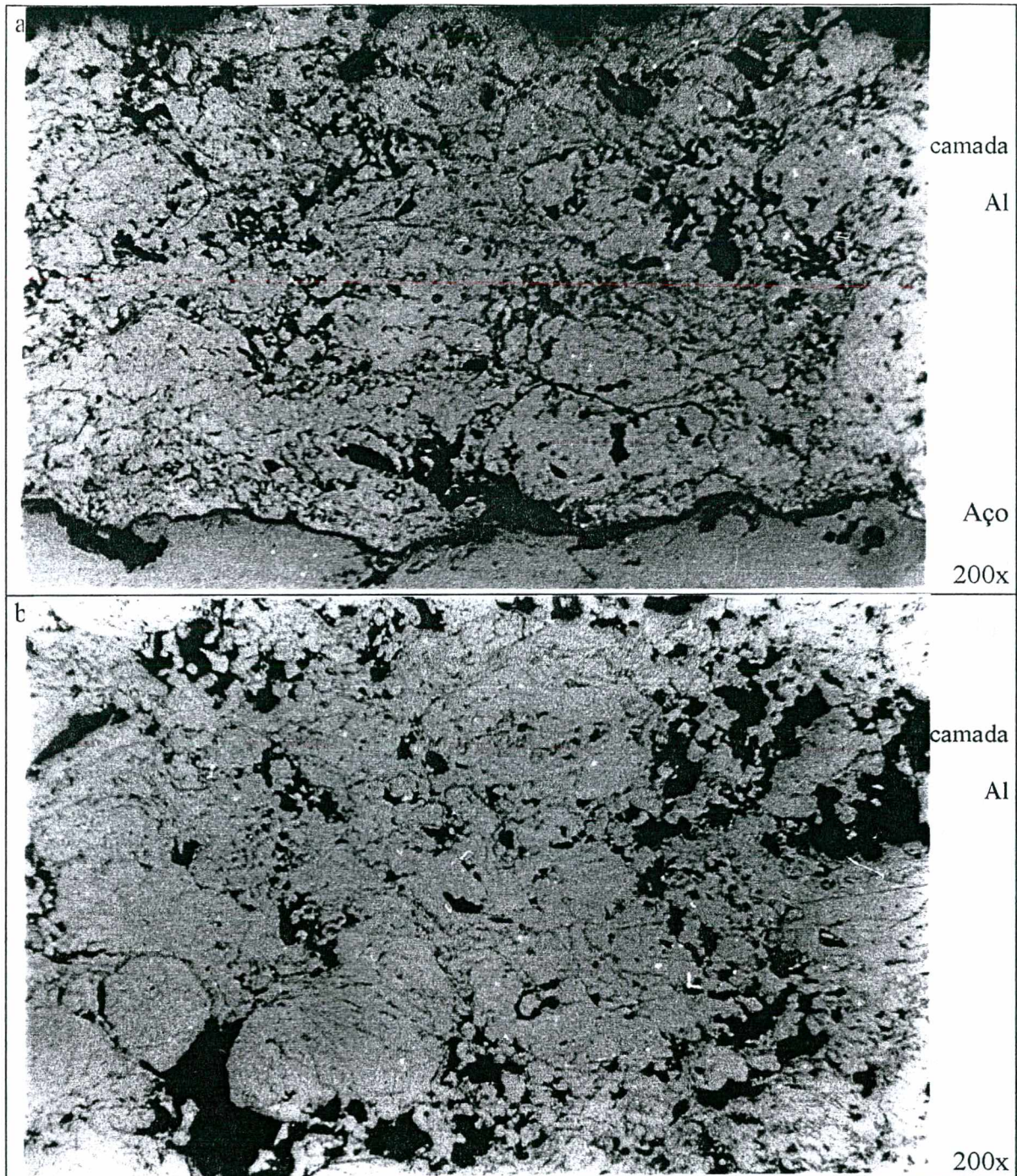


Figura 103. Camadas aluminizadas pelo processo HVOF após o ensaio de névoa salina (1012 horas), cps HAL s/p (a) e HAL c/p (b). Ataque químico: 0,5 - 1 %HF.

6.7.3. Camadas de Al depositadas pelo processo HVOF utilizando pó de Al mais fino.

HVOF/pó 54NS1 s/p.

→ A figura 104 mostra a microestrutura da camada de alumínio depositado pelo processo HVOF utilizando pó mais fino (utilizando a condição de aspersão térmica H1 - tabela 13) após o ensaio

no meio salino. Verifica-se a corrosão nos contornos das partículas maiores e aquelas partículas fragmentadas que ficam nos vazios entre as partículas maiores.

6.7.4. Metalografia dos cps com camadas de ligação NiAl e Inox.

FNA s/p.- cp aluminizado em substrato sem preaquecimento com camada de ligação NiAl

A figura 105a apresenta a microestrutura da camada após o ensaio de névoa salina. Observa-se que a camada de Al esta levemente corroída, mantendo o mesmo comportamento dos cps aluminizados com preaquecimento (figura 96). A zona de ligação da camada de NiAl com a camada de Al apresenta uma fina película de corrosão, mostrando também que a camada de NiAl tem sinais de ter algumas regiões corroídas. Tem pouca perda de espessura na superfície da camada de Al que ficou exposta ao meio salino de teste e sua superfície mantém sua forma inicial.

FIA s/p.- cp aluminizado em substrato sem preaquecimento com camada de ligação de Inox.

A figura 105b apresenta a microestrutura da camada após o ensaio de névoa salina. Observa-se também que a camada de Al esta levemente corroída e a zona de ligação camada de inox martensítico com a camada de Al apresenta só em algumas regiões sinais de estar levemente corroída. A camada de inox mostra sinais de corrosão nos contornos das panquecas. A zona de ligação camada de aço inoxidável martensítico com o substrato de aço esta sem sinais de corrosão. Tem pouca perda de espessura e a superfície de Al mantém sua rugosidade original.

Da utilização das camadas de ligação NiAl e de inox pode-se deduzir que permitem obter revestimentos de Al de excelente desempenho quando expostos ao ensaio de névoa salina. A estrutura da camada não é afetada significativamente, por conseguinte, pode-se afirmar que a utilização das camadas de ligação permite obter revestimentos de qualidade similar às depositadas através do processo a chama FS com preaquecimento do substrato (FAL 120).

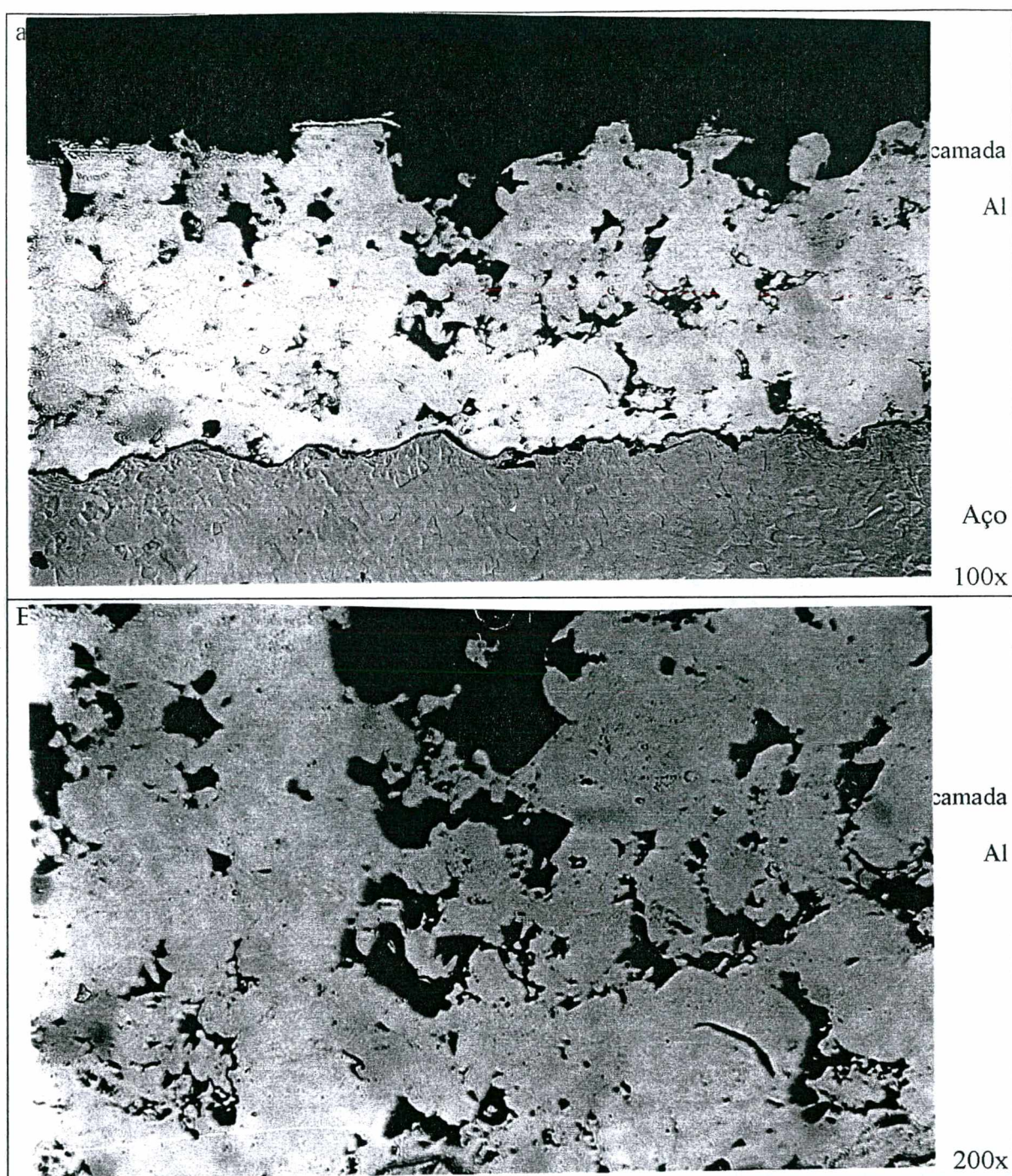


Figura 104. Microestrutura da camada de Al - HVOF (pó mais fino) após o ensaio de névoa salina.

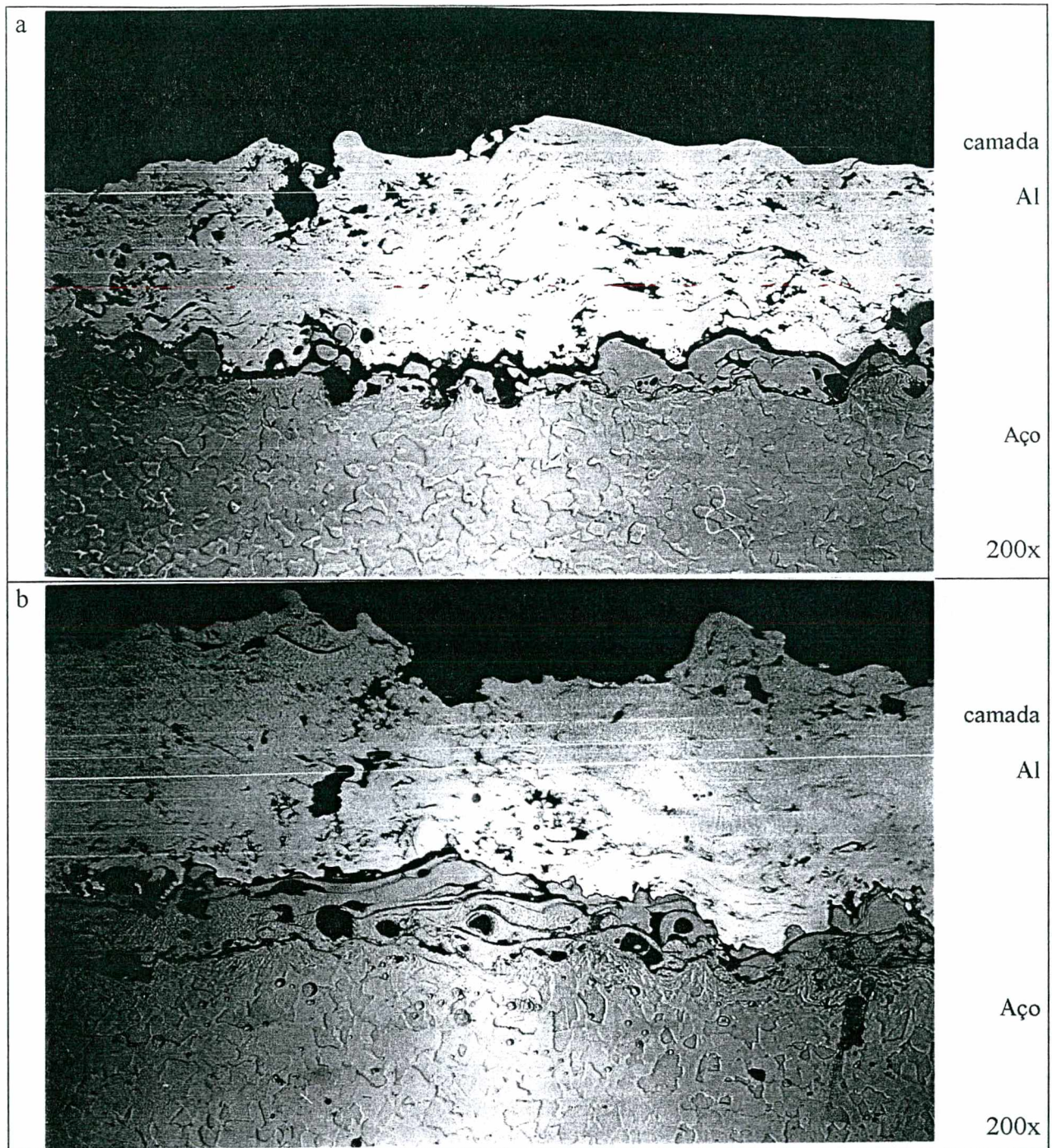


Figura 105. Microestrutura de revestimentos de Al com camada de ligação (a) NiAl (FNA), (b) Inox (FIA), após o ensaio de névoa salina.

6.7.5. Metalografia das camadas submetidas a “shot peening”.

FAL s/p + “shot peening”. A figura 106a mostra que a microestrutura da camada de Al após ensaio de névoa salina quase não foi afetada pelo meio corrosivo. O tratamento do “shot peening” neste cp não foi totalmente efetivo (apresentou menor densificação na camada de Al), mesmo assim, a camada apresenta-se com um poder protetor significativamente superior aos cps FAL s/p, além de não ser corroída a camada não apresenta perda apreciável de espessura.

AAL s/p + shot peening.- A figura 106b mostra que a microestrutura da camada após ensaio de névoa salina foi levemente corroída, nos filmes de óxidos preexistentes e ninhos de porosidade.

Comparativamente com as microestruturas mostradas nas figuras 121 e 122 (AAL s/p e AAL c/p), a camada após tratamento “shot peening” apresenta-se menos agredida pelo meio corrosivo, mostrando com isso que o “shot peening” nos cps ASP mostra-se benéfico, mesmo tendo na superfície trincas que facilitaram a corrosão da camada.

HAL s/p + shot peening.- A figura 106c mostra que o efeito do “shot peening” é benéfico, a camada não apresenta sinais de corrosão nem perda de espessura.

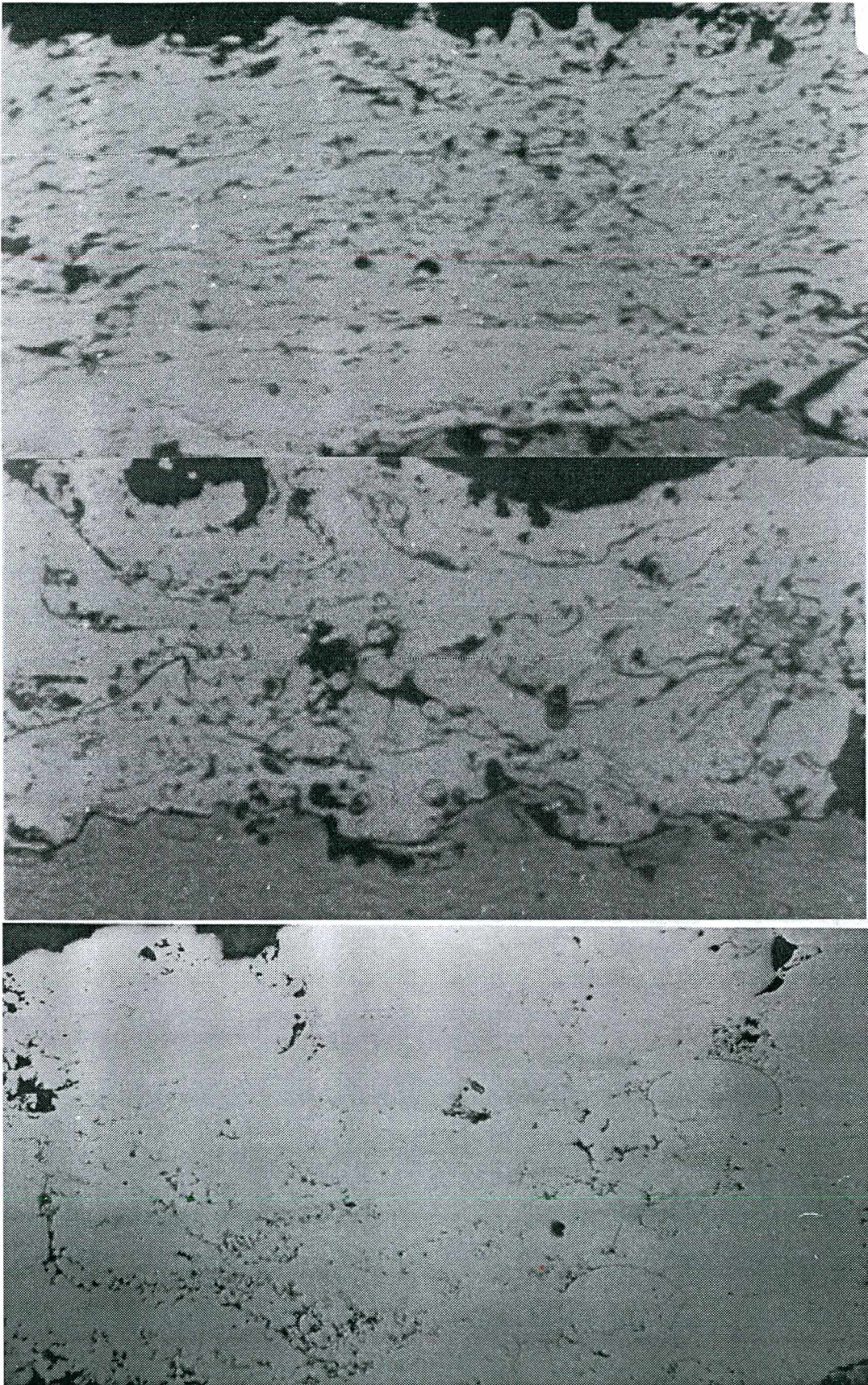


Figura 106. Microestrutura das camadas FAL (a), AAl (b) e HAL (c) + Tratamento de shot peening, após ensaio de névoa salina. 200x

6.7.6. Metalografia das camadas submetidas a tratamento térmico - TT.

Camadas depositadas pelo processo a chama FS.

FAL s/p + TT a 400 °C/1hora

A figura 107a mostra a microestrutura da camada após o ensaio de névoa salina. Verifica-se que esta tem regiões levemente corroídas e não tem perda de espessura após 1012 horas de ensaio. A corrosão fica limitada ao leve espessamento dos filmes óxidos preexistentes da camada.

FAL s/p + TT a 650 °C/1hora

A figura 107b mostra que a microestrutura da camada após o ensaio de névoa salina não tem sinais de que foi corroída.

FAL s/p (~50µm) + TT a 400 °C/1hora + ~200 µm de Al

A figura 108 mostra a microestrutura da camada antes do ensaio de névoa salina, onde observa-se o efeito positivo da densificação da camada de ~50 µm após TT, onde ademais fica visível a adequada ligação da camada de Al depositada posteriormente sem preaquecimento nem tratamento térmico. A camada de Al sem TT apresenta-se porosa e com filme óxido de pequena espessura contornando as panquecas.

A figura 109 mostra a microestrutura da camada após o ensaio de névoa salina, onde observa-se que a camada de Al depositada sem preaquecimento e sem TT foi quase totalmente dissolvida, a camada residual observa-se corroída. A camada submetida a TT foi levemente corroída.

Camadas depositadas pelo processo a arco ASP.

AAI s/p + TT a 400 °C e 650 °C por 1hora

A figura 110a mostra a microestrutura da camada após ensaio de névoa salina do cp tratado a 400 °C. Observa-se na micrografia que a camada foi corroída levemente,

principalmente nos filmes preexistentes da camada, não apresenta significativa perda de espessura, na superfície observa-se regiões onde tem alguns pontos de corrosão localizada.

Na figura 110b do cp tratado a 650 °C observa-se a camada bastante corroída, tanto nos filmes de óxidos preexistentes, como incrementada significativamente nos ninhos de porosidade. A superfície mostra-se irregular com alguns pontos com leve perda de espessura.

Camadas depositadas pelo processo a chama HVOF.

HAL s/p + TT a 400 e 650 °C por 1 hora

A figura 111a mostra que a microestrutura da camada após ensaio de névoa salina. Verifica-se que o tratamento feito a 400 °C permite melhorar significativamente a condição de camada protetora contra a corrosão, a camada só mostra regiões levemente corroídas, principalmente na zona de partículas muito finas geradas no impacto das partículas maiores com o substrato, observa-se também que os filmes de oxidação preexistente foram levemente corroídos.

Na figura 111b verifica-se que o efeito do tratamento térmico a 650°C produz densificação ainda maior da camada de Al, não apresenta sinais de corrosão significativa. A pouca corrosão concentra-se nas zonas de partículas muito finas e nos contornos das partículas maiores.

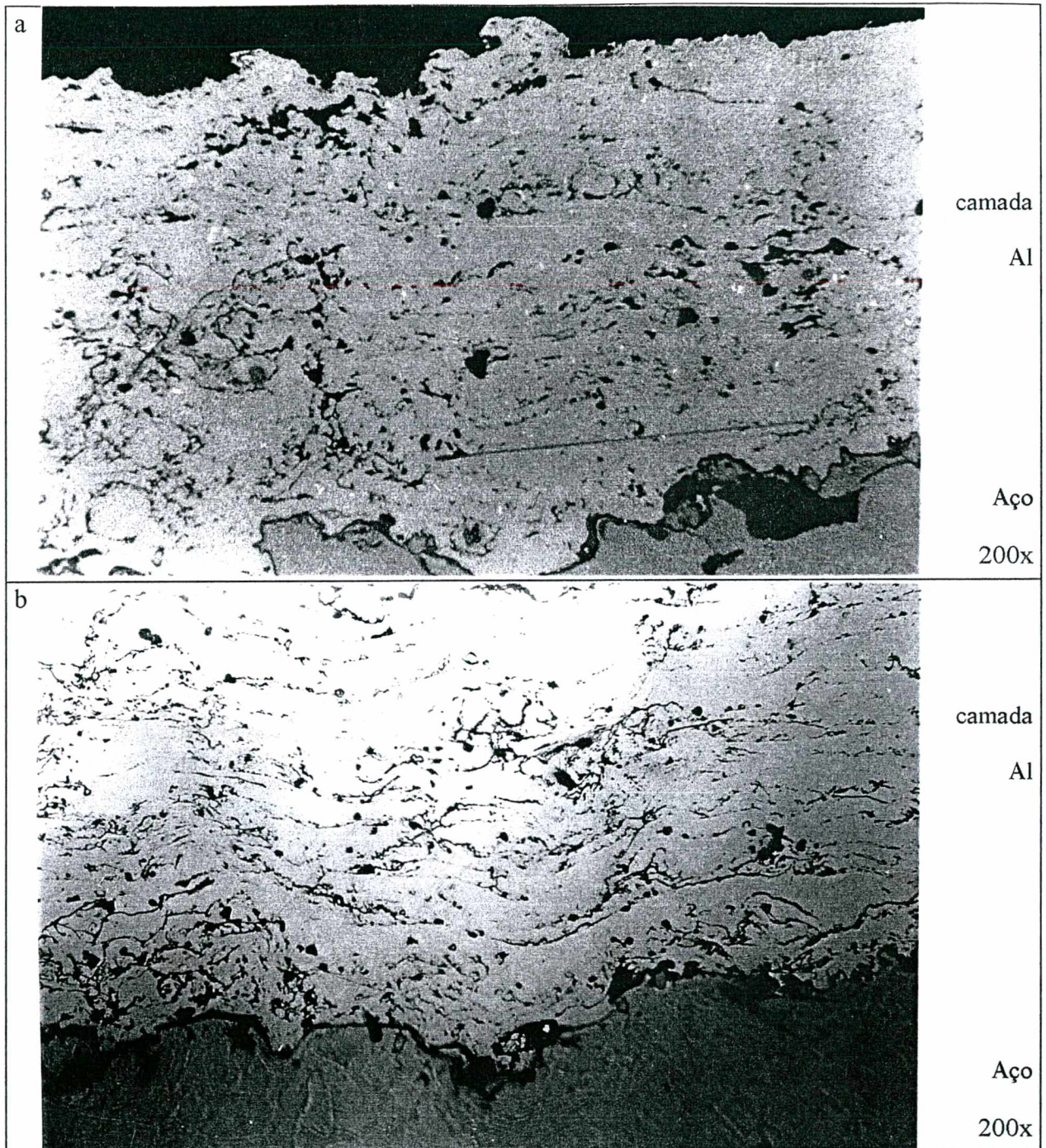


Figura 107. Microestrutura da camada FAL + TT: (a) 400 °C/1hora, (b) 650 °C/1hora, após o ensaio de névoa salina.

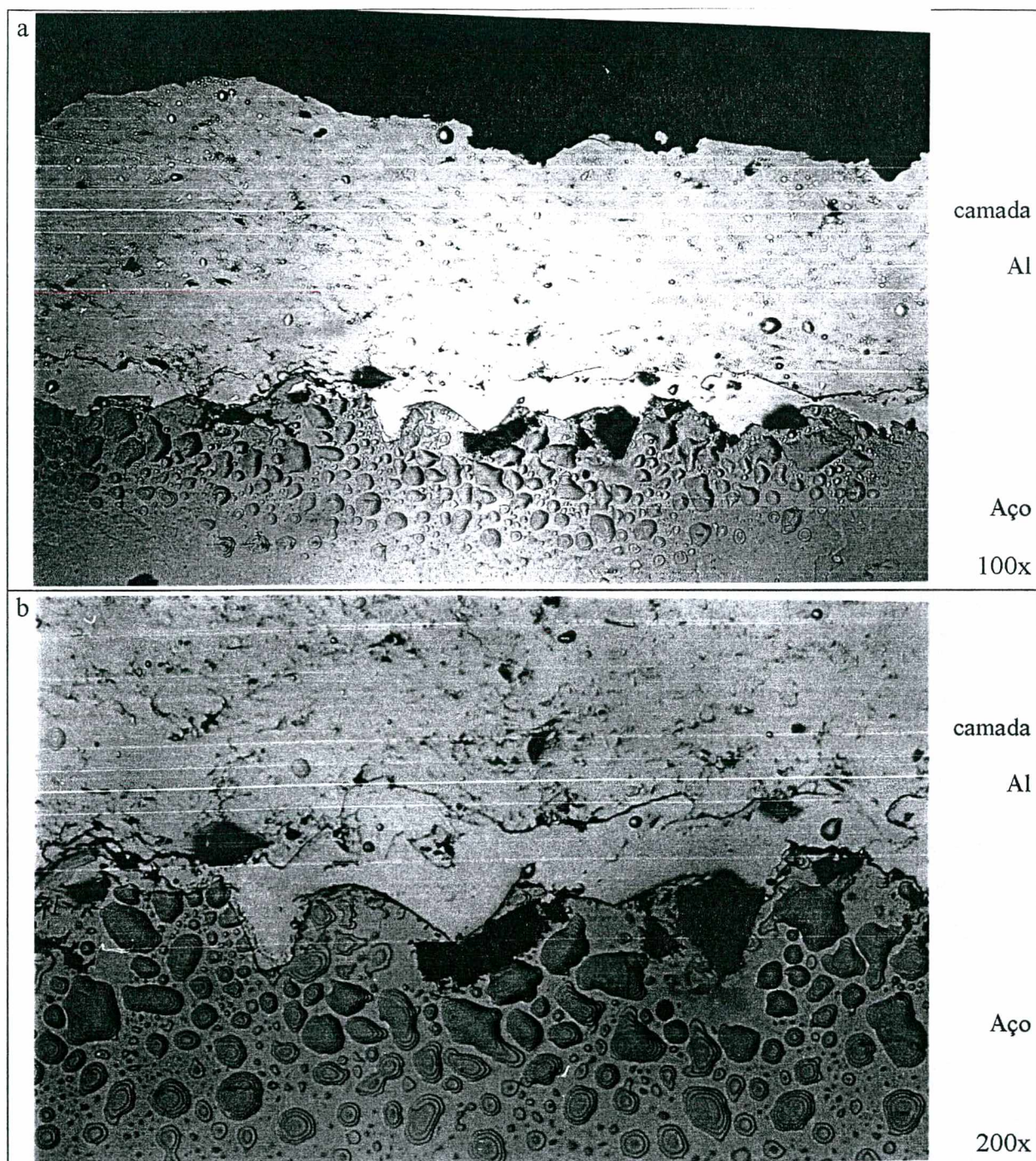


Figura 108. Microestrutura da camada FAL s/p + TT 400 °C/1hora + 200 µm de Al, antes do ensaio de névoa salina.

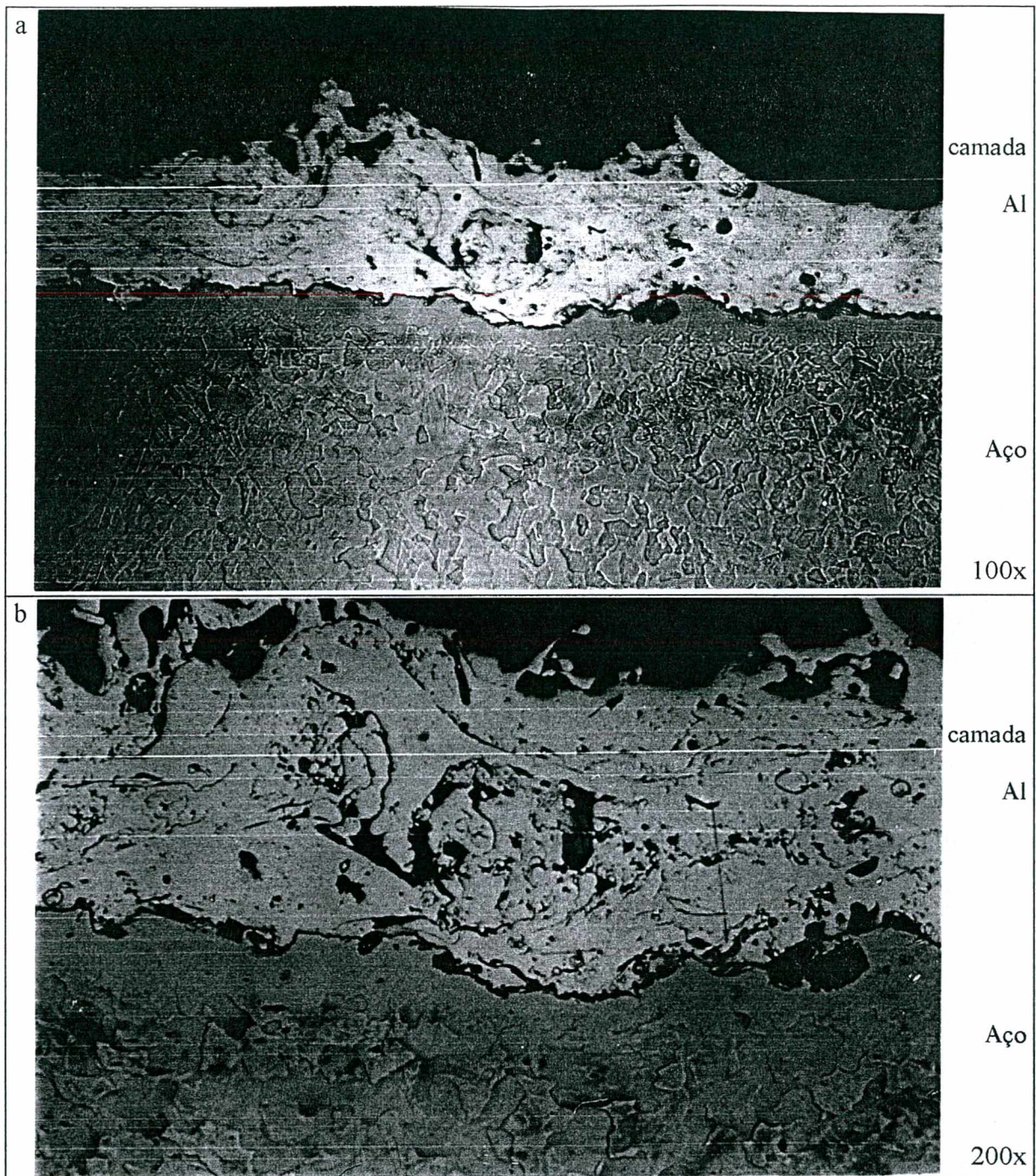


Figura 109. Microestrutura da camada FAL s/p + TT 400 °C/1hora + 200 μm de Al, após o ensaio de névoa salina.

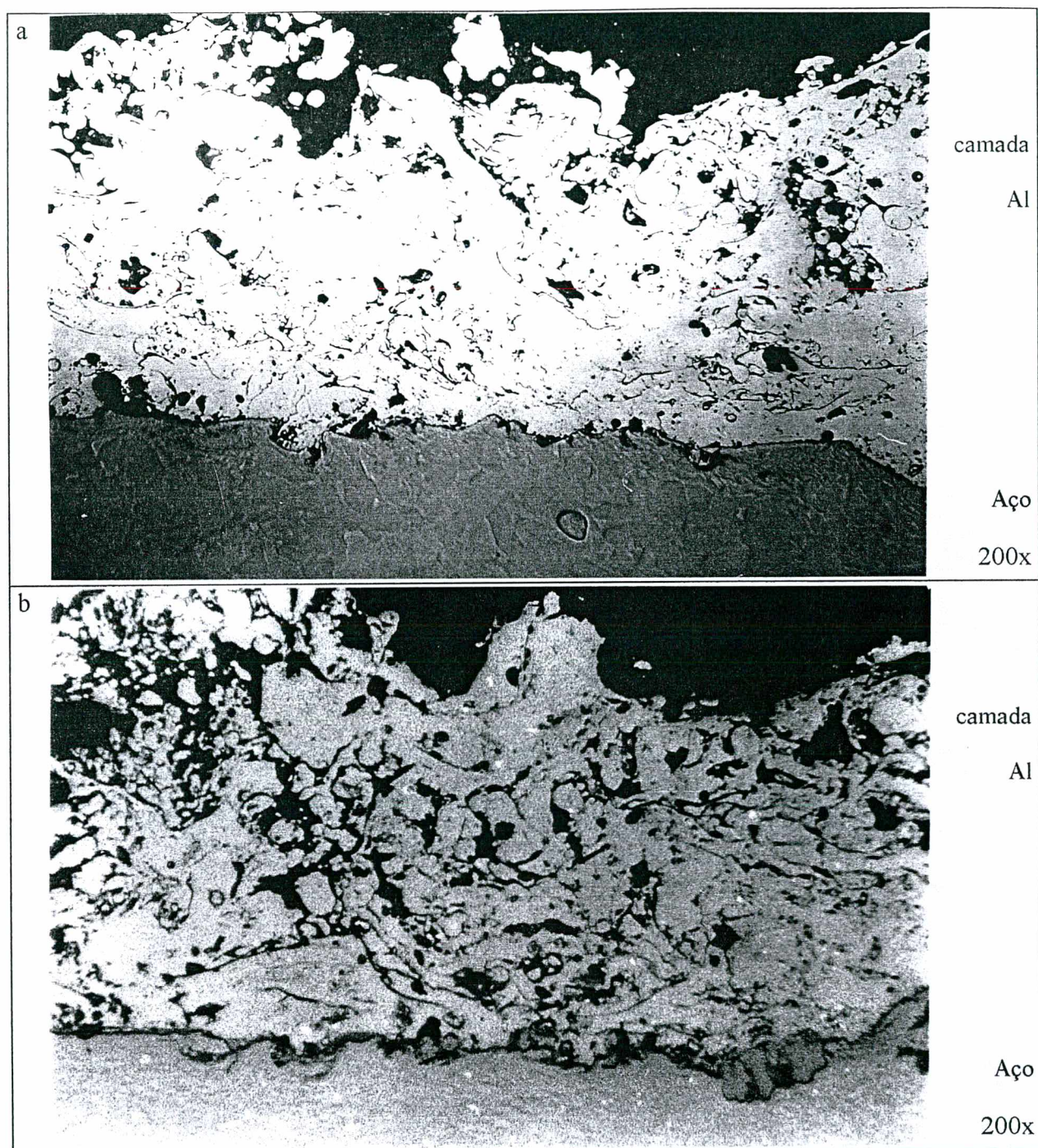


Figura 110. Microestrutura da camada AAL + TT: (a) 400 °C/1hora, (b) 650 °C/1hora, após o ensaio de névoa salina.

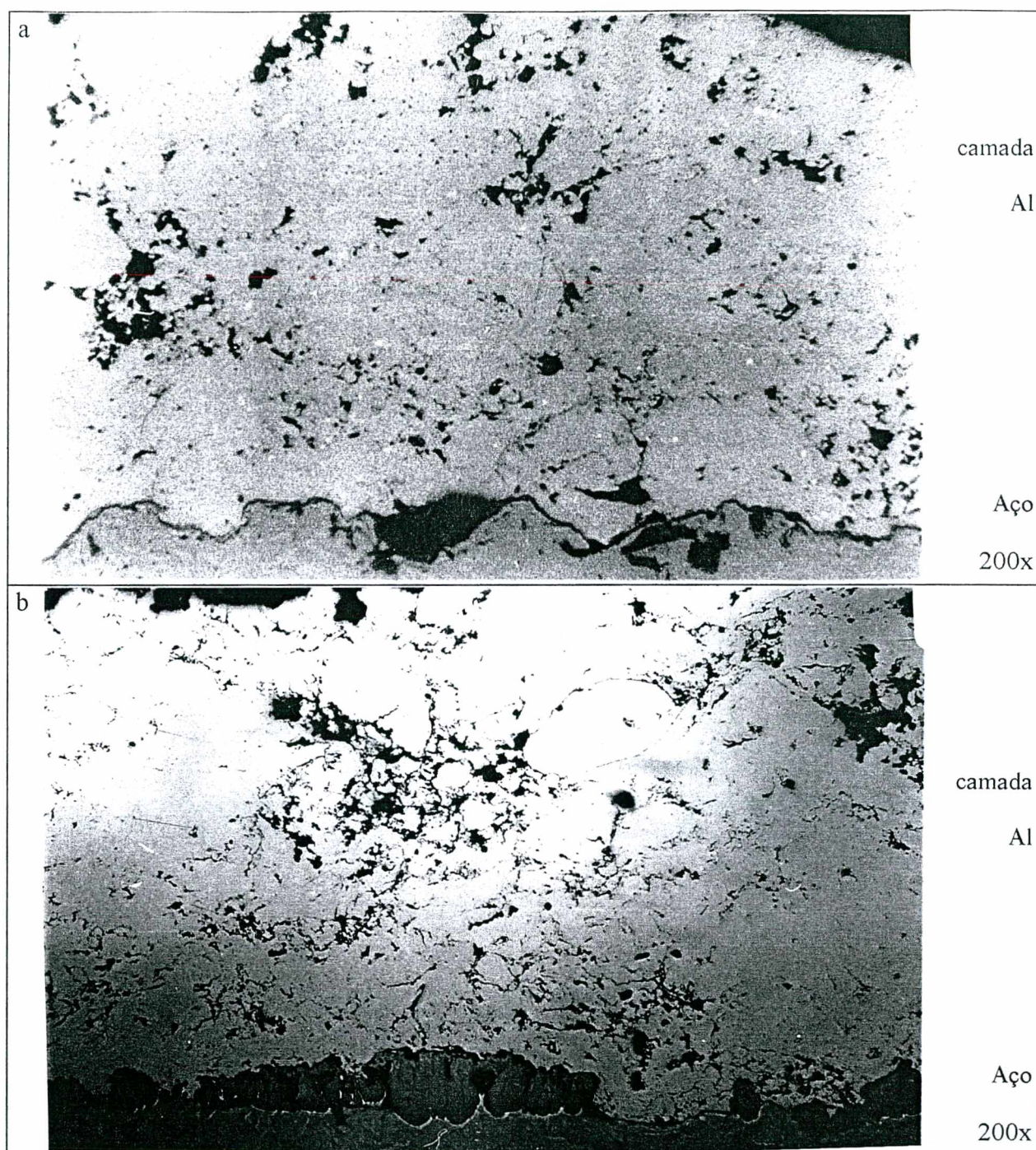


Figura 111. Microestrutura da camada HAL + TT: (a) 400 °C/1hora, (b) 650 °C/1hora, após o ensaio de névoa salina.

6.8. Ensaio eletroquímico de corrosão.

6.8.1. Polarização Potenciodinâmica Anódica.

Foram registrados o Potencial (E_{cor}), a amplitude de potencial enquanto passivo (ΔE_{pas}) e o potencial de pite (E_p) que representa a tendência do material de sofrer corrosão localizada [162]. Quanto maior o E_p menor a susceptibilidade do material a esta forma de ataque.

Inicialmente, como referencial a figura 112 mostra o comportamento eletroquímico do arame de Al usado na AT FS e ASP, onde se observa que houve passivação que não é perfeita, pois a barreira de óxido hidratado formada sobre o Al apresenta defeitos que afetam localmente a integridade do filme passivo. O aumento das densidades de corrente medidas na faixa de 5 a 10 $\mu A/cm^2$ é dez vezes maior do que o valor correspondente para o aço inox austenítico [160]

Os resultados da figura 12 espelham o comportamento a potenciais de corrosão elevados do Al, mostrado no diagrama da figura 23, onde foi observado um crescimento rápido da corrente acima do potencial de pite (E_p), de -770 mV contra o eletrodo de calomelano saturado (ECS). No caso da reação catódica ser suficiente para polarizar o Al elevando seu potencial sobre E_p , é possível a corrosão por pites na amostra. Na inexistência de oxigênio ou de outro reagente catódico o Al não sofre corrosão por pites. O mesmo vale para soluções aeradas isentas de ânions halogêneos [163].

Na figura 113 aparece a curva de polarização do aço carbono, onde observa-se um comportamento contrário, completamente ativo. Nesta situação, a amostra sofre corrosão localizada, ou seja, pites sobre a superfície.

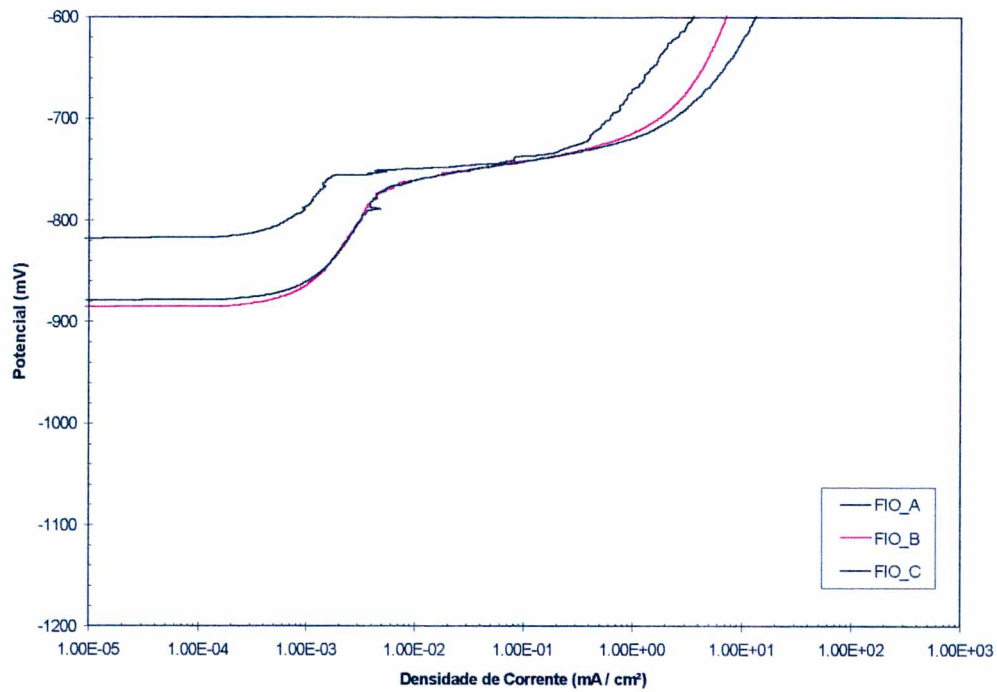


Figura 112. Curva de polarização potenciodinâmica anódica do arame de Al.

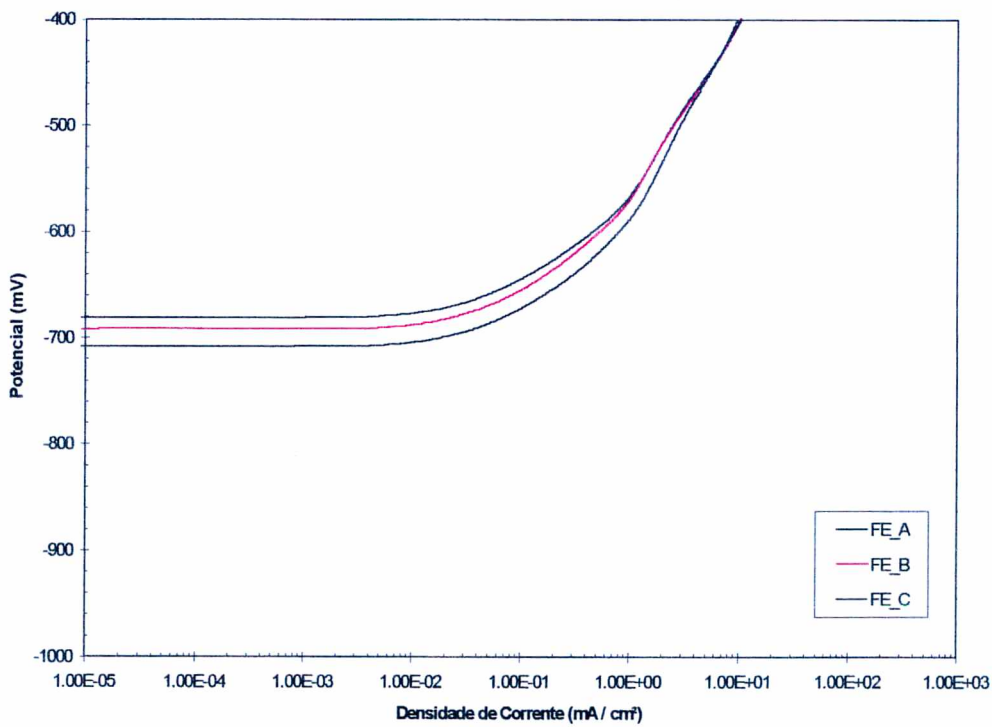


Figura 113. Curva de polarização potenciodinâmica anódica de aço carbono.

As Figuras 114 a 119 mostram as curvas do comportamento anódico dos cps aluminizados submetidos aos ensaios de polarização potenciodinâmica. Ademais dos valores de potencial E_{cor} , apresenta-se na Tabela 51 os seguintes valores obtidos das curvas de polarização: potencial de pite (E_p), a amplitude de preservação do estado passivo (ΔE_{pas}), i. e. a diferença entre E_p e E_{cor} , e a densidade de corrente de passivação (i_{pas}). No caso da corrente de passivação pela inclinação das curvas de polarização foram selecionados os valores mínimo e máximo de i_{pas} . Depois, foram identificadas as faixas de corrente de dissolução das barreiras de óxido hidratado de alumínio com características passivas que se formou após 30 minutos de imersão na solução de teste.

As curvas de polarização indicam um comportamento distinto por parte de todos os cps aluminizados em contraste ao cp de aço carbono a potencial aberto. Enquanto, os valores de potencial E_{cor} do aço indicam que este sofre corrosão a potencial aberto (figura 113), os cps aluminizados (figuras 114 a 119) mostram valores de E_{cor} (entre - 1105 e - 790 mV(ECS)), característicos do estado passivo para o alumínio.

Os cps aluminizados pelo processo a chama mostram curvas mais próximas das registradas para o arame de alumínio. As camadas dos processos a arco elétrico ASP e a chama HVOF (figuras 114 a 119) também foram capazes de preservar a passivação preexistente.

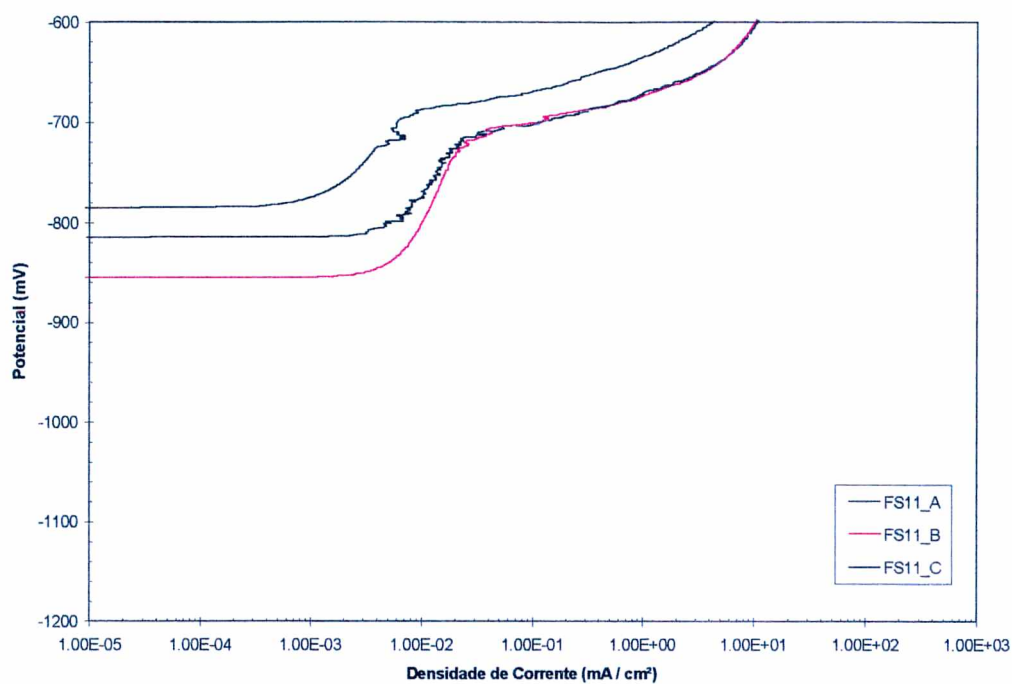


Figura 114. Curva de polarização potenciodinâmica anódica do cp FS11.

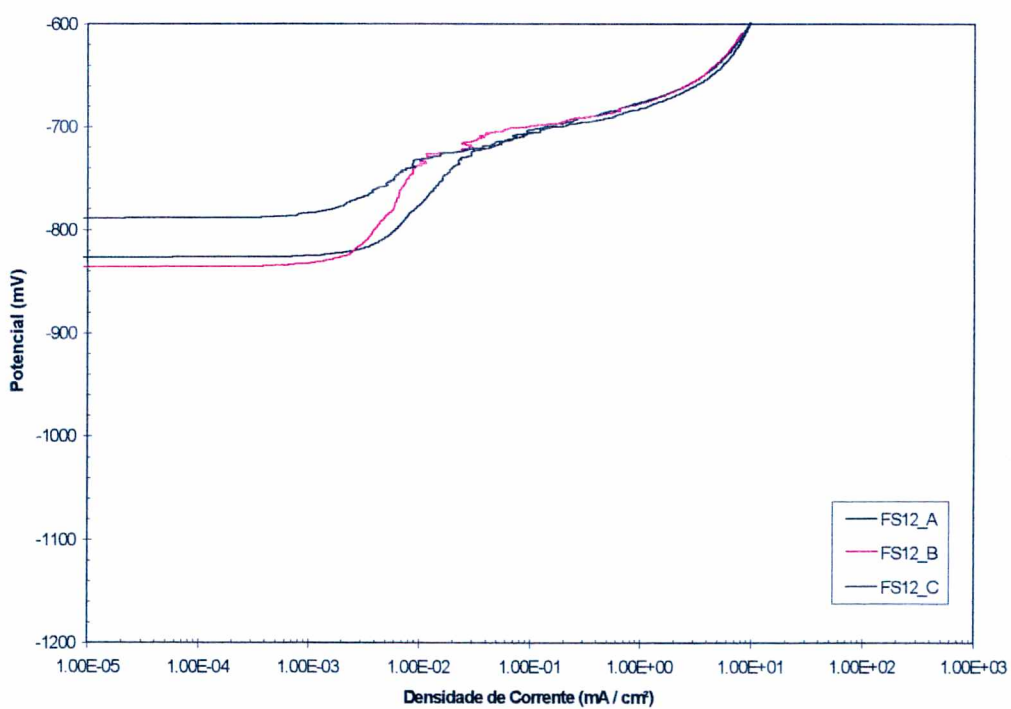


Figura 115. Curva de polarização potenciodinâmica anódica do cp FS12.

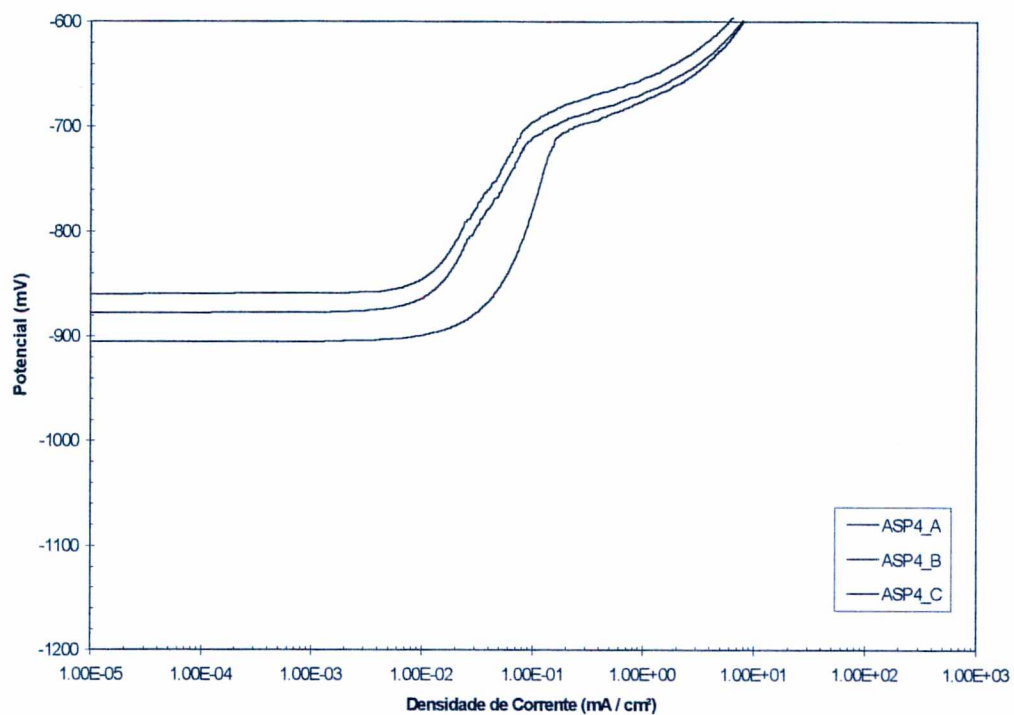


Figura 116. Curva de polarização potenciodinâmica anódica do cp ASP4.

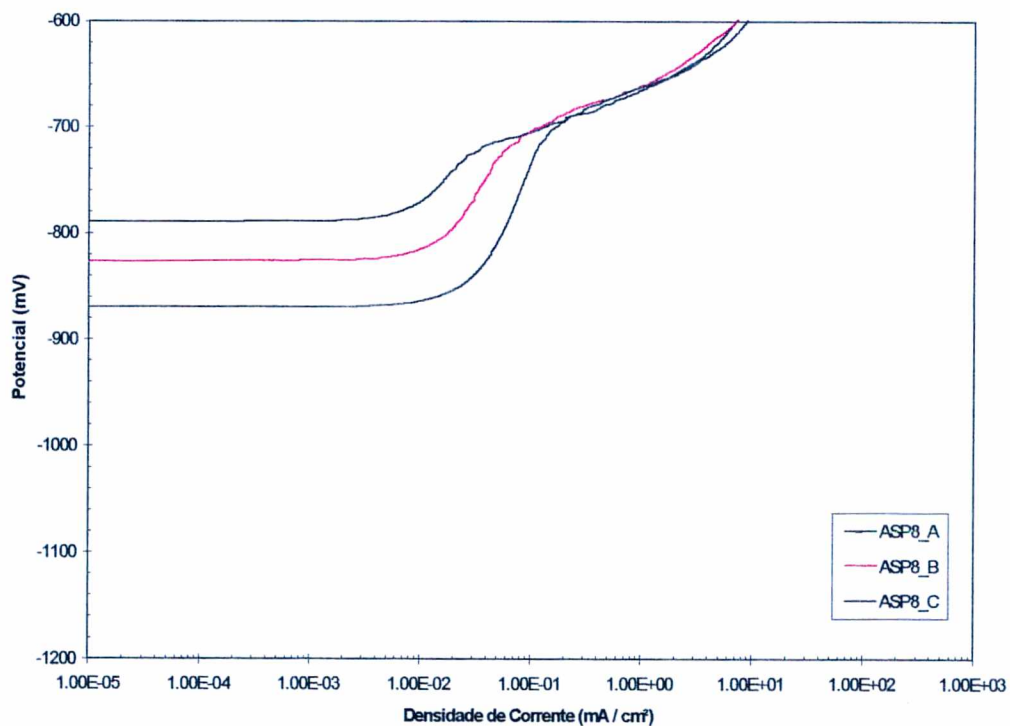


Figura 117. Curva de polarização potenciodinâmica anódica do cp ASP8.

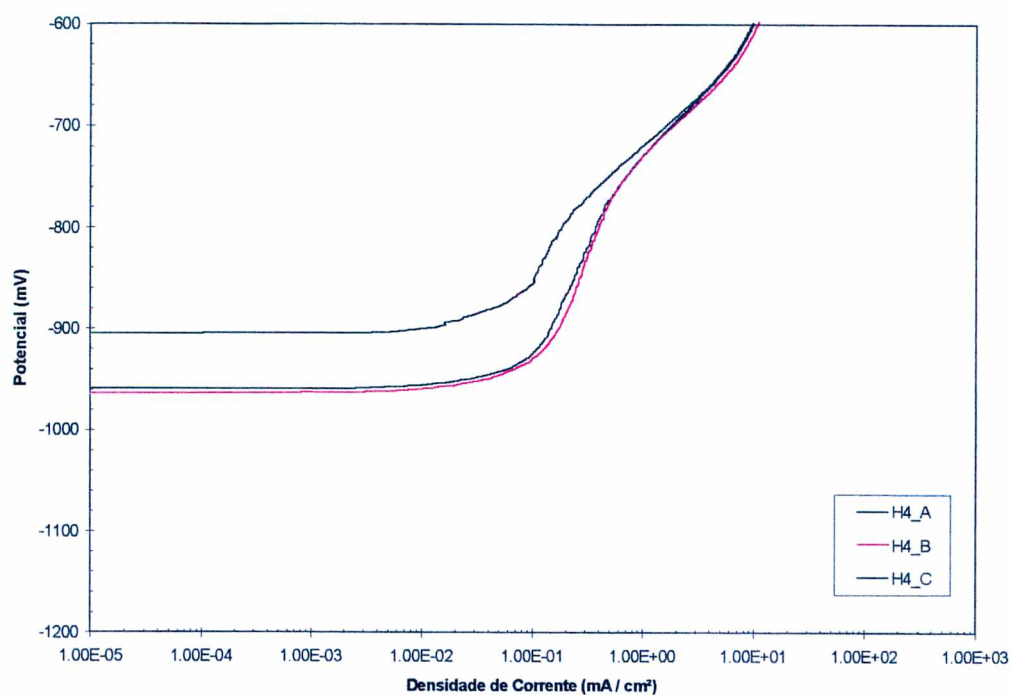


Figura 118. Curva de polarização potenciodinâmica anódica do cp H4.

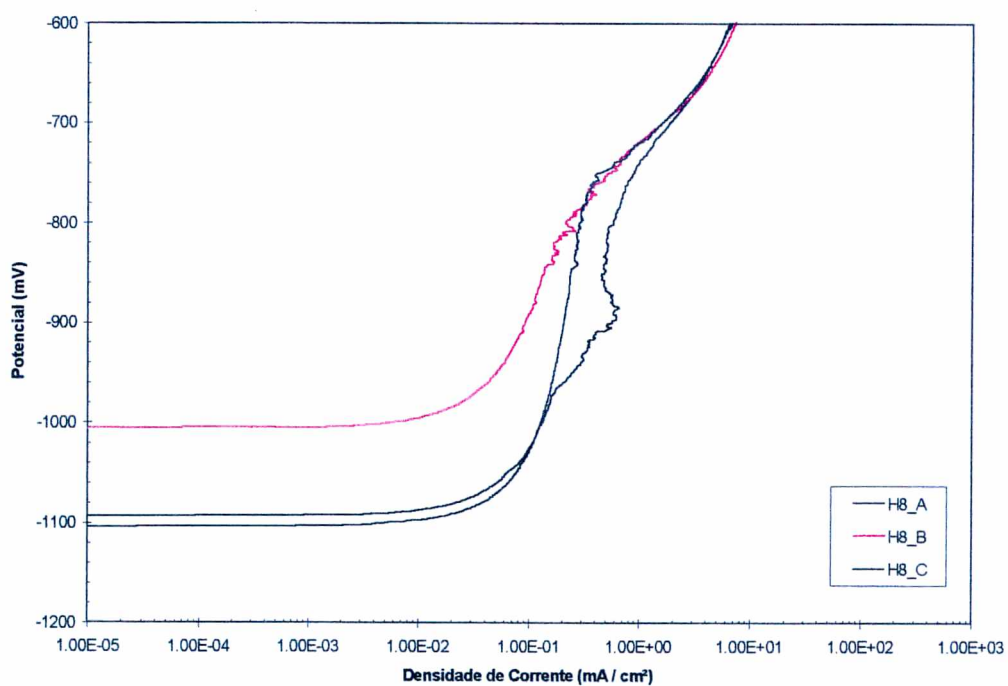


Figura 119. Curva de polarização potenciodinâmica anódica do cp H8.

Tabela 51. Resumo dos valores característicos obtidos das curvas de polarização.

Cps	E	E _{cor} mV(ECS)	-E _p mV(ECS)	-ΔE _{pas} mV(ECS)	-i _{pas} (min) mA/cm ² [*]	-i _{pas} (máx) mA/cm ² [*]
AÇO C	1	-680	NPD	NPD	NPD	NPD
	2	-692	NPD	NPD	NPD	NPD
	3	-710	NPD	NPD	NPD	NPD
ARAME Al	1	-820	-770	50	6,00E-04	1,60E-03
	2	-890	-770	80	9,00E-04	4,70E-03
	3	-880	-770	90	1,10E-03	4,70E-03
FS1 s/p (FS11)	1	-815	-710	95	4,20E-03	1,80E-02
	2	-855	-710	145	5,20E-03	1,80E-02
	3	-830	-710	120	5,10E-03	1,80E-02
FS1 c/p (FS12)	1	-825	-720	105	3,50E-03	2,30E-02
	2	-840	-720	120	2,40E-03	0,80E-02
	3	-790	-730	60	1,90E-03	0,80E-02
ASP1 (A4)	1	-860	-690	170	0,80E-02	7,10E-02
	2	-875	-710	165	3,20E-02	1,30E-01
	3	-905	-710	195	0,80E-02	7,10E-02
ASP1 (A8)	1	-790	-720	70	5,70E-03	2,00E-02
	2	-830	-710	120	1,10E-02	4,70E-02
	3	-870	-695	175	2,40E-02	1,00E-01
H1 (H4)	1	-905	-775	180	1,40E-02	0,50E-01
	2	-965	-745	220	0,30E-01	1,40E-02
	3	-960	-745	215	2,00E-02	1,40E-01
H1 (H8)	1	-1105	-760	355	0,20E-01	0,80E-01
	2	-1005	-770	235	1,10E-02	0,50E-01
	3	-1090	-745	345	1,50E-02	1,90E-01

NDP = não foi possível determinar

[*] i_{pas} corrigidos de acordo aos valores reais das superfícies aluminizadas.

Análise do potencial E_{cor} .

Pelos valores de E_{cor} da tabela 51 as camadas aluminizadas estão num estado eletroquímico mais ativo: os valores médios mostram que os cps HVOF (-1005 mV) apresentam maior tendência a corroer, em seguida vem os cps ASP (-855 mV) e os FS (-825 mV) com menor atividade.

Análise dos valores do potencial de pite (E_p)

Os valores médios de E_p indicados na Tabela 52 são muito próximos e permitem poucas conclusões da susceptibilidade à corrosão por pites do filme com características passivas, que se formou sobre a camada de Al após 30 minutos de interação com a solução.

Tabela 52. Valores médios dos potenciais de pite

	FS (F11)	FS (FS12)	A1 (A4)	A1 (A8)	H1 (H4)	H1 (H8)
E_p médio - mV (ECS)	-710	-723	-703	-708	-755	-758

Análise dos valores de densidade de corrente de passivação (i_{pas})

Tendo como referência o arame de Al, que apresentou os menores valores de i_{pas} , algumas considerações podem ser feitas sobre os cps aluminizados. Os cps FS apresentam os mais baixos valores de i_{pas} (tabela 51), o que significa que os mesmos tiveram a sua passivação preexistente temporariamente preservada ao longo do processo de polarização e a menor taxa de corrosão enquanto passivos. Os cps ASP e HVOF mostram faixas de corrente um pouco superiores às obtidas nos cps FS e, com base nesse critério, menor poder protetor.

Análise dos valores da amplitude de preservação do estado passivo (ΔE_{pas})

“As amplitudes de potencial (ΔE_{pas}) são grandezas termodinâmicas que representam a tendência de manutenção do estado passivo. São informações complementares às medidas de i_{pas} . Estas últimas são de natureza cinética e relativamente mais importantes, uma vez que revelam a velocidade de corrosão residual do óxido hidratado de Al que se forma sobre a camada. Do ponto

de vista ideal poderíamos indicar como mais desejável os cps que exibam menores valores de i_{pas} junto a um maior domínio de preservação do estado passivo” [260].

De acordo com os resultados obtidos os cps HVOF tem barreiras de óxido/hidróxido com maior amplitude Δ_{pas} , enquanto ao arame de Al coube a menor amplitude de preservação do estado passivo.

É importante notar que os resultados do ensaio eletroquímico são oriundos de reações “instantâneas”, ou seja, registradas após 30 minutos de imersão, isto é, de interação da superfície da camada de Al com a solução salina. De acordo com a literatura a estrutura das camadas de Al tende a alterar-se com o tempo de contato com a solução. Para Shaw and Moran [234] e Panossian [29] a porosidade superficial preexistente torna-se parcialmente bloqueada pelo óxido hidratado de Al que se forma ao longo do tempo. Além de que as camadas de Al (FS, ASP e HVOF) em contato com a solução salina, possuem características diferentes quanto ao tipo de óxido de Al superficial, assim como à área real exposta ao ensaio.

Os resultados das medições “instantâneas” tem caráter orientativo, não sendo possível o seu uso para prever o desempenho a longo prazo dos revestimentos aluminizados. Por esta razão recorre-se também aos ensaios de resistência à polarização (de maior tempo), cujos resultados são resumidos a seguir.

6.8.2. Resistência à Polarização.

Os valores de R_p refletem a inércia à polarização do sistema eletroquímico em estudo, ou seja, o inverso da sua taxa de corrosão. Portanto, quanto menor for o seu valor maior será a taxa de corrosão instantânea do material [244].

As figuras 120 a 133 mostram as curvas R_p , E_{cor} e de corrente x potencial para o arame de Al e dos cps aluminizados pelos três processos de AT. Na tabela 53 apresenta-se um resumo dos valores R_p extraídos após 480 horas de teste.

Tabela 53. Resumo dos valores característicos das curvas Rp.

Processo de AT	Condições de AT	Rp [k $\Omega \cdot \text{cm}^2$] *
ARAME DE Al	----	~165
FS	FS11 s/p	~ 29
FS	FS12 c/p	~ 29
FS	F3 (FAL c/p)	~ 46
FS	F3 (FAL s/p)	~ 27
ASP	A1 s/p	~ 33
ASP	A1 c/p	~ 13
HVOF	H1 s/p	~ 47
HVOF	H1 c/p	~ 30

* Os valores Rp foram corrigidos de acordo com a área real exposta dos cps aluminizados.

Análise dos valores de resistência à polarização Rp.

A síntese dos resultados da tabela 53 mostra que o arame de Al apresenta a menor taxa de corrosão. O arame de Al obtêm valor elevado de Rp (figura 120), portanto, baixa taxa de corrosão, porque é liso e totalmente denso por ter sido fundido e trefilado na sua fabricação. Dos cps aluminizados os cps FS e HVOF apresentam os maiores valores Rp (menores taxas de corrosão). Os cps FS para obter este desempenho exigem a utilização de preaquecimento para obter camadas com adequada aderência, coesão e menor porosidade. Os cps HVOF de elevada aderência e menor porosidade, tem baixa taxa de corrosão sem necessidade do preaquecimento do substrato.

Quanto ao comportamento dos cps FS com e sem preaquecimento (figura 122), os valores de Rp apresentados na tabela 53 correspondem a valores ao término das 480 horas. No caso do cp FS12 c/p obtêm-se valores mais elevados de Rp (32 k $\Omega \cdot \text{cm}^2$) antes do término do ensaio, sendo que, ao final do ensaio os valores Rp são inferiores com leve tendência a aumentar. O comportamento instável entre as 240 e 420 horas poderia representar que o filme de óxido formado na superfície do cp perde sua passivação (quebra da película de óxido), neste período de tempo é iniciado novamente outra etapa de passivação. Para logo a partir das 420 horas iniciar novamente o espessamento do filme óxido e conseqüentemente a aumentar sua Rp.

No caso do cp FS11 s/p seu comportamento é contínuo e ascendente, onde a máxima R_p até o final das 480 horas não foi atingida.

A figura 125 mostra as curvas R_p do ensaio realizado em cps do processo FS (condição de AT/F3 - FAL s/p e c/p), com o intuito de confirmar o desempenho destes cps aluminizados com condições de AT que apresentaram a maior aderência e menor porosidade. Os resultados apresentados na tabela 53 mostram um significativo aumento da resistência R_p do cp FAL c/p, até $46 \text{ k } \Omega \cdot \text{cm}^2$. O cp FAL s/p não apresenta melhoramento quando comparado ao comportamento da condição F11. Destes resultados pode-se deduzir que camadas com “menor porosidade e maior coesão” apresentam melhor desempenho e proporcionam um maior efeito protetor ao substrato contra a corrosão salina.

Das curvas mostradas na figura 125 pode-se observar que em ambos cps se atinge os maiores valores de R_p antes das 480 horas. No caso do cp FAL 120 aproximadamente às 450 horas ocorre uma quebra da passivação, apresentando portanto o início da diminuição dos valores R_p . O mesmo sucede com o cp FAL s/p, às 360 horas ocorre o mesmo fenômeno e até o final do ensaio mantém a característica descendente dos valores R_p .

Na figura 128 cps ASP, observa-se que o comportamento das curvas R_p até as 480 horas ainda é ascendente, principalmente no cp ASP s/p. O cp ASP 120 c/p atinge a máxima R_p às 80 horas e logo se produz uma diminuição dos valores R_p até as 200 horas, para retomar a pendente ascendente até o final do ensaio. Neste caso (cp ASP 120 c/p) se produz ao início ruptura da camada passivada preexistente, manifestado pela diminuição dos valores R_p , após este período forma-se uma nova camada de óxido protetor.

No caso do processo HVOF (figura 131) o comportamento é praticamente igual nos cps aluminizados com e sem preaquecimento, em ambos um aumento dos valores R_p até passado as primeiras 100 horas, logo até as 200 horas no cp H s/p se produz ruptura da camada passivada

preexistente, iniciando a partir deste ponto o aumento do efeito protetor da nova camada superficial até o final do ensaio.

Os resultados de resistência à polarização R_p permitem deduzir que os revestimentos de Al dos cps HVOF (H1 s/p) oferecem maior resistência a ser polarizados, isto é, menor taxa de corrosão da camada no meio salino de teste, portanto, fornecem melhor proteção ao substrato de aço.

Análise dos valores do potencial Ecor em função do tempo.

De acordo com a metodologia de análise adotada por Shaw e Moram [167] as curvas das figuras 121, 123, 124, 126, 127, 129, 30, 132 e 133, representam o seguinte:

Após estabilização inicial do potencial Ecor na faixa de -680 mV e -780 mV (exceto o cp ASP 120 com Ecor - 1050mV), em todos os cps ocorre diminuição do potencial de corrosão, para logo estabilizar no transcurso das 480 horas de ensaio mantendo um comportamento levemente diferenciado.

Da análise do comportamento das curvas potencial Ecor vs. tempo dos cps FS (F11 e F12), ASP (s/p e c/p), HVOF (s/p e c/p) e FAL (s/p e c/p), pode-se deduzir que todos apresentam uma significativa diminuição do potencial nas primeiras horas de ensaio. Isto está relacionado com a porosidade das camadas e a rugosidade da superfície de Al. Isto representa que a camada de Al muda de potencial Ecor no período que está sendo selada pela formação de uma camada oxida hidratada pelo contato com a solução salina de teste. Nos cps ASP s/p e H120 ocorre após a estabilização uma queda do potencial, atribuída a uma quebra da passividade do filme formado.

O arame de Al apresenta o mesmo comportamento que os cps aluminizados, estabilizando o potencial de corrosão na faixa de -820 e 910 mV.

Nas figuras 134 e 135 apresenta-se exemplos de curvas potencial x corrente de quatro cps aluminizados pelos três processos de AT, onde verifica-se o comportamento linear das curvas

potencial x corrente para as medições da resistência à polarização, confirmando o estabelecido pela literatura [244].

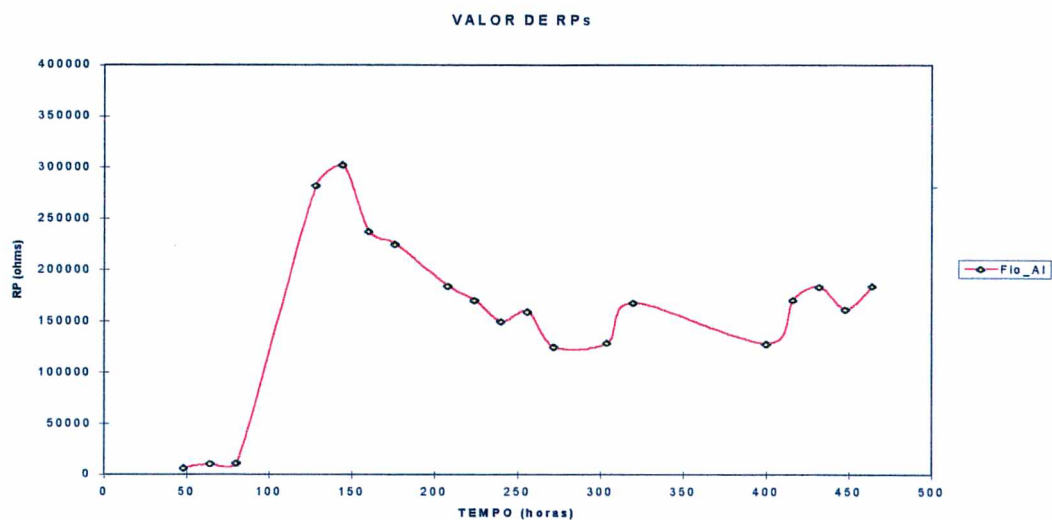


Figura 120. Curva de resistência à polarização para o arame de Al.

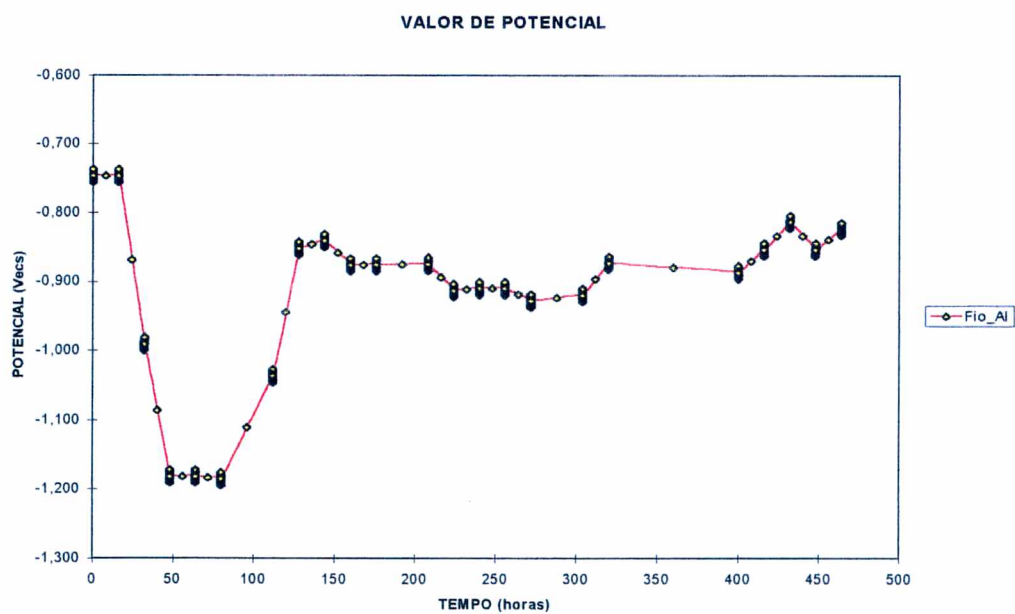


Figura 121. Curva de potencial E_{corr} vs. Tempo para o arame de Al.

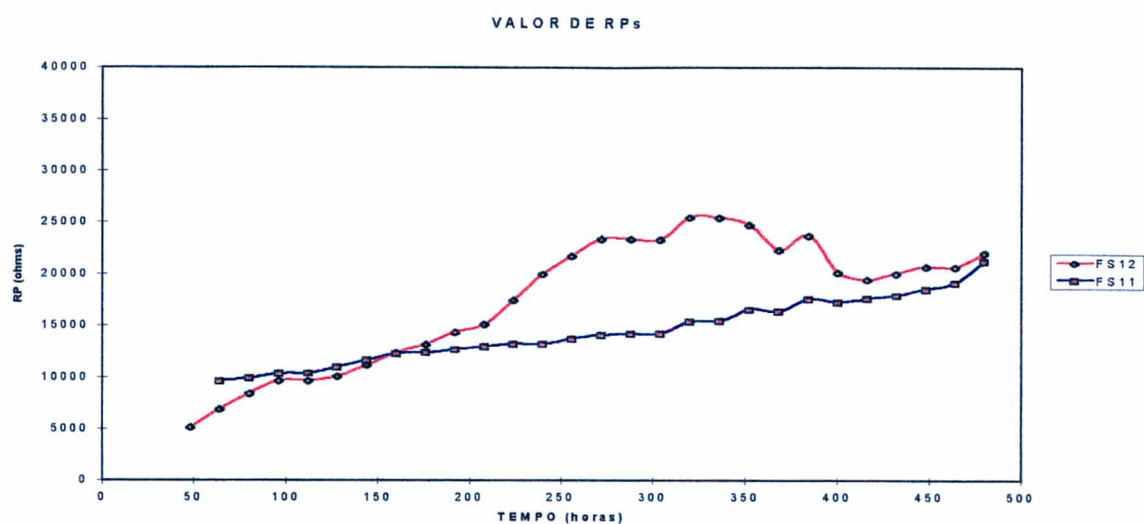


Figura 122. Comportamento da resistência à polarização até 480 horas da condição de AT/F1 (sem preaquecimento FS11 e com preaquecimento FS12).

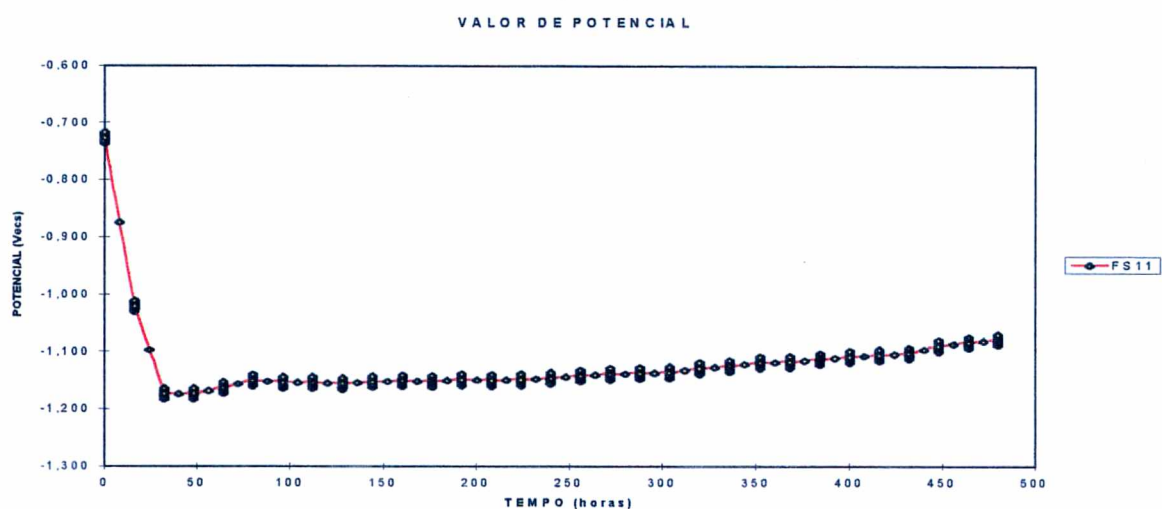


Figura 123 . Curva de potencial E_{corr} vs. tempo para o cp FS11 s/p.

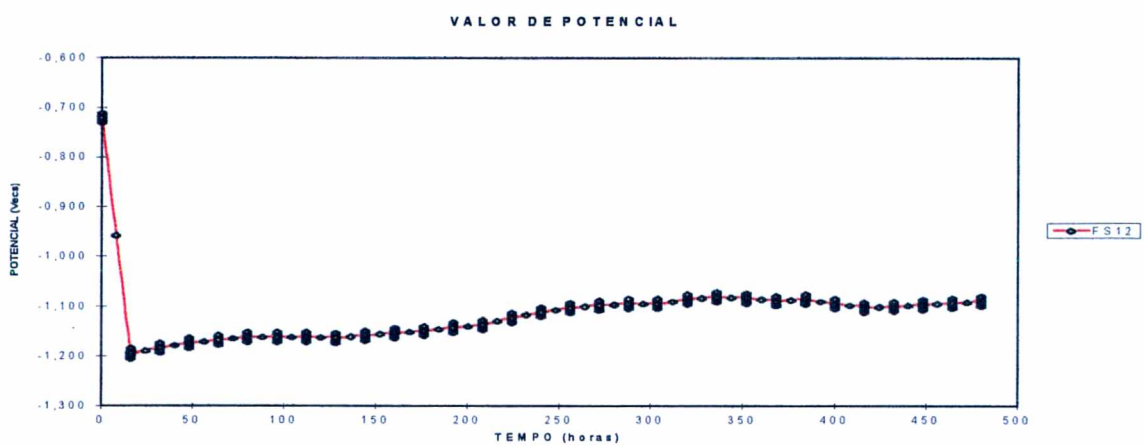


Figura 124. Curva de potencial E_{corr} vs. tempo para o cp FS12 c/p (120°C).

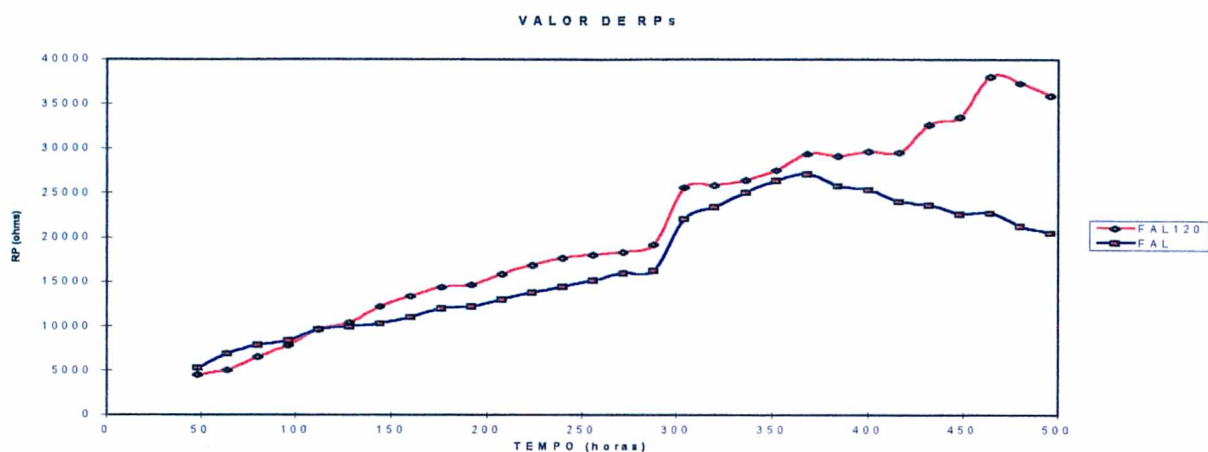


Figura 125. Comportamento da resistência à polarização até 480 horas da condição de AT/F3 (FAL s/p e FAL c/p 120 °C).

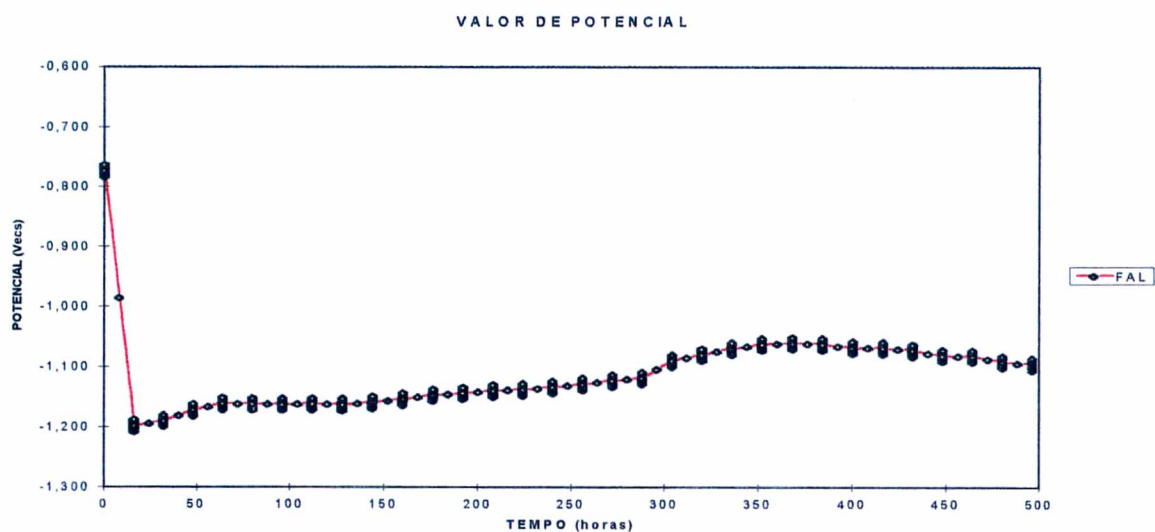


Figura 126. Curva de potencial E_{corr} v. tempo para o cp FAL s/p.

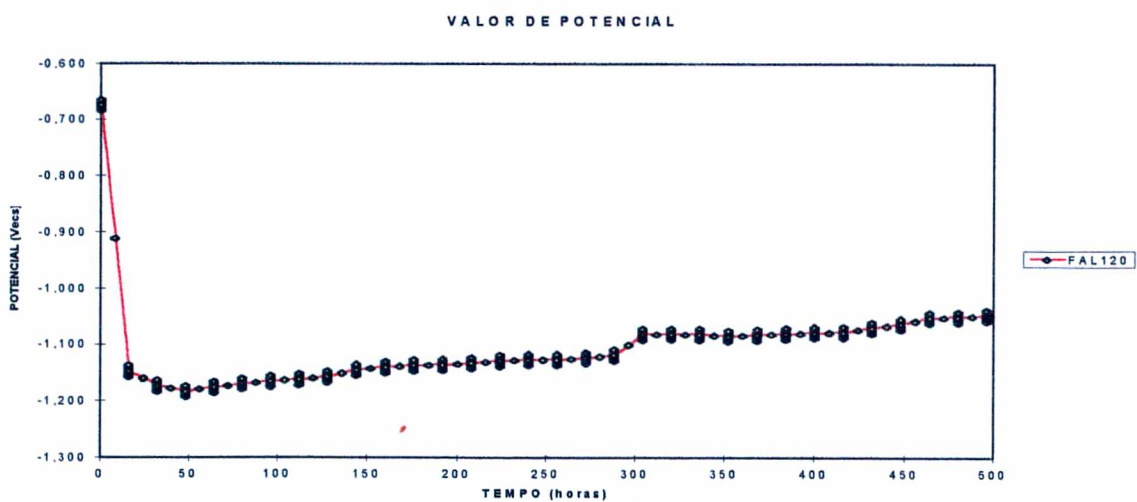


Figura 127. Curva de potencial E_{corr} v. tempo para o cp FAL c/p 120 °C.

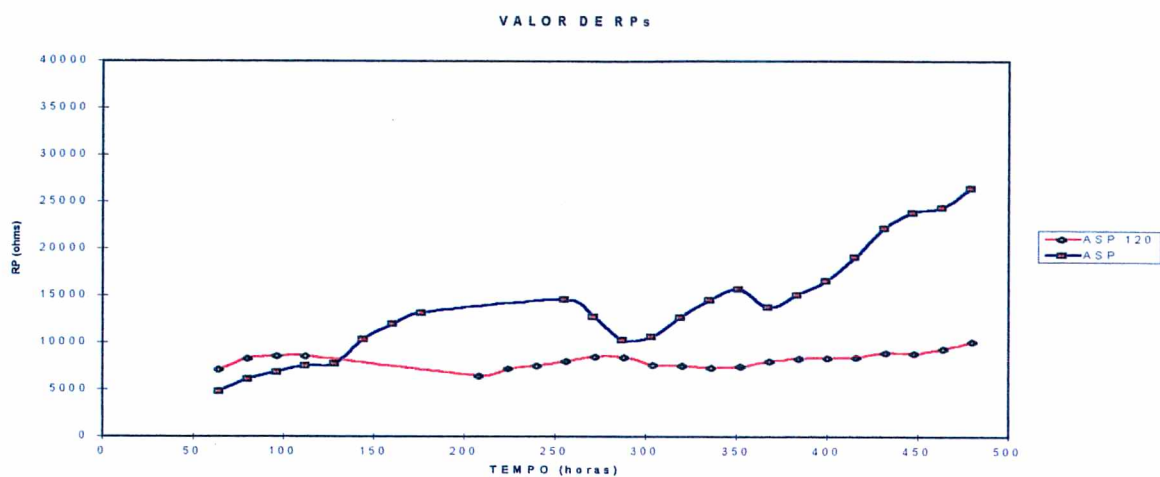


Figura 128. Comportamento da resistência à polarização até 480 horas da condição de AT/A1 (sem preaquecimento ASP e com preaquecimento ASP120).

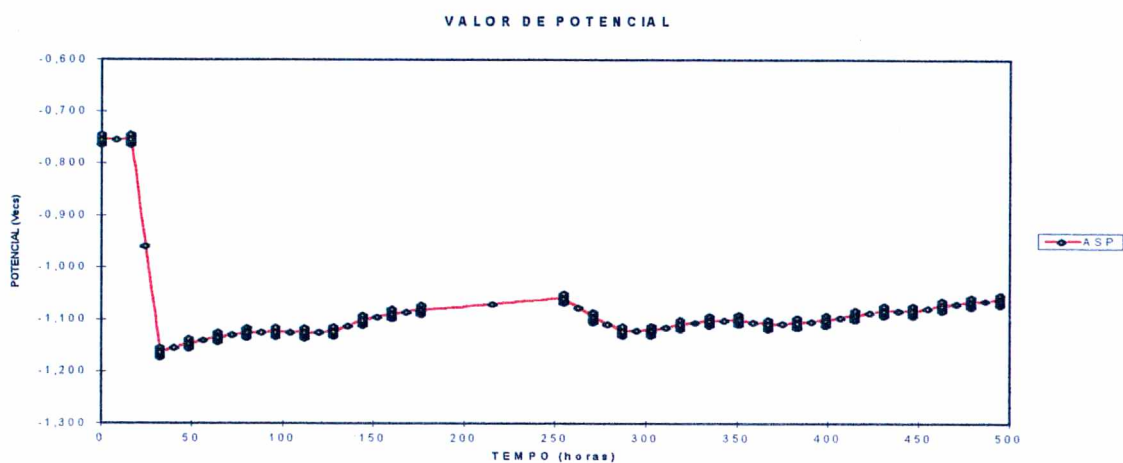


Figura 129 . Curva de potencial Ecorr vs. tempo para o cp ASP s/p.

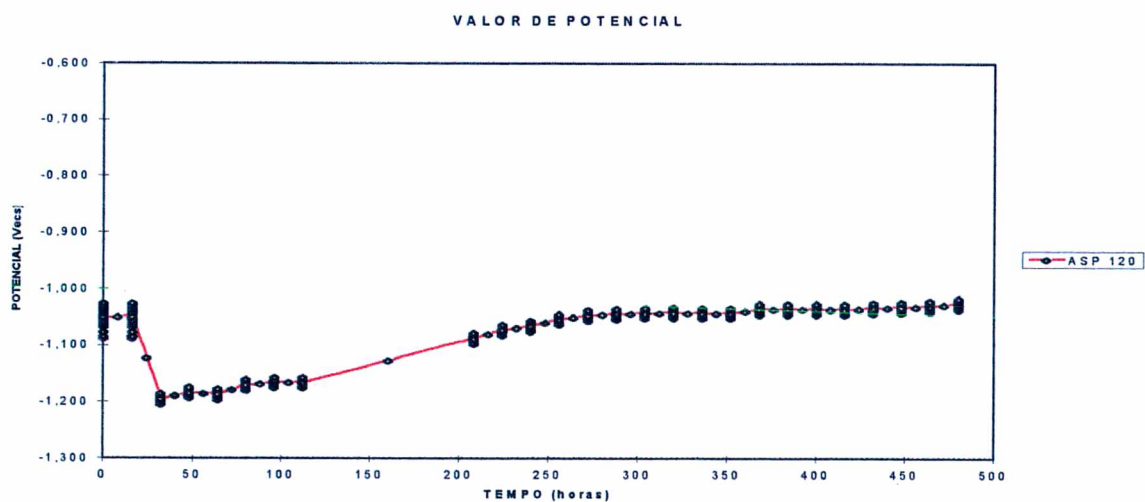


Figura 130. Curva de potencial Ecorr v. tempo para o cp ASP c/p (120°C).

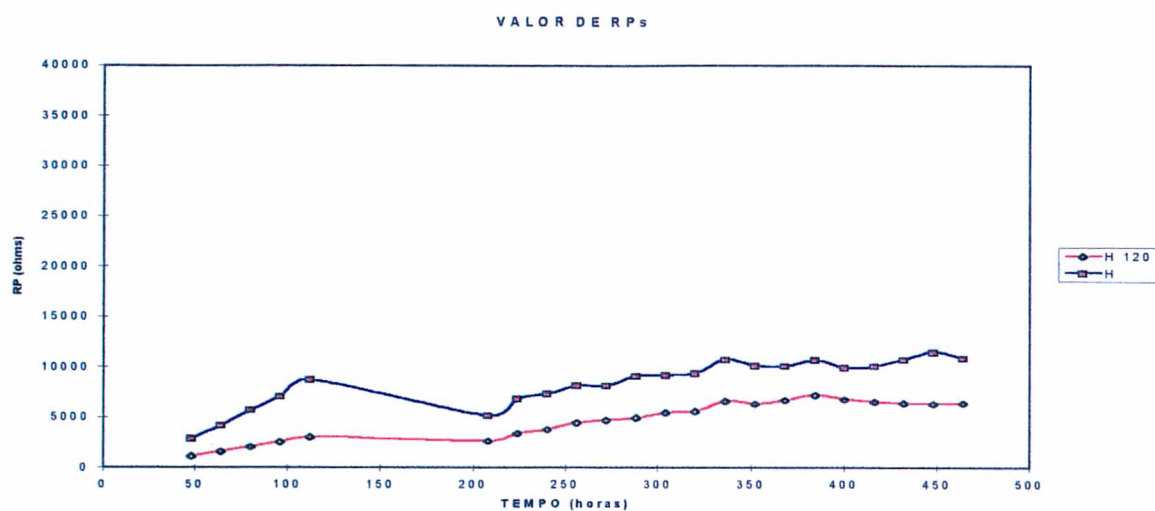


Figura 131. Comportamento da resistência à polarização até 480 horas da condição de AT/H1 (sem preaquecimento H e com preaquecimento H120).

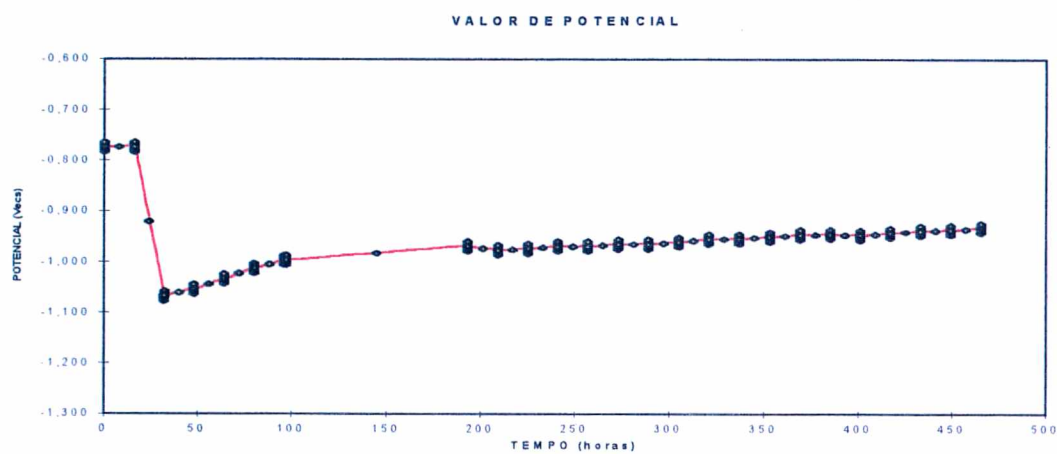


Figura 132. Curva de potencial E_{corr} v. tempo para o cp HVOF s/p.

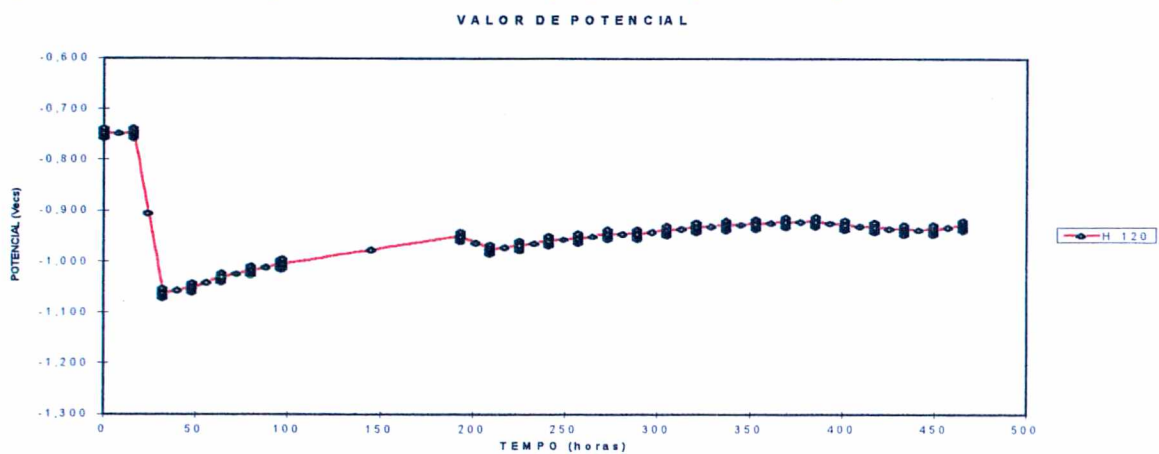


Figura 133. Curva de potencial E_{corr} v. tempo para o cp HVOF c/p (120°C).

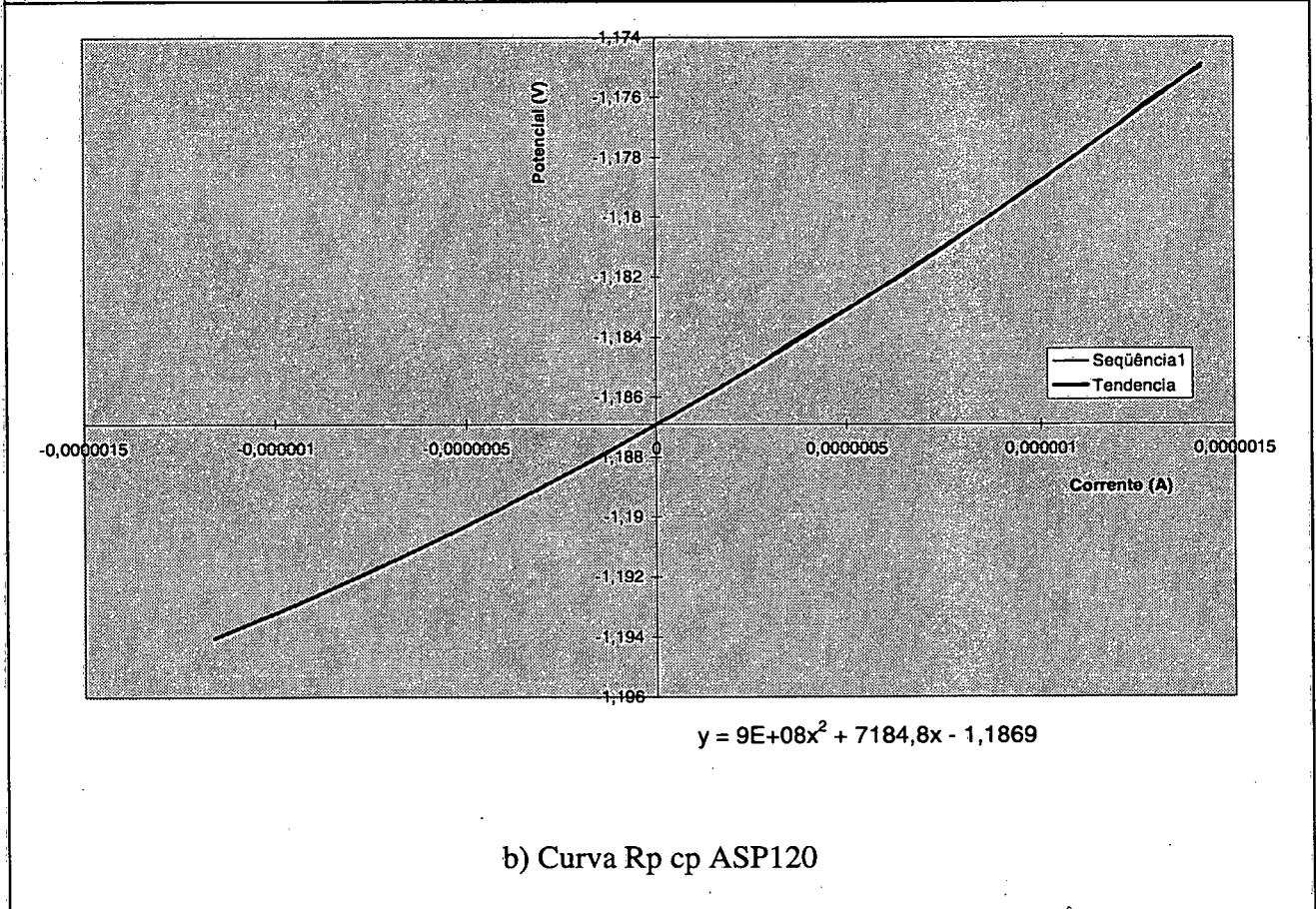
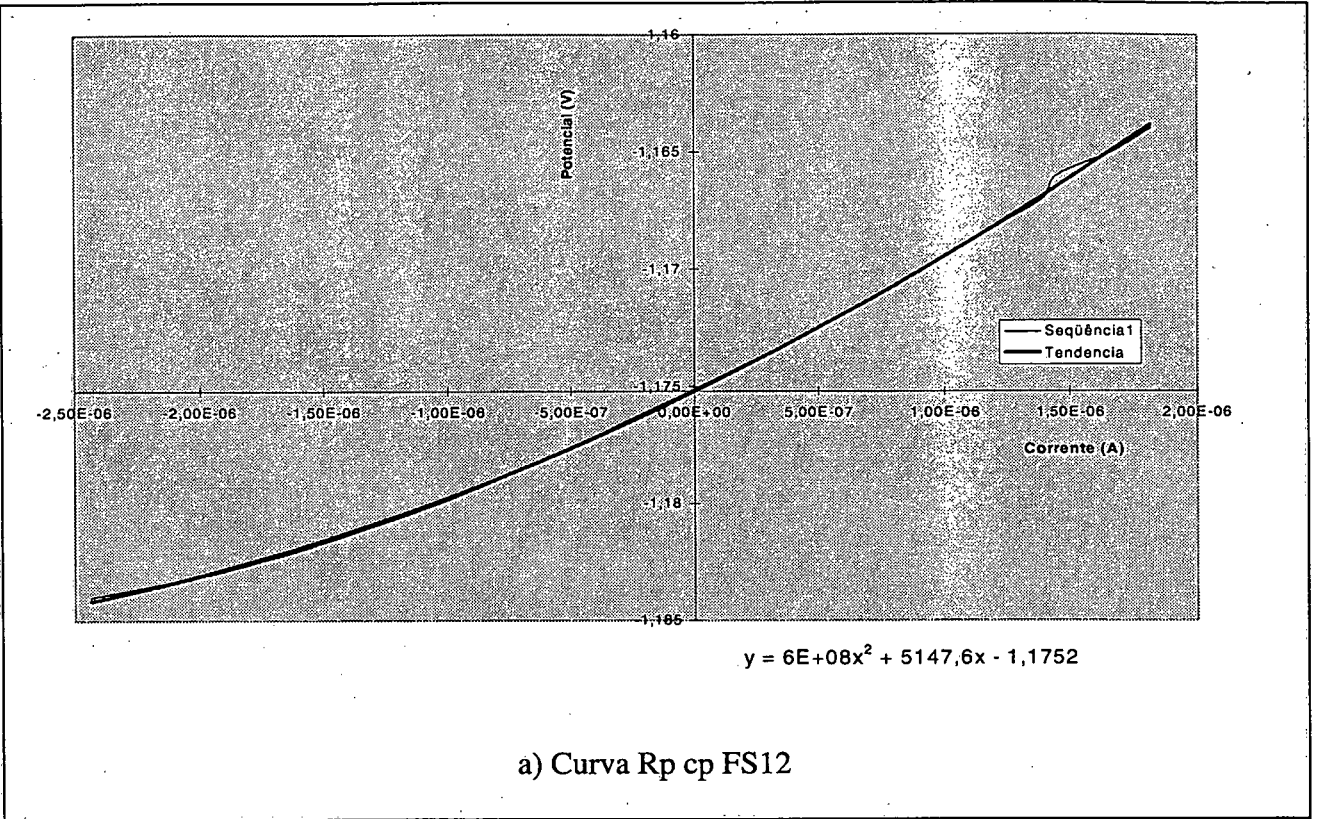


Figura 134. Curvas de resistência à polarização Potencial vs. Corrente dos cps aluminizados pelos três processos de AT a) F12 e b) ASP120, às 150 horas de ensaio.

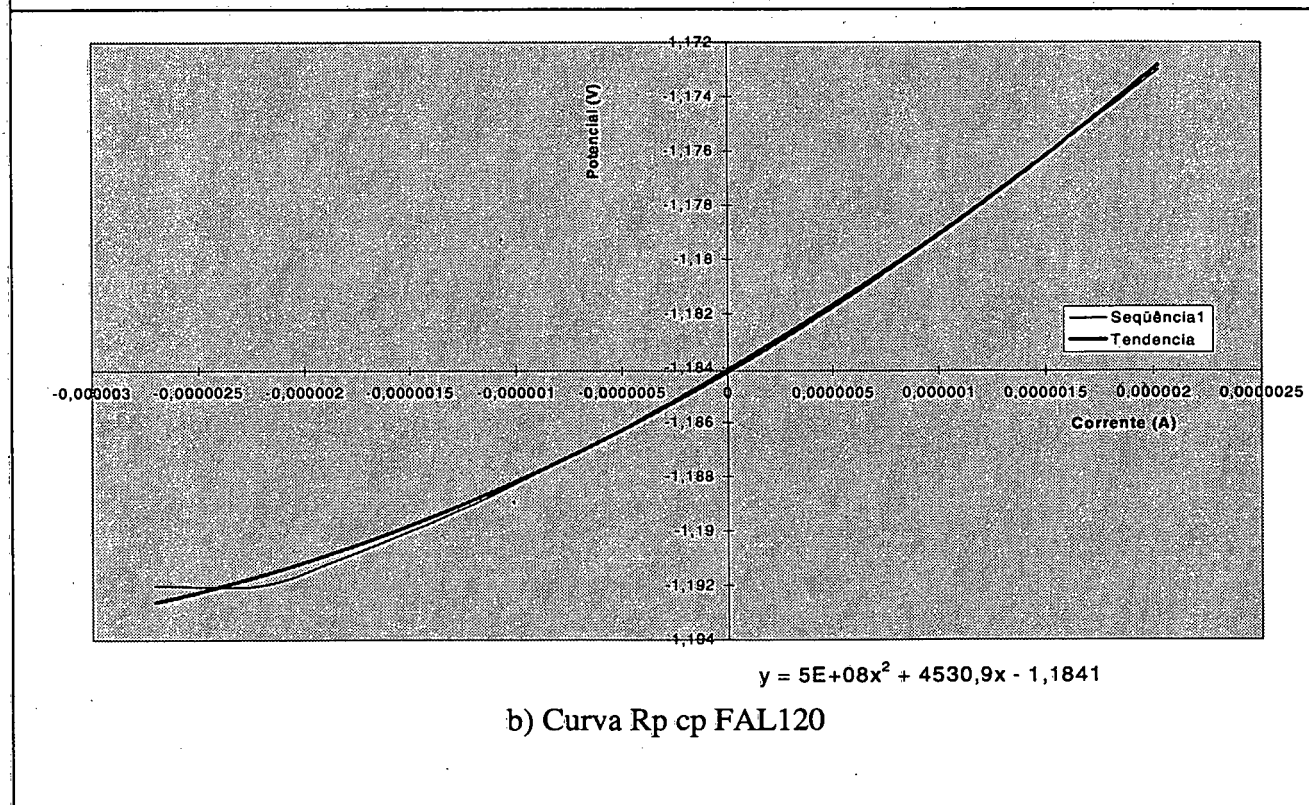
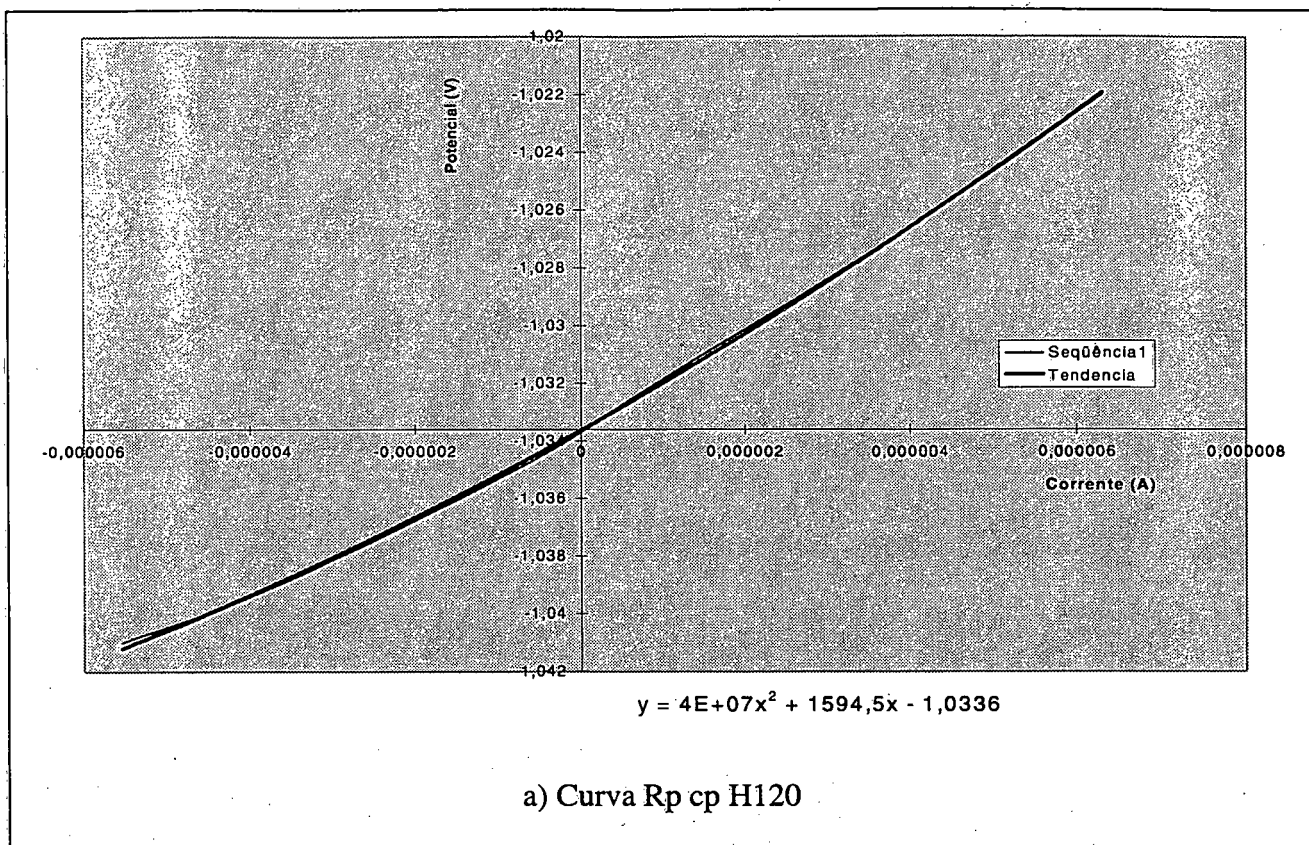


Figura 135. Curvas de resistência à polarização Potencial vs. Corrente dos cps aluminizados pelos três processos de AT a) H120 e b) FAL 120, às 150 horas de ensaio.

6.9. Discussão e comentários finais do comportamento à corrosão.

Com base nos ensaios eletroquímicos e de exposição à névoa salina foi possível verificar que os revestimentos de Al aplicados por AT são capazes de proteger o substrato de aço carbono ASTM A283-C.

No teste de névoa salina após 1012 horas de ensaio nenhum dos cps apresentou corrosão do substrato ferroso. Ou seja, não foi verificada corrosão vermelha típica do aço carbono, o que demonstra a eficiência do revestimento em proteger o aço, no decorrer do período de ensaio.

A comparação dos ensaios eletroquímicos (polarização anódica e resistência à polarização) com o ensaio de névoa salina (simulação de meio marinho), principalmente após realizada a caracterização metalográfica dos cps submetidos ao ensaio de corrosão por névoa salina merece os seguintes comentários.

Processo a chama oxiacetilênica - FS.

O excelente desempenho apresentado no ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica anódica pelos cps FS poderia ser explicado pelo comportamento do tipo de óxido hidratado formado durante a AT (Bayerita) na superfície da camada de Al. O filme óxido - mostrou na presença da solução aquosa do teste eletroquímico - NaCl (solução neutra), uma rápida passivação a baixas correntes, isto é, espessamento da camada preexistente (ou a transformação a um outro tipo de óxido hidratado).

O ensaio de resistência à polarização dos cps FS mostrou a importância do preaquecimento para a resistência à corrosão. Isto não foi confirmado na inspeção visual do ensaio de névoa salina (solução NaCl com pH entre 6,7 e 7,2). Entretanto a metalografia (figura 95) mostrou que os produtos de corrosão superficial foram abundantes, o processo corrosivo propaga-se para o interior da camada, facilitado pela porosidade e principalmente pelos filmes óxidos preexistentes entre as panquecas.

O do cp FAL c/p (figura 96), que apresentou também abundante produtos de corrosão na superfície (de menor porosidade e maior aderência/coesão), mostrou maior resistência a ser corroída e com menor perda de espessura localizada. Isto permite deduzir que os produtos de corrosão formados na superfície além de bloquearem a porosidade superficial, atuam como barreira adicional de proteção.

Portanto, a corrosão branca superficial (hidróxido de Al – Al(OH)_3 e/ou óxido de Al hidratado) pode ser benéfica dependendo do grau de porosidade e coesão das panquecas da camada, logo, o fato que os cps após o ensaio de névoa salina apresentem corrosão branca na superfície não seria um indicativo definitivo para avaliar o desempenho dos cps aluminizados.

Processo a arco elétrico - ASP.

O desempenho dos cps preparados pelo processo ASP nos ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica anódica são levemente inferiores aos cps FS. Isto poderia ser atribuído ao tipo de óxido formado durante a AT - Bohmita. Esta camada de óxido preexistente requer maior i_{pas} para iniciar e completar sua passivação.

Comportamento bastante diferente apresentaram os cps ASP no ensaio de R_p , os cps ASP sem preaquecimento apresentaram excelente comportamento obtendo valores R_p superiores a $30 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, e os cps com preaquecimento, valores R_p bastante inferiores.

Este comportamento eletroquímico bastante diferente também se manifestou no potencial E_{cor} (ASP s/p -750 mV e ASP 120 -1170 mV). A significativa diferença de potencial de corrosão está relacionado com as características do tipo de óxido superficial, no caso do cp sem preaquecimento supõe-se formar óxido do tipo Bohmita γ_L . Quando depositado Al em substrato com preaquecimento o cp permanece maior tempo a elevada temperatura no meio ambiente e pode ocorrer a transformação a Bohmita γ_S , tipo de óxido com E_{cor} mais ativo [154].

No ensaio Rp do cp ASP120 ocorre quebra da passividade da camada oxidada exposta ao meio salino ao redor das 80 horas, o que é possível de acontecer se a película passivante tiver pontos fracos onde ânodos locais poderiam se desenvolver na ausência de agente oxidante na solução ou pela presença de trincas ou poros. Isto poderia explicar a baixa resistência à polarização apresentada pelos cps ASP 120.

Com relação ao ensaio de névoa salina os cps ASP tem um comportamento diferenciado, apesar da inspeção visual apontar performance melhor (figuras 70 e 71) que os cps FAL e HAL. Quando analisada sua microestrutura, o cp AAL s/p (figura 98) apresenta perda localizada de espessura, também revelada pelos dados da tabela 48.

O desempenho dos cps ASP no ensaio de névoa salina seria decorrente do tipo de óxido formado em sua superfície. Segundo os diagramas de Pourbaix [153] a Bohmita tem uma faixa relativamente mais estreita de passivação (entre 4.3 a 6.2 pH), sendo que a solução do teste NaCl tem pH entre 6,7 e 7,2. Portanto, a solução do teste do ensaio de névoa salina é bastante corrosiva para os cps ASP, onde a camada oxidada superficial resiste a formação de produtos de corrosão branca, porém não resiste a que seja corroída em forma localizada.

Processo a chama de elevada velocidade - HVOF.

Com referência aos cps preparados pelo processo a chama HVOF, ser menor desempenho eletroquímico (polarização potenciodinâmica anódica), quando comparado aos valores obtidos pelos cps do processo FS, poderia estar relacionado principalmente ao tipo e textura da superfície de Al (rugosidade) exposta à solução de teste. Portanto, quando avaliada suas características de passivação nos testes eletroquímicos a corrente i_{pas} é levemente maior devido a que a superfície apresenta caminhos dificultosos para sua passivação instantânea.

O excelente desempenho apresentado no ensaio de Rp poderia estar relacionado ao fato que a camada depositada por este processo tem a menor porosidade e significativa maior aderência e coesão, o que fica demonstrado ao apresentar os níveis de Rp mais elevados.

O desempenho dos cps HVOF no ensaio por névoa salina quando avaliado pela formação de produtos de corrosão superficial não é bom (figuras 72 e 73). Este comportamento poderia ser explicado de modo similar aos cps FS, pelo tipo de óxido preexistente na superfície da camada - Bayerita, camada oxidada que na presença da solução de teste permite a formação de elevada quantidade de produtos de corrosão branca ($\text{Al}(\text{OH})_3$, e/ou óxido de Al hidratado).

Quando analisada a microestrutura da camada após ensaio de névoa salina, foi observado que nos cps HAL s/p e c/p a camada encontra-se pouco corroída. Deste ponto de vista, as camadas dos cps HAL são as menos afetadas quando expostas ao meio salino por 1012 horas: a oxidação da camada foi leve, não apresentou sinais de degradação nem perda significativa de espessura localizada, portanto, pode-se deduzir que os produtos de corrosão formados na superfície da camada de Al são pouco friáveis e devido à forma cavernosa da superfície os produtos de corrosão ficam aprisionados o que determina a selagem da superfície rugosa. Quando inspecionada a superfície dos cps foi verificado que os produtos de corrosão estavam aderidos à camada, portanto, atuam como proteção adicional ao meio corrosivo.

Importantes considerações podem ser refletidas ao analisar os resultados dos ensaios de confirmação de névoa salina, realizados com cps aluminizados pelo processo HVOF com pó mais fino e pistola mais moderna. Principalmente porque a mudança de pó, para mais fino, reduz a rugosidade superficial e porosidade significativamente, além de obter camadas de maior aderência e coesão quando utilizada a pistola mais moderna.

Portanto, pode-se deduzir que existe uma correlação entre o aparecimento e produção da corrosão branca, com o estado da rugosidade superficial dos cps expostos à solução salina de teste. Outra consideração tem relação com a corrosão das camadas (mostradas nas figuras 101 e 102) depositadas com pó grosseiro e fino, pode-se deduzir ao analisar suas microestruturas que o desempenho é similar, onde a corrosão concentra-se nos mesmos lugares, com probabilidades que na camada depositada com pó mais fino os caminhos preferenciais sejam menores, devido a

que a coesão seja maior e os vazios entre as partículas menores. Por conseguinte, o efeito protetor da camada de Al com pó mais fino é mais prolongado.

Com relação ao teor e distribuição dos óxidos formados durante e após a AT na camada pode-se comentar o seguinte:

Os cps FS s/p com baixo teor de óxidos (1,3%) e baixa aderência (9,5 MPa – tabela 17) foram corroídos significativamente no ensaio de corrosão na câmara de névoa salina, onde o processo corrosivo prosseguiu através dos filmes óxidos preexistentes e a porosidade. Já no caso dos cps FS com preaquecimento, de maior aderência - ~20 MPa – portanto, com maior coesão das panquecas o processo corrosivo não afetou significativamente a camada.

No processo ASP com camadas de maior aderência (ASP s/p >14 MPa e ASP c/p > 20 MPa) o processo corrosivo afetou a camada na forma de corrosão localizada,. O elevado teor de óxido medido (6,8%) não seria recomendável, conforme a literatura [94, 134] que sugere a faixa de 2,5 % a 3 % para fornecer adequada proteção contra a corrosão marinha.

No processo HVOF o processo corrosivo foi acompanhado da formação de abundante produto de corrosão branca na superfície. Apesar do alto teor de óxidos (>7%) a metalografia não indica avanço significativo da corrosão para o interior da camada, que mostrou máxima aderência/coesão.

Por conseguinte, temos condições de afirmar que a resistência à corrosão superficial das camadas de Al depende do tipo de óxido formado na superfície que fica exposta ao meio corrosivo e a propagação da corrosão para o interior da camada de Al é dependente principalmente da coesão das panquecas e não do teor de óxidos.

Da utilização do “shot peening” como tratamento adicional de compactação de camadas depositadas por AT pode-se deduzir em geral que foi eficaz. Nos cps FS e HVOF melhora seu desempenho quando comparados aos cps sem tratamento de “shot peening” (FAL s/p e HAL

s/p). Os cps AAL foram afetados pela presença de trincas na superfície, mesmo nesta situação a camada apresenta-se menos corroída quando comparado com o cp AAL s/p.

Os cps submetidos a TT após AT e posteriormente expostos ao meio salino no ensaio de névoa salina apresentaram comportamento diferente:

No processo FS (cps FAL) da análise feita nas microestruturas das figuras 107 e 109 pode-se deduzir que os tratamentos térmicos a 400°C e 650 °C foram benéficos, permitiram densificar a camada e não se observou um aumento da oxidação dos filmes preexistentes.

No processo ASP (cps AAL) da utilização de tratamento térmico pode-se deduzir o seguinte: a 400 °C o efeito do TT mostra-se benéfico, nessa faixa de temperatura não aumentaram significativamente a espessura dos filmes óxidos preexistentes, portanto, não ficou facilitada que a corrosão seja propagada através das camadas depositadas. A 650 °C a camada apresenta-se levemente corroída, observa-se que a corrosão concentra-se nos filmes de óxidos preexistente como nos ninhos de porosidade. O comportamento deferente após TT a 650 °C poderia ser explicado pela transformação da Bohmita ($\gamma_L \rightarrow \gamma_S$), tipo de óxido que facilitou a formação de hidróxido de Al, além de hidratar a Bohmita.

No processo HVOF (cps HAL) da utilização dos tratamentos térmicos pode-se deduzir que as duas temperaturas foram benéficas e que melhoram ainda mais o efeito protetor ao aço quando exposto ao meio ambiente marinho.

Portanto, da formação de produtos de corrosão na superfície das camadas aluminizadas pode-se deduzir que tanto os hidróxidos como a hidratação dos óxidos de Al formam barreira protetora da camada. A propagação da corrosão na camada pode atribuir-se à hidratação do óxido de Al preexistente, sendo que a atuação deste mecanismo de corrosão é depende da coesão das panquecas de Al.

Com relação ao potencial de corrosão pode-se comentar que as camadas de Al depositadas pelos três processos de AT apresentaram um potencial mais baixo que o arame de

Al. Sendo que o potencial mais próximo corresponde aos cps HVOF. Estes resultados confirmam o publicado por Magome [165] que verificou para o processo FS a mesma tendência.

Em geral, pode-se concluir com respeito à corrosão generalizada caracterizada pelos fatores i_{pas} e R_p , que as camadas depositadas pelo processo FS c/p requerem menor i_{pas} e fornecem adequada resistência à polarização por estar em presença de óxido de Al - Bayerita. Com respeito da corrosão localizada (pites e névoa salina) o tipo de óxido preexistente proporcionou as condições de adequada resistência e estabilidade química para obter bom desempenho do revestimento depositado pelo processo a chama FS.

Os cps preparados pelo processo ASP apresentam bom desempenho na corrosão generalizada, no meio salino neutro (solução do ensaio de polarização potenciodinâmica). O tipo de óxido superficial dos cps ASP (Bohmita) mostra baixo desempenho na corrosão localizada, pelo fato de apresentar perda localizada de espessura no ensaio de névoa salina.

Os dos cps preparados pelo processo HVOF também apresentam bom desempenho na corrosão generalizada (meio salino neutro), representado pelos valores de corrente de corrosão e de R_p . Na corrosão localizada, o filme de óxido de Al formado na superfície, quando em contato com o meio salino com pH entre 6,7 e 7,2 melhora seu poder protetor, a formação de produtos de corrosão branca fornece barreira protetora, que permite que a camada não seja degradada. Portanto, pode-se deduzir que nas condições de teste no meio salino após as 1012 horas o cp HAL s/p apresentou a camada menos agredida e com menor perda localizada de espessura. Por conseguinte, representa a camada com maior poder protetor ao substrato de aço.

7. Conclusões.

Sobre o efeito das variáveis de processo de AT na aderência e características microestruturais dos revestimentos de Al.

A aplicação da metodologia de Taguchi permitiu uma análise da influência das variáveis operacionais dos processos FS, ASP e HVOF sobre a aderência e porosidade e a verificação da combinação mais adequada de parâmetros, dentro da série de testes realizados, que determinou a qualidade das camadas de Al.

Processo FS: Neste processo de AT a variável que mais influencia a aderência é o preaquecimento. O preaquecimento permite reduzir os salpicos e a porosidade, com isso, melhora a aderência e coesão interna da camada de Al. Por conseguinte, pode-se concluir que para a obtenção de elevada aderência (tração/dobramento) e mínima porosidade no processo FS é essencial o preaquecimento do substrato. No caso de ser impossível sua realização deve-se utilizar camadas de ligação.

Processo ASP: No processo ASP a variável mais importante é a distância de projeção pois afeta diretamente a porosidade. O preaquecimento pode ser dispensado, sob condições controladas de AT, porém para qualidade ideal de aceitação (ensaio de dobramento) é recomendável preaquecer a 120 °C. O grau de limpeza Sa3 é desnecessário nesse processo, os requisitos de aderência podem ser obtidos por AT sobre metal quase branco Sa2,5.

Processo HVOF: Elevada aderência (tração/dobramento) e mínima porosidade das camadas de Al são atingidas sem necessidade do preaquecimento do substrato. A variável mais importante na obtenção da mínima porosidade foi a utilização de menor fluxo de nitrogênio. A utilização de pó mais fino e pistola de última geração permitem obter camadas com maior coesão, menor porosidade e rugosidade superficial.

Sobre a resistência à corrosão dos revestimentos de Al obtidos por AT FS, ASP e HVOF.

Os revestimentos de Al depositados pelos processos de AT FS, ASP e HVOF mostraram-se adequados na proteção do substrato no ensaio de névoa salina, uma vez que não foram encontrados sinais de corrosão do aço. Verificou-se proteção por barreira, fornecida pelas camadas de Al dependente do tipo de óxido, da rugosidade, da porosidade na superfície da camada e da coesão entre as panquecas. Além disso, os revestimentos de Al depositados pelo processo de AT FS e danificados (ensaio de aderência) apresentaram adequada proteção catódica, uma vez que as regiões de aço expostas à solução salina não foram corroídas.

O ensaio eletroquímico Rp indicou que as camadas FS e HVOF apresentaram menor taxa de corrosão que os cps ASP. Atribui-se a diferença na taxa de corrosão à natureza diferente do óxido de alumínio formado nos cps aluminizados: a Bayerita presente nos cps FS e HVOF apresenta maior resistência à polarização que o filme óxido de Bohmita dos cps ASP. A presença supostamente de Bohmita no revestimento ASP seria responsável pelo escurecimento superficial no ensaio de névoa salina, porém a metalografia indicou tendência a ataque localizada de espessura.

No ensaio de corrosão por névoa salina os “produtos de corrosão superficiais” (óxido de Al hidratado e/ou hidróxido de Al) podem ser aderentes e atuar como “barreira adicional” de proteção. Esse tipo de proteção ocorreu nos cps FS e HVOF e é dependente da aderência/coesão. No caso que a coesão seja fraca o processo corrosivo propaga-se na camada.

Quanto ao efeito do teor e distribuição de óxidos não se pode fazer afirmação conclusiva, uma vez que camadas com teor baixo (1,3%) e alto (7,7%), porém de processos de AT diferentes, apresentaram comportamento similar no meio salino.

Os TT realizados nos cps aluminizados (FS, ASP e HVOF) não trazem melhora significativa à corrosão no período do ensaio por névoa salina., quando comparado ao desempenho obtido pelos mesmos cps aluminizados com preaquecimento do substrato.

O tratamento de “shot peening” é benéfico, a compactação superficial da camada de Al permitiu reduzir corrosão, porque reduz a porosidade superficial, melhora a coesão e diminui a rugosidade da camada.

A utilização no processo HVOF de pó mais fino e a utilização de pistolas de última geração (Híbrida) permitiram obter camadas com melhor desempenho no ensaio de névoa salina porque se obtém revestimentos de Al com menor rugosidade superficial e maior aderência/coesão.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.

Comparação de revestimentos de Al depositados pelos processos ASP, e HVOF onde para nesse último seriam empregados como material de aporte arame de alumínio com pistola de maior facilidade de manuseio. Esta comparação será feita através dos ensaio de névoa salina de maior duração (> 10000 horas), de água de mar natural e de resistência à polarização (R_p).

Estudo dos mecanismos de aderência e corrosão de revestimentos de Al depositados pelo novo processo de AT Arc Combustion.

Estudo de revestimentos de ligas de alumínio (AlMg, AlSi) na deposição de revestimentos mais resistentes contra a corrosão marinha.

Comparação da utilização do “shot peenig” com a utilização de selante em camadas de Al.

Revisão e proposta de atualização das normas de aspersão térmica, principalmente sobre a determinação de requisitos de aderência, uso de adesivos para avaliar a aderência por tração, uso de camadas de ligação, uso do preaquecimento e de selantes.

Estudo do efeito dos ciclos térmicos dos processos de AT na formação da camada e do filme óxido das camadas dos alumínio.

Estudo para substituir total ou parcialmente a proteção catódica das instalações “offshore” através da utilização dos revestimentos de alumínio.

8.- Referências Bibliográficas

- [1] ODEN, L.L., KRUG, M.P., McCUNE R.A. Analysis of Vapor - Aluminum - Diffused Stainless Steels. Report of Investigations 8629, 14p. 1989
- [2] MCGILL, W.A. and WEINBAUM, M.J. Aluminum Vapor Diffused Steels Resist Refinery Corrosion. Materials Protection and Performance. Volume eleven, p. 28-32. 1972.
- [3] SETTERLUND, R.B. and PRESCOTT, G.R. Corrosion Characteristics of Iron-Aluminum And Iron-Chromium-Aluminum Alloys In High Temperature Petroleum Applications. Official Publication National Association of Corrosion Engineers. Vol. 17, No. 6, p. 277-282, Houston 2, Texas 1961.
- [4] WEINBAUM, M.J. and MCGILL, W.A. Alonizing to Prevent Corrosion in the HPI Sulfur Recovery Plant. International Conference Sulphur 87. p.1-13, Houston-Texas 1987.
- [5] POPOVICH, V.A. et.al. Corrosion Resistance of Gas-Thermal Aluminium and Zinc Coating Under Operating Conditions. Plenum Publishing Corporation. p. 356-358. 1991.
- [6] BLAND, J. "Corrosion Testing of Flame-Spray Coated Steel - 19 Year Report", American Welding Society, Miami, p. 1-30. 1974.
- [7] THORPE, M.L. Thermal Spray. Advanced Materials & Processes, p. 50-61. 5/1993
- [8] THERMAL SPRAYING: Practice, Teory and Application. Miami: American Welding Society. 184 p. 1985.
- [9] BERNECKI, T.F. "Characterizing Termal-Spray Coatings", Advanced Materials & Processes 5. p.23-27. 1992.
- [10] ROGERS, T.H. Marine Corrosion. George Newnes Limited. Tower House, Sothampton Street. London, W.C.2. Chapter 7, p. 87-113. 1969.
- [11] DUTRA, A.C., NUNES, L.P. Proteção Catódica. Tecnica de Combate à Corrosão. Ed. McKlansen. RJ. p. 33-46. 1991.
- [12] SCHULZ, W. and EISENGRÄBER, A. The corrosion behaviuor of zinc, aluminium and zinc-aluminium sprayed layers in the accelerated corrosion test. Welding & Cutting 12. p.218-220. 1992.
- [13] THOMASON, W.H. Offshore Corrosion Protection With Thermal - Sprayed Aluminum. OTC 4971, Conoco Inc. p.125-129, Texas May 6-9, 1985.
- [14] KLINGE, A., ROADS, K. Sprayed Zinc and Aluminum Coatings for the Protection on Strutural Steel in Scandinavia. SINTEF Report, p. 203-213. 1976.
- [15] COPPER, M.T. and THOMANSON, W.H. Flame Sprayed Aluminium Coatings for Corrosion Control of the Hutton Tension Leg Components. ANTI-CORROSION, p 4-8. July 1986.
- [16] HUPPATZ, W., DAHMEN and WIESER, D. The improvement of corrosion protetive layers by using sacrificial aluminium alooys for metal spraying. DVS 152, p. 191-192. 1995.

- [17] FISCHER, K.P. et al. Performance of Thermal Sprayed Aluminium Coatings in the Splash Zone and Riser Service. Paper N° 499. Corrosion/94. p. 499/1-499/21. 1994.
- [18] LAQUE, F.L. Marine Corrosion: Causes and Prevention, Nova Iorque, Ed. John Wiley. 1975
- [19] CAMBELL, H.S. Sprayed Aluminum and Zinc Protect Against Corrosion by Aqueous Solutions, 2p. Paper providenciado pelo CENPES/SINTEP da Petrobrás.
- [20] KUVIN, B.F. How to Apply Thermal - Spray Coatings. Welding Desing & Fabrication, p. 43-46. May 1989.
- [21] KREYE, H. State of Development and Prospects of Higt-Velocity Flame Spray. Welding and Cutting. p. E119- E124. Aug/1990.
- [22] MOSKOWITZ, L.N. Application of HVOF Thermal Spraying to Solve Corrosion in the Petroleum Industry. Preceedings of the Thermal Spray Conference & Exposition, Orlando, Florida, p. 611-618, USA. May 1992.
- [23] PHADKE, S. Quality Engeneering Using Robust Design. AT&T. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, chapter 3 p. 41-66. 1989.
- [24] HOAR, T.P. and RADOVICI, O. "Zinc - Aluminum Sprayed Coatings", Proceedings of the 6th International Conference on Eletrodeposition and Metal Finishing, London, ISMF Transactions, vol. 42. 1964.
- [25] KAIN, M.R. and BAKER E.A. "Marine Atmospheric Corrosion Museum report on the Performance of Thermal Sapray Coatings on Steel. ASTM, p. 211-234. 1987.
- [26] TSUJINO, B. The corrosion behaviour of aluminium sprayed coatings in neutral solution. Surfacing Journal. Vol 16 n. 3, p. 80-84. 1985.
- [27] ROZENFELD, D.M. et.al. Estudo eletroquímico das propriedades protetoras de revestimentos metalizados. Traduzido do Russo para o Português. Zashita Metallov, n°. 2, vol 8, 11p. 1992.
- [28] BARNARTT, S. Electrochemical Nature of Corrosion. Electrochemical Techniques for Corrosion. p. 1-10, NACE Corrosion/76.
- [29] PANOSSIAN, Z., e outros. "Estudo do Comportamento Frente à Corrosão Atmosférica do Revestimento de Alumínio Aplicado Sobre Aço por Aspersão Térmica", INTERFINISH 92, São Paulo, p. 1046-1067. 1982.
- [30] KENNY, E. D. Estudo de desempenho anti-corrosivo de revestimentos de liga Zn-Al aplicado sobre aço carbono. Dissertação de Mestrado, 193p. Escola Politécnica da USP. 1993.
- [31] BOCHI DA SILVA, I., COSTA, J.C., TEXEIRA, G.F. Ensaio de suscetibilidade de aços ao trincamento em ambientes de refino contendo H₂S. Relatório Petrobrás/Cenpes : Desenvolvimento de aços para serviço com H₂S, 28p. Janeiro 1991.

- [32] BOCHI DA SILVA, I., MOREIRA DA COSTA, J.C., GAZINI, F., COSTA, J.C., CALDINI, S. Avaliação de técnicas de prevenção ao trincamento em ambientes de refino contendo H₂S. Relatório Petrobrás/Cenpes, 36p. Agosto 1992.
- [33] COSTA, J.C., CALDINI, S.R. Avaliação de materiais e sistemas de proteção contra a deterioração pelo hidrogênio em equipamentos que operam com H₂S. Relatório Petrobrás/NUTEQ-009, 32p. Novembro 1989.
- [34] SERRA, F.A.S. Projeto Metalização :Petrobrás/REPLAN/DIDES/SEDEQ, 12p. Dez. 1993.
- [35] CORREA, LUIZ A. D. Resistência da liga Ferro-Alumínio à corrosão pelo ácido naftênico. Boletim Técnico Petrobrás, v.33, Jan/Mar Rio de Janeiro, p.73-79. 1990.
- [36] BOCHI DA SILVA, I. Uma introdução ao estudo da corrosão em poças profundas com gases ácidos. Comunicação Técnica SEMEC/PETROBRÁS, 26p. 1991.
- [37] QUINTELA, J.P., VIEIRA, G.V. Avaliação de revestimentos para proteção de estruturas metálicas em águas profundas. Comunicação Técnica SEMEC/PETROBRÁS. 12p. 1995.
- [38] PIZA, M.T.P., e outros. Qualidade na Aplicação da Aspersão térmica do alumínio na Indústria do Petróleo. XXII Encontro Nacional de Tecnologia de Soldagem. Blumenau, p.545-555. 1996.
- [39] CALDINI, S.R., COSTA, CYRO Jr. Avaliação de Materiais e Sistemas de Proteção Contra a Deterioração em equipamentos que Operam H₂S. 2º. Seminário Latino Americano de Inspeção de equipamentos. Rio de Janeiro, RJ, p. 40-55. Junho 1991.
- [40] JOIA, C.J.B.M., SILVA, I.B., REIS, L.C. Avaliação de Sistemas de proteção e ou Procedimentos de Soldagem Quanto à corrosão sob-tensão em Meios contendo H₂S. 2º Simpósio Latino Americano sobre Tubulações e Vasos de Pressão. Gramado, RS, p. 385-395. Setembro 1994.
- [41] PIZA, M.T.P., SERRA, F.A.S. Avaliação de Revestimentos Metálicos Aplicados sobre Aço Inoxidáveis Austeníticos Quando expostos à chama oxidante e sulfurosa. 18º. Congresso Brasileiro de corrosão , 23p. Rio de Janeiro, RJ. Novembro de 1995.
- [42] ROST, W.J., FOFANO, S. Utilização de revestimentos à base de alumínio como Proteção Anticorrosiva em Caldeiras - Um caso Prático. 3º. Seminário Latino Americano de Inspeção de Equipamentos, p. 186-196. Foz de Iguazu, PR. Setembro 1995.
- [43] BOCHI da SILVA, I., e outros. Avaliação de corpos de prova à FIPH em diferentes meios corrosivos. 12ª MR-MIC, CENPES/PETROBRÁS, 19p. Novembro 1990.
- [44] CALDINI, S.R.M. e outros. 11ª. Mesa Redonda de Corrosão e Inspeção de Equipamentos. Rio de Janeiro, RJ, 28p. Outubro 1989.
- [45] PEÑUELA, L., HOPKINSON, B.E. Resultados del programa de evaluación de equipos susceptibles al ataque por H₂S humedo de la refeneria de Amuay. In. CONGRESO IBERO-AMERICANO DE CORROSIÓN E PROTECCIÓN, 3, 19p. 1989.
- [46] NILSEN, N., ESPELID B. and HANSEN R.K. Corrosion protection for offshore hot risers. TECHNOLOGY Oil & Gas Journal, p.76-79. Aug 1 1983

- [47] ROGER, F.S. Thermal Spray for Corrosion Control: A competitive Edge for Commercial Shipbuilding. *Journal of Ship Production*, vol. 11, p. 53-55. Fevereiro 1995.
- [48] WOLFSON, S.L. Corrosion Control of Subsea Piping Systems Using Thermal Sprayed Aluminum Coatings. *Corrosion* 96, No. 560. 1996.
- [49] SCHULZ, W-D. Einige Fragen des Korrosionsschutzes durch Spritzmetallschichten bei vorwiegend medialer Korrosion. *SchweiBtechnik* 30, p. 539-540. 1980.
- [50] DOBLE, O. and PRYDE, G. Use of Thermally Spreyed Aluminum in the Norwegian Offshore Industry, p.18-23. PCE. April 1997.
- [51] SHAW, B.A., MORAM, P.J. Characterization of the Corrosion Behavior of Zinc-Aluminum Thermal Spray Coatings. *Corrosion/85. The International Corrosion Forum Devoted Exclusive to The Protection and Performance of Materials. Paper 212*, p. 212-1/212-26. Boston 1985.
- [52] THOMASON, W.H. Cathodic Protection of Submerged Steel with Thermal Spreyed Aluminum Coatings. *Corrosion/84*, p. 338-1/338-19. April 1984.
- [53] BYRNES, G. Blistering of Immersed Coatings Under Cathodic Protection. *Coatings & linings*, p. 31-39. MP/Setember 1989.
- [54] CUNNINGHAM, T. Quality Control of Thermal Spray Coatings for Long-Term Performance, TRANSOCEAN ANTI-CORROSION, INC. QC. for Thermal Spray, 8p. SSPC 1995.
- [55] NACE STANDART RP-0176-94. Corrosion Control of Steel Offshore Platforms Associated with Petroleum Production, NACE International, 6p. 1994
- [56] VREIJLING, M.P.W. et al. Protection os Steel Strutures in Marine Applications Against Corrosion Using Aluminium Spray Coatings. DELFT University of Technology, 7p. The Netherlands. 1996.
- [57] COOPER, M.T. and VARDON, J.D.C. Hutton TLP: Innovative Corrosion Control Systems for a New Generation Platform. OTC 4972. Copyright 1985 Offshore Technology Conference, p. 133-143. Texas May 1985.
- [58] CSA STANDARD G189-1966. Sprayed Metal Coatings for Atmospheric Corrosion Protection. Canadian Standards Association, 14p. 1966.
- [59] KAY, A. Succesfull Hypersonic Spray Applications in the Steel Industry . ASB Industries, Incorporated. Barberton, Ohio, USA, p. 443-448. Providenciado por CENPES/SINTEP Serv. Tecnicos Petrobras.
- [60] OHLIGER, A. et al. Thermal Spraying - Recent Developments for Underwater Application. Thermal Spray Research and Applications, Preceedings of the Third National Thermal Spray Conference, Long Beach, CA, USA/30-25, p. 193-200. May 1990.
- [61] OHLIGER, A. et al. Thermal Spraying in Wet Environment. Second International OFFSHORE AND POLAR ENGENEERING CONFERENCE, 10p. San Francisco, USA. June 1992.

- [62] KOWALSKY, K.A., et al. HVOF: Particle, Flame Diagnostics and Coating Characteristics. Thermal Spray Research and Applications, Preceedings of the Third National Thermal Spray Conference, Long Beach, CA, USA/30-25, p. 193-200. May 1990.
- [63] MARANHO, O. Influência da preparação da superfície na aderência de revestimentos de alumínio depositada por aspersão térmica a chama. Florianópolis: UFSC. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, 126p. 1996.
- [64] KREPSKI, R.P. Thermal Spray: Coating Applications in the Chemical Process Industries. Published for the materials Technology Institute of the Chemical Process Industries, Inc, by NACE International. chapter 2, 8p. 1993.
- [65] STERN, K.H. Metallurgical and Ceramic Protetive Coatings. Published by Chapman & Hall, 2-6 Boundary Row, charper 10, 271p. London 1996.
- [66] BARDAL, E., MOLDE, P., EGGEN, T.G. Arc and flame sprayed aluminium and zinc coatings on mild steel: bond strength, surface roughness, structure and hardness. British Corrosion Journal, v.8, p. 15 - 19. Jan/1973.
- [67] ISO 2063.2 (ISO 8501-1) Metallic and other inorganic coatings - Thermal Spraying - Zinc, Aluminium and their alloys. 1989.
- [68] Procedimentos e verificações recomendadas durante a aplicação de Alumínio por aspersão térmica em risers da ABB VETCO GRAY. GP Metalização Industrial, 9p. Março 1997.
- [69] DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA DE ASPERSÃO TÉRMICA COM ALUMÍNIO. Relatório Final Projeto Pesquisa UFSC/INT/CENPES - PETROBRÁS, 125p. Maio 1997.
- [70] STATOIL: Statoil Technical Standard for Purchase of Aluminium Metal Spraying - R-SP 636, 14p. 1994.
- [71] ABS - Associação Brasileira de Soldagem / Curso de Metalização. 36p. 1994
- [72] METALSPRAY'S COMBUSTION - ARC. Technology Revolutionizes Thermal Spray Performance. MetalSpray International, 3p. 1997.
- [73] MANUAL METCO Pistola 11E e 12E. 66p. 1990.
- [74] STURGEON, A.J. Thermal Spray Technology: Surfece Engenieering, Materials world, p. 351-354, Abigton, Cambrige, June 1993.
- [75] WIKTOREK, S. and BRADLEY, E.G. Studies of Physical Properties of Hot Sprayed Aluminium Metal Coatings to Steel Substrates. ANTI-CORROSION, 8p. Setembrer 1986.
- [76] MANUAL METCO Pistola 4R ARC Spray System. Bulletin 268. 12p. 1992.
- [77] METCO 6R ARC SPRAY SYSTEM. Bulletin Perkin Elmer. 6p. 1996.

- [78] BRITTON, C.R., Flame Spraying With Aluminium and Aluminium Alloys. Aluminium Industry. v. 7, n. 10, 3p. December 1988.
- [79] THORPE, M.L. Recent Advances in Arc Coating Technology and equipment. TAFE Incorporated. Concord, New Hampshire 03301, p. 91-100. 1993.
- [80] WANG, X. et al. Effect of Nitrogen Atomizing gas on Coating Properties in Wire Arc Spraying. Proceedings of ITSC'95, p 1209-1214. Kobe. May 1995.
- [81] ZUZEK, E. and SIMKIN, Y. Analisis de Gases del arco eléctrico. Curso de la comisión Nacional de Energia Atomica - CONEA Argentina, 88p. 1982.
- [82] KAISER, J.J., MILLER, R.A. INERT GAS: Improves arc-sprayed coatings. Advanced Materials & Processes, p. 37-40. Dez 1989.
- [83] AMIN, M. Arc spray coatings using inert gases. TWI, Bulletin 6, 4p. November 1992.
- [84] GROSHART, E. Thermal Sprayed Coatings. Metal Interfinish, p. 49-55. December 1985.
- [85] STATON, W.E. Sprayed aluminum coatings- why, when, how? Metallisation Limited. p.449-455. England. Fornecido pelo CENPES/PETROBRAS.
- [86] KROKHMAL, A .M. Increasing the Endurance of Structural Sreels by Metallizing with Aluminum. Plenum Publishing Corparation, p 376-380. 1990.
- [87] MANUAL TAFE Model JP-5000 High Pressure/HVOF, 16p. 1995.
- [88] FLAMESTAR III - HVCM Spray System, PRAXAIR Surface Technologies. Revision, September 1 1997.
- [89] MANUAL METCO Pistola DJ DIAMOND JET SYSTEM, 32p. 1990.
- [90] ARGENT, C.J. and GRAY, D., WATTS, J.F. Mechanisms of Adheion and Loss for Corrosion Protection Coatings. International Gas Research Conference, p. 404-415. 1989.
- [91] SCHULZ, W-D. Haftfestigkeit von Spritzschichten. Mettlloberflache 47, p. 330-336. 1993.
- [92] HOEHNE, K. Haftvermittelnde Schichten beim thermischen Spritzen von Metallen. SchweiBtechnik, vol.35, N^o. 11, p.497-499. Berlin35, 1985.
- [93] MARANTZ, D.R. and KOWALS, K.A. Wire Arc Plasma: A New Conterder in Metal Spraying. Welding Journal, p. 40-45. August 1991.
- [94] KRIENBUEHL, P.K., WIDMER, K. Corrosion protection by arc sprayed aluminum: new developments. Swiss Aluminum Ltda, p.436-442. Switzerland 1974.
- [95] BORBECK, K.D. Market survey of Thermal Spraying. Welding and Cutting, p. E118-E119. 8/1990.
- [96] THORPE, M.L. Recent Advancesw in Arc Coatings Technology and Equipment.ASM, p. 91-100. California. November 1984.

- [97] PARKER, D.W., KUTNER, G.L. HVOF-spray technology-poised for growth. *Advanced Materials & Processes*, p. 69-74. Apr/1991.
- [98] CORTÉS, R.S., BUSCHINELLI, J.A. e PIZA, M.T. Aderência e Microestrutura de Revestimentos de Alumínio Depositados por Três Processos de aspersão Térmica. 2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais, 19p. Outubro 1997.
- [99] GASKELL, D.R. *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*. Second Edition. Appendix A, p.585. 1981.
- [100] TOMASELLI, A.C. Revestimentos metálicos por aspersão térmica: Proteção contra a corrosão a alta temperatura. Baseado em : British Standards Institution, "Specification for Sprayed metal Coating", part 2, 8p. BS 2569. 1965.
- [101] NORMA SWEDISH STANDARD SIS 0559900 /1967 (Stockolm : Korrosions-institutet). 1967.
- [102] BARDAL, E. The effect of surface preparation on the adhesion of arc- and flame-sprayed aluminium and zinc coating to mild steel. *Seventh International Metal Spraying Conference*, p. 215 - 223. London Set./1973.
- [103] SUMARÉ INDÚSTRIA QUÍMICA S/A *Introdução a Proteção Anti-Corrosiva*. São Paulo, 66p.1992
- [104] NACE 4 : Brush-off Blast Cleaned Surface Finish.
- [105] NACE 3 : Commercial Blast Cleaned Surface Finish.
- [106] NACE 2 : Near-White Blast Cleaned Surface Finish.
- [107] NACE 1 : White metal Blast cleaned Surface Finish.
- [108] MUNGER, C.G. Physical Aspects of coatings applications. *Coatings & Linings*. P. 28-33. MP/October 1989.
- [109] FEIST, K. and SHCHULZ, W-D. Influência do meio de jateamento na preparação de superfícies de aço para a posterior pulverização metálica com zinco e alumínio. *Schweißtechnik*, Berlin 38, p. 485-488. Traduzido do alemão ao português. November 1988.
- [110] ARMBRUSTER, R., JOHNSON, E.J., and GORTON, T. Effects of Abrasive Characteristics and coatings type on Blast production Rates. *Corrosion/91*, p. 438-1/438-13. Cincinnati 1991.
- [111] PAPST, N.A. *Aspersão Térmica-Metalização*. Programa de Cursos Modulares em Tecnologia da Soldagem, ABS 88p. 1993.
- [112] MAYER, C.A. Thermal spray coating- a money - saving technology. *Welding desing & Fabrication*, fevereiro, p. 66-79. 1982
- [113] METCO FLAME SPRAY HANDBOOK - Publish by METCO Inc. Vol. I, p A-10. New York 1969.

- [114] NORMA ABNT P-NB-13. [NBR 6405/1980]. Rugosidade das Superfícies, 9p. 1980
- [115] FEIST, K., SCHULZ, W-D. Zum einfluß des strahlmittels auf die vorbehandlung von stahlberflächen für nachfolgendes metallspritzen mit zink und aluminium. Schweiß Technik, n. 1, v.38, p. 485-488. Out. 1988.
- [116] BET, L. Metodologia da medição e estudo dos parâmetros de avaliação na análise de superfícies técnicas. Florianópolis: UFSC, 1996. Proposta de Tese (Doutorado)- Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, 167p. 1996.
- [117] BRITISH STANDARDS INSTITUTION, London. BS 6741: surface roughness terms. London, 16p.1987
- [118] HOWES Jr., CHARLES, P. Thermal Spray: processes, preparation, coatings and application. Welding Journal, v.4, p. 47-51. April 1994.
- [119] AGOSTINHO, O.L., RODRIGUEZ A.C.S. Tolerâncias, Ajustes, Desvios e Análises de Dimensões. São Paulo: Editora Blücher, 292 p. 1987.
- [120] INGHAN, H.S., SHEPARD, A.P. Flame Spray Handbook, v. 2, p.29. Metco Inc., Long Island, New York 1969.
- [121] ETT, V. Carta de recomendações práticas. VE/hh.D.035/1995.
- [122] LYMAN, T. Metals Handbook, 8 ed., v.2, p. 494 - 496. 1979.
- [123] USA. American National Standards Institute, American Welding Society. Guide for the Protection of Steel with Thermal Sprayed Coatings of Aluminum and Zinc and Their Alloys and Composites. ANSI/AWS C2.18-93. 30p. Miami, Florida. April/1993.
- [124] SULIT R. A. AWS. Guide for the Protection of Steel with Thermal Spray Coatings of aluminum and Zinc and Their Alloys and Composites. Proceedings of the 1993 National Thermal Spray Conference, Anaheim, CA, p. 7-11. June 1993.
- [125] Prof.Dr.rer.nat. HEINRICH KREYE. Institut für Werkstofftechnik. UniBw Hamburg.
- [126] DYKHUIZEN, R.C. Review of Impact and Solidification of Molten Thermal Spray Droplets. ASM International. Journal of Thermal Spray Technology. vol 3(4), p.351-361. Dez. 1994.
- [127] HOUBEN, J.M. Tese de Doutorado Universidade de Hannover. Thermodynamical aspects of a colliding particle.....
- [128] FAUCHAIS, P. et al. Influence of the Thermo-Kinetic Phenomena During Particulate Impact on the Properties of Ceramic Coatings. Proceedings of the Fourth National Thermal Spray Conference, Pittsburgs, PA, USA, p. 205-213. May 1991.
- [129] GAWNE, D.T., et al. Splat Morphology and Adhesion of Thermally Sprayed Coatings. Proceedings of ITSC'95, p. 779-783. May 1995.

- [130] SEDLÁČEK, V. *Metallic Surfaces, Films and Coatings*. Materials Science Monographs, p. 252-274. Tokyom 1992.
- [131] NAKANISHI, K. et al. *Adhesion between Thermal Sprayed Coatings and Aluminum Alloy Substrates*. Proceedings of ITSC'95, p. 761-765. May 1995.
- [132] BALLARD, W.E., *Metal Spraying and the Flame deposition of Ceramics and plastics*, 4^o edição, Charles griffin 1963, cap. 5. Londres 1963.
- [133] ZIMMERMANN, S. and KREYE, H. *Testes de corrosão em camadas térmicamente aspergidas*. Curso de especialização "Proteção contra a corrosão por revestimentos depositados por aspersão térmica", realizado na UFSC/EMC/Labsolda - Florianópolis. Abril 1997.
- [134] GRASME, D. *Arc spraying of aluminium*. *Welding and Cutting*. p.124-125, v.8. 1990.
- [135] I'ANSON, K, et al. *Use of the Shot peening Process for surface Modification of Thermal Sprayed Coatings*. Proceedings of the Fourth National Thermal Spray Conference, p. 139-145, Pittsburgs, PA. May 1991.
- [136] EVERTS, T., *Die Dichtigkert gespritzer Metalluberguzuge*, *Z. Metallhunde*, vol 28, p. 143-150. 1964.
- [137] SHAW, A.B., MORAN, P.J. *Characterization of the corrosion behavior of Zn- Al Thermal Spray Coatings*. Materials Performance Paper number 212 Corrosion 85, p. 22-31. Boston, USA. 1985.
- [138] GIERTSEN, S.B. *Electrici Arc Spraying of Fine Texture, Dense Aluminum Coatings Pistol and New Closed Nozzle System*. *Metalliseringsverket*, p. 86-92. Norway 1975
- [139] GROYSMAN, A., BELASHCHENK, O. *Study of Anticorrosion Properties of Metal Arc - Sprayed Coatings on Carbon Steel for use in Petroleum Products*. *Anticorrosion Methods and Materials*, p 63-76. 1993.
- [140] AMIN, M. *Coating quality in arc spraying-getting it righth*. *The Welding Institute.Bulletin* 3, p.52-57. May/Jun 1992.
- [141] AMIN, M. *Effects of spray particle characteristics on coating quality in arc spraying - a review*. *TWI - Technology Briefing*, 4p. November 1992.
- [142] AMIN, M. *Effects of process parameters on surface roughness and porosity for coatings deposited using the arc spray process*. *The Welding Institute*, 32p. 1991.
- [143] ROUND, M.J. *The training and certification of metal spraying protection inspectors*. *Thermal Spraying*, v. 6, p. 175 - 185. Jun/1989.
- [144] BERNARD, D., FAUCHAIS, P. *Influence of the torch-substrate relative movements and cooling of coating during spraying on the mechanical properties of TBCs*. *Thermal Spray Research and Applications*, Proceedings of the Third National Thermal Spray Conference, 11p. USA. Mai/1990.

- [145] Protection by Sprayed Metal Coating, The Welding Institute in. Cooperation with Aluminium Federation and Zinc development Association. 18p. Londres 1969.
- [146] PARKS, R., KOGLER, J.R. U.S. Navy experience with high temperature corrosion control of lagged piping system components using sprayed aluminum coatings. Department of the Naval Sea Systems Command. Washingt, D.C. Advanced Technology, Inc. Arlington, 24p. USA 1992.
- [147] LIN, K.L., YANG, C.F. and LEE, J.T. Correlation of microstructure with Corrosion and Electrochemical behavior of the Batch - type Hot - Dip Al - Zn Coatings: Part I. Corrosion, vol. 47, N°1. 1991
- [148] LYMAN, T. Metals Handbook, 8 ed., v.8, p. 260. 1973.
- [149] OKI, S., KAMACHI, K., GOHDA, S., ITO, T., UENO, G. Diffusion process between thermal sprayed aluminum and the base metals, p. 231-240. Fornecido pelo CENPES/PETROBRAS.
- [150] ZEEMANN, A., EMUGDIO, P.R.O., LEITE de SOUZA, P.C. Caracterização metalográfica de Revestimento de Alumínio: Após soldagem e após alívio de tensões. Relatório preparado para a CBV Indústria Mecânica. Junho 1996.
- [151] KREYE, H., BUSCHINELLI, J.A., CORTÉS, R.S. Revestimentos obtidos por aspersão térmica. Testes R3/93. REVEDUR-Pr. Relatório técnico, 20p. Nov. 1993
- [152] NITZSCHE, K., Schichttrnesstechnik. Editora VEB. Leipzig.
- [153] POURBAIX, M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Pergamon Press, p 168-175. 1966.
- [154] REIPRICH, J., VON ZWEHL, W. Manual del Aluminio, Principios y procedimientos modernos de fabricación. Editada por Aluminium Verlag GMBH - Düsseldorf. Versión española editada pela Editorial Reverté, S.A. edição 11, p.465. 1959.
- [155] DAVIES, C. , and HANFORD, N.J., metallic Coatings for the Protection of Mild Steel from Corrosion at Ambient Temperatures, Aluminium Coatings, Anti - Corrosion method materials, 17, (7), p. 20-22. Julho 1970.
- [156] BALLARD, W.E. The Formation of Metal Sprayed Deposition, Proceedings of the Physical Society, 57, (320), p. 67-83. 1963.
- [157] BALLARD, W.E. METAL SPRAY. Metallurgical Reviews, p. 307-321. 1962.
- [158] HOCKING M.G. et al, "Metallic & Ceramic Coatings". Longman Group. 1989.
- [159] MORAM A.L. and SHAW B.A. "In situ Evaluation of Oxide Formation in Aluminium Thermal Spray Coatings", J. Electrochem. Soc. : ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, p. 2773-2774. November 1988.
- [160] SEDRIKS, A. J., "Corrosion of Stainless Steels"- Ch.3, J. Wiley & Sons, New York. 1979.

- [161] POURBAIX, M. Lecciones de Corrosion Electroquímica. Editada: Instituto Español de corrosión y Protección. p. 139-140. 1987.
- [162] HOLLINGSWORTH, E.H. and HUNSICKER, H.Y. "Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys" - ASM Metals Handbook Vol. 13, p.583-609. 1990.
- [163] GALVELE, J.R. et al. "Localized Corrosion", NACE, p. 580. 1971.
- [164] GALVELE, J.R. Present State of Understanding of the Breakdown os Passivity and Repassivation. Passivity of metals, p.285-327. 1975.
- [165] MAGOME, M. et alli. The Active State in Sprayed Metal Coatings. Surfacing Journal, 13(2), p. 37-40. 1982.
- [166] MAGOME, M. et alli. Sprayed Metals and Alloys in a Galvanic Series Based on Potencial Measurements in Sea Water. 9th. International Thermal spraying Conference, p. 377-381. 1980.
- [167] SHAW, B.A. and MORAM, P.J. The active state in sprayed metal coatings: a discussion. Surfacing Journal, vol. 16, N°. 3, p. 66-69. 1985.
- [168] VESELEY, V. AND WAGNER, J. Metalização com Arco de alumínio em Construções em Aço. Traduzido do Francês para o Português. Conferência Internacional de Metalização, 15p. Paris 1970.
- [169] WOLFSON S.L., "Corrosion Control of Subsea Piping Systems Using Thermal sprayed Aluminum Coatings"Corrosion 96, n° 560. 1996.
- [170] LIEBERMAN, E.S. Thermal Sprayed Active Metal Coatings for Corrosion Protection in Marine Envirionments, AD-A 140 783, State University of New York.
- [171] ROSBROOK T., THOMANSON W.H. and BYRD J.D. "Flame Sprayed Aluminium Coatings Used on Subsea Components", Materials Performance, p. 34-38. Setember 1989.
- [172] FISCHER, K.P. et al. Performance History of Thermal Sprayed Aluminium Coatings in offshore Service. Coatings & Linings, p. 27-35. April 1995.
- [173] CORNELIUSEN, O. "Corrosion Protection of Topside Strutures and Equipment on Fixed offshore platforms by Coating", Marintek, Norqay, paper 27, p. 27-1/27-11. NACE 1993.
- [174] SULIT, R.A, KULLED, S. L and WEST, F. Wire Sprayed Aluminum Coatings Service in SIMA Corrosion Control Shop. Proceedings National Thermal Spray Conference, ASM International, p. 241-251. September 1987.
- [175] HENRIKSEN, J.F. et al. Results after 15 Years of Atmospheric Exposure of metallized and/or Painted Carbon Steel. Proceedings 12th Scandinavian Corrosion Congress & EuroCorr 92, vol 1, p. 469-477. Finland 1992.
- [176] TRIFEL, J.F. Jornal de Protect. Coatings&Linings, December, p. 929. 1989.

- [177] BEITELMAN, A. et al. Performance of Coatings in Seawater: A field Study, *Corrosion* 93, N°. 439, p. 29-31. 1993.
- [178] GARTLAND, P.O. and EGGEN, T.G. Thermal Sprayed Aluminum Coatings in Seawater with and without Cathodic protection, *European Fed. Corrosion*, Pub.No. 10, Work Party on Marine Corrosion of Stainless Steels: Chlorination and Microbial Effects, 15p. 1993.
- [179] ISO 2063-2. Metallic and Other Inorganic Coating Thermal spray - Zinc, Aluminum and Their Alloys, 14p. 1989.
- [180] MIL - STD 2138A. Metal Sprayed Coatings for Corrosion Protection Aboard Ships, 36p.. 1992.
- [181] DVS 2302. Korrosionsschutz von Stählen und Gußeisenwerkstoffen durch thermisch gespritzte Überzüge, 12p. November 1995.
- [182] STEFFENS H.D., "Electrochemical Studies of Cathodic Protection Against corrosion by Means of Sprayed Coatings", 7th International Metal Spraying Conference, paper 18, p. 123-128. 1973.
- [183] GARTLAND, O. Cathodic Protection of Aluminum Coated Steel in Sea Water, *Corrosion* 86, paper number 299, p.299-1/299-12. 1986.
- [184] SHAW, D. and ROUND M.J., "Metal Spray", *I. Mech. E.*, vol. C153, p. 7-13. 1978.
- [185] KLINGE, R., "Metal Spraying on Bridge Work in Norway", paper 35, *Proceedings*, 7th International Thermal Spraying Conference, p. 224-231. London 1973.
- [186] BURKHART, R.W., "Improved Hi-Performance Coatings for Corrosion Control in a Harsh Shipboard Environment", paper 81, 15p. *Corrosion* 76. Houston 1976.
- [187] SULIT R.A., VANDERVELDT, and SCHAPER V.D., "Corrosion Control Using Wire-Sprayed Aluminium in the U.S. Navy", 9th International Thermal Spraying Conference, The Hague. Netherlands 27p. 1980.
- [188] PARKS, A.R., "Thermal Spray Coating Applications in the U.S. Navy" *ASM Thermal Spray Conference*. 11p. Long Beach 1984.
- [189] KUMAR, A., and WITTMER D. "Coatings and Cathodic Protection of Pilings in Seawater: results of 5 year Exposure", *Materials Performance*, vol 18(12), p. 9-19. 1979.
- [190] BUKOWSKI, J. and KUMAR, A. "Coatings and Cathodic Protection of Pilings in Seawater: Results of 10 year Exposure at La Costa Island, Florida", *U.S. Army Construction Engineering Laboratory Technical Report*, M-321. 1982.
- [191] ESCALANTE, E., IVERSON W.F., GERSHOLD B., SANDERSON T. and ALUMBAUGH L. *Corrosion and Protection of Steel in a Natural Seawater Environment*, NBS Monograph 158. 1977.

- [192] WATKINS K.O, "Painting of Metal Sprayed Structural Steelwork. report on the Conditions of Specimens After 10 years Exposure", British Corrosion Journal, vol 9, p. 204-210. 1974.
- [193] RACLOT B., "Protectio of Immersed Strutures. Study of Anodic Metal Coatings", Corrosion Industries, vol. 54, p. 76-87. 1979.
- [194] FISHER, K.P., THOMASON, W.H. and FINNEGAN. Electrochemical Performance of Flame Sprayed Aluminum Coatings on Steel in Seawater, Materials Performance, p. 35-41. September 1987.
- [195] FISCHER K.P. MEHDIZADEH P., SOLHEIM S., and HANSEN A.H. "Hot Risers in the North Sea: A parametric Study of CP and Corrosion Characteristics of Hot Steel in Cold Seawater", paper OTC 4566, p. 451-458. Offshore Technology Conference. Houston 1983.
- [196] R-SP-630. Surface Preparation and Protective Coating, Statoil Technical Standard, 36p. January. 1993.
- [197] THOMANSON H. "Cathodic Protection of Submerged Steel with Thermal Sprayed Aluminium Coatings", Materials Performance, p. 20-28. Setember 1985.
- [198] ELIANSEN S. "Application of Thermal Sprayed Aluminium for Corrosion Protection of the 20" Sleipner Condensate Pipeline in Tunnels", paper n° 25, p.25-1/25-11. Corrosion 93 NACE. 1993.
- [199] Informação fornecida pelo CENPES/SEMEC da Petrobras, Nov. 1997.
- [200] Dados fornecidos pela empresa de metalização REVESTEEL de Pr. 1996.
- [201] Dados fornecidos pela empresa de metalização NICROM de Pr. 1997.
- [202] BOX, G.E.P., HUNTER, WG. and HUNTER, J.S. Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, data Analysis and Model Building. John Wiley & Sons, Inc. 1978.
- [203] KEMPTHONE, O. The Desing and Analysis of Experiments. Robert E. Krieger publishing Company. 1983.
- [204] LIN, P.K.H., SULLIVAN, L.P. and TAGUCHI, G. Using Taguchi Methods in Quality Engineering, Quality Progress, p. 55-59. 1990.
- [205] TAGUCHI, G. System of Experimental Desing. Vol 1. American supplier Institute, Inc. Dearborn, Michigan 1991.
- [206] FISHER, R.A. The Desing of Experiments. Hafner Press, A Division of Macmillam Publishing Co. Inc. New York 1971.

- [251] ASTM G 59-78: Standard Practice for Conducting Potentiodynamic polarization Resistance Measurements, p. 335-339. Reapproved. 1984.
- [252] BORGES, P. Resistência à corrosão de aços sinterizados e sinterizados tratados por plasma. Florianópolis: UFSC. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, p.121. 1998.
- [253] ASTM B 117/90: Standard Test method of Sal Spray (FOG) Testing, p.19-25. 1990.
- [254] ASTM G1-88: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluation Corrosion Test Specimens, p. 61-67. 1988..
- [255] ARSENAULT, B., CHAMPAGNE, P., LAMBERT, P and DALLAIRE, S. Zinc Nickel Coatings for Improved Adherence and Corrosion Resistance. Surface and coatings Technology 37, p. 369-377. 1989.
- [256] MIL SPEG G-9954A : POTTERS PRECISION GLASS IMPACT MEDIA FOR PEENING, FINISHING AND CLEANING APPLICATION. Potters Industries Inc, 8p. Rio de Janeiro - RJ. 1996.
- [257] GOMES, M.R., BRESCIANI, E.F. Propriedades e Usos de Metais Não Ferrosos. ABM - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS. Edit. Edile Serviços Gráficos e editora Ltda, cap. I p. 76-77. 1976.
- [258] TESTES DE AFERIÇÃO DE EQUIPAMENTOS PORTÁTEIS PARA MEDIÇÃO DE ADERÊNCIA DE CAMADAS DEPOSITADAS POR ASPERSÃO TÉRMICA. Relatório Final Projeto Pesquisa. Labsolda/UFSC - CENPES/Petrobras, 24p. Março 1996.
- [259] CAVALCANTI, E. et. al. Avaliação da Resistência à corrosão de Revestimentos de Alumínio Metalizado por Aspersion térmica através de Técnicas Eletroquímicas – Parte I. Interfinish Latino-Americano – EBRATS 97. Anais Ebrats 97, 15p. Outubro 1997.
- [260] CERTIFICADO DE ENSAIO C.E. Nº. 25155, 3p. Laboratório de Absorção Atômica - CENPES / Petrobras. 1997.
- [261] RELATÓRIO DE ENSAIO: Análise Qualitativa por difração de Raios-X. No. 103583. Laboratório de Tecnologia de Materiais – INT, 1p. Junho 1997.