



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

**ESTUDO MICROESTRUTURAL E ELETROQUÍMICO DE REVESTIMENTOS  
METÁLICOS DEPOSITADOS POR ASPERSÃO TÉRMICA**

**TESE SUBMETIDA À  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE**

**DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**MARCOS FLÁVIO DE OLIVEIRA SCHIEFLER FILHO**

**FLORIANÓPOLIS, ABRIL DE 2004**

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

**ESTUDO MICROESTRUTURAL E ELETROQUÍMICO DE REVESTIMENTOS  
METÁLICOS DEPOSITADOS POR ASPERSÃO TÉRMICA**

**MARCOS FLÁVIO DE OLIVEIRA SCHIEFLER FILHO**

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de

**DOUTOR EM ENGENHARIA**

**ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA**

sendo aprovada em sua forma final.

---

Prof. Dr.-Ing. Augusto José de Almeida Buschinelli – Orientador

---

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Heinrich Kreye – Co-Orientador

---

Prof. Dr. José Antônio Bellini da Cunha Neto – Coordenador do Curso

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dr.-Ing. Augusto José de Almeida Buschinelli – Presidente

---

Profa. Dra. Roseana da Exaltação Trevisan

---

Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti, Ph.D.

---

Prof. César Vitório Franco, Ph.D.

---

Prof. Dr. Eng. Ramón Sigifredo Cortés Paredes

---

Prof. Dr. Eng. Carlos Enrique Niño Bohórquez

Majestosos navios singram os oceanos,  
sofrendo severa corrosão.  
Mesmo aqueles atracados nos portos e docas,  
vão se tornando rapidamente oxidados.  
O produto que atinge o mar, quase sempre é  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  
e quando o oceano alcança a orla,  
encontrar-se-á lá  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .  
Sob salgadas e úmidas rajadas de vento,  
objetos enferrujam e se deterioram...

Nós podemos medi-la. Nós podemos testá-la.  
Nós podemos interrompê-la ou detê-la.  
Nós podemos removê-la e diminuí-la.  
Nós podemos recolhê-la e pesá-la.  
Nós podemos revesti-la. Nós podemos aspergi-la.  
Nós a examinamos e a dissecamos.  
Nós a protegemos catodicamente...

Porém, sabe bem o Bom Deus:  
nós nunca a derrotaremos!  
Pois, aqui e acolá sempre haverá ferrugem,  
não restam dúvidas sobre isso.  
Até porque muitos de nós passaríamos fome sem ela...

Anon.



*À minha esposa, Maria Christina,  
às minhas filhas, Flávia Beatriz e Isadora Christina,  
e aos meus pais, Míriam e Marcos.*



## Agradecimentos

*Expresso meus mais sinceros agradecimentos a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a concretização deste trabalho. Em especial, destaco:*

Os professores Augusto Buschinelli e Heinrich Kreye, inicialmente pelas inúmeras demonstrações de amizade, compreensão e confiança ao longo de toda a jornada. Com igual intensidade, pela dedicação nas orientações técnicas, pelos irretocáveis exemplos profissionais legados e pelos ricos e inesquecíveis momentos de convivência, proporcionados a mim e à minha família;

Os amigos Andreas Kirsten e Frank Gärtner, pessoas ímpares e brilhantes profissionais da pesquisa, pelo companheirismo, paciência, dedicação e doação de tantas e tantas horas à minha causa, seja na Alemanha ou aqui no Brasil;

Meus valorosos “Mitarbeiter” de muitas experiências no Instituto em Hamburgo, que tornaram tão marcante a minha estada: Uwe Wagener, Matthias Podeyn, Sybille Thimm, Thomas Breckwoltd, Sergine Dupont, Heinz-Dieter Müller, Tobias Schmidt, Joel Voyer, Manuela Hartmann, Xiumei Qi, Camilla Kunschke, Thorsten Stoltenhoff, Erika Wulff-Pfeiffer, Hamid Assadi, Vera Frey, Carla Ferreira,... A vocês, minha amizade e eterna gratidão pela convivência e acompanhamento técnico recebido, fundamental para o sucesso alcançado;

Os caros companheiros de trabalho, presentes durante minhas passagens pelo Labsolda/EMC da UFSC: Fabrício Freire, Victor Vergara, Rubens Nascimento, André Coelho, Rodrigo, Beto, Paulo, Sérgio Barra, Carlos Niño, Cleide, Denise, Leonardo, Motta, Nilceu, Ricardo, Galáz, Jaime,... A todos vocês, o meu muito obrigado pelo apoio e pelos momentos de descontração;

A CAPES e o DAAD, pela forma exemplar com que conduziram os processos de concessão de bolsas de estudos e pelo auxílio financeiro recebido;

O Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFSC e o Departamento de Ensino de Pós-Graduação do CEFET-PR, pelo acompanhamento e profissionalismo;

Os colegas do Departamento Acadêmico de Mecânica (DAMEC) do CEFET-PR, em Curitiba. Principalmente àqueles que assumiram minhas funções durante o afastamento, o meu reconhecimento e o meu apreço;

O Dr. Eduardo Cavalcanti do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) / Rio de Janeiro, pelos ensinamentos técnicos e aconselhamentos quanto aos rumos do trabalho;

O Prof. Ramón Paredes da UFPR, cujo trabalho de tese foi precursor no embasamento das muitas etapas desta pesquisa. Ao amigo, a minha homenagem;

O Eng. Marcelo Piza do CENPES da Petrobrás / Rio de Janeiro, pelo apoio sempre oportuno e pelos muitos conhecimentos práticos repassados;

O Prof. César Franco, do Departamento de Química da UFSC, pelos ensinamentos recebidos;

Meu colega e amigo Edison Marge, da Revesteel Metalização Ltda., pelo incentivo à realização desta pesquisa;

Minhas amadas esposa e filhas, que sempre procuraram compreender a odisséia associada a um curso de doutorado e, com muita paciência e carinho, me acompanharam e me ampararam incondicionalmente em todos os momentos. Da mesma forma, meus estimados pais, irmãos e demais familiares, de distintos laços;

Os inúmeros amigos que fiz e todas as pessoas com as quais convivi harmoniosa e cordialmente;

Deus, patrono de tudo e de todos.



## Sumário

• Lista de Figuras	xii
• Lista de Tabelas	xxiv
• Lista de Siglas	xxvi
• Lista de Símbolos	xxviii
• Resumo	xxix
• <i>Abstract</i>	xxx
• <i>Zusammenfassung</i>	xxxii
<b>1</b>	<b>1</b>
<b><u>1 Introdução e Objetivos</u></b>	<b><u>1</u></b>
1.1 Colocação do Problema	1
1.2 Objetivos	3
1.3 Organização e Histórico do Trabalho	3
<b>2</b>	<b>5</b>
<b><u>2 A Aspersão Térmica como Técnica de Revestimento</u></b>	<b><u>5</u></b>
2.1 Definição e Mecanismo de Formação do Revestimento	5
2.2 Origem e Campos de Aplicação	6
2.3 Classificação dos Processos de Aspersão Térmica	8
2.4 Características Gerais dos Processos de Aspersão Térmica	8
2.5 Processos de Aspersão Térmica Estudados	13
2.5.1 Aspersão a Chama Convencional com Arame ( <i>Flame Spraying</i> , FS)	13
2.5.2 Aspersão a Arco Elétrico ( <i>Arc Spraying</i> , AS)	15
2.5.3 Aspersão a Chama de Alta Velocidade com Pó ( <i>High Velocity Oxy-Fuel Spraying</i> , HVOF)	15
2.5.4 Aspersão a Chama de Alta Velocidade com Arame ( <i>High Velocity Combustion Wire Spraying</i> , HVCW)	17
2.5.5 Outros Processos	19
2.6 Materiais de Adição para a Aspersão Térmica	20
2.7 Aspectos Econômicos, Ambientais e de Segurança	23
2.8 Controle de Qualidade dos Revestimentos Aspergidos	26
<b>3</b>	<b>31</b>
<b><u>3 Corrosão Metálica</u></b>	<b><u>31</u></b>
3.1 Conceito de Corrosão Metálica	32
3.2 Reações Eletroquímicas	33
3.3 Potencial Eletroquímico de um Eletrodo e Dupla Camada Elétrica	37
3.4 Potencial de Corrosão e Curva de Polarização de um Eletrodo Múltiplo	40
3.5 Polarização e Passividade	41
3.6 Formas de Corrosão	43
3.7 Técnicas de Ensaio Eletroquímicas	45
3.7.1 Monitoração do Potencial de Corrosão ( $E_{\text{corr}}$ vs. t)	47
3.7.2 Resistência à Polarização	47
3.7.3 Curvas de Tafel (CT)	50
3.7.4 Polarização Potenciodinâmica (PP)	53

3.7.5	Polarização Cíclica (PC)	54
3.7.6	Amperometria de Resistência Nula (ARN)	57
3.8	Ensaio de Corrosão em Câmara de Névoa Salina	58
<b>4</b>	<b><u>Proteção contra a Corrosão através de Revestimentos Aspergidos Termicamente</u></b>	<b>59</b>
4.1	Formas de Proteção do Substrato	59
4.1.1	Proteção por Blindagem	59
4.1.2	Proteção Catódica	61
4.2	Revestimentos Anódicos em relação ao Substrato	64
4.3	Revestimentos Catódicos em relação ao Substrato	67
<b>5</b>	<b><u>Procedimento Experimental</u></b>	<b>69</b>
5.1	Materiais de Revestimento	69
5.2	Produção dos Corpos de Prova	70
5.3	Preparação Metalográfica	71
5.4	Ensaio de Caracterização dos Revestimentos	72
5.4.1	Caracterização Macro- e Microestrutural	72
	a) Microscopia Ótica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	72
	b) Análises de Composição Química	73
	c) Análises de Difração de Raios-X	74
	d) Medição da Espessura	74
	e) Medição da Porosidade	74
	f) Medição da Rugosidade	75
5.4.2	Caracterização de Propriedades Mecânicas	75
	a) Medição da Dureza	75
	b) Medição da Aderência ao Substrato	76
	c) Medição da Resistência ao Desgaste	78
5.4.3	Caracterização Eletroquímica	78
	a) Monitoração do Potencial de Corrosão ( $E_{\text{corr}}$ vs. t)	80
	b) Ensaio de Polarização	81
	c) Ensaio de Amperometria de Resistência Nula (ARN)	83
5.4.4	Ensaio em Câmara de Névoa Salina (CNS)	84
<b>6</b>	<b><u>Resultados e Discussão – Revestimentos Anódicos em relação ao Substrato</u></b>	<b>87</b>
6.1	<b><u>Revestimentos de Al99.5</u></b>	<b>87</b>
6.1.1	Caracterização Microestrutural e Propriedades dos Revestimentos	87
6.1.2	Caracterização Eletroquímica	94
	a) Ensaio de Monitoração do Potencial de Corrosão ( $E_{\text{corr}}$ vs. t)	94
	b) Ensaio de Resistência à Polarização ( $R_p$ )	98
	c) Curvas de Tafel (CT)	102
	d) Ensaio de Polarização Potenciodinâmica Anódica (PPA)	103
	e) Ensaio de Amperometria de Resistência Nula (ARN)	105
6.1.3	Correlações entre Características Microestruturais, Propriedades Mecânicas e o Comportamento à Corrosão	111
6.1.4	Comportamento à Corrosão em Câmara de Névoa Salina	120
6.2	<b><u>Revestimentos de AlMg5</u></b>	<b>124</b>
6.2.1	Caracterização Microestrutural e Propriedades dos Revestimentos	124
6.2.2	Caracterização Eletroquímica	131

a)	Ensaio de Monitoração do Potencial de Corrosão ( $E_{\text{corr}}$ vs. t)	131
b)	Ensaio de Resistência à Polarização ( $R_p$ )	136
c)	Curvas de Tafel (CT)	137
d)	Ensaio de Polarização Potenciodinâmica Anódica (PPA)	140
e)	Ensaio de Polarização Cíclica (PC)	143
f)	Ensaio de Amperometria de Resistência Nula (ARN)	145
6.2.3	Correlações entre Características Microestruturais, Propriedades Mecânicas e o Comportamento à Corrosão	148
6.2.4	Comportamento à Corrosão em Câmara de Névoa Salina	157
<b>6.3</b>	<b>Revestimentos de ZnAl15</b>	<b>160</b>
6.3.1	Caracterização Microestrutural e Propriedades dos Revestimentos	160
6.3.2	Caracterização Eletroquímica	162
a)	Ensaio de Monitoração do Potencial de Corrosão ( $E_{\text{corr}}$ vs. t)	162
b)	Ensaio de Resistência à Polarização ( $R_p$ )	167
c)	Curvas de Tafel (CT)	169
d)	Ensaio de Polarização Potenciodinâmica Anódica (PPA)	170
e)	Ensaio de Amperometria de Resistência Nula (ARN)	171
6.3.3	Influência da Microestrutura no Comportamento à Corrosão	174
6.3.4	Comportamento à Corrosão em Câmara de Névoa Salina	179
<b>6.4</b>	<b>Revestimentos de Al99.5+W<sub>2</sub>C</b>	<b>181</b>
6.4.1	Caracterização Microestrutural e Propriedades dos Revestimentos	181
6.4.2	Caracterização Eletroquímica	189
a)	Ensaio de Monitoração do Potencial de Corrosão ( $E_{\text{corr}}$ vs. t)	189
b)	Ensaio de Resistência à Polarização ( $R_p$ )	192
c)	Curvas de Tafel (CT)	196
d)	Ensaio de Polarização Potenciodinâmica Anódica (PPA)	199
e)	Ensaio de Amperometria de Resistência Nula (ARN)	201
6.4.3	Correlações entre Características Microestruturais, Propriedades Mecânicas e o Comportamento à Corrosão	203
6.4.4	Comportamento à Corrosão em Câmara de Névoa Salina	212
<b>6.5</b>	<b>Aspectos Gerais dos Revestimentos Anódicos</b>	<b>214</b>
<b>7</b>	<b>Resultados e Discussão – Revestimentos Catódicos em relação ao Substrato</b>	<b>219</b>
7.1	Revestimentos de Aço Inoxidável X46Cr 13	219
7.2	Revestimentos de Aço Inoxidável 316L	229
7.3	Revestimentos de Hastelloy C-276	236
7.4	Aspectos Gerais dos Revestimentos Catódicos	244
<b>8</b>	<b>Comentários Finais e Conclusões</b>	<b>245</b>
<b>9</b>	<b>Sugestões para Trabalhos Futuros</b>	<b>249</b>
<b>10</b>	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>251</b>
	Apêndice I	265
	Apêndice II	268
	Biografia do Autor	281

## Lista de Figuras

Figura 2.1 –	Representação esquemática do processo de deposição de um revestimento pela técnica de aspersão térmica.	06
Figura 2.2 –	(a) Modelo sugerido para a formação de um revestimento aspergido termicamente; (b) Vista de topo de um revestimento óxido aspergido a plasma.	06
Figura 2.3 –	Classificação dos principais processos de aspersão térmica com relação ao meio de aquecimento, associado ao tipo de material de alimentação empregado.	09
Figura 2.4 –	Correlação entre temperaturas e velocidades atingidas pelas partículas para diferentes processos de AT.	10
Figura 2.5 –	Efeito do tipo de processo e respectivos parâmetros de aspersão térmica sobre a microestrutura de revestimentos de aço 316L. (a) FS; (b) AS; (c) HVOF; (d) HVCW.	11
Figura 2.6 –	Principais fontes de oxidação das partículas aspergidas em processos que utilizam a combustão de gases como meio de aquecimento.	12
Figura 2.7 –	Princípios básicos de funcionamento dos processos de aspersão térmica estudados neste trabalho: (a) FS (arame); (b) AS; (c) HVOF e (d) HVCW.	14
Figura 2.8 –	Nuvem de gases (“plume”) formada a partir do bocal de uma pistola HVCW (sistema HVw 2000) durante a aspersão de Hastelloy C-276, para um avanço de arame de 1,6 m/min. Imagem obtida com câmara fotográfica digital de alta velocidade.	18
Figura 2.9 –	Ilustração esquemática do processo de atomização das gotículas formadas a partir da extremidade do arame, causado pelo fluxo de gás supersônico.	18
Figura 2.10 –	Comparação das seções transversais dos três tipos de arame disponíveis para os processos de aspersão térmica.	22
Figura 2.11 –	(a) Fatias de mercado (total de vendas) dos materiais de revestimento por campo de aplicação (Europa, 2000); (b) Unidades de aspersão térmica em operação na Europa (1998) em função do tipo de processo.	24
Figura 3.1 –	Representação esquemática do processo de corrosão do zinco em solução aquosa ácida contendo íons hidrogênio e oxigênio dissolvido, envolvendo duas reações catódicas simultâneas à reação anódica.	36
Figura 3.2 –	(a) Processo de hidratação de um íon positivo (cátion) presente em uma solução aquosa; (b) Ilustração esquemática da interface eletrodo/eletrolito, mostrando a formação da dupla camada elétrica (DCE); (c) Capacitor elétrico equivalente.	38
Figura 3.3 –	(a) Forma esquemática de uma curva de polarização para um eletrodo único; (b) Representação de (a) com abscissa em escala logarítmica.	40
Figura 3.4 –	(a) Forma esquemática de uma curva de polarização para um eletrodo múltiplo; (b) Representação de (a) com a corrente em escala logarítmica.	41
Figura 3.5 –	Curva de polarização esquemática para um metal que exibe uma transição ativo-passiva (região passiva formada para potenciais oxidantes $> E_p$ ).	42

Figura 3.6 –	(a) Representação esquemática de diferentes formas de corrosão; (b) Séries galvânicas para a água do mar.	44
Figura 3.7 –	Representação esquemática do efeito do acoplamento de dois metais dissimilares A e B sobre a curva de polarização.	45
Figura 3.8 –	Representação esquemática de uma curva de polarização com indicação de quatro técnicas de ensaio eletroquímicas de corrente contínua.	48
Figura 3.9 –	(a) Curva típica de $R_p$ medida para o aço ao carbono St 37 em solução 1 mol/l de NaCl; (b) Detalhe ampliado da anterior.	49
Figura 3.10 –	(a) Curva de Tafel para taxas de corrosão controladas por ativação; (b) Curva de Tafel para taxas de corrosão controladas por difusão; (c) Modo de determinação de $i_{corr}$ (caso “a”) e das inclinações de Tafel ( $\beta_a$ e $\beta_c$ ); (d) Modo de determinação de $i_{corr}$ para o caso “b”.	52
Figura 3.11 –	Representação esquemática de uma curva de polarização potenciodinâmica (PP) com comportamento passivo ( $E_{COL}$ = potencial de colapso, $E_{PAP}$ = potencial de passivação primária).	54
Figura 3.12 –	Curvas de polarização cíclica (PC) com histerese: (a) positiva; (b) negativa.	55
Figura 4.1 –	Fluxograma auxiliar na definição do tipo de proteção oferecido ao substrato em função das características do revestimento metálico.	60
Figura 4.2 –	Efeito sobre o processo corrosivo da presença de imperfeições (descontinuidades) em um revestimento metálico: (a) catódico ou mais nobre; (b) anódico ou menos nobre em relação ao material do substrato.	61
Figura 4.3 –	Gráficos E vs. I esquemáticos mostrando o efeito da presença de poros passantes em um revestimento metálico: (a) mais nobre; (b) menos nobre do que o substrato.	62
Figura 4.4 –	Experimento de monitoração do potencial de corrosão por 96 h envolvendo pares galvânicos entre três metais dissimilares maciços (aço St 37, Hastelloy C-276 e Al99,5). (a) Montagem das células de corrosão (após o ensaio); (b) Variação da temperatura durante o ensaio; (c) Gráfico comparativo da variação dos potenciais de corrosão; (d, e, f) Fotografias das regiões ensaiadas dos corpos de prova de aço St 37 (células I, II, e III, respectivamente).	63
Figura 4.5 –	Diagrama de fases Al-Mg.	66
Figura 5.1 –	Fotografia apresentando o dispositivo de flexão em três pontos utilizado na extração de amostras de revestimentos para análises de composição química.	73
Figura 5.2 –	(a) Esquema representativo do posicionamento das medições de microdureza dos revestimentos (vista de topo de uma amostra metalográfica); (b) Micrografia ótica (500x) mostrando a medição de uma indentação para um revestimento de aço X46Cr 13 aspergido por HVCW (valor medido = 386,4 HV0.3).	76
Figura 5.3 –	(a) Esquema de colagem dos cilindros (corpos de prova e de extração), com indicação das dimensões; (b) Montagem do conjunto de cilindros no dispositivo de pressão que auxilia na cura e secagem do adesivo.	77
Figura 5.4 –	(a) Esquema de fixação dos cilindros (corpos de prova e de extração) no dispositivo de tração; (b) Fotografia de um ensaio real correspondente.	77

Figura 5.5 –	Representação esquemática do princípio do ensaio de resistência ao desgaste, segundo a Norma Japonesa JIS H 8615.	78
Figura 5.6 –	Células de corrosão eletroquímica usadas nos diferentes ensaios: (a) modelo K0235 Flat Cell, da EG&G Instruments; (b) modelo similar de construção própria.	79
Figura 5.7 –	Ilustração esquemática das configurações adotadas para os ensaios de: (a) Monitoração do potencial de corrosão; (b) Ensaios de polarização.	80
Figura 5.8 –	Disposição dos eletrodos (ET, ER e CE) em uma célula eletroquímica, para um ensaio de polarização. O eletrodo de trabalho aparece, neste caso, embutido em resina.	82
Figura 5.9 –	(a) Esquema do funcionamento de um amperímetro de resistência nula (ARN); (b) Fotografia de um ensaio real de ARN realizado simultaneamente com três células.	84
Figura 5.10 –	(a) Fotografia do equipamento com a câmara de névoa salina; (b) Disposição normalizada dos corpos de prova dentro da câmara (fotografia real do ensaio).	85
Figura 6.1 –	Influência do teor de oxigênio absorvido pelos revestimentos de Al99,5 sobre: (a) Porosidade; (b) Rugosidade; (c) Aderência ao substrato.	88
Figura 6.2 –	(a, b) Variação da rugosidade em função da porosidade e da espessura do revestimento de Al99,5; (c) Variação da aderência ao substrato em função da espessura.	89
Figura 6.3 –	Micrografias óticas de seções transversais do revestimento Al99,5 FS. (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b) Após ensaio de $E_{corr}$ vs. T e Rp por 960 h; (c) Após ensaio de PPA realizado depois de 960 h de imersão; (d) Após ensaio de ARN conduzido durante 96 h; (e) Detalhe ampliado da anterior, exibindo região superficial.	90
Figura 6.4 –	Micrografias óticas de seções transversais do revestimento Al99,5 AS. (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b) Após ensaio de $E_{corr}$ vs. T e Rp por 960 h; (c) Após ensaio de PPA realizado depois de 960 h de imersão; (d) Após ensaio de ARN conduzido durante 96 h; (e) Detalhe ampliado mostrando processo corrosivo junto à presença de óxidos.	91
Figura 6.5 –	Micrografias óticas de seções transversais do revestimento Al99,5 HW1. (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b, c) Após ensaio de $E_{corr}$ vs. T e Rp por 960 h; (d) Após ensaio de PPA realizado depois de 960 h de imersão; (e) Após ensaio de ARN conduzido durante 96 h; (f) Detalhe ampliado da anterior, mostrando região superficial.	92
Figura 6.6 –	Micrografias óticas de seções transversais do revestimento Al99,5 HW2. (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b) Após ensaio de $E_{corr}$ vs. T e Rp por 960 h; (c) Após ensaio de ARN conduzido durante 96 h; (d) Detalhe ampliado da região superficial.	93
Figura 6.7 –	Micrografias óticas de seções transversais do revestimento Al99,5 HW3. (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b) Após ensaio de ARN conduzido durante 96 h; (c) Detalhe ampliado da região superficial.	93
Figura 6.8 –	(a) Curvas de monitoração do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ vs t) para diferentes revestimentos de Al99,5 ao longo de 1 h de imersão. (a) FS; (b) AS; (c) HW1; (d) Comparação entre processos, incluindo resultados para	95

- HW2, HW3 e Al99,5 maciço.
- Figura 6.9 – Curvas de monitoração do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$  vs  $t$ ) para diferentes revestimentos de Al99,5 ao longo de: (a) 96 h de imersão; (b) 960 h de imersão. 96
- Figura 6.10 – (a) Curvas de resistência à polarização ( $R_p$ ) obtidas para diferentes revestimentos de Al99,5 após 1 h de imersão: (a) FS, com exemplo de cálculo de  $R_p$  ( $R_p = 6,4 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ); (b) AS; (c) Comparação entre revestimentos HVCW; (d) Comparação com curvas de Al99,5 maciço e aço St 37 (substrato). (e) Evolução de  $R_p$  durante 960 h de imersão. 99
- Figura 6.11 – Espectrogramas de difração de raios-X obtidos para revestimentos de Al99,5 nos estados “como aspergido” e após 960 h de imersão. (a) Comparação entre processos; (b) FS; (c) AS; (d) HW1; (e) HW2. 101
- Figura 6.12 – (a) Modo de obtenção da curva de Tafel (valor médio a partir de três ensaios); (b) Curvas de Tafel obtidas para os revestimentos Al99,5 HW1, HW2 e HW3; (c) Comparação entre curvas de Tafel de diferentes revestimentos de Al99,5, Al99,5 maciço e substrato de aço St 37. 102
- Figura 6.13 – Curvas de polarização potenciodinâmica anódica (PPA) para revestimentos de Al99,5 obtidas após 1 h de imersão. (a) Mostra da repetibilidade dos ensaios sobre o revestimento FS; (b) Influência da taxa de varredura sobre o comportamento do revestimento AS; (c) Comparação entre os revestimentos depositados pelo processo HVCW; (d) Gráfico comparativo entre três dos revestimentos, Al99,5 maciço e aço St 37 (substrato). 104
- Figura 6.14 – (a) Influência do tempo de imersão sobre o comportamento à passivação do revestimento Al99,5 HW1; (b) Gráfico comparativo entre FS, AS e HW1 para 1 e 960 h. 105
- Figura 6.15 – Resultados de ensaios de ARN (valores de  $I_g$  e  $E_g$ ) para o par galvânico Al99,5 maciço com aço St 37. (a, b) Razões de áreas  $A_a/A_c = 1/1, 2/1$  e  $4/1$ ; (c, d) Razões de áreas  $A_a/A_c = 1/1, 1/2$  e  $1/4$ . 107
- Figura 6.16 – Resultados de ensaios de ARN (valores de  $I_g$  e  $E_g$ ) para o par galvânico Al99,5 FS com aço St 37. (a, b) Razões de áreas  $A_a/A_c = 1/1, 2/1$  e  $4/1$ ; (c, d) Razões de áreas  $A_a/A_c = 1/1, 1/2$  e  $1/4$ . 107
- Figura 6.17 – (a) Correntes galvânicas dos pares revestimento de Al99,5/substrato em função do tempo (ensaios de ARN); (b) Potenciais galvânicos correspondentes. 109
- Figura 6.18 – Variações de  $E_{\text{corr}}$  e  $R_p$  em função do teor de oxigênio (a, b) e da porosidade (c, d) de revestimentos de Al99,5, determinadas após diferentes tempos de imersão. 112
- Figura 6.19 – Variações de  $E_{\text{corr}}$  e  $R_p$  em função da espessura (a, b) e da rugosidade (c, d) de revestimentos de Al99,5, determinadas após diferentes tempos de imersão. 113
- Figura 6.20 – Variações de  $E_{\text{corr}}$  (a) e  $R_p$  (b) em função da aderência ao substrato de revestimentos de Al99,5, determinadas após diferentes tempos de imersão. 114
- Figura 6.21 – Micrografias obtidas em MEV para o revestimento Al99,5 FS. (a) Superfície polida antes do ensaio; (b) Região contendo elevada concentração de óxidos; (c) Imagem ampliada da anterior, com indicação de pontos de análise por EDS; (d) Imagem correspondente a (a), após o 115

- ensaio de PPA; (e, f) Imagens sucessivas ampliadas da anterior, com indicação de pontos de análise por EDS; (g) Região superficial contendo pites de corrosão; (h) Detalhe ampliado da imagem anterior. Modo de detecção SE.
- Figura 6.22 – Curva de polarização cíclica (PC) para Al99,5 FS após 1 h de imersão. 116
- Figura 6.23 – Micrografias obtidas em MEV para o revestimento Al99,5 AS. (a) Superfície polida antes do ensaio; (b) Região contendo poros associados à elevada concentração de óxidos; (c) Imagem ampliada da anterior, com indicação de pontos de análise por EDS; (d) Superfície correspondente a (a), após o ensaio de PPA; (e, f) Imagens sucessivas ampliadas da anterior; (g, h) Região superficial mostrando o processo inicial de corrosão com a formação localizada de pequenas trincas, bem como com indicação de pontos de análise por EDS. Modo de detecção SE. 118
- Figura 6.24 – Micrografias obtidas em MEV para o revestimento Al99,5 HW1. (a) Superfície polida antes do ensaio; (b, c, d) Ampliações sucessivas da superfície após o ensaio de PPA, mostrando o mecanismo de ataque corrosivo. Modo de detecção SE. 120
- Figura 6.25 – Variação do índice de qualidade relativo ao longo do ensaio em câmara de névoa salina (CNS) para diferentes revestimentos de Al99,5. 122
- Figura 6.26 – Seções transversais (micrografias óticas) de revestimentos de Al99,5 após o ensaio em câmara de névoa salina: (a, d, g) Visão geral comparativa; (b) Corte através do furo de 3 mm do revestimento FS; (c, f, i) Detalhes ampliados dos furos de 3 mm dos respectivos revestimentos; (e) Interface revestimento/substrato para AS, indicando falha no primeiro e ataque corrosivo no segundo; (h) Corte através de uma das bolhas originadas no revestimento HW1. 123
- Figura 6.27 – Influência do teor de oxigênio absorvido sobre diversas características e propriedades dos revestimentos de AlMg5 aspergidos: (a) Porosidade; (b) Rugosidade; (c) Dureza; (d) Aderência ao substrato. 125
- Figura 6.28 – (a, b) Variação da rugosidade e da dureza em função da porosidade; (c, d) Variação da rugosidade e da aderência ao substrato em função da espessura do revestimento. 126
- Figura 6.29 – Micrografias óticas de seções transversais do revestimento AlMg5 FS1. (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b) Após ensaio de  $E_{corr}$  vs.  $t$  e  $R_p$  por 960 h; (c) Após ensaio de ARN conduzido durante 96 h; (d) Detalhe superficial da anterior. 127
- Figura 6.30 – Micrografias óticas de seções transversais do revestimento AlMg5 FS2. (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b) Após ensaio de  $E_{corr}$  vs.  $t$  e  $R_p$  por 960 h; (c, d) Após ensaio de ARN conduzido durante 96 h. 128
- Figura 6.31 – Micrografias óticas de seções transversais do revestimento AlMg5 AS. (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b) Após ensaio de  $E_{corr}$  vs.  $t$  e  $R_p$  por 960 h; (c, d) Após ensaio de ARN conduzido durante 96 h. 128
- Figura 6.32 – Micrografias óticas de seções transversais do revestimento AlMg5 HW1. (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b, c) Após ensaio de  $E_{corr}$  vs.  $T$  e  $R_p$  por 960 h; (d, e) Após ensaio de ARN conduzido durante 96 h. Números 1-4 sobre (e) identificam quatro camadas durante a aspersão com quatro passes. 129

- Figura 6.33 – Micrografias óticas de seções transversais do revestimento AlMg5 HW2. 130  
 (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b) Após ensaio de  $E_{\text{corr}}$  vs. T e  $R_p$  por 960 h; (c) Após ensaio de ARN durante 96 h; (d) Detalhe ampliado da superfície da anterior.
- Figura 6.34 – (a) Micrografia ótica da região da interface substrato/revestimento AlMg5 FS1 (vista de topo); (b) Modelo de ancoragem proposto por Pawlowski. 131
- Figura 6.35 – Curvas de monitoração do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$  vs. T) comparando diferentes revestimentos de AlMg5. (a) Até 1 h de imersão, incluindo curvas de AlMg3 maciço e Al99,5 maciço; (b) Até 96 h de imersão, incluindo curvas de AlMg3 maciço, Al99,5 maciço e aço St 37; (c) Até 960 h de imersão. (d) Valores de resistência à polarização ( $R_p$ ) correspondentes. 132
- Figura 6.36 – Espectrogramas de difração de raios-X obtidos para revestimentos de AlMg5 nos estados “como aspergido” e após 960 h de imersão. (a) Comparação entre processos; (b) FS1; (c) FS2; (d) AS; (e) HW1; (f) HW2. 138
- Figura 6.37 – (a) Exemplo de determinação de  $i_{\text{corr}}$ ,  $\beta_a$  e  $\beta_c$  a partir de uma curva de Tafel para AlMg5 FS1; (b) Comparação entre curvas de Tafel de diferentes revestimentos de AlMg5, Al99,5 maciço e substrato de aço St 37; (c) Comparação entre curvas de Tafel de AlMg5 HW2 com e sem selante orgânico. 139
- Figura 6.38 – (a) Gráfico comparativo entre curvas de PPA para diferentes revestimentos de AlMg5, AlMg3 maciço e substrato de aço St 37; (b) Influência do tempo de imersão e do estado superficial sobre o comportamento à passivação de AlMg5 FS1; (c) Idem para AlMg5 AS; (d) Idem para AlMg5 HW1; (e) Comparação entre curvas de PPA para AlMg5 HW2 com e sem selante orgânico. 141
- Figura 6.39 – Ensaio de polarização cíclica (PC) para revestimentos de AlMg5, em comparação ao AlMg3 maciço: (a) FS1; (b) AS; (c) HW1. (d) Influência da taxa de varredura sobre o comportamento do revestimento AS ( $E_{\text{PAP}}$  = potencial de passivação primária;  $E_{\text{COL}}$  = potencial de colapso;  $E_{\text{REV}}$  = potencial de reversão;  $E_{\text{REP}}$  = potencial de repassivação). 144
- Figura 6.40 – (a) Correntes galvânicas dos diversos pares substrato/revestimento de AlMg5 em função do tempo (ensaio de ARN); (b) Potenciais galvânicos correspondentes. 145
- Figura 6.41 – Gráfico comparativo entre  $E_g$  e  $E_{\text{corr}}$  para revestimentos de AlMg5, cujos valores são referentes aos ensaios de ARN e  $E_{\text{corr}}$  vs. T com imersão por 96 horas. 147
- Figura 6.42 – Variações de  $E_{\text{corr}}$  e  $R_p$  em função do teor de oxigênio (a, b) e da porosidade (c, d) de revestimentos de AlMg5, determinadas após diferentes tempos de imersão. 149
- Figura 6.43 – Variações de  $E_{\text{corr}}$  e  $R_p$  em função da espessura (a, b) e da rugosidade (c, d) de revestimentos de AlMg5, determinadas após diferentes tempos de imersão. 150
- Figura 6.44 – Variações de  $E_{\text{corr}}$  e  $R_p$  em função da dureza (a, b) e da aderência (c, d) de revestimentos de AlMg5, determinadas após diferentes tempos de imersão. 151
- Figura 6.45 – Micrografias obtidas em MEV para o revestimento AlMg5 FS1. (a\*) Superfície polida antes do ensaio; (b\*) Imagem ampliada da anterior, 152

- destacando a presença de óxidos e poros; (c, d, e) Ampliações sucessivas da superfície após o ensaio PPA, mostrando o mecanismo do ataque corrosivo. \* Modo de detecção BSE (modo SE para as demais).
- Figura 6.46 – Micrografias obtidas em MEV para o revestimento AlMg5 AS. (a\*) Superfície polida antes do ensaio; (b\*) Imagem ampliada da anterior, destacando a presença de óxidos e poros; (c, d, e) Ampliações sucessivas da superfície após o ensaio PPA, mostrando o mecanismo do ataque corrosivo. \* Modo de detecção BSE (modo SE para as demais). 154
- Figura 6.47 – Micrografias obtidas em MEV para o revestimento AlMg5 HW1. (a) Superfície polida antes do ensaio; (b, c\*) Ampliações sucessivas de (a), destacando a presença de óxidos, poros e indicações de análises por EDS (Tabela 6.9); (d, e, f) Ampliações sucessivas da superfície após o ensaio PPA, mostrando o mecanismo do ataque corrosivo. \*Modo de detecção BSE (para as demais, modo SE). 155
- Figura 6.48 – Influência do teor de magnésio remanescente (análises de EDS) sobre o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) de revestimentos de AlMg5 após 1 h de imersão. 156
- Figura 6.49 – Variação do índice de qualidade relativo ao longo do ensaio em câmara de névoa salina (CNS) para diferentes revestimentos de AlMg5. 158
- Figura 6.50 – Seções transversais (micrografias óticas) de revestimentos de AlMg5 após o ensaio em câmara de névoa salina: (a, d, g) Visão geral comparativa; (b, e, h) Detalhe da região da interface com o substrato; (c, f, i) Detalhe da região superficial. 159
- Figura 6.51 – Micrografias óticas de seções transversais do revestimento ZnAl15 FS. (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b) Após ensaio de  $E_{corr}$  vs. t e  $R_p$  por 960 h; (c) Detalhe ampliado da anterior; (d) Detalhe ampliado da região superficial; (e) Após ensaio de ARN / 96 h; (f) Detalhe ampliado da anterior. 161
- Figura 6.52 – Micrografias óticas de seções transversais do revestimento ZnAl15 AS1. (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b) Após ensaio de  $E_{corr}$  vs. t e  $R_p$  por 960 h; (c) Detalhe ampliado da anterior; (d) Após ensaio de ARN / 96 h; (e) Detalhe ampliado da região central. 162
- Figura 6.53 – Micrografias óticas de seções transversais do revestimento ZnAl15 AS2. (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b) Após ensaio de  $E_{corr}$  vs. t e  $R_p$  por 960 h; (c) Detalhe ampliado da anterior (superfície); (d) Após ensaio de ARN / 96 h; (e) Detalhe ampliado da região da interface. 163
- Figura 6.54 – Micrografias óticas de seções transversais do revestimento ZnAl15 HW. (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b) Após ensaio de ARN / 96 h; (c) Detalhe ampliado da região central. 164
- Figura 6.55 – (a) Curvas de monitoração do potencial de corrosão ( $E_{corr}$  vs. t) para revestimentos de ZnAl15 ao longo de diferentes tempos de imersão: (a) 1 h; (b) 96 h; (c) 960 h. (d) Valores de resistência à polarização ( $R_p$ ) correspondentes. 165
- Figura 6.56 – Fotografias (estereomicroscopia) das regiões corroídas de revestimentos de ZnAl15 após os ensaios de  $E_{corr}$  vs. t / 960 h. 166
- Figura 6.57 – Espectrogramas de difração de raios-X obtidos para revestimentos de ZnAl15, nos estados “como aspergido” e após 960 h de imersão. (a) 168

- Comparação entre processos; (b) FS; (c) AS1; (d) AS2.
- Figura 6.58 – Curvas de Tafel (CT) para revestimentos de ZnAl15 obtidas após 1 h de imersão. (a) Gráfico comparativo entre os revestimentos; (b) Comparação com as curvas de Al maciço e aço St 37 (substrato). 169
- Figura 6.59 – Marcas de corrosão sobre um corpo de prova ZnAl15 FS após ensaios de polarização. 170
- Figura 6.60 – Curvas de polarização potenciodinâmica anódica (PPA) para revestimentos de ZnAl15 obtidas após 1 h de imersão. (a) Gráfico comparativo entre os revestimentos; (b) Comparação com as curvas de Zn maciço e aço St 37 (substrato). 171
- Figura 6.61 – (a) Curvas das correntes galvânicas ( $I_g$ ) geradas ao longo do tempo para diferentes pares revestimento/substrato durante ensaios de amperometria de resistência nula (ARN); (b) Curvas dos potenciais galvânicos ( $E_g$ ) correspondentes. 172
- Figura 6.62 – Micrografias obtidas em MEV para o revestimento ZnAl15 FS. (a) Superfície polida antes do ensaio; (b\*) Imagem ampliada da anterior, destacando a estrutura polifásica do material e indicando os pontos de análise por microsonda EDS; (c) Superfície após o ensaio PPA, mostrando o ataque corrosivo; (d) Detalhe ampliado de (c); (e) Morfologia da superfície corroída. \* Modo de detecção BSE (modo SE para as demais). SS = solução sólida. 175
- Figura 6.63 – Diagrama de fases Al-Zn. 176
- Figura 6.64 – Micrografias obtidas em MEV para o revestimento ZnAl15 HW. (a) Superfície polida antes do ensaio; (b\*) Imagem ampliada da anterior, destacando a estrutura polifásica do material; (c) Superfície após o ensaio PPA, com visão geral do ataque corrosivo; (d\*) Imagem mostrando a natureza seletiva deste ataque; (e) Detalhe ampliado da anterior; (f\*) Estágio inicial do ataque preferencial sobre o composto eutético, com indicação dos pontos de análise por microsonda EDS; (g) Estágio posterior. \* Modo de detecção BSE (modo SE para as demais). 177
- Figura 6.65 – Variação do índice de qualidade relativo ao longo do ensaio em câmara de névoa salina (CNS) para diferentes corpos de prova de ZnAl15. 180
- Figura 6.66 – Seções transversais (micrografias óticas) do revestimento ZnAl15 FS após o ensaio em câmara de névoa salina: (a) Visão geral; (b) Detalhe da região da interface revestimento/substrato; (c) Detalhe da região superficial. 180
- Figura 6.67 – Influência do teor de oxigênio absorvido pelos revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C sobre: (a) Porosidade; (b) Rugosidade; (c) Dureza; (d) Aderência ao substrato; (e) Desgaste. 182
- Figura 6.68 – (a, b) Variação da rugosidade e da aderência ao substrato em função da espessura do revestimento de Al99,5+W<sub>2</sub>C; (c, d) Variação da aderência ao substrato e do desgaste em função da dureza. 183
- Figura 6.69 – Micrografias óticas de seções transversais do revestimento Al+W<sub>2</sub>C FS. (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b) Após ensaio de  $E_{corr}$  vs. t e Rp por 960 h; (c, d) Após ensaio de ARN conduzido durante 96 h. 184
- Figura 6.70 – Micrografias óticas de seções transversais do revestimento Al+W<sub>2</sub>C AS. (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b) Detalhe ampliado da 184

- região central; (c) Após ensaio de ARN conduzido durante 96 h.
- Figura 6.71 – Micrografias óticas de seções transversais do revestimento Al+W<sub>2</sub>C HW1. 186  
(a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b) Após ensaio de E<sub>corr</sub> vs. t e R<sub>p</sub> por 960 h; (c) Após ensaio de ARN conduzido durante 96 h; (d) Detalhe ampliado da anterior.
- Figura 6.72 – Micrografias óticas de seções transversais do revestimento Al+W<sub>2</sub>C HW2. 187  
(a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b, c) Após ensaio de ARN / 96 h.
- Figura 6.73 – Micrografias óticas de seções transversais do revestimento Al+W<sub>2</sub>C HW3. 187  
(a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b, c) Após ensaio de ARN / 96 h.
- Figura 6.74 – Micrografias típicas dos cinco revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C estudados (MEV, modo BSE): (a) FS; (b) AS; (c) HW1; (d) HW2; (e) HW3. 188
- Figura 6.75 – Curvas de monitoração do potencial de corrosão (E<sub>corr</sub> vs t) para revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C ao longo de diferentes tempos de imersão: (a) 1 h; (b) 96 h; (c) 960 h. (d) Valores de resistência à polarização (R<sub>p</sub>) correspondentes. 190
- Figura 6.76 – Espectrogramas de difração de raios-X obtidos para revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C, nos estados “como aspergido” e após 960 h de imersão. (a) Comparação entre processos; (b) FS; (c) AS; (d) HW1. 194
- Figura 6.77 – (a) Seção transversal do arame tubular (ø = 2,20 mm, denominação comercial Mesalox 823) usado na fabricação do revestimento de Al99,5+W<sub>2</sub>C AS, mostrando o tubo de Al e a carga de partículas duras; (b) Ampliação da região das partículas; (c) Detalhe de duas partículas. 195
- Figura 6.78 – Correlação entre R<sub>p</sub> e E<sub>corr</sub> após diferentes tempos de imersão para revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C. 195
- Figura 6.79 – Comparação entre curvas de Tafel de diferentes revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C, Al99,5 maciço e substrato de aço St 37. 196
- Figura 6.80 – Influência da espessura sobre características eletroquímicas do revestimento Al99,5+W<sub>2</sub>C FS, medidas com base em ensaios de R<sub>p</sub> e Tafel. (a) Distribuição das curvas de Tafel obtidas; (b) Localização dessas curvas em função das diferentes espessuras; (c) Variação de R<sub>p</sub>; (d) Variação de E<sub>corr</sub> e E<sub>(i=0)</sub> referentes a R<sub>p</sub> e Tafel; (e) Variação de i<sub>corr</sub> medida via R<sub>p</sub> e via Tafel; (f) Variação das constantes de Tafel (β<sub>a</sub> e β<sub>c</sub>). 198
- Figura 6.81 – (a) Gráfico comparativo entre curvas de PPA para diferentes revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C, Al99,5 maciço e substrato de aço St 37; (b) Influência do estado superficial sobre o comportamento à passivação de Al99,5+W<sub>2</sub>C FS; (c) Idem para Al99,5+W<sub>2</sub>C AS; (d) Idem para Al99,5+W<sub>2</sub>C HW1. 200
- Figura 6.82 – (a) Curvas das correntes galvânicas (I<sub>g</sub>) geradas ao longo do tempo para diferentes pares substrato/revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C (ensaio de ARN); (b) Curvas dos potenciais galvânicos (E<sub>g</sub>) correspondentes. 201
- Figura 6.83 – Variações de E<sub>corr</sub> e R<sub>p</sub> em função do teor de oxigênio (a, b) e da porosidade (c, d) de revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C, determinadas após diferentes tempos de imersão. 204
- Figura 6.84 – Variações de E<sub>corr</sub> e R<sub>p</sub> em função da espessura (a, b) e da dureza (c, d) de revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C, determinadas após diferentes tempos de 205

- imersão.
- Figura 6.85 – Micrografias obtidas em MEV para o revestimento Al99,5+W<sub>2</sub>C FS. (a, b\*) Imagens da superfície polida antes do ensaio; (c, d, e, f) Ampliações sucessivas da superfície após o ensaio PPA, mostrando o mecanismo de ataque corrosivo. \* Modo de detecção BSE (modo SE para as demais). 207
- Figura 6.86 – Micrografias obtidas em MEV para o revestimento Al99,5+W<sub>2</sub>C AS. (a\*) Superfície polida antes do ensaio; (b) Imagem ampliada da anterior, destacando a presença de fases intermetálicas; (c) Detalhe ampliado de (b), mostrando o processo de dissolução e reprecipitação a partir das partículas de carboneto; (d) Idem à anterior; (e, f) Micrografias identificando pontos de análises por EDS; (g\*,h) Ampliações sucessivas da superfície após o ensaio PPA, mostrando o mecanismo do ataque corrosivo. \* Modo de detecção SE (modo BSE para as demais). 208
- Figura 6.87 – Micrografias obtidas em MEV para o revestimento Al99,5+W<sub>2</sub>C HW1. (a, b\*) Imagens da superfície polida antes do ensaio; (c, d\*, e) Ampliações sucessivas da superfície após o ensaio PPA, mostrando o mecanismo de ataque corrosivo. \* Modo de detecção BSE (modo SE para as demais). 210
- Figura 6.88 – Variação do índice de qualidade relativo ao longo do ensaio em câmara de névoa salina (CNS) para corpos de prova de Al99,5+W<sub>2</sub>C. 213
- Figura 6.89 – Seções transversais (micrografias óticas) do revestimento Al99,5+W<sub>2</sub>C FS após o ensaio em câmara de névoa salina: (a) Visão geral, mostrando ataque na região superficial; (b) Detalhe da região da interface revestimento/substrato; (c) Detalhe ampliado da região central. 213
- Figura 7.1 – Influência do teor de oxigênio sobre a dureza e resistência ao desgaste (a) e sobre a aderência (b) dos revestimentos de aço X46Cr 13 aspergidos pelo processo HVCW. (c) Relação entre desgaste e dureza; (d) Relação entre aderência ao substrato e espessura. 221
- Figura 7.2 – (a) Valores de E<sub>corr</sub> alcançados pelos diversos revestimentos de aço X46Cr13, arame de alimentação e substrato, após 1 e 96 h de imersão; (b) Valores de R<sub>p</sub> correspondentes. HW3/D e HW4/D representam os revestimentos ensaiados após “deslocamento” do substrato. 222
- Figura 7.3 – Micrografias óticas dos seis revestimentos de aço X46Cr 13 estudados, antes (a-f) e depois (a'-f') de terem sido submetidos ao ensaio de E<sub>corr</sub> vs. t, durante 96 h. 224
- Figura 7.4 – (a) Comparação entre curvas PPA para os revestimentos, arame (X46Cr 13 maciço) e substrato (aço St 37). (b) Deslocamento positivo de E<sub>corr</sub> ocorrido para HW3/D e HW4/D. 225
- Figura 7.5 – Micrografias obtidas em MEV para o revestimento HW1. (a) Superfície “como aspergida”; (b) Superfície corroída, após ensaio de PPA; (c) Detalhe ampliado da anterior; (d) Produto de corrosão (imagem no modo SE); (e) Imagem anterior em modo BSE, com indicação dos pontos de análise por microsonda EDS; (f) Morfologia da superfície corroída. 226
- Figura 7.6 – Revestimentos de 316L depositados por diversos processos. (a) Influência do teor de oxigênio sobre a dureza; (b) Influência da espessura sobre a aderência ao substrato. 230
- Figura 7.7 – Comparação entre curvas E<sub>corr</sub> vs. t para diferentes revestimentos de aço 316L nos estados como aspergido, deslocado do substrato após aspersão e 231

	depois da aplicação de um selante orgânico. As curvas correspondentes do material maciço e do aço St 37 são também incluídas.	
Figura 7.8 –	Micrografias óticas dos revestimentos de 316L obtidas antes e após terem sido submetidas a ensaios de $E_{corr}$ vs. $t$ por 96 h.	233
Figura 7.9 –	Caminho do eletrólito até o substrato, facilitado pela presença de uma trinca gerada durante o resfriamento do revestimento após aspersão (316L aspergido pelo processo HVOF). (a) Superfície polida do revestimento; (b) Região central; (c) Região da interface, com ataque corrosivo sobre o substrato.	234
Figura 7.10 –	Comparação entre valores de $E_{corr}$ e $R_p$ medidos para revestimentos de aço 316L após diferentes tempos de imersão no eletrólito.	234
Figura 7.11 –	Gráfico comparativo entre curvas de PPA para revestimentos de aço 316L sob diferentes condições (incluindo curvas do material maciço e do aço St 37).	235
Figura 7.12 –	Revestimentos de Hastelloy C-276 depositados por diversos processos. (a) Influência do teor de oxigênio sobre a dureza; (b) Influência do teor de oxigênio sobre o desgaste abrasivo; (c) Influência da espessura sobre a aderência ao substrato.	237
Figura 7.13 –	Comparação entre curvas $E_{corr}$ vs. $t$ para diferentes revestimentos de Hastelloy C-276 nos estados como aspergido, deslocado do substrato após aspersão e depois da aplicação de um selante orgânico. As curvas correspondentes do material maciço e do aço St 37 são também incluídas.	238
Figura 7.14 –	Micrografias óticas dos revestimentos de Hastelloy C-276 obtidas antes e após terem sido submetidas a ensaios de $E_{corr}$ vs. $t$ por 96 h.	240
Figura 7.15 –	Comparação entre valores de $E_{corr}$ e $R_p$ medidos para revestimentos de Hastelloy C-276 após diferentes tempos de imersão no eletrólito.	241
Figura 7.16 –	Gráfico comparativo entre curvas de PPA para revestimentos de Hastelloy C-276 sob diferentes condições (incluindo curvas do material maciço e do aço St 37).	242
Figura 7.17 –	Seções transversais representativas (micrografias óticas) de revestimentos de Hastelloy C-276 após o ensaio em câmara de névoa salina por 500 h.	243
Figura II.1 –	Diversos estágios de um corpo de prova Al99,5 FS.	269
Figura II.2 –	Diversos estágios de um corpo de prova Al99,5 AS.	269
Figura II.3 –	Diversos estágios de um corpo de prova Al99,5 HW1.	270
Figura II.4 –	Diversos estágios de um corpo de prova Al99,5 HW2.	270
Figura II.5 –	Diversos estágios de um corpo de prova AlMg5 FS1.	271
Figura II.6 –	Diversos estágios de um corpo de prova AlMg5 AS.	271
Figura II.7 –	Diversos estágios de um corpo de prova AlMg5 HW1.	272
Figura II.8 –	Diversos estágios de um corpo de prova ZnAl15 FS.	273
Figura II.9 –	Diversos estágios de um corpo de prova ZnAl15 AS1.	273
Figura II.10 –	Diversos estágios de um corpo de prova ZnAl15 HW.	273
Figura II.11 –	Diversos estágios de um corpo de prova Al99,5+W <sub>2</sub> C FS.	274

Figura II.12 – Diversos estágios de um corpo de prova Al99,5+W <sub>2</sub> C HW1.	274
Figura II.13 – Diversos estágios de um corpo de prova X46Cr 13 FS.	275
Figura II.14 – Diversos estágios de um corpo de prova X46Cr 13 AS.	275
Figura II.15 – Diversos estágios de um corpo de prova X46Cr 13 HW1.	276
Figura II.16 – Diversos estágios de um corpo de prova X46Cr 13 HW3.	276
Figura II.17 – Diversos estágios de um corpo de prova 316L FS.	277
Figura II.18 – Diversos estágios de um corpo de prova 316L HV.	277
Figura II.19 – Diversos estágios de um corpo de prova 316L HW1.	278
Figura II.20 – Diversos estágios de um corpo de prova Hastelloy C-276 AS.	279
Figura II.21 – Diversos estágios de um corpo de prova Hastelloy C-276 HV.	279
Figura II.22 – Diversos estágios de um corpo de prova Hastelloy C-276 HW1.	280
Figura II.23 – Diversos estágios de um corpo de prova Hastelloy C-276 HW2.	280

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1 –	Valores representativos de algumas condições operacionais disponibilizadas pelos principais processos de aspersão térmica.	10
Tabela 2.2 –	Teores de oxigênio presentes e principais mecanismos de oxidação de alguns revestimentos quando aspergidos pelo processo HVOF.	13
Tabela 2.3 –	Materiais de alimentação mais comumente aspergidos e respectivos métodos de fabricação.	23
Tabela 5.1 –	Composições químicas dos materiais de alimentação empregados na fabricação dos revestimentos.	69
Tabela 5.2 –	Processos de aspersão térmica empregados na deposição dos revestimentos.	71
Tabela 5.3 –	Identificação dos corpos de prova ensaiados em câmara de névoa salina (CNS).	86
Tabela 6.1 –	Resultados da caracterização microestrutural e de propriedades mecânicas para os diversos revestimentos de Al99,5.	87
Tabela 6.2 –	Resultados da caracterização eletroquímica (ensaios de $E_{\text{corr}}$ vs. $t$ , $R_p$ e $CT$ ) para os diversos revestimentos de Al99,5 estudados.	97
Tabela 6.3 –	Resultados da caracterização eletroquímica (ensaios de ARN) para os diversos revestimentos de Al99,5 estudados.	108
Tabela 6.4 –	Análises semiquantitativas de composição química do revestimento Al99,5 FS, obtidas por microsonda EDS.	116
Tabela 6.5 –	Análises semiquantitativas de composição química do revestimento Al99,5 AS, obtidas por microsonda EDS.	119
Tabela 6.6 –	Resultados da caracterização microestrutural e de propriedades mecânicas para os revestimentos de AlMg5 estudados.	124
Tabela 6.7 –	Resultados da caracterização eletroquímica (ensaios de $E_{\text{corr}}$ vs. $t$ , $R_p$ e $CT$ ) para os diversos revestimentos de AlMg5 estudados.	133
Tabela 6.8 –	Resultados da caracterização eletroquímica (ensaios de ARN) para os diversos pares revestimento de AlMg5/substrato estudados.	146
Tabela 6.9 –	Análises semiquantitativas da composição química de revestimentos de AlMg5 realizadas com microsonda EDS.	153
Tabela 6.10 –	Resultados da caracterização microestrutural e propriedades mecânicas determinadas para os diversos revestimentos de ZnAl15 estudados.	160
Tabela 6.11 –	Resultados da caracterização eletroquímica (ensaios de $E_{\text{corr}}$ vs. $t$ , $R_p$ e $CT$ ) para os diversos revestimentos de ZnAl15 estudados.	165
Tabela 6.12 –	Resultados da caracterização eletroquímica (ensaios de ARN) para os diversos revestimentos de ZnAl15 estudados.	172
Tabela 6.13 –	Análises de composição química do revestimento ZnAl15 FS, obtidas por microsonda EDS.	176
Tabela 6.14 –	Análises de composição química do revestimento ZnAl15 HW, obtidas	178

	por microsonda EDS.	
Tabela 6.15 –	Resultados da caracterização microestrutural e propriedades mecânicas determinadas para os diversos revestimentos de Al99,5+W <sub>2</sub> C estudados.	181
Tabela 6.16 –	Resultados da caracterização eletroquímica (ensaios de E <sub>corr</sub> vs. t, R <sub>p</sub> e CT) para diversos revestimentos de Al99,5+W <sub>2</sub> C estudados.	191
Tabela 6.17 –	Resultados da caracterização eletroquímica (ensaios de ARN) para os diversos revestimentos de Al99,5+W <sub>2</sub> C estudados.	201
Tabela 6.18 –	Análises semiquantitativas da composição química do revestimento Al99,5+W <sub>2</sub> C FS realizadas com microsonda EDS.	207
Tabela 6.19 –	Análises semiquantitativas da composição química do revestimento Al99,5+W <sub>2</sub> C AS realizadas com microsonda EDS.	209
Tabela 6.20 –	Análises semiquantitativas da composição química dos revestimentos Al99,5+W <sub>2</sub> C HW1, HW2 e HW3 realizadas com microsonda EDS.	211
Tabela 6.21 –	Propriedades de revestimentos em comparação a materiais maciços.	212
Tabela 6.22 –	Classificação hierárquica dos processos de aspersão térmica empregados na deposição dos revestimentos anódicos.	217
Tabela 7.1 –	Resultados da caracterização microestrutural e de propriedades (aço X46Cr 13).	219
Tabela 7.2 –	Análises de composição química do revestimento HW1, obtidas por EDS.	226
Tabela 7.3 –	Resultados da caracterização microestrutural e propriedades mecânicas determinadas para os revestimentos de aço 316L.	229
Tabela 7.4 –	Resultados da caracterização microestrutural e propriedades mecânicas determinadas para os revestimentos de Hastelloy C-276 estudados.	236
Tabela I.1 –	Material: Al99,5.	265
Tabela I.2 –	Material: AlMg5.	266
Tabela I.3 –	Material: ZnAl15.	266
Tabela I.4 –	Material: Al99,5+W <sub>2</sub> C.	266
Tabela I.5 –	Material: X46Cr 13.	267
Tabela I.6 –	Material: 316L.	267
Tabela I.7 –	Material: Hastelloy C-276.	267

## Lista de Siglas

ABNT	= Associação Brasileira de Normas Técnicas.
AISI	= American Iron and Steel Institute (Instituto Americano de Ferros e Aços).
APS	= Atmospheric Plasma Spraying (Aspersão a Plasma Atmosférico).
ARN	= Amperometria de Resistência Nula.
AS	= Arc Spraying (Aspersão a Arco Elétrico).
ASTM	= American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana para Ensaios e Materiais).
AT	= Aspersão Térmica.
BSE	= Back Scattering Electrons (Elétrons Retro-Espalhados).
CAPES	= Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.
CAPS	= Aspersão a Plasma em Atmosfera Controlada).
CE	= Contra-eletrodo.
CEFET-PR	= Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná.
CFC	= Estrutura cristalina Cúbica de Face Centrada.
CGDM	= Cold Gas Dynamic Spray Method (Método de Aspersão a Frio).
CGDS	= Cold Gas-Dynamic Spray (Método de Aspersão a Frio).
CGSM	= Cold Gas-Dynamic Spray Method (Método de Aspersão a Frio).
CNS	= Câmara de Névoa Salina.
COV	= Compostos Orgânicos Voláteis.
CS	= Cold Spraying (Aspersão a Frio).
CT	= Curva de Tafel.
DAAD	= Deutscher Akademischer Austauschdienst (Serviço Alemão de Intercâmbio Acadêmico).
DCE	= Dupla Camada Elétrica.
D-gun <sup>TM</sup>	= Detonation-Gun Spraying (Aspersão por Detonação).
DIN	= Deutsches Institut für Normung e.V. (Instituto Alemão para Normalização).
DS	= Double Stroke (Duplo Golpe).
ECS	= Eletrodo de Calomelano Saturado.
EDS	= Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia de Energia Dispersiva).
EMC	= Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.
EM	= Europäische Norm (Norma Européia).
ER	= Eletrodo de Referência.
EUA	= Estados Unidos da América.
ET	= Eletrodo de Trabalho.
FS	= Flame Spraying (Aspersão a Chama).
HSU	= Helmut Schmidt Universität (Universidade Helmut Schmidt).
HV	= Abreviatura de HVOF para identificação de corpos de prova.
HVCW	= High Velocity Combustion Wire (Aspersão a Chama de Alta Velocidade com Arame).
HVOF	= High Velocity Oxy-Fuel (Aspersão a Chama de Alta Velocidade com Pó).

HW	=	Abreviatura de HVCW para identificação de corpos de prova.
INT	=	Instituto Nacional de Tecnologia.
ISO	=	International Organization for Standardization (Organização Internacional para Normalização).
IV	=	Radiação Infravermelha.
JIS	=	Japanese Industrial Standards (Padrões da Indústria Japonesa).
LABSOLDA	=	Laboratório de Soldagem da UFSC.
LACOR	=	Laboratório de Corrosão e Proteção.
LS	=	Laser Spraying (Aspersão a Laser).
MEV	=	Microscopia Eletrônica de Varredura.
MO	=	Microscopia Ótica.
NaCl	=	Cloreto de Sódio.
NBR	=	Norma Brasileira (ABNT).
OCP	=	Open Circuit Potential (Potencial de Circuito Aberto = $E_{corr}$ ).
pH	=	Grau de acidez.
PC	=	Polarização Cíclica.
PHE	=	Plano de Helmholtz Externo.
PHI	=	Plano de Helmholtz Interno.
PIB	=	Produto Interno Bruto.
PP	=	Polarização Potenciodinâmica.
PPA	=	Polarização Potenciodinâmica Anódica.
PROBRAL	=	Programa Brasil – Alemanha.
PS	=	Plasma Spraying (Aspersão a Plasma).
PTA	=	Plasma Transferred Arc (Plasma com Arco Transferido).
SE	=	Secondary Electrons (Elétrons Secundários).
SS	=	Solução Sólida.
SST	=	Salt Spray (Fog) Testing (Ensaio de Névoa Salina).
St 37	=	Aço comum ao carbono (Norma DIN).
T.A.	=	Temperatura Ambiente.
UFSC	=	Universidade Federal de Santa Catarina.
Uni Bw HH	=	Universität der Bundeswehr Hamburg (Universidade das Forças Armadas Federais em Hamburgo, Alemanha).
UV	=	Radiação Ultravioleta.
VPS	=	Vacuum Plasma Spraying (Aspersão a Plasma em Vácuo).
XRD	=	X-Ray Diffractometry (Difratometria de Raios-X).
ZRA	=	Zero Resistance Amperometry (Amperometria de Resistência Nula).

## Lista de Símbolos

$A$	= Área, [ $\text{cm}^2$ ].
$A_a$	= Área anódica, [ $\text{cm}^2$ ].
$A_c$	= Área catódica, [ $\text{cm}^2$ ].
Ag/AgCl	= Eletrodo de prata/cloreto de prata.
$\beta_a$	= Inclinação anódica de Tafel, [V/década de corrente].
$\beta_c$	= Inclinação catódica de Tafel, [V/década de corrente].
$e$	= Espessura do revestimento, [ $\mu\text{m}$ ].
$e_{\text{média}}$	= Espessura média do revestimento, [ $\mu\text{m}$ ].
$e^-$	= Elétron.
$E$	= Potencial elétrico, [mV] ou [V].
$E_{\text{COL}}$	= Potencial de colapso, [mV].
$E_{\text{CORR}}$	= Potencial de corrosão, [mV].
$E_{\text{CORR}}$ vs. $t$	= Ensaio de monitoração do potencial de corrosão ao longo do tempo.
$E_g$	= Potencial do par galvânico, [mV].
$E_{(i=0)}$	= Potencial para densidade de corrente igual a zero, [mV].
$E_p$	= Potencial de passivação ou de passividade.
$E_{\text{PAP}}$	= Potencial de passivação primária, [mV].
$E_{\text{PIT}}$	= Potencial de pite (= $E_{\text{COL}}$ ), [mV].
$E_{\text{PRO}}$	= Potencial de proteção (= $E_{\text{REP}}$ ), [mV].
$E_{\text{REP}}$	= Potencial de repassivação, [mV].
$i$	= Densidade de corrente, [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ] ou [ $\text{A}/\text{cm}^2$ ].
$i_a$	= Densidade de corrente anódica, [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ].
$i_c$	= Densidade de corrente catódica, [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ].
$i_{\text{CORR}}$	= Densidade de corrente de corrosão, [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ].
$i_{\text{CRI}}$	= Densidade de corrente anódica crítica, [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ].
$i_g$	= Densidade de corrente do par galvânico, [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ].
$I$	= Corrente elétrica, [ $\mu\text{A}$ ] ou [A].
$I_a$	= Corrente elétrica anódica, [ $\mu\text{A}$ ].
$I_c$	= Corrente elétrica catódica, [ $\mu\text{A}$ ].
$I_{\text{CORR}}$	= Corrente de corrosão, [ $\mu\text{A}$ ].
$I_d$	= Corrente de dissolução do ânodo, [ $\mu\text{A}$ ].
$I_g$	= Corrente do par galvânico, [ $\mu\text{A}$ ].
$K$	= Fator de conversão para unidades métricas.
$M$	= Massa, [mg] ou [g].
$p$	= Porosidade total ou poro, [% em volume].
$P$	= Peso equivalente, [g/eq.].
$r$	= Revestimento.
$R_a$	= Parâmetro de rugosidade.
$R_p$	= Resistência à polarização, [ $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ] ou [ $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ].
$\rho$	= Densidade, [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ].
$\rho_m$	= Densidade do material de adição, [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ].
$\rho_r$	= Densidade do revestimento, [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ].
$t$	= Tempo, [s] ou [h].
TC	= Taxa de Corrosão, [mm/ano].

## Resumo

Revestimentos metálicos aspergidos termicamente com vistas à proteção contra a corrosão adaptam-se bem tanto em aplicações *on-* como *offshore*, pois, além de oferecerem proteção catódica e/ou por barreira ao material do substrato, podem ser facilmente depositados na cobertura de grandes superfícies. Entretanto, processos convencionais de aspersão a chama e a arco elétrico, comumente empregados na produção industrial, fornecem revestimentos que geralmente contêm muitas descontinuidades na microestrutura (p.ex. poros, óxidos e trincas), cuja quantidade e distribuição podem restringir consideravelmente a vida útil e o desempenho em serviço. Visando corrigir esta deficiência, um processo de aspersão a chama de alta velocidade (HVOF, *High Velocity Oxy-Fuel Spraying*) foi desenvolvido, o qual propicia revestimentos mais densos e homogêneos, porém com custos de aplicação bem mais elevados, principalmente pelo fato de utilizar material de adição na forma de pó. Em contrapartida, o lançamento relativamente recente de um processo semelhante utilizando arame (HVCW, *High Velocity Combustion Wire Spraying*) acena para a possibilidade de se aliar revestimentos de melhor qualidade a menores custos de deposição. Dentro deste contexto, o presente trabalho de tese teve como primeiro objetivo verificar a potencialidade da aplicação deste novo processo na proteção de estruturas e componentes fabricados em aço comum ao carbono contra a corrosão atmosférica marinha. Para isso, uma ampla caracterização microestrutural e de comportamento à corrosão foi realizada envolvendo diferentes revestimentos anódicos a base de alumínio e zinco (Al99,5, AlMg5, ZnAl15 e Al99,5+W<sub>2</sub>C), bem como revestimentos catódicos a base de ferro-cromo e níquel (aço inoxidável X46Cr 13, aço inoxidável 316L e liga Hastelloy C-276). Os diversos ensaios utilizando técnicas eletroquímicas (monitoração do potencial, ensaios de polarização e amperometria de resistência nula) foram complementados por ensaios em câmara de névoa salina. O segundo objetivo da pesquisa foi verificar a própria aplicabilidade e reprodutibilidade destas técnicas na avaliação de diferentes comportamentos à corrosão, considerando a morfologia bastante peculiar de revestimentos aspergidos termicamente. A caracterização microestrutural baseou-se em análises feitas por microscopia ótica e eletrônica de varredura, além de outros métodos tais como espectroscopia de energia dispersiva e difração de raios-X, sempre procurando identificar os possíveis mecanismos de corrosão reinantes para cada material, nas diferentes situações. Os resultados obtidos demonstraram que os ganhos em se utilizar processos de maior velocidade dependem fortemente do tipo de material de adição, sendo claramente maiores para revestimentos catódicos (mais nobres do que o substrato). Além disso, os benefícios em se utilizar técnicas eletroquímicas na classificação dos diferentes revestimentos pode ser comprovada, permitindo o estabelecimento de uma boa correlação entre as características microestruturais e o desempenho à corrosão, fato que levou à seleção e especificação dos melhores revestimentos dentro de cada grupo de materiais.

## Abstract

Thermally sprayed metallic coatings used for protection against corrosion are very suitable for both, on- and offshore applications, not only because they provide cathodic (i.e., sacrificial behaviour as anode) and/or barrier-type protection to the substrate, but also due to the ease by which they can be applied onto large surfaces. However, conventional thermal spray techniques such as flame (FS) and arc spraying (AS), which are still widely used in the industry, normally supply coatings containing defects in the microstructure (e.g., pores, oxides and cracks), whose amount and distribution can severely restrain their service life and performance. In order to minimize that deficiency, the so-called High Velocity Oxy-Fuel (HVOF) spraying process was developed. It operates with higher particle velocities, resulting in lower porosity and finer coating microstructures as compared to conventional techniques, in spite of significantly higher application costs, mainly because of the feedstock material as powder and due to the higher Oxy-Fuel consumption. On the other hand, the more recently introduced High Velocity Combustion Wire (HVCW) spraying process, which is similar to the HVOF process but uses wire as feedstock material, indicates the possibility of obtaining coatings showing at the same time high quality and lower production costs. Based on this context, the first goal of this Ph.D. thesis was to verify the efficiency of the HVCW spraying process concerning the protection of carbon steel components and structures against atmospheric marine corrosion. For that purpose, a large microstructural and corrosion behaviour characterization was carried out on different anodic aluminium and zinc based coatings (Al99.5, AlMg5, ZnAl15 and Al99.5+W<sub>2</sub>C), such also on cathodic iron-chromium and nickel based coatings (X46Cr 13 stainless steel, 316L stainless steel and Hastelloy C-276 alloy). The various experiments using a set of electrochemical techniques (e.g., potential monitoring, polarization tests and zero resistance amperometry) were supplemented by salt spray (fog) testing. As second goal, the applicability and reproducibility of these electrochemical techniques were verified for the assessment of different corrosion behaviours, considering the very peculiar morphology of thermally sprayed coatings. The microstructural characterization was performed by means of optical and scanning electron microscopy analyses, besides others methods such as energy dispersive spectroscopy and X-ray diffractometry, always searching to identify the probable corrosion mechanisms concerning the coatings sprayed under different conditions. According to the obtained results, the advantages of the processes imposing higher velocities to the sprayed particles depend on the nobleness of the spray material, being clearly bigger in the case of cathodic coatings (nobler in comparison to the substrate material). Moreover, the ability of the use of electrochemical techniques to rank the different coatings could be proved, permitting to reach good correlation between microstructural characteristics and corrosion performance, which led to the selection and specification of the best ones with respect to each material group.

## Zusammenfassung

Thermisch gespritzte metallische Schichten eignen sich sehr gut für Korrosionsschutzanwendungen im maritimen Bereich. Einerseits weil diese Schichten abhängig vom Schichtwerkstoff entweder einen katodischen Schutz (als Opferanoden) liefern oder aber direkt als korrosionsbeständige Deckschichten fungieren, und andererseits da sie verhältnismäßig einfach auch großflächig aufgetragen werden können. Derartige Schichten werden in der industriellen Praxis häufig durch konventionelles Flammspritzen oder Lichtbogenspritzen aufgetragen und weisen daher oftmals mikrostrukturelle Fehler wie zum Beispiel Poren, Oxide und Risse auf. Die Dichte und Verteilung derartiger Defekte innerhalb dieser Schichten kann deren Lebensdauer und Schutzwirkung stark beeinträchtigen. Durch die Weiterentwicklung der Verfahren des thermischen Spritzens hin zum Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (**H**igh **V**elocity **O**xy-**F**uel) sind heute Schichten mit deutlich verbesserter Mikrostruktur verfügbar. Im Vergleich zu den erstgenannten Verfahren des thermischen Spritzens zeichnet sich das HVOF-Spritzen insbesondere durch höhere Partikelgeschwindigkeiten aus wodurch verringerte Porengehalte und feinere Schichtgefüge erreicht werden. Nachteilig wirken sich jedoch die deutlich höheren Prozesskosten des HVOF-Spritzens aus, bedingt durch die Verwendung pulverförmiger Beschichtungswerkstoffe und dem höheren Verbrauch an Betriebsstoffen. Das in der jüngeren Vergangenheit eingeführte Hochgeschwindigkeits-Drahtflammsspritzen (**H**igh **V**elocity **C**ombustion **W**ire), ein Verfahren vergleichbar dem HVOF-Spritzen jedoch unter Verwendung drahtförmiger Spritzzusatzwerkstoffe, ermöglicht bei verminderten Prozesskosten die Herstellung von Spritzschichten mit vergleichbarer Qualität zu HVOF-Schichten. Ausgehend hiervon war das erste Ziel der vorliegenden Arbeit die Leistungsfähigkeit dieses Spritzverfahrens im Hinblick auf die Herstellung von Korrosionsschutzschichten für Anwendungen in maritimer Umgebung zu überprüfen. Dazu wurden umfangreiche Untersuchungen zur Mikrostruktur und dem Korrosionsverhalten verschiedener HVCW-gespritzter anodischer Aluminium- und Aluminium-Zink-Schichten (Al99.5, AlMg5, ZnAl15 und Al99.5+W<sub>2</sub>C) sowie katodischer Schichten auf Eisen-Chrom- bzw. Nickelbasis (X46Cr 13, 316L und Hastelloy C-276) durchgeführt. Die Ergebnisse der durchgeführten elektrochemischen Korrosionsuntersuchungen (Potential-Zeit-Messungen, Stromdichte-Potential-Messungen und Korrosionsstrommessungen) wurden durch entsprechende Salzsprühtests ergänzt. Darüber hinaus wurden auch die prinzipielle Eignung und der Grad der Reproduzierbarkeit dieser elektrochemischen Messverfahren unter Berücksichtigung der spezifischen Mikrostruktur thermisch gespritzter Schichten überprüft. Die Mikrostrukturen der Schichten wurden sowohl lichtoptisch als auch elektronenmikroskopisch untersucht. Ergänzend wurden außerdem EDX und

Röntgenuntersuchungen durchgeführt. Das Hauptziel dieser Untersuchungen bestand in der Aufklärung der Korrosionsmechanismen der verschiedenen Spritzschichten. Die Zusammenfassung aller erzielten Ergebnisse zeigt deutlich, dass sich der verfahrensbedingte Vorteil höherer Partikelgeschwindigkeiten insbesondere positiv auf das Korrosionsschutzpotential von Spritzschichten mit katodischer Schutzwirkung (Schichten die elektrochemisch edler als der Substratwerkstoff sind) auswirkt. Darüber hinaus kann deutlich gezeigt werden, dass sich elektrochemische Korrosionsmessungen sehr gut eignen um thermisch gespritzte Schichten hinsichtlich ihrer Korrosionsschutzeigenschaften zu charakterisieren und zu klassifizieren. Es zeigt sich ebenfalls eine gute Korrelation der Korrosionsdaten zu den jeweils detektierten Mikrostrukturen der Schichten. Demzufolge können elektrochemische Methoden genutzt werden um für unterschiedlichen Materialgruppen und Spritzverfahren die jeweils am besten für Korrosionsschutzanwendungen geeigneten Schichten auszuwählen und gegebenenfalls auch zu spezifizieren.

# 1. Introdução e Objetivos

## 1.1 – Colocação do Problema

Estruturas e componentes mecânicos fabricados em aço normalmente estão sujeitos a severa deterioração quando operando em ambiente marinho. Na maioria das vezes, o problema ocorre por ação química ou eletroquímica (corrosão), por ação mecânica (desgaste), ou devido à ação combinada desses dois fenômenos. Como ambos são de natureza essencialmente superficial, uma maneira de tentar evitá-los ou ao menos retardá-los baseia-se na deposição de revestimentos protetores com propriedades adequadas.

Há um consenso mundial de que os custos relacionados a falhas causadas pela corrosão são extremamente significativos [1] e, segundo algumas estimativas oficiais [2-4], os mesmos chegam a representar de 2,5 a 5,0% do produto interno bruto (PIB) em países desenvolvidos. Desse montante, considera-se que aproximadamente 40% são perdas que poderiam ser evitadas mediante a aplicação correta de sistemas de proteção [5].

A técnica de aspersão térmica oferece a possibilidade de se revestir materiais de construção mecânica tais como aços comuns ao carbono com outros metais e ligas, objetivando protegê-los contra a corrosão. De uma forma geral, o revestimento é obtido com o uso de processos convencionais de aspersão a chama (FS, *Flame Spraying*) ou a arco elétrico (AS, *Arc Spraying*), utilizando material de adição na forma de arame contínuo. Ambos os processos têm como princípio básico a fusão da extremidade do arame, seguida da aspersão e projeção das gotículas líquidas formadas de encontro à superfície a ser revestida.

Quanto aos materiais de revestimento, por um lado podem ser usados metais que são menos nobres na escala eletroquímica do que o aço do substrato a ser protegido. Nesse caso, estima-se que cerca de 80% dos revestimentos aspergidos com vistas à proteção contra a corrosão sejam a base de alumínio (Al), zinco (Zn) e suas ligas [6]. O mecanismo de proteção desses materiais está fortemente relacionado ao efeito de ânodo de sacrifício (proteção catódica). Por outro lado, ligas ferro-cromo (Fe-Cr) e outras a base de cromo (Cr) e de níquel (Ni), resistentes à corrosão e mais nobres do que o aço, podem também ser empregadas. Via de regra, essas ligas metálicas não são atacadas devido à capacidade de sofrerem passivação em muitos meios. Dessa forma, o mecanismo de proteção fundamenta-se na interposição de

uma barreira de isolamento entre o substrato e o meio corrosivo. Cabe ainda ressaltar que, enquanto os revestimentos menos nobres (anódicos) não necessitam ser totalmente densos e o efeito de proteção se manterá ativo até que eles próprios se dissolvam, os revestimentos mais nobres (catódicos) não podem conter poros, trincas ou outros defeitos que possibilitem a permeação do meio corrosivo até atingir o substrato (menos nobre, no caso).

Os processos de aspersão térmica a chama e a arco elétrico já são conhecidos há mais de 80 anos e têm provado sua potencialidade não somente em aplicações envolvendo sistemas de proteção contra a corrosão, mas também na proteção contra diversas formas de desgaste [7,8]. Muito embora isso aconteça, revestimentos aspergidos por esses processos não alcançam as mesmas propriedades de um material maciço, de mesma composição química, principalmente devido à presença de poros, microtrincas e óxidos na microestrutura, que não podem ser totalmente evitados. Decorrente disso, novos desenvolvimentos na técnica de aspersão têm visado sempre um aumento na velocidade com concomitante diminuição no aquecimento das partículas [9-15], possibilitando, assim, redução da oxidação do material durante o processo e melhoria na densidade e na aderência dos revestimentos produzidos.

Um dos frutos dessas pesquisas é o processo de aspersão a chama de alta velocidade (HVOF, *High Velocity Oxy-Fuel*), através do qual a velocidade das partículas pode ser aumentada de 50 (processo FS) para cerca de 500 m/s, inicialmente para materiais de adição na forma de pó [16]. Mais recentemente, novos sistemas a chama de alta velocidade foram concebidos prevendo o uso de arames (HVCW, *High Velocity Combustion Wire*), o que possibilitou uma ampliação na velocidade das partículas de 50 para aproximadamente 250 m/s [17]. O interesse por processos que utilizam material de adição na forma de arame, ao invés de pó, justifica-se pelo fato dos mesmos apresentarem custos significativamente menores na produção de revestimentos do mesmo material [18]. Com o surgimento desses novos processos, grandes progressos foram feitos concernentes à melhoria da qualidade de revestimentos resistentes protetores contra o desgaste, especialmente com aqueles a base de *Cermet's*, nos quais partículas de materiais duros são embebidas em uma matriz metálica [19-27].

Com respeito à avaliação da qualidade de revestimentos aspergidos, os mesmos podem ser caracterizados por meio de ensaios de dureza, tração (específicos para a determinação da aderência ao substrato) e de desgaste, bem como através de análises microscópica (determinação de espessura e porosidade), de composição química e de teor de óxidos, dentre outros métodos [29-31]. Da mesma forma, o comportamento à corrosão de materiais de revestimento atuando em diferentes situações práticas pode ser satisfatoriamente avaliado por

intermédio de ensaios em laboratório. Os testes normalmente utilizados baseiam-se em técnicas eletroquímicas, tais como monitoração do potencial de corrosão, resistência à polarização, polarização potenciodinâmica, curvas de Tafel, polarização cíclica e amperometria de resistência nula, ou então em câmaras de névoa, tais como o ensaio de corrosão em câmara de névoa salina e o ensaio Kesternich (névoa contendo SO<sub>2</sub> que simula atmosferas industriais poluídas [28]).

## 1.2 – Objetivos

Em face ao acima exposto, o presente projeto de pesquisa se desenvolve em torno da seguinte questão: poderia o uso de processos de alta velocidade na aspersão de revestimentos propiciar uma melhoria tão significativa também no efeito de proteção contra a corrosão?

O primeiro objetivo refere-se, portanto, à busca por uma resposta a esta questão, a qual será trilhada em duas vertentes, tendo-se de um lado revestimentos anódicos a base de alumínio e zinco (Al<sub>99,5</sub>, AlMg<sub>5</sub>, ZnAl<sub>5</sub> e Al+W<sub>2</sub>C) e, de outro, revestimentos catódicos resistentes à corrosão a base de ferro-cromo e de níquel (aço inoxidável X46Cr 13, aço inoxidável 316L e liga Hastelloy C-276). Para o estudo comparativo, esses revestimentos foram aspergidos sobre substratos de aço carbono por meio de diferentes processos.

Por sua vez, o segundo objetivo foi analisar e comparar o comportamento à corrosão dos revestimentos utilizando-se diferentes ensaios eletroquímicos e de névoa salina, julgando criticamente a aplicabilidade e a reprodutibilidade dos mesmos. Para auxiliar na interpretação dos resultados, análises metalográficas foram sempre realizadas tanto antes quanto depois dos respectivos ensaios.

Com base no conjunto de ensaios e análises realizado, o objetivo final deste estudo foi classificar todos os revestimentos dentro de cada grupo de materiais, elegendo-se aqueles com maior capacidade de proteção contra a corrosão atmosférica marinha.

## 1.3 – Organização e Histórico do Trabalho

O texto é organizado de tal maneira que o Capítulo 2 discorre sobre a aspersão térmica como técnica de revestimento, o Capítulo 3 apresenta uma revisão sobre o fenômeno da corrosão metálica e o Capítulo 4 explica como ocorre a proteção contra a corrosão (mecanismos) através dos diferentes revestimentos aspergidos termicamente (anódicos e catódicos). Prosseguindo, o Capítulo 5 trata dos materiais, ensaios e métodos de análise empregados em todas as etapas do trabalho experimental (procedimento experimental). O

Capítulo 6, o mais longo de todos, apresenta e discute todos os resultados obtidos a partir dos quatro tipos de revestimento anódicos estudados (corpo principal do presente trabalho). O mesmo é feito no Capítulo 7 para alguns revestimentos catódicos, porém limitado a uma miscelânea de resultados provenientes de diversos ensaios realizados em paralelo. Comentários finais e as principais conclusões compõem o Capítulo 8, enquanto no Capítulo 9 são incluídas algumas sugestões para pesquisas futuras em torno do tema em estudo. O Capítulo 10 reúne, em ordem seqüencial, todas as referências bibliográficas consultadas e, em seguida, são apresentados Apêndices contendo parâmetros de aspersão térmica e resultados complementares de ensaios em câmara de névoa salina.

Como um breve histórico, este trabalho de tese é parte integrante de uma linha de pesquisa em aspersão térmica iniciada em 1992 e que vem sendo desenvolvida desde então no Labsolda/EMC/UFSC com o apoio do Instituto de Tecnologia dos Materiais da *Universität der Bundeswehr Hamburg*<sup>1</sup> (Universidade das Forças Armadas Federais) em Hamburgo, na Alemanha. Em 1997 um projeto conjunto foi oficializado junto à CAPES e ao DAAD, na modalidade PROBRAL (Programa Brasil-Alemanha), intitulado “Revestimento com Alumínio na Proteção do Aço contra a Corrosão” [32], dando prosseguimento ao programa de cooperação entre as instituições brasileira e alemã. Em março de 1998, o presente autor foi integrado à equipe de pesquisadores desse Programa, tendo participado de atividades no instituto alemão em Hamburgo durante os meses de setembro a novembro daquele mesmo ano. O doutoramento (programa de doutorado “sanduíche”) foi então iniciado oficialmente na UFSC em abril de 1999, tendo continuidade na Alemanha nos anos de 2000, 2001 e meados de 2002, onde foi desenvolvida a pesquisa experimental prevista no plano de trabalho. De volta à UFSC, em Florianópolis, e depois ao CEFET-PR, em Curitiba (2003), procedeu-se um longo trabalho de análise, compilação e discussão do grande número de dados e resultados produzidos, culminando na elaboração da presente tese e preparação para a defesa pública.

---

<sup>1</sup> Denominação atual: “Helmut-Schmidt-Universität (HSU) / Universität der Bundeswehr Hamburg”.

## 2. A Aspersão Térmica como Técnica de Revestimento

### 2.1 – Definição e Mecanismo de Formação do Revestimento

*Aspersão térmica* (AT) é uma técnica bastante versátil que engloba uma gama variada de processos de revestimento, os quais promovem a deposição particulada de materiais metálicos ou não-metálicos sobre substratos previamente preparados. Durante a operação, o material sofre um aquecimento rápido e contínuo no interior de uma pistola, ao mesmo tempo em que incide sobre ele um fluxo de gás de alta pressão (geralmente ar comprimido) que projeta as partículas geradas – no estado fundido, semifundido ou sólido – de encontro ao substrato a ser revestido. Ao se chocarem com a superfície, essas partículas se tornam aplainadas como finas plaquetas lenticulares (ou “panquecas”) que se conformam e aderem ao substrato, bem como umas as outras. A microestrutura do depósito aspergido resulta, então, da solidificação e/ou sinterização dessas partículas que, ao se resfriarem, desenvolvem uma estrutura lamelar típica [33-38].

Em conseqüência desse processo de deposição, o revestimento formado normalmente contém imperfeições tais como poros, óxidos e trincas, cujos tamanhos e distribuições influenciam decisivamente no seu desempenho em serviço [18]. A fonte de calor envolvida na aspersão térmica é normalmente de natureza química (chama de gases de combustão) ou elétrica (arco ou plasma). Como característica notável, esta técnica permite aquecer e até mesmo fundir o material a ser depositado sem, contudo, afetar significativamente o material do substrato. A Fig. 2.1 ilustra, de forma esquemática, o processo de deposição de um revestimento aspergido termicamente [39]. Na Fig. 2.2a são detalhados os principais componentes que formam a microestrutura do revestimento [40] e, na Fig. 2.2b, é mostrada uma micrografia de um revestimento de óxido aspergido a plasma, onde se tornam evidentes as partículas lenticulares depositadas umas sobre as outras [34].

Estudos mais aprofundados tentando explicar o processo de deposição do material têm sido publicados [41-45]. Todos eles procuram, através de modelagem matemática, estabelecer as condições de contorno e o equacionamento válidos para os fenômenos e mecanismos envolvidos na formação do revestimento, desde o impacto contra o substrato e camadas subseqüentes até a solidificação das gotículas aspergidas.

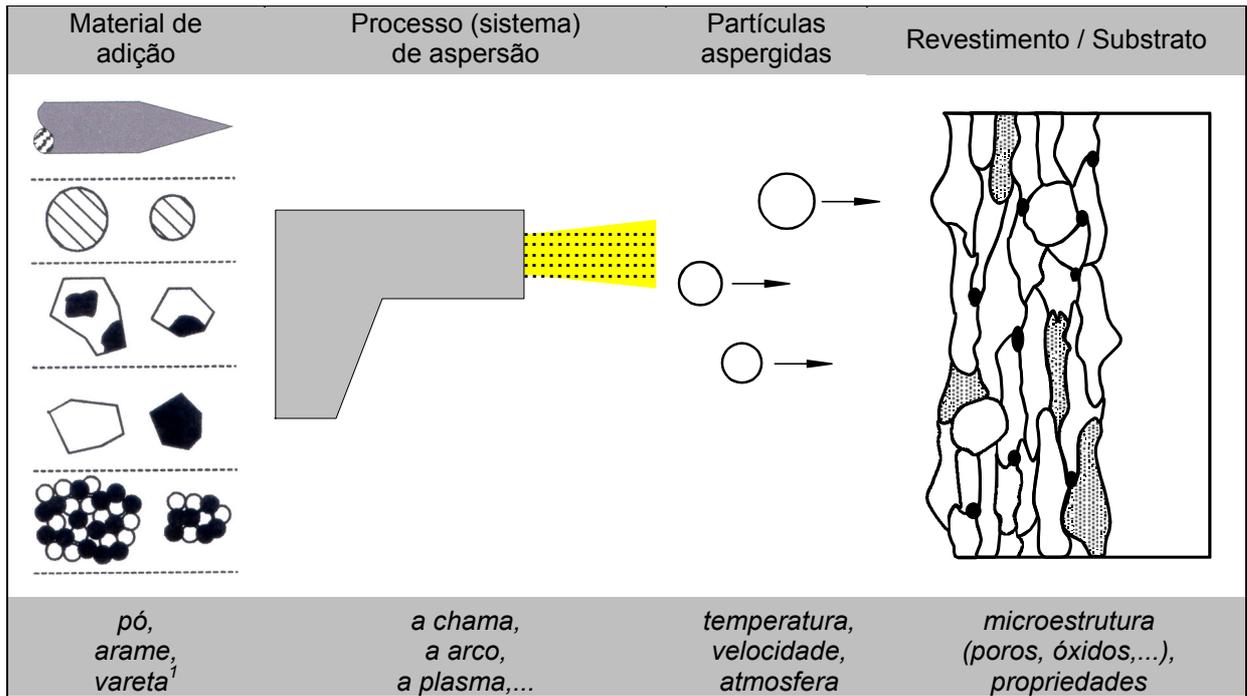


Figura 2.1 – Representação esquemática do processo de deposição de um revestimento pela técnica de aspersão térmica (adaptado de [39]).

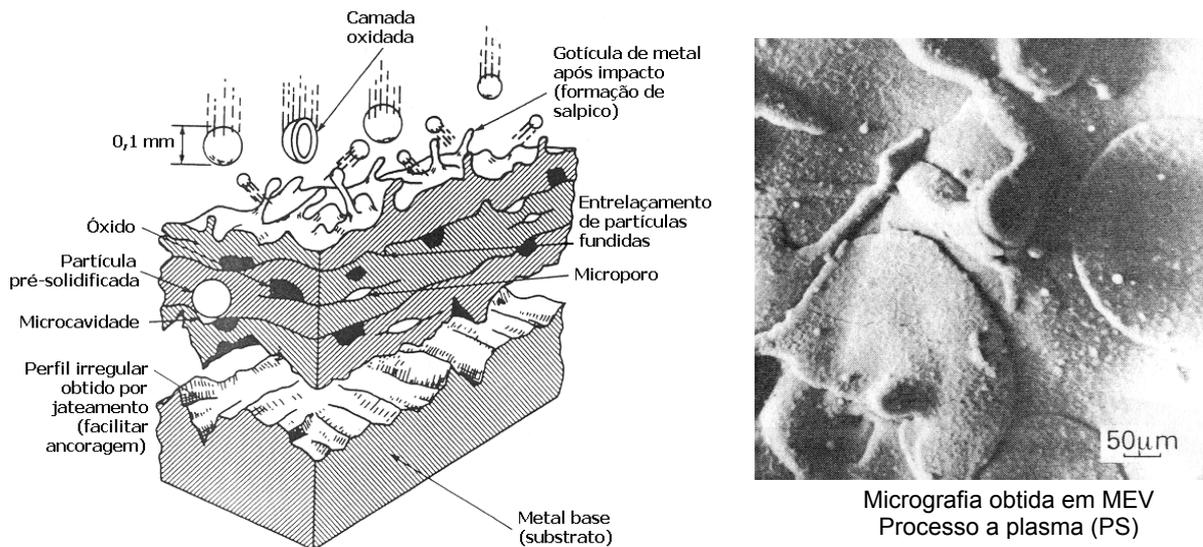


Figura 2.2 – (a) Modelo sugerido na literatura para a formação de um revestimento aspergido termicamente [40]; (b) Vista de topo de um revestimento de alumina aspergido a plasma [34].

## 2.2 – Origem e Campos de Aplicação

A origem da aspersão térmica remonta o início do século XX. A invenção (em 1909, segundo [46]) seguida do pedido de patente de um processo de metalização<sup>2</sup>, feita pelo

<sup>1</sup> Varetas são normalmente utilizadas para materiais cerâmicos, os quais não apresentam ductilidade suficiente para serem transformados em arames e dispostos em bobinas.

engenheiro suíço M. U. Schoop<sup>3</sup> (Schoop & Guenther, 1917), é geralmente aceita como o marco de nascimento dessa tecnologia [33]. Schoop percebeu que materiais na forma de pó (posteriormente também na forma de arame), quando aquecidos e impulsionados com jatos de ar, eram adequados para revestir superfícies. A partir de então, o equipamento original foi sofrendo seguidos avanços tecnológicos, dando origem às pistolas de aspersão a chama (FS) hoje disponíveis [47].

No início de seu desenvolvimento, a aspersão térmica ficou restrita à deposição de revestimentos a base de zinco (Zn) resistentes à corrosão, seguida, mais tarde, pela aplicação de revestimentos de metal duro (WC + Co). Durante os anos 50, o uso de novos materiais refratários intensificou-se bastante, principalmente em virtude de exigências impostas pelo desenvolvimento da indústria aeroespacial, o que permitiu o surgimento de novos processos de aspersão. Estudos dos fundamentos físicos relacionados aos processos de aspersão térmica só foram iniciados nos anos 60 e, finalmente, ao longo das últimas décadas a aspersão térmica tornou-se uma técnica industrial amplamente reconhecida [16,33,36]. Atualmente, os campos de aplicação industrial<sup>4</sup> de revestimentos aspergidos são bastante abrangentes, conforme indicados na relação a seguir [33,35,38,48-50]:

- *Proteção contra a corrosão*<sup>5</sup> de peças, estruturas e equipamentos fabricados em materiais susceptíveis a diferentes formas de ataque corrosivo, oxidação e sulfetação, dependendo do meio de exposição. Indústrias químicas e petroquímicas de processamento fazem uso freqüente de revestimentos para esse fim;
- *Proteção contra o desgaste*<sup>5</sup> adesivo e por *fretting*<sup>6</sup>, bem como aumento da resistência contra a abrasão por impacto, erosão e cavitação. Praticamente todas as indústrias se beneficiam desse tipo de proteção;
- *Isolamento térmico e elétrico* de componentes. Indústrias usuárias comuns são a eletrônica, automotiva e aeroespacial;
- *Operações de restauração dimensional* em componentes de máquinas (eixos, cilindros, mancais, etc...). Muitas indústrias utilizam a aspersão térmica para recuperar partes desgastadas e danificadas de peças de elevado custo, sem a necessidade de substituí-las;
- *Inserção de propriedades especiais* (por exemplo, transformação de componentes originalmente não magnéticos e não condutores em magnéticos e/ou condutores, após receberem um revestimento com essas propriedades). Indústrias beneficiárias são a eletroeletrônica, de embalagens e de impressão;

---

<sup>2</sup> O termo “metalização” é popularmente usado para o caso da aspersão térmica de revestimentos metálicos.

<sup>3</sup> Considerado o pai da aspersão térmica, Dr. Max U. Schoop nasceu em 1870 em Frauenfeld e faleceu em 1956, em Zürich, Suíça [46].

<sup>4</sup> Muitos dos revestimentos atendem concomitantemente a mais de um dos campos de aplicação indicados.

<sup>5</sup> Aplicações abordadas no presente estudo.

<sup>6</sup> Desgaste por atrito, acelerado por vibrações diferenciais na zona interfacial.

- *Auxílio nas técnicas de reparação médica*, através do recobrimento de próteses ortopédicas e odontológicas. A presença de revestimentos especiais garante a aderência necessária entre a superfície do implante e o tecido vivo do osso humano. As próteses são fabricadas com materiais inertes e biocompatíveis, tais como alguns aços inoxidáveis e ligas de CoCrMo e TiAlV.

### 2.3 – Classificação dos Processos de Aspersão Térmica

Há diferentes critérios segundo os quais os processos de aspersão térmica podem ser classificados. Os mais usuais são estabelecidos em função do meio de aquecimento, do tipo de material de deposição empregado (ver Seção 2.6), do método de projeção desses materiais sobre o substrato ou do regime de operação [10,33,51,52]. Um fluxograma ilustrativo agrupando os principais processos de acordo com os dois primeiros critérios citados é apresentado na Fig. 2.3. Neste caso, os quatro processos destacados em azul são aqueles efetivamente estudados no presente trabalho (ver descrição mais detalhada dos mesmos na Seção 2.5). Para efeito de simplificação, uma nomenclatura baseada em siglas é comumente usada em substituição às denominações completas dos processos. A identificação de cada uma das siglas é a seguinte:

- **FS** = *Flame Spraying* (aspersão a chama oxi-gás com material de adição na forma de pó ou arame);
- **AS** = *Arc Spraying* (aspersão a arco elétrico);
- **HVOF** = *High Velocity Oxy-Fuel flame spraying* (aspersão a chama de alta velocidade com material de adição na forma de pó);
- **HVCW** = *High Velocity Combustion Wire flame spraying* (aspersão a chama de alta velocidade com material de adição na forma de arame);
- **PS** = *Plasma Spraying* (aspersão a plasma);
- **D-gun<sup>TM</sup>** = *Detonation-Gun spraying* (aspersão por detonação);
- **LS** = *Laser Spraying* (aspersão a laser);
- **CS** = *Cold Spraying* (aspersão a frio).

Esses processos de aspersão térmica são disponibilizados comercialmente através de vários sistemas, desenvolvidos e patenteados por empresas especializadas.

### 2.4 – Características Gerais dos Processos de Aspersão Térmica

A deposição de revestimentos aspergidos termicamente envolve o inter-relacionamento sinérgico de diversos parâmetros e variáveis [36,38], os quais exercem maior

ou menor influência em função do tipo de processo. Dentre eles, podem ser citados (nem todos se aplicam a um determinado processo): tipo de gás de combustão, razão gás de combustão/oxigênio, distância de aspersão, diâmetro e velocidade de avanço do arame, tipo de gás de arraste, distribuição granulométrica do pó, taxa de alimentação do pó, número de passes, corrente e potencial elétricos.

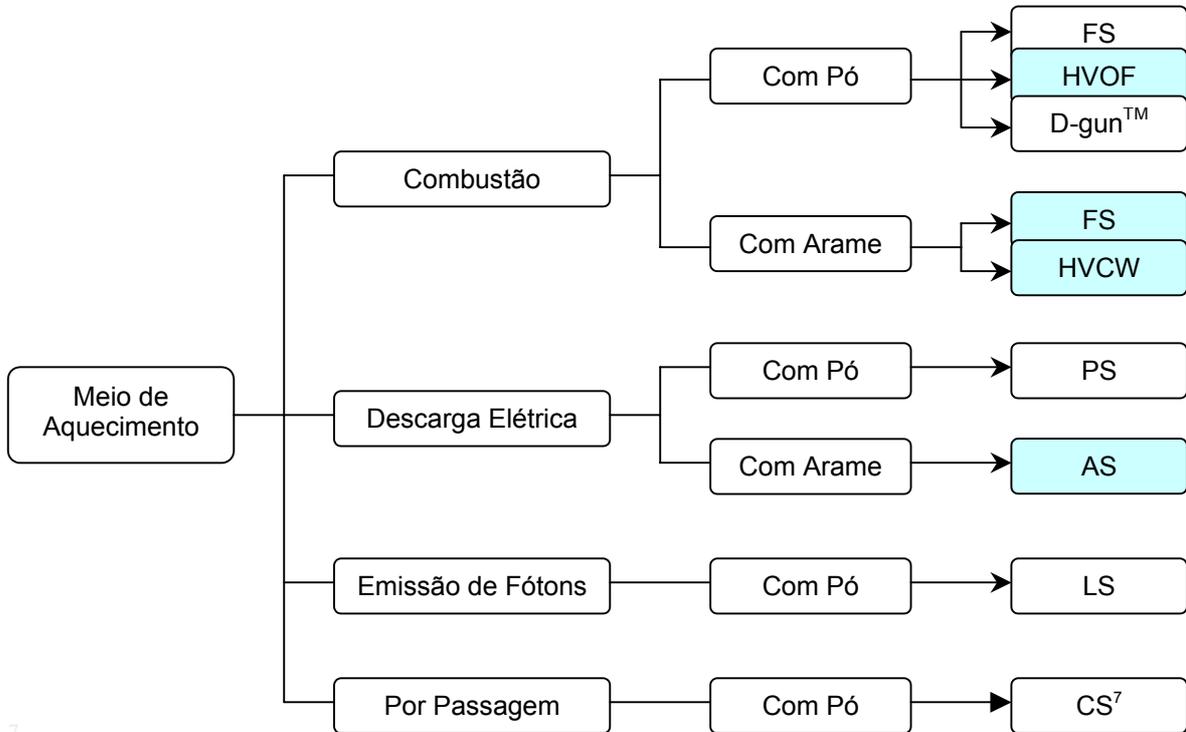


Figura 2.3 – Classificação dos principais processos de aspersão térmica com relação ao meio de aquecimento, associado ao tipo de material de adição empregado.

A Tab. 2.1 compara algumas das condições de operação para os processos de aspersão térmica apresentados na Fig. 2.3. Nota-se que há uma variação bastante grande em termos de valores máximos da temperatura da chama ou do arco (energia térmica envolvida). O mesmo ocorre com respeito à velocidade imposta às partículas que serão depositadas (energia cinética disponibilizada). No caso da taxa de deposição, os diversos processos também oferecem, claramente, diferentes níveis de desempenho. Os dados desta tabela serão ainda comentados ao longo das próximas Seções.

As informações fornecidas na Tab. 2.1 são complementadas pelos dados da Fig. 2.4, obtidos para aspersão de WC-Co 83-17 como material de adição [17]. O gráfico de barras correlaciona as temperaturas e velocidades atingidas pelas partículas, para diferentes processos de aspersão térmica (os processos relacionados a este trabalho aparecem destacados

<sup>7</sup> Para a aspersão a frio (CS), o material (pó) não é aquecido diretamente. Neste caso, o gás de arraste sofre aquecimento ao circular no interior de um aquecedor elétrico instalado no sistema [10,53].

em azul). Nota-se claramente, ao longo do desenvolvimento de novos processos e sistemas, a tendência em se procurar uma diminuição da temperatura envolvida no processo, compensando-a com um aumento na velocidade de propulsão das partículas aspergidas. A principal justificativa para isso baseia-se no fato de que quanto maior a temperatura, maior o grau de oxidação do material durante a aspersão e, conseqüentemente, maior o distanciamento de suas propriedades em comparação ao material de adição original. Tal situação, para a maioria das aplicações, é indesejável.

Tabela 2.1 – Valores representativos de algumas condições operacionais disponibilizadas pelos principais processos de aspersão térmica [6,17,33,54,55].

Processo	Temperatura da Chama ou Arco (°C)	Velocidade das Partículas (m/s)	Taxa de Deposição (kg/h)	Gases <sup>(1)</sup>
FS <sup>(2)</sup>	≤ 3160	≤ 50	1 - 6	Acetileno, propano, propileno, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , ar
FS <sup>(3)</sup>	≤ 3160	≤ 200	6 - 12	
AS	≈ 4000	≈ 150	8 - 20	Ar, N <sub>2</sub>
HVOF	≤ 3160	≤ 650	2 - 18	etileno, propano, propileno, acetileno, querosene <sup>(4)</sup> , H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , ar
HVCW	≤ 3160	≤ 300	2 - 8	Idem ao anterior
PS	≤ 16000	≤ 450	4 - 8	Ar, He, N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> e suas misturas, CO <sub>2</sub>
D-gun <sup>TM</sup>	> 3160	≈ 600	3 - 6	Acetileno, O <sub>2</sub> , ar
LS	> 10000	> 1	1 - 2	CO <sub>2</sub> , He, N <sub>2</sub> , Ar e suas misturas
CS	≤ 600	550 - 1000	4 - 8	Ar, He, N <sub>2</sub> e suas misturas

<sup>(1)</sup> Exemplos de gases que podem estar envolvidos em cada processo, exercendo diferentes funções; <sup>(2)</sup> Com pó; <sup>(3)</sup> Com arame; <sup>(4)</sup> Combustível líquido, usado no sistema JP-5000.

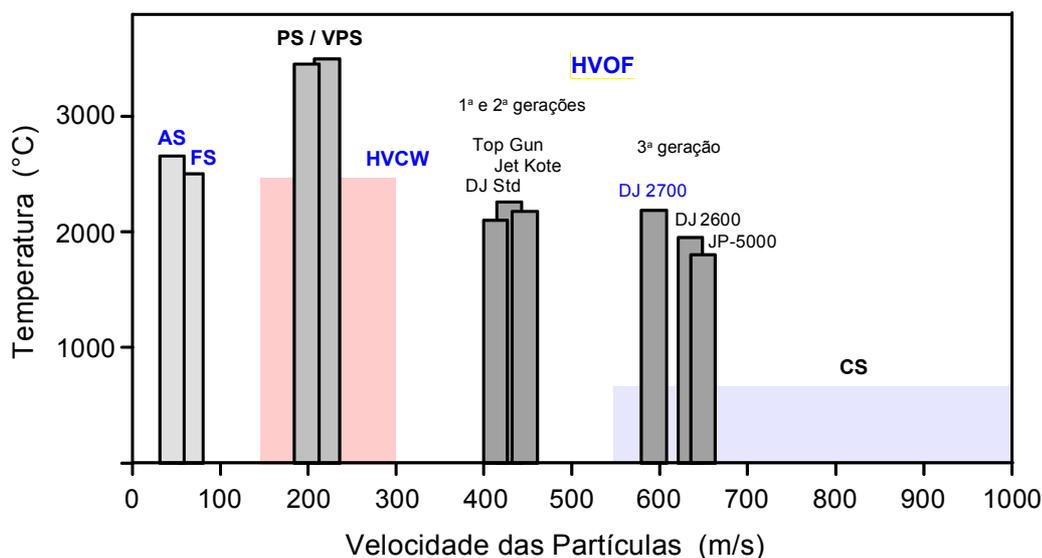


Figura 2.4 – Correlação entre temperaturas e velocidades atingidas pelas partículas para diferentes processos de AT. VPS = *Vacuum Plasma Spraying*. Adaptado a partir de [17].

Conforme indicado na Tab. 2.1, são muitos os gases industriais que podem exercer diferentes funções durante a aspersão do material. Os principais tipos são [54]:

- *Gases de combustão* – fornecem a energia térmica necessária para o aquecimento e conseqüente ativação térmica do material a ser aspergido;
- *Gases de arraste* – usados para conduzir o material de aspersão até o fluxo de gás aquecido ou plasma;
- *Gases de resfriamento* – têm a função de promover o resfriamento do substrato ou do próprio revestimento durante/após o processo de aspersão;
- *Gases de proteção* – empregados na formação de uma cortina gasosa de proteção durante o processo, evitando, por exemplo, o acesso de oxigênio proveniente da atmosfera.

Pode-se inferir, portanto, que as características microestruturais e, conseqüentemente, as propriedades finais apresentadas pelos revestimentos são fortemente influenciadas pelas magnitudes das energias térmica e cinética transferidas às partículas durante a aspersão. Estas, por sua vez, dependem diretamente do tipo de processo e correspondente conjunto de parâmetros selecionado. Ilustrando, a Fig. 2.5 compara microestruturas<sup>8</sup> de revestimentos de um mesmo material (aço inoxidável austenítico 316L), depositados sobre um mesmo substrato (aço comum ao carbono), por meio de diferentes processos.

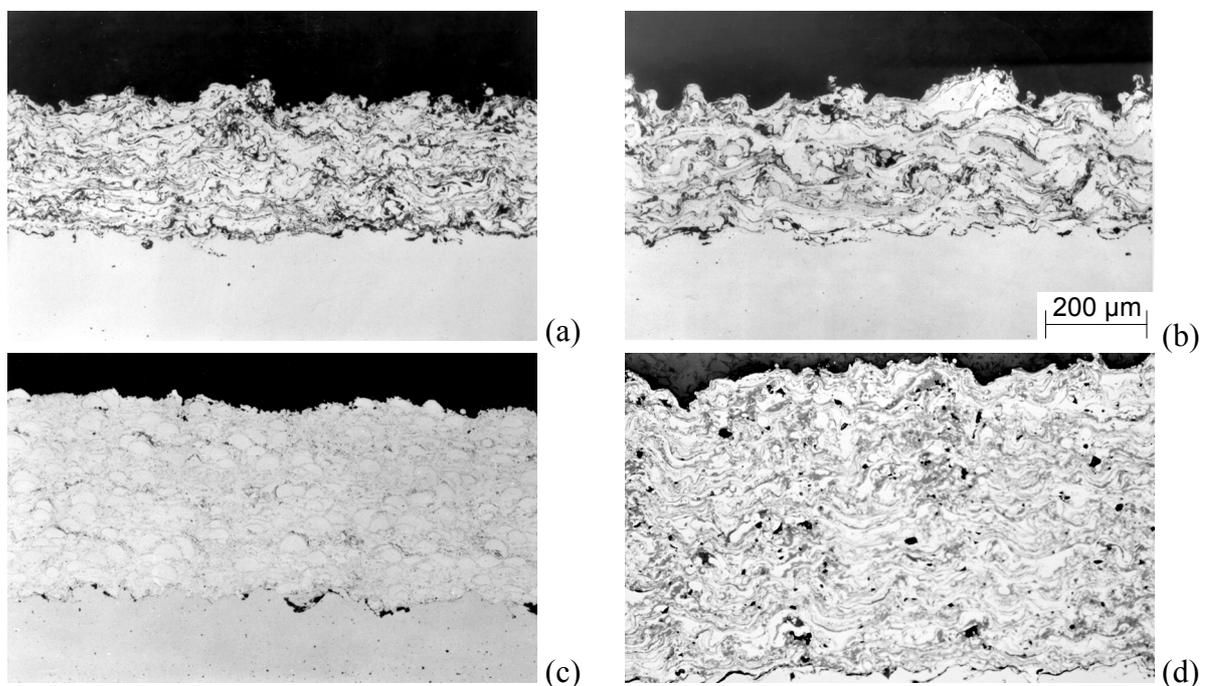


Figura 2.5 – Efeito do tipo de processo e respectivos parâmetros de aspersão térmica sobre a microestrutura de revestimentos de aço 316L: (a) FS; (b) AS; (c) HVOF; (d) HVCW.

<sup>8</sup> As quatro micrografias apresentadas foram obtidas a partir de amostras preparadas no instituto alemão.

Percebe-se que durante a sobreposição contínua das plaquetas lenticulares (formação da estrutura lamelar, Fig. 2.5) ocorre o aprisionamento de diferentes quantidades de incrustação de óxidos, gerando diferentes níveis de porosidade e, em decorrência disso, revestimentos com diferentes graus de compactação.

Como regra geral, o revestimento deve ter boa aderência ao substrato, seja através de ancoragem mecânica junto à interface com o substrato ou devido a interações químico-metalúrgicas, tais como processos de difusão e de formação de ligas metálicas. Essa aderência, somada a uma coesão satisfatória entre as partículas depositadas, garante ao revestimento boas propriedades de natureza mecânica, térmica, química e elétrica (por ex., resistência ao deslocamento, ao desgaste e à corrosão; dureza e condutibilidade) [39].

A inevitável oxidação sofrida e o grau de ativação térmica atingido pelo material de aspersão têm sido alvo de intensas pesquisas. Vários trabalhos [16,54,56-58] comentam que o oxigênio absorvido responsável pela oxidação das partículas pode ser proveniente de diversas fontes, desde o aquecimento do material na pistola até a sua deposição no substrato, para processos que utilizam a combustão de gases (chama) como meio de aquecimento. Além disso, a intensidade tanto da oxidação como da ativação térmica vai depender do grau de fusão das partículas aspergidas e da velocidade de resfriamento do material. Basicamente, são três as possibilidades (mecanismos) de oxidação do material aspergido, conforme esquematizadas na Fig. 2.6:

- No interior da própria chama, pela interação com o oxigênio disponibilizado pelos produtos de combustão;
- Pela interação com a atmosfera vizinha que penetra na chama, durante o “tempo de vôo” das partículas aquecidas em direção ao substrato;
- Após impacto, durante o resfriamento das partículas sobre o substrato que está sendo revestido.

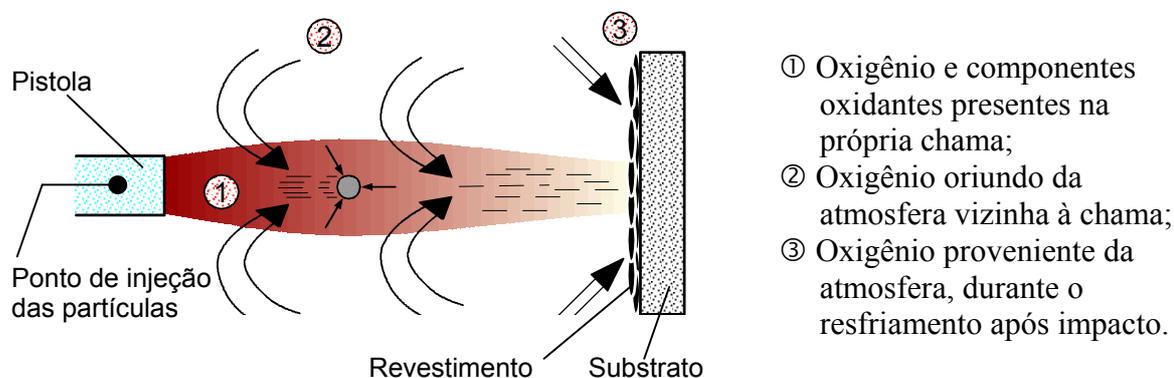


Figura 2.6 – Principais fontes de oxidação das partículas aspergidas em processos que utilizam a combustão de gases como meio de aquecimento. Adaptado de [16].

As contribuições individuais desses diferentes mecanismos de oxidação para o teor de oxigênio residual de um revestimento dependem não somente dos parâmetros de aspersão, mas também do tipo de metal que está sendo depositado [59]. Diversos estudos realizados com o processo HVOF, por exemplo, permitiram a obtenção dos valores de referência apresentados na Tab. 2.2 [60].

Tabela 2.2 – Teores de oxigênio presentes e principais mecanismos de oxidação de alguns revestimentos quando aspergidos pelo processo HVOF [60].

Material	Teor de oxigênio		Mecanismo(s) de oxidação principal(is)
	Pó	Revestimento (HVOF)	
Aço 316L	0,03	0,6 – 7,0	①, ②, ③
Cobre	0,23	0,4 – 0,6	③
Molibdênio	0,15	3,0 – 11,0	①

## 2.5 – Processos de Aspersão Térmica Estudados

As principais características dos processos de aspersão térmica estudados neste trabalho serão apresentadas nas Subseções seguintes (2.5.1–2.5.4). Além dos processos a chama convencional (FS) com arame, a arco elétrico (AS) e a chama de alta velocidade com pó (HVOF), atenção especial será dedicada ao processo a chama de alta velocidade com arame (HVCW). De início, os princípios básicos de funcionamento de cada um desses processos (sistemas) são ilustrados na Fig. 2.7 [61].

### 2.5.1 – Aspersão a Chama Convencional com Arame (*Flame Spraying, FS*)

Conforme ilustrado na Fig. 2.7a, os sistemas desenvolvidos para esse processo utilizam a energia química da combustão de uma chama oxi-gás para aquecer e fundir a ponta do arame de alimentação. Adicionalmente, um fluxo de ar comprimido age como atomizador do material fundido e, em seguida, como impulsor das gotículas formadas na direção do substrato. Os dados da Tab. 2.1 indicaram que são vários os gases combustíveis que podem ser utilizados neste processo. Na prática, porém, o gás acetileno ( $C_2H_2$ ) é o preferido em função de seu maior poder calorífico, permitindo a geração de chamas de até  $3160^\circ C$ <sup>9</sup> [6, 17, 62]. Pelas razões apresentadas, este processo é também conhecido como “aspersão a chama oxi-acetilênica” ou “aspersão a chama por combustão” [33, 63].

<sup>9</sup> As temperaturas máximas de chama para acetileno, propileno, hidrogênio, propano, etileno e querosene são, respectivamente, 3160, 2896 (2900), 2856 (2860), 2828 (2830), 2924 e cerca de 2900 °C [17, 62].

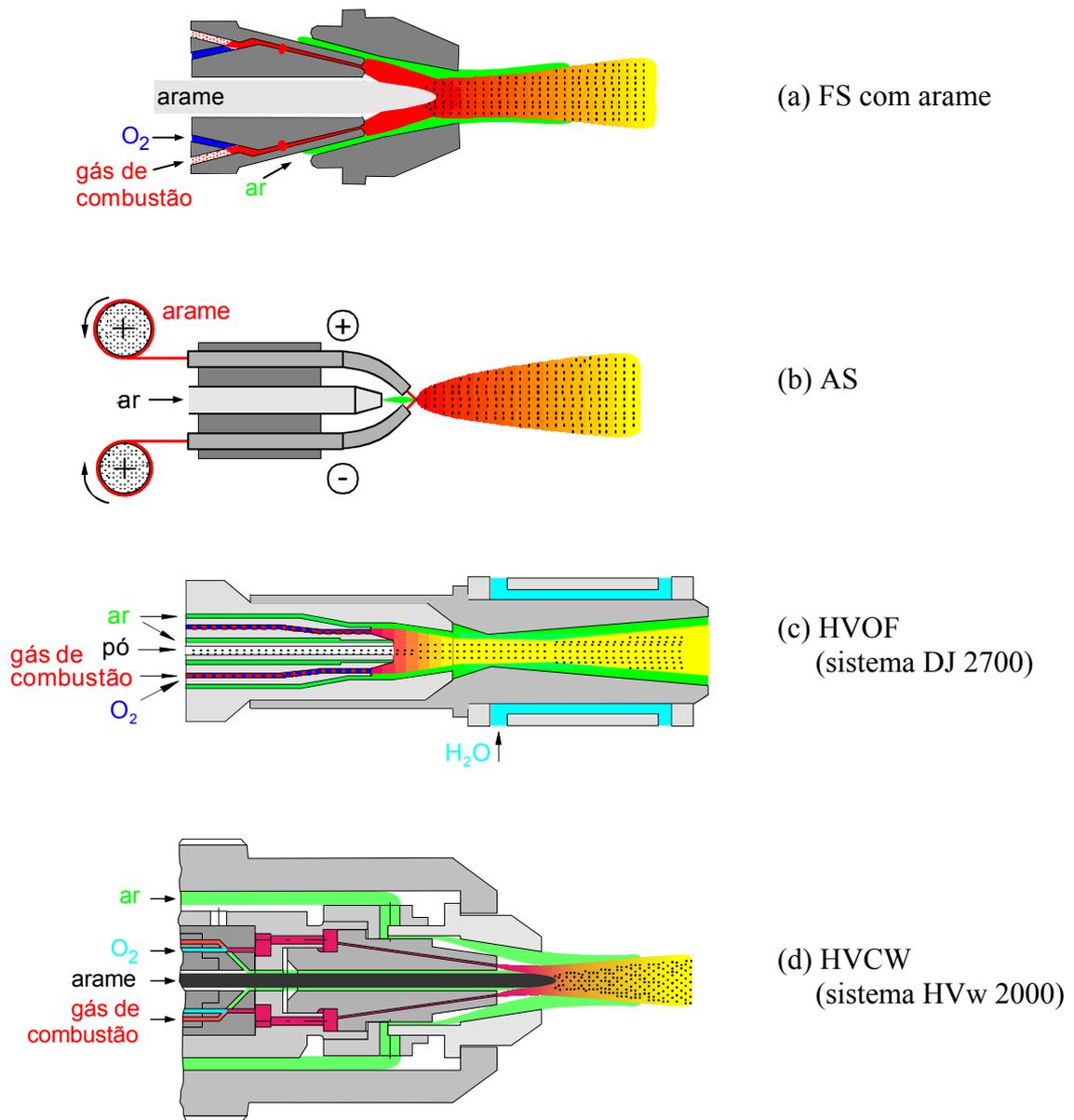


Figura 2.7 – Princípios básicos de funcionamento dos processos de aspersão térmica estudados neste trabalho: (a) FS (aramé); (b) AS; (c) HVOF e (d) HVCW. Adaptado de [61].

As menores velocidades de propulsão do processo FS, quando comparadas àquelas dos processos HVOF e HVCW, tendem a expor as partículas aspergidas a um “tempo de vôo” mais longo no percurso entre o bico da pistola e o substrato. De acordo com a Fig. 2.6 (fonte de oxidação “②”), essa situação provoca o surgimento de um maior teor de óxidos nos revestimentos (como pode ser visto na micrografia da Fig. 2.5a). Durante o resfriamento, esses óxidos, bem como as partículas que se apresentam no estado semifundido, são responsáveis por um grau de porosidade mais elevado, uma vez que impedem as partículas aspergidas subsequentes de preencherem adequadamente os interstícios criados a sua volta.

Na interface revestimento/substrato, o mecanismo de aderência ocorre principalmente

por meio de ancoragem mecânica, o que exige rigorosa limpeza prévia e uma rugosidade apropriada da superfície do substrato [64,65]. Mesmo assim, o processo FS propicia valores de aderência satisfatórios, que somados a sua versatilidade, custo relativamente baixo, fácil manutenção e obtenção de taxas de deposição relativamente altas, justificam o seu uso bastante freqüente na indústria [18,66].

### 2.5.2 – Aspersão a Arco Elétrico (*Arc Spraying, AS*)

Esse processo foi desenvolvido com o principal objetivo de aumentar a temperatura de aquecimento do material e, conseqüentemente, obter taxas de deposição maiores [66-69], tendo-se em vista que a energia térmica oriunda da formação de um arco elétrico é maior que a energia térmica gerada com a combustão de gases. Na aspersão a arco elétrico, as temperaturas obtidas situam-se normalmente no patamar de 4000°C, com velocidades de propulsão das partículas localizando-se na mesma faixa do processo FS com arame (ver Tab. 2.1). Como é de se esperar, a combinação de temperaturas elevadas e velocidades relativamente baixas resulta em revestimentos mais irregulares, com teores de óxidos e poros ainda mais elevados do que no processo FS (comparar as micrografias das Figs. 2.5a e 2.5b).

Não obstante, o processo AS permite a obtenção de revestimentos com aderência ao substrato adequada, considerando-se uma série de aplicações. Tal fato é explicado na literatura com base em uma mudança no tipo de mecanismo de aderência reinante, o qual passa a ser predominantemente metalúrgico propiciado pelas temperaturas relativamente mais elevadas [13,66,70]. A Fig. 2.7b apresenta, de forma esquemática, o funcionamento de uma pistola apropriada para esse processo. Dois arames (eletrodos consumíveis) carregados eletricamente são tracionados a partir de bobinas e aproximados por meio de um alimentador, gerando um diferencial de tensão e, em decorrência, um arco elétrico, que por sua vez provoca a fusão do material. Um fluxo de gás comprimido promove a atomização da porção fundida dos arames, impulsionando as minúsculas partículas formadas em direção ao substrato. No caso em que arames são de materiais diferentes, o processo permite ainda a produção de revestimentos formados por pseudoligas [11,33,71].

### 2.5.3 – Aspersão a Chama de Alta Velocidade com Pó (*High Velocity Oxy-Fuel, HVOF*)

Segundo a própria definição, a energia global associada a um determinado processo de aspersão térmica é composta, basicamente, das parcelas térmica e cinética. Observando-se os dados da Tab. 2.1, uma característica associada aos processos a combustão (Fig. 2.3) é o poder calorífico relativamente baixo dos gases combustíveis, fato que limita a energia térmica

possível de ser gerada. Por outro lado, o uso de um arco elétrico como fonte de calor (processo AS, Subseção anterior) possibilita um aumento significativo dessa energia, mas ao mesmo tempo piora, via de regra, a qualidade dos revestimentos produzidos.

Visando solucionar esta questão aparentemente contraditória, alguns pesquisadores passaram a estudar a viabilidade de se aumentar a velocidade das partículas aspergidas nos processos a combustão, seguindo a suposição de que, se impulsionadas com velocidades maiores, as partículas tenderiam a atingir o substrato com energia cinética mais elevada, compensando a deficiência da energia térmica [72]. Assim sendo, em 1982, J. Browning revolucionou o mercado ao apresentar pistolas de aspersão a chama de alta velocidade (processo HVOF), denominando-as de *Jet Kote*, que aliaram o alto desempenho dos equipamentos de detonação com a versatilidade das pistolas de aspersão a chama convencional (FS). Nos anos seguintes, este processo foi patenteado com diversas outras denominações, por diferentes fabricantes [9].

No processo HVOF, o fluxo da chama é formado por combustão sob alta pressão, fazendo com que os gases atinjam velocidades de até 2000 m/s [17]. Para os sistemas considerados de primeira e segunda geração (*Jet Kote*, *Top Gun* e *Diamond Jet*), o material na forma de pó é injetado (por um alimentador pressurizado) axial e centralmente dentro desse fluxo, onde é aquecido até atingir a temperatura de ignição da mistura e então impulsionado com alta velocidade até o substrato (o pó fica suspenso no gás de arraste). Nesses sistemas, a combustão na câmara ocorre sob pressões de 3 a 5 bar e o bico de aspersão é reto, o que faz com que o fluxo da chama atinja velocidades supersônicas somente em virtude da expansão do gás na saída deste bico.

Por outro lado, os sistemas classificados como de terceira geração (*JP-5000*, *DJ 2600/2700*, *OSU Carbide Jet*, *Top Gun K*, etc...) permitem a injeção axial ou radial de pó e operam com pressões mais altas na câmara de combustão, localizadas na faixa de 6 a 10 bar. O principal avanço tecnológico destes sistemas, em relação aos das gerações anteriores, baseia-se na existência de um bico convergente/divergente acoplado diretamente à câmara de combustão da pistola de aspersão. Esse tipo de bico é o principal responsável pela aceleração do fluxo de gás aquecido a velocidades supersônicas, permitindo também às partículas aspergidas obterem um ganho de 30 a 50% na velocidade [17], o que vem acompanhado de uma significativa diminuição na temperatura. O gráfico de barras da Fig. 2.4 compara vários destes sistemas, ilustrando bem o avanço obtido. No sistema DJ 2700 mostrado na Fig. 2.7c, por exemplo, o pó é injetado axial e centralmente no interior da chama antes que o fluxo de

gás passe através do bico convergente/divergente. Nota-se também que tanto a câmara de combustão pressurizada como o bico de aspersão são refrigerados a água.

Gases de combustão típicos para as pistolas HVOF já foram citados na Tab. 2.1, sendo etileno e propano os mais utilizados atualmente. Uma característica importante associada ao processo HVOF refere-se à “não fusão” do pó durante a aspersão, devido ao ínfimo espaço de tempo que permanece na câmara de combustão [73]. Adicionalmente, a elevada velocidade reinante é responsável pelo menor tempo de permanência no trajeto bocal/substrato (“tempo de vôo”) e pelo aumento da energia cinética das partículas, cujo efeito, após impacto no substrato e camadas subseqüentes, é a geração de uma grande quantidade de calor. Portanto, revestimentos mais densos podem ser obtidos por este processo, com menores teores de óxidos e de poros, associados a um favorecimento do mecanismo de aderência metalúrgico [9]. Tal fato pode ser confirmado observando-se a micrografia da Fig. 2.5c. Segundo Kreye *et al.* [17], o processo HVOF permite aspergir, por exemplo, pó de WC-Co com taxas de deposição de até 10 kg/h e 18 kg/h, respectivamente para os sistemas DJ 2700 e JP-5000, sem afetar a qualidade do revestimento. Estudos sobre a qualidade de revestimentos protetores contra o desgaste a base de carbonetos, comparando esses dois sistemas HVOF, foram feitos por Freire [74]. Outros pesquisadores têm dedicado especial atenção no desenvolvimento de variantes dos sistemas de aspersão HVOF para aplicações específicas [12,15,75].

#### **2.5.4 – Aspersão a Chama de Alta Velocidade com Arame (*High Velocity Combustion Wire, HVCW*)**

Em princípio, o processo HVCW é uma variante do processo HVOF, e seus sistemas comercialmente disponíveis foram projetados para combinar a qualidade superior de revestimentos obtidos a alta velocidade com a conveniência e confiabilidade associadas ao uso de arame como material de adição. Ademais, os custos de produção de um determinado revestimento podem ser diminuídos consideravelmente quando se utilizam arames ao invés de pós, de mesma composição, como material de adição [18]. Em 1997, a empresa Praxair S.T., Inc. [76] lançou no mercado uma nova pistola HVOF com arame, denominada de FlameStar III. Nos anos seguintes, novos sistemas foram disponibilizados, tais como o D11 da OSU Maschinenbau, o W 1000 da Metatherm e o HVw 2000 da High Velocity Technologies Inc., dentre outros.

Os sistemas HVCW, mais compactos do que os sistemas HVOF, diferem dos sistemas de aspersão convencionais com arame (FS e AS) principalmente com relação a suas pressões de operação, que são sensivelmente maiores. Outra alteração importante diz respeito ao uso de

um fluxo de ar comprimido, que serve tanto para resfriamento do sistema como para acelerar o fluxo da chama. O sistema HVCW ilustrado na Fig. 2.7d, por exemplo, opera normalmente a 4 bar de gás propano, 8 bar de oxigênio e 7 bar de ar comprimido, contrastando, respectivamente, com os 3, 3 e 4,5 bar para o caso de um sistema FS convencional [17]. Conseqüentemente, tanto uma atomização mais fina da ponta fundida do arame como velocidades de partícula mais altas podem ser obtidas. Basicamente, o processo HVCW envolve a combustão contínua de um gás combustível no interior de uma câmara, com bico de aspersão refrigerado a ar. Os gases quentes são liberados através da cobertura do bico e, paralelamente, acelerados por um fluxo de ar suplementar, de alta velocidade. A velocidade do fluxo de gases que deixa o bico é supersônica, conforme indicado por uma série de “diamantes de choque” que se tornam visíveis na nuvem formada, tal qual mostrada na Fig. 2.8 (aspersão de arame de Hastelloy C-276, [77]).



Figura 2.8 – Nuvem de gases (“plume”) formada a partir do bico de uma pistola HVCW (sistema HVw 2000) durante a aspersão de Hastelloy C-276, para um avanço de arame de 1,6 m/min. Imagem obtida com câmara fotográfica digital de alta velocidade [77].

Quando o arame é alimentado axial e centralmente na chama, as gotículas, que são extraídas da ponta do arame (ver ilustração esquemática na Fig. 2.9), podem alcançar velocidades cerca de duas ou três vezes mais altas do que aquelas atingidas nos processos convencionais de aspersão com arame.

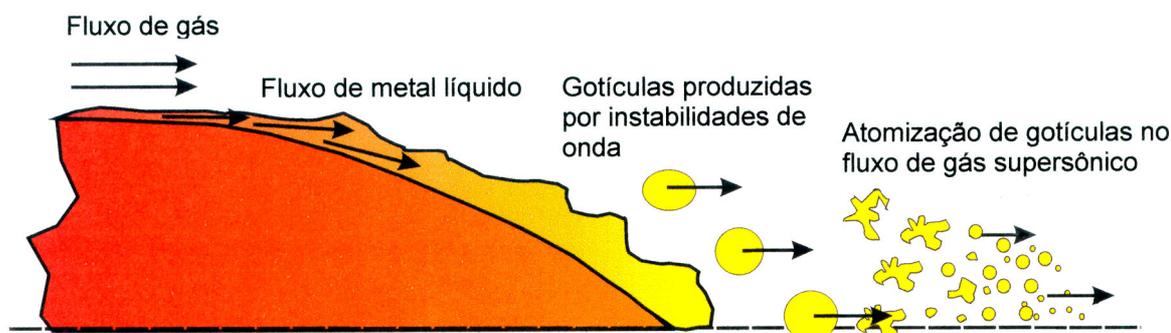


Figura 2.9 – Ilustração esquemática do processo de atomização das gotículas formadas a partir da extremidade do arame, causado pelo fluxo de gás supersônico [61].

Para os sistemas HVCW normais, essas velocidades atingem ainda cerca de 50% daquelas obtidas com a aspersão de pó em sistemas do processo HVOF [17] – rever valores na Tab. 2.1. Entretanto, velocidades similares podem ser alcançadas na aspersão de arames com o uso de sistemas HVCW especiais, tais como o “sistema de aspersão supersônico de choque estabilizado”, denominado 5S-5/16 Gun e desenvolvido por J. Browning da Draco Technologies [78].

Usando um arame de 3,2 mm de diâmetro, por exemplo, taxas de deposição típicas atingidas com o sistema apresentado na Fig. 2.7d são de 2 kg/h para alumínio, 4 kg/h para molibdênio e 8 kg/h para aço [17]. Adicionalmente, o processo HVCW permite uma alta eficiência de deposição ( $\approx 80\%$  para aço) e um menor consumo de gás com relação ao processo HVOF com pó, bem como a aspersão de revestimentos com microestruturas mais refinadas em relação ao processo FS. A micrografia apresentada na Fig. 2.5d demonstra claramente a maior densidade do revestimento de aço 316L aspergido por HVCW, em comparação àqueles aspergidos pelos processos convencionais (FS e AS – Figs. 2.5a e 2.5b, respectivamente). Via de regra, a qualidade dos revestimentos HVCW baseia-se também em uma maior aderência ao substrato e uma maior regularidade superficial (menor rugosidade).

### 2.5.5 – Outros Processos

No fluxograma da Fig. 2.3 são incluídos outros processos de aspersão térmica, além dos acima descritos. Dentre aqueles, o processo de *aspersão a plasma* (PS) apresenta também uma grande demanda na indústria [37,79] e, segundo Pawlowski [33], possui variantes como o APS (*Atmospheric Plasma Spraying*), o VPS (*Vacuum Plasma Spraying*) e o CAPS (*Controlled Atmosphere Plasma Spraying*). Mais recente em relação a FS e AS, o processo de aspersão usando plasma foi patenteado por Giannini e Ducati em 1960 e Gage *et al.* em 1962. O princípio de operação baseia-se em um gerador de plasma contendo um ânodo circular (normalmente de cobre) contraposto a um cátodo de tungstênio. A descarga do arco elétrico, fornecida pelo gerador, aquece os gases de trabalho que expandem na atmosfera, originando um jato. O material de adição na forma de pó é suspenso por um gás de arraste e injetado na zona aquecida. Desta forma, as partículas do pó, após serem fundidas e aceleradas no plasma, são impelidas contra o substrato para formar o revestimento [33].

O processo de aspersão conhecido como D-Gun<sup>TM</sup> foi operacionalizado pela empresa Union Carbide Corp. (atual Praxair S.T., Inc.) nos anos 50, com o intuito de impor maiores velocidades às partículas através de um processo de detonação controlada. Basicamente, uma

mistura de gases oxigênio e acetileno é alimentada no interior de um canhão juntamente com uma carga do pó que se deseja aspergir. O gás sofre ignição e a onda de detonação gerada acelera o pó até velocidades de 750 m/s [33]. Durante a operação, ocorrem de 1 a 15 detonações por segundo, com purgas intermediárias de nitrogênio. Contudo, o grande porte desse equipamento o torna inviável para utilização em campo e, por ser de domínio exclusivo, seu emprego ainda é restrito a células de manufatura criadas pela própria empresa [50].

Outro processo que vem sendo considerado muito promissor [80] é o de *aspersão a frio* (CS, *Cold Spraying*), originalmente denominado como *Cold Gas-Dynamic Spray Method* [CGSM, CGDS ou CGDM] [10,81] e que se notabiliza pela deposição do material em uma faixa de temperaturas significativamente menor (Tab. 2.1), se comparada àquelas usadas nos sistemas tradicionais de aspersão. Ele começou a ser desenvolvido durante a segunda metade dos anos 80, junto ao Instituto de Mecânica Teórica e Aplicada da Divisão Siberiana da Academia Russa de Ciência, em Novosibirsk, por Alkhimov, Papyrin e colaboradores. Em 1990 surgiu a primeira publicação em inglês sobre o assunto [82] e, em 1994, foi concedida uma patente norte-americana para o processo [83]. Neste caso, a expansão de um gás em um bico convergente-divergente (bico tipo “Laval”) a partir de pressões da ordem de 15-35 bar até a pressão ambiente resulta em um fluxo de gás supersônico. Este gás é pré-aquecido a temperaturas entre 100 e 600°C, visando aumentar a sua velocidade e, conseqüentemente, a velocidade das partículas a serem aspergidas. As partículas são então injetadas no interior do fluxo de gás antes do estrangulamento do bico e são aceleradas a velocidades na faixa de 500 a 1000 m/s [14,53,84,85], sendo possíveis taxas de deposição de 3 a 15 kg/h [80]. Esse novo processo é visto como de grande potencialidade na deposição de revestimentos relativamente espessos e com um bom controle microestrutural (baixa porosidade e reduzido teor de óxidos). Uma célula completa para operação com o processo CS foi montada no Instituto de Tecnologia dos Materiais da *Universität der Bundeswehr Hamburg* [53], em Hamburgo, na Alemanha, onde novas pesquisas estão em andamento.

## 2.6 – Materiais de Adição para a Aspersão Térmica

Dentre as técnicas de revestimento usuais, a aspersão térmica desponta como aquela que apresenta o maior espectro de materiais passível de ser aplicado [73]. Materiais diversos como metais e ligas metálicas, polímeros, cerâmicas e uma combinação destes (por ex., Al+carbonetos, WC+Co, AlSi+poliéster, ...) podem ser facilmente transformados em materiais de aspersão [33,34,73,86,87] e depositados sobre um determinado substrato.

Conforme mostrado na Fig. 2.1, dependendo de suas características cada material pode ser alimentado na forma de *pó*, *vareta* ou *arame*. Obviamente o tipo do material de revestimento deverá ser escolhido, dentre outros fatores, em função das propriedades desejadas para os diversos campos de aplicação (Seção 2.2).

*Arames* são produzidos exclusivamente a partir de metais ou ligas metálicas, são fornecidos normalmente em bobinas e só podem ser usados nos processos FS, AS ou HVCW. Exemplos típicos são alumínio (Al), zinco (Zn), níquel (Ni), cobre (Cu) e ligas a partir destes; molibdênio (Mo) e aços inoxidáveis [34,86,88,89]. A fabricação de arames exige dos materiais um percentual mínimo de ductilidade, visando a sua conformação mecânica. Sendo assim, a quantidade de aditivos de elevada dureza que pode ser incorporada aos mesmos é bastante limitada, fazendo com que revestimentos aspergidos a partir de arames maciços apresentem uma resistência ao desgaste relativamente baixa. Por outro lado, novas possibilidades de se aumentar essa resistência são oferecidas aos revestimentos a partir de arames providos de núcleo central (almados) ou “cored wires”, que são fabricados na forma laminada (“folded”) ou tubular. Por serem ocos, podem ser preenchidos internamente com pós ou partículas duras de diferentes materiais [18,86].

Um novo desenvolvimento na produção de arames almados baseia-se em tubos metálicos preenchidos com pó, antes de serem processados na forma de arames. Por exemplo, arames deste tipo podem ser fabricados a partir de tubos de ligas ferrosas preenchidos com pós contendo cromo (Cr), boro (B) e silício (Si). Durante a aspersão térmica no interior da pistola, o pouco tempo em que as partículas oriundas do arame fundido permanecem no estado líquido é suficiente para permitir que o ferro forme ligas com esses elementos [18]. Adicionalmente, fases duras (normalmente boretos) são formadas durante a solidificação do material, aumentando a dureza e melhorando a resistência ao desgaste dos revestimentos depositados.

Por outro lado, esses tubos podem ser também preenchidos com materiais duros, tais como carbonetos e óxidos. Durante o processo de aspersão, essas partículas serão embebidas pelo material metálico fundido do tubo, o que provocará o embutimento das mesmas na matriz metálica formadora do revestimento. Através desta técnica, torna-se também possível depositar partículas duras em revestimentos mais dúcteis, como aqueles baseados em alumínio (Al)<sup>10</sup> ou cobre (Cu) [18]. A Fig. 2.10 compara seções transversais desses três tipos de arame atualmente disponíveis para a aspersão térmica [61]. Os materiais mencionados, em cada caso, são meros exemplos.

---

<sup>10</sup> Revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C, estudados neste trabalho, são um exemplo.

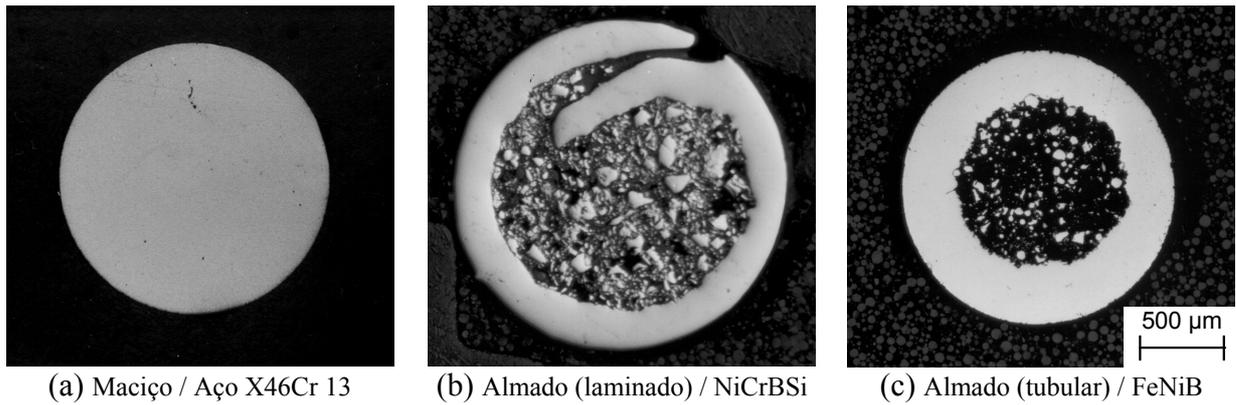


Figura 2.10 – Comparação das seções transversais dos três tipos de arame disponíveis para os processos de aspersão térmica [61].

*Varetas* sinterizadas a base de materiais cerâmicos são empregadas em algumas variantes de processo patenteadas (por ex., *Rokide flame spraying* [33]), porém em escala muito menor do que pós cerâmicos. Uma desvantagem significativa do uso de varetas é a forma descontínua com a qual elas são alimentadas, o que inevitavelmente provoca variações microestruturais nas regiões onde o processo foi interrompido e depois reiniciado. Materiais típicos fornecidos como varetas são  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  [73,86].

Os métodos industriais de fabricação de pós dependem muito do tipo de material. Metais e ligas são geralmente preparados por uma das formas de atomização, podendo também ser sinterizados. Óxidos e carbonetos cerâmicos são produzidos por sinterização (ou fusão) seguida de trituração, ou então fabricados via sol-gel ou calcinação. Por sua vez, pós de materiais compostos (compósitos) podem ser obtidos por “cladding” (cladeamento ou recobrimento) [33]. Em termos de processamento desses pós, provavelmente o método mais versátil é o “spray-drying” (aglomeração), o qual permite que qualquer tipo de material finamente particulado se mantenha unido formando um aglomerado esférico com um ligante orgânico. Pós preparados desta maneira podem ser submetidos a processos adicionais de densificação, tais como sinterização, radiofrequência ou tratamento a plasma [33]. Algumas vezes, para que se possa chegar a uma composição específica, pós produzidos por dois ou mais dos métodos descritos acima podem ser combinados em uma mistura homogênea. Quanto aos materiais, os pós mais comumente usados para aspersão térmica são sumarizados na Tab. 2.3, segundo o método de fabricação.

Os *substratos* sobre os quais serão aspergidos os revestimentos podem também ser metálicos, poliméricos ou cerâmicos [80]. Um requisito essencial para a boa aderência na interface revestimento/substrato é que este último tenha a sua superfície preparada previamente, segundo recomendações técnicas normalizadas. Isso se deve principalmente ao

fato de que o mecanismo de ligação na interface ocorre, em muitos dos casos, por ancoragem mecânica. Por causa disso, a superfície do substrato deve se tornar isenta de óleos lubrificantes e de filmes óxidos, bem como não deve ser tocada diretamente pelo operador, em virtude da oleosidade natural presente na pele humana. Um estudo detalhado da importância da preparação do substrato foi apresentado por Maranhão [64] e, tipicamente, os procedimentos envolvidos nessa operação são os seguintes [35,40]: a) pré-usinagem da superfície para remover possíveis irregularidades presentes e uniformizar a sua textura; b) limpeza e “degreasing” da superfície; c) jateamento abrasivo da superfície (por exemplo, com partículas de alumina), visando criar uma rugosidade controlada.

Tabela 2.3 – Materiais de adição (pós) mais comumente aspergidos e respectivos métodos de fabricação [73,86,90-92].

<b>Material do pó</b>	<b>Tipo do pó</b>
Al e ligas de alumínio (AlMg, AlSi, ...), Cu e ligas de cobre (CuAl, CuSn, CuPbSn, ...), Ligas a base de Co e Ni (Hastelloy, Inconel, Stellite, Tribaloy, ...), Mo e ligas de molibdênio (Mo-MoO <sub>2</sub> , Mo-Mo <sub>2</sub> C, ...), Aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, Ligas FeCrAlY, Superligas	Atomizado (gás ou água)
Óxidos (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> -MgO, ...), Cermets (WC-Co, CrC-NiCr, ...)	Sinterizado ou fundido + triturado
Cermets (WC-Co, WC-Co-Cr, WC-CrC-Ni, CrC- NiCr, ...), Óxidos (ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ...)	Aglomerados (+ sinterizados, ativados, densificados)

## 2.7 – Aspectos Econômicos, Ambientais e de Segurança

O desenvolvimento contínuo da aspersão térmica como técnica de revestimento, assim como de outros processos de fabricação, dependerá sempre das exigências impostas pelo mercado e de sua demanda. O crescimento deste mercado, por sua vez, ocorrerá mais rapidamente se um maior número de informações técnicas e programas de treinamento forem direcionados para as empresas aplicadoras e usuárias, bem como definidos padrões e metodologias de certificação para os novos procedimentos que forem surgindo [49,93]. Smith & Fast [49] publicaram um estudo sobre o mercado norte-americano da aspersão térmica, comparando dados de 1990 com dados então projetados para o ano 2000, prevendo um contínuo crescimento das aplicações industriais (de 650 milhões para 1,0 bilhão de dólares ao longo da década). Os resultados indicaram que a área aeroespacial estava deixando, já naquela época, de ser o mercado dominante, com um claro crescimento dos segmentos automotivo,

industrial, químico e de infra-estrutura. Ainda mais otimista foi a análise deste mercado realizada pelo Instituto *Gorham*, também nos EUA, que tinha como expectativa um crescimento do faturamento obtido em 1990 de 650 milhões para um valor na faixa de 1,8-2,0 bilhões de dólares no ano 2000 [33].

Para efeito de comparação, Wasserman [94] havia publicado valores na faixa de 0,85-1,25 bilhões de euros para o mercado da aspersão térmica na Europa, estimados a partir de dados da indústria norte-americana. Em 2000, o total de negócios envolvido com a aspersão térmica na Europa foi novamente estimado como sendo um pouco menor, alcançando aproximadamente 800 milhões de euros (cerca de 25 a 30 % do mercado mundial) [95]. O gráfico da Fig. 2.11a compara os materiais de revestimento com respeito ao total de vendas naquele ano, em cada campo de aplicação, enquanto o gráfico da Fig. 2.11b divide proporcionalmente as unidades de aspersão térmica operando na Europa no ano de 1998, no tocante a diferentes processos.

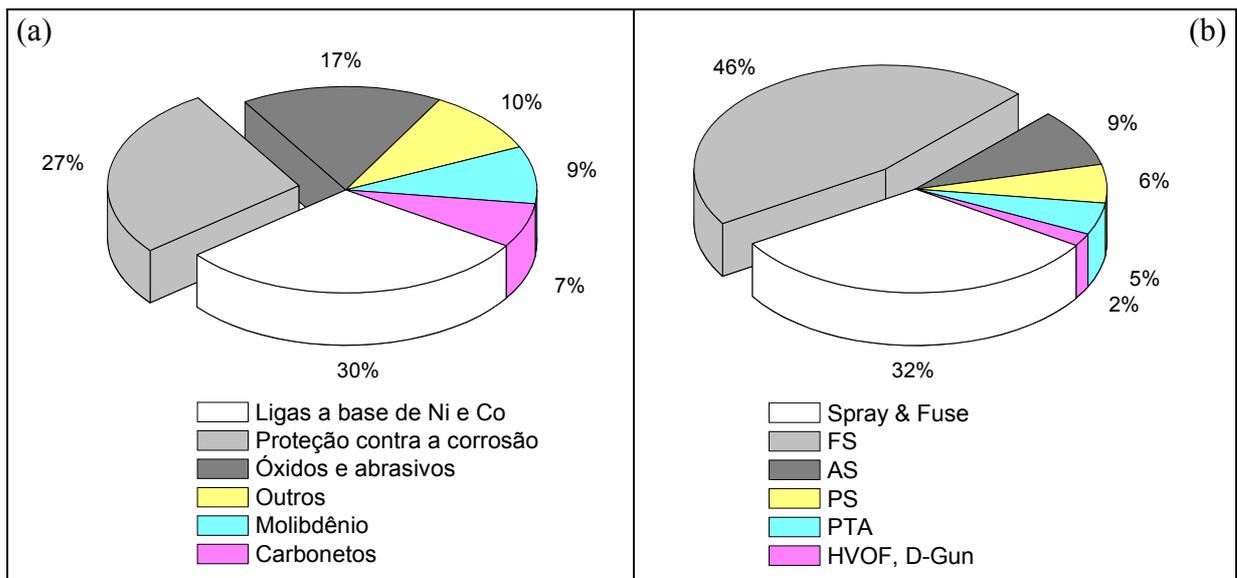


Figura 2.11 – (a) Fatias de mercado (total de vendas) dos materiais de revestimento por campo de aplicação (Europa, 2000); (b) Unidades de aspersão térmica em operação na Europa (1998) em função do tipo de processo [95]. PTA = Plasma Transferred Arc.

Na Fig. 2.11a, pode-se perceber que materiais destinados à proteção contra a corrosão respondiam por 27% do total do mercado. Na segunda comparação (Fig. 2.11b), verifica-se que processos convencionais (“low tech”) como FS, “spray & fuse<sup>11</sup>” e AS ainda detêm amplamente a maior fatia de unidades comerciais em operação ( $46+32+9 = 87\%$ ), a despeito

<sup>11</sup> Também conhecido como “spraywelding” ou “hard facing”, é um processo que consiste em primeiro aspergir uma liga na forma de pó (a base de Ni ou Co) sobre uma peça e, depois, fundi-la ao material base (substrato) com o uso de uma tocha ou através de aquecimento em forno.

de um lento declínio destes, acompanhado de um crescimento no emprego de processos considerados “high tech” tais como HVOF e PS (principalmente em aplicações relacionadas à indústria automotiva e aeroespacial). Em termos de números, Heinrich [6] divulgou a seguinte distribuição aproximada de equipamentos de aspersão térmica instalados em países de língua germânica: 2500 FS, 550 AS, 230 PS, 135 HVOF, 5 D-Gun<sup>TM</sup>, 3 LS e 3 CS.

Os estudos do parágrafo acima ficaram restritos a países europeus, porém tendências semelhantes são observadas em âmbito mundial [96]. Análises de custos bastante interessantes foram publicadas por Rogers [97] e Call & Sulit [98], relacionando sistemas de proteção contra a corrosão utilizando revestimentos aspergidos (a base de alumínio e zinco, com durabilidade superior a 20 anos) e sistemas que empregam revestimentos orgânicos (tintas e vernizes). No tocante ao Brasil, Paes *et al.* [99] apresentaram uma revisão completa do estado da arte na utilização de revestimentos *duplex* (por ex., alumínio aspergido termicamente + selante orgânico), projetados para resistir a meio marinho severo (por ex., plataformas marítimas e navios) por pelo menos 20 anos com a menor manutenção possível. Naquele estudo, esses sistemas de proteção foram igualmente comparados quanto à relação custo/benefício a sistemas convencionais de pintura utilizados na área *offshore*. Cremer & Reimann [100] e depois McIntyre [101] divulgaram estudos com dados práticos sobre custos relacionados ao processo HVOF, do ponto de vista do contratante do serviço de aspersão.

Todos os estudos mencionados acima não tiveram como objetivo apresentar um cálculo exato dos custos envolvidos em um ciclo de vida de um determinado revestimento protetor. Aliás, cálculos como esse são considerados praticamente impossíveis, frente à enormidade de variáveis relacionadas às condições específicas quando em serviço [102]. Entretanto, as informações hoje disponíveis na literatura, bem como pautadas no *know how* de firmas aplicadoras, confirmam que sistemas de proteção contra a corrosão usando revestimentos aspergidos podem oferecer vantagens econômicas significativas sobre sistemas de revestimento orgânicos (tintas e vernizes), considerando-se o tempo total de vida em serviço. Portanto, dados de mercado e estudos comparativos como esses ratificam que pesquisas a respeito da potencialidade de novos processos a chama, tais como o processo HVCW, visando melhorar a qualidade de revestimentos protetores contra a corrosão, são bastante pertinentes e, devido a isso, serviram também de importante incentivo para o desenvolvimento do presente trabalho de tese.

Também no que diz respeito a exigências de controle ambiental, a aplicação de revestimentos metálicos aspergidos leva vantagem em comparação a sistemas orgânicos [98,102]. A necessidade de reformulação de sistemas de proteção a base de tintas e vernizes,

visando estarem em conformidade com níveis menores de emissão de compostos orgânicos voláteis (COV) para a atmosfera, coloca em cheque, por exemplo, a capacidade dos mesmos em apresentar bom desempenho por longo tempo. Além disso, novas exigências tornam mais complicados os requisitos de aplicação e de preparação da superfície de novos sistemas de proteção pintados. Por outro lado, revestimentos metálicos produzem níveis zero de COV, não apresentam uma temperatura mínima de aplicação e não necessitam de tempo de cura [98,99].

Infelizmente, a geração de ruído e a geração de poeira são características inerentes aos processos de aspersão térmica, porém seus níveis não são muito diferentes daqueles associados a outros processos industriais, como jateamento e pintura. Assim como na pintura industrial, a deposição de revestimentos metálicos exige o jateamento prévio da superfície com graus de limpeza e de rugosidade mínimos. Em situações de demonstração do equipamento, a poeira é coletada pelo próprio equipamento, o qual incorpora coletores próprios em sua estrutura. Para aspersão térmica em larga escala, um equipamento coletor de poeira próprio será necessário para a coleta tanto da poeira como da parcela de partículas aspergidas perdidas<sup>12</sup> (“over-spray”) durante a aplicação [33,98].

Com relação à segurança do operador durante a aplicação do revestimento, as precauções básicas adotadas para a aspersão térmica são similares àquelas necessárias durante processos de soldagem e operações de corte afins. O operador deve cobrir todas as partes expostas do corpo com tecidos apropriados, além de usar máscara facial com respirador e protetores ópticos e auriculares [102]. Os principais perigos e focos de risco são os seguintes [33,35,38,98]: a) geração de um nível elevado de ruído, alcançando até 120 dB; b) presença de minúsculas partículas sólidas suspensas no ar (poeira), podendo causar danos por inalação ou até mesmo desencadear explosões; c) emissão intensa de radiação, principalmente do tipo infravermelha (IV) e ultravioleta (UV); d) geração de fumaças, vapores e gases tóxicos, tais como óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) e produtos originados de reações de ozônio (O<sub>3</sub>) com outros gases da atmosfera; e) choques elétricos, relacionados à operação de processos a arco ou a plasma; f) incêndios e queimaduras causados pelo uso inadequado das pistolas de aspersão; g) necessidade de se manusear gases sob alta pressão.

## **2.8 – Controle de Qualidade dos Revestimentos Aspergidos**

No intuito de garantir a deposição de revestimentos de qualidade e com boa reprodutibilidade, bem como apontar a aptidão destes para uma determinada aplicação em

---

<sup>12</sup> Essa parcela pode ser reciclada.

particular, a relação entre os parâmetros de processo e as propriedades dos revestimentos necessita ser bem compreendida [29,30]. Adicionalmente, métodos de avaliação e de ensaio adequados precisam estar disponíveis para o monitoramento e a garantia da qualidade destes revestimentos. Basicamente, os indicadores mais importantes que definem a qualidade de um revestimento para a proteção contra a corrosão são a *espessura*, a *porosidade*, a *composição química/morfologia*, a *aderência ao substrato* e, é claro, o seu *comportamento eletroquímico* [103,104]. Os quatro primeiros serão descritos brevemente nesta Seção, enquanto o último receberá atenção especial na Seção 3.7 do próximo Capítulo. Para algumas aplicações, o conhecimento da *dureza* (microdureza), da *rugosidade superficial* e da *resistência ao desgaste* torna-se também necessário.

A medição da *espessura* é, normalmente, o primeiro e o mais simples ensaio aplicado sobre um revestimento, logo após a sua deposição. Deve ser feita sob alguns cuidados, uma vez que o depósito aspergido pode se mostrar bastante irregular, em função do processo empregado (comparar, por exemplo, micrografias da Fig. 2.5). Convencionalmente, os revestimentos aspergidos variam em espessura desde 0,05 até 1,50 mm [105]. As formas mais comuns de se medir a espessura de revestimentos são os seguintes: a) com um micrômetro, comparando a espessura do substrato antes e depois da aspersão; b) medição visual sobre a seção transversal do revestimento, com o auxílio de metalografia e microscopia ótica; c) através de métodos não-destrutivos, tais como ultra-som (método acústico) e o uso de correntes de indução (*eddy-currents*).

Geralmente, a porosidade específica de um revestimento, somada à geometria desses poros, determinarão a espessura mínima requerida para evitar ou minimizar poros interconectados passantes através do revestimento [103]. Considera-se que revestimentos metálicos depositados para proteção contra a corrosão, com espessura igual ou superior a 200  $\mu\text{m}$ , ficam isentos de porosidade passante [99]. Por outro lado, revestimentos muito finos podem conter uma quantidade excessiva desse tipo de porosidade, provocando um desempenho insatisfatório mesmo no caso daqueles a base de alumínio (anódicos) [106].

As técnicas mais usadas para a determinação da *porosidade* são as microscopias ótica e eletrônica de varredura (auxiliadas normalmente por um analisador digital de imagens), além da porosimetria de mercúrio. A análise de seções transversais do revestimento em microscópio é, com certeza, o método mais empregado; porém, resultados satisfatórios somente são possíveis com uma preparação metalográfica extremamente cuidadosa e uma grande parcela de experiência humana [107]. Não obstante, muitos pesquisadores vêm se preocupando em tentar desenvolver métodos de análise cada vez mais apurados e confiáveis,

todos voltados para uma minimização ao máximo de possíveis interpretações equivocadas, decorrentes de uma má preparação superficial [105,108-114].

Pesquisar e compreender os efeitos da porosidade inerente aos revestimentos aspergidos sempre despertou grande interesse da comunidade científica. Seah *et al.* [115] verificaram a influência da morfologia do poro no comportamento à corrosão, sugerindo que poros pequenos e isolados aprisionam íons e causam o esgotamento do suprimento de oxigênio, fazendo com que o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ , ver Seção 3.7) final seja menor para este tipo de morfologia. Steffens *et al.* [71] estudaram a influência da velocidade relativa<sup>13</sup> de aspersão sobre a porosidade de revestimentos de aço X46Cr 13 depositados pelo sistema AS. Concluíram que a porosidade aumenta quanto maior for a velocidade, em virtude desta induzir a uma redução no processo de auto-densificação das partículas, no momento do impacto. Vreijling [102] comenta que os poros de um revestimento aspergido podem ser de diversos tipos, em função da origem, bem como se apresentar sob duas outras formas, além da aberta (interconectada ou passante): semi-aberta ou fechada. A seguinte relação pode ser usada para estimar a porosidade total:

$$p = [1 - (\rho_r/\rho_m)] \cdot 100 \quad (2.1)$$

onde:  $p$  = porosidade total (% em volume)  
 $\rho_r$  = densidade do revestimento ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )  
 $\rho_m$  = densidade do material de adição ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

Um modelo matemático tentando simular o mecanismo pelo qual a porosidade é produzida nos revestimentos aspergidos foi apresentado por Fukanuma [116]. Fukumoto *et al.* [117] publicaram resultados sobre o efeito de poros passantes em revestimentos de alumina aspergidos a plasma sobre o comportamento à corrosão de substratos de aço. Uma avaliação semelhante foi realizada por Kawakita *et al.* [118] sobre revestimentos catódicos de Hastelloy C-276, aspergidos pelo processo HVOF. Paralelamente, Notter & Gabe [119] publicaram um estudo bastante detalhado sobre a causa, natureza, efeito e controle da porosidade em revestimentos eletrodepositados, sendo que muitos dos conceitos lá presentes também se aplicam a revestimentos aspergidos.

Conforme apresentado na Fig. 2.2, os revestimentos aspergidos termicamente apresentam uma microestrutura anisotrópica com características bastante peculiares, podendo ser descrita como “uma estrutura tridimensional em camadas (ou lamelas) que são

---

<sup>13</sup> Velocidade relativa entre o fluxo de partículas aspergidas e a periferia da peça a ser recoberta, quando presa a um dispositivo em um torno giratório, durante a operação.

entrelaçadas e sobrepostas para formar um material de natureza composta”. Uma lamela individual (também chamada de “panqueca”) é considerada a menor porção dessa microestrutura e, como valores de referência, essas lamelas medem aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  em espessura e até 80  $\mu\text{m}$  em diâmetro [120]. Durante a deposição, elas se dispõem paralelamente à superfície do substrato, e o resultado imediato da estrutura complexa formada é uma diferenciação considerável entre as propriedades do revestimento obtido e aquelas do mesmo material na forma maciça (por ex., arame de deposição).

As técnicas de análise mais empregadas para a determinação da *composição química/morfologia* desses revestimentos são: a) microscopia ótica; b) microscopia eletrônica de varredura; c) análise digital de imagens quantitativa; d) análise por espectroscopia de energia dispersiva, EDS; e) difração de raios-X; f) outros métodos de medição de elementos químicos. Bluni *et al.* [108] e Montavon *et al.* [114] publicaram trabalhos sobre o uso da análise de imagens para a caracterização microestrutural de revestimentos, estabelecendo um “índice microestrutural” para auxiliar nesta análise.

Uma vez formado o revestimento, um critério de verificação importante é o quão aderente o mesmo se tornou na interface com o material do substrato [120-122]. O requisito mínimo, para a aderência de um revestimento, pode ser definido como a força requerida para este permanecer unido ao substrato durante toda a vida útil de uma determinada peça ou estrutura. De uma forma geral, a aderência das partículas aspergidas é baseada principalmente no mecanismo de ancoragem (ou entrelaçamento) mecânico, podendo, também, ter caráter químico-metalúrgico e/ou físico, dependendo da temperatura da fonte de calor e da velocidade imposta ao processo. A rugosidade superficial do substrato exerce um papel muito importante neste mecanismo. Por esta razão, muitas especificações técnicas exigem a limpeza da superfície com jateamento abrasivo grau Sa3 e uma rugosidade Ry (pico ao vale) de 75 a 130 $\mu\text{m}$  [64].

O ensaio de tração (*pull-off test*) é o ensaio de *aderência* mais popularmente usado na indústria. Esse método é baseado na aplicação de uma força trativa crescente e perpendicular ao plano da interface revestimento/substrato, até ocorrer a falha. Para aplicar a força trativa ao revestimento, torna-se necessário a utilização de um adesivo apropriado entre a face revestida do corpo de prova e a face de um corpo extrator, conforme poderá ser observado na Fig. 5.3a. Para que o ensaio tenha validade, a resistência do adesivo precisa ser no mínimo igual à aderência entre o revestimento e o substrato que se pretende medir. Uma maneira alternativa de se medir a aderência é a realização de um ensaio de dobramento (ensaio de flexão em três pontos padronizado, utilizando o material na forma de uma haste ou bastão). Uma ilustração

de um dispositivo apropriado para esse ensaio poderá ser vista na Fig. 5.1. Maiores detalhes a respeito desses e de outros ensaios podem ser encontrados na literatura [29-31,33,102,120,123].

Por fim, cabe ainda ser citado que Pawlowski [124] apresenta uma série de comentários a respeito de possíveis tratamentos pré- e pós-aspersão térmica, os quais seriam indicados para melhoria da qualidade de revestimentos em geral.

### 3. Corrosão Metálica

A grande maioria dos chamados materiais de engenharia experimental, em maior ou menor grau, algum tipo de interação de natureza físico-química com o meio ao qual está exposto. Em muitos casos, essas interações podem provocar a inutilização ou destruição dos mesmos, em decorrência da deterioração gradativa de propriedades essenciais para um determinado uso.

Os mecanismos desta deterioração são distintos para os três grandes grupos de materiais [125]. Por exemplo, problemas típicos de perda de massa causados por processos de dissolução (corrosão) ou de formação superficial de filmes e carepas não metálicos (oxidação) estão, na grande maioria das vezes, associados a *materiais metálicos* ou metais. Isso deve a duas razões básicas [126]: a) os metais são muito reativos quimicamente, principalmente em função da natureza metálica de suas ligações, o que os torna especialmente sensíveis aos meios corrosivos normais, em comparação aos materiais cerâmicos ou poliméricos; b) em termos proporcionais, esses materiais são os mais empregados nos diversos ramos de atividade industrial, por apresentarem um conjunto de propriedades que é mais adequado à maioria das aplicações.

Por sua vez, *materiais cerâmicos* ou cerâmicas tais como óxidos e silicatos são compostos de íons metálicos que, ao se ligarem a outros íons reativos através de ligações do tipo iônica, satisfazem a sua reatividade química. Tal característica os torna bem mais resistentes à deterioração, cujos efeitos danosos só passam a ser preocupantes quando expostos a meios extremamente agressivos e/ou temperaturas muito elevadas. Essa forma de deterioração que acomete materiais cerâmicos é também considerada como corrosão [125].

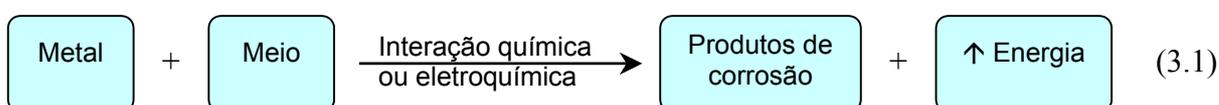
De modo análogo, *materiais poliméricos* ou polímeros são relativamente não reativos em função da existência de ligações intramoleculares do tipo covalente, bastante estáveis, principalmente entre átomos de carbono. Como os mecanismos de deterioração e suas conseqüências diferem substancialmente daqueles atuantes em materiais metálicos e cerâmicos, costuma-se dizer que esses materiais sofrem deterioração por degradação, ao invés de deterioração por corrosão [127].

A “corrosão” representa, portanto, ao lado de outros problemas clássicos como o desgaste e a fadiga, uma das principais causas de deterioração e falha dos metais e ligas

metálicas [128]. Como ela está diretamente relacionada ao estudo dos diversos materiais de revestimento que formam o escopo do presente trabalho de tese, as Seções subseqüentes estarão tratando mais detalhadamente deste tipo específico de deterioração.

### 3.1 – Conceito de Corrosão Metálica

Genericamente falando, a corrosão é um fenômeno de interface espontâneo e irreversível que provoca a transformação de um metal através de sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra, podendo estar ou não aliada a esforços mecânicos e ainda ser induzida pela presença de bactérias [126,129-131]. Esquemáticamente, tem-se a seguinte reação:



Maneiras clássicas de conceituar corrosão metálica incluem muitas vezes os termos “inutilização” ou “destruição” do metal. Na conceituação aqui apresentada, o termo “transformação” do metal foi intencionalmente empregado, acatando o argumento de que nem sempre a corrosão é um fenômeno danoso ou indesejável [125,129,130]. Sistemas de proteção catódica (usando materiais de sacrifício, como o zinco), técnicas de revelação metalográfica e processos de gravação em metais (utilizando reagentes químicos) são exemplos do uso benéfico da corrosão. Da mesma forma, a corrente gerada nas pilhas e baterias não recarregáveis resulta de processos de corrosão.

Sob outro ângulo de análise, a corrosão metálica pode também ser considerada como o “processo inverso da metalurgia extrativa” [1,28,129,130,132]. Para que os metais possam ser extraídos de seus minérios correspondentes, torna-se necessário o emprego de processos que introduzam energia, normalmente na forma de calor. Essa mesma parcela de energia que fica armazenada nos metais é liberada durante as reações que produzem a corrosão (conforme indicado na Reação 3.1). Em outras palavras, interagir com o meio e “corroer” é uma forma encontrada pelos diversos metais de tentar retornar aos seus estados originais de menor energia. De fato, os produtos de corrosão usualmente gerados são soluções iônicas (dissolvidas no meio) ou produtos sólidos (substâncias insolúveis que se interpõem entre o metal e o meio), tais como óxidos, hidróxidos ou ainda sulfetos [1,130,133,134], os quais são muitas vezes similares – ou até mesmo idênticos - aos minérios a partir dos quais os metais

foram extraídos. Excepcionalmente, alguns metais como o ouro (Au) e a platina (Pt) apresentam-se na natureza já na forma elementar, isto é, possuem a característica de se mostrarem imunes à maioria dos meios corrosivos.

Conforme a Reação (3.1), a corrosão está relacionada a interações do tipo química ou eletroquímica entre o metal e o meio, as quais provocam reações homônimas (reações de oxidação-redução). *Reações químicas* são importantes para a corrosão de materiais cerâmicos [126], enquanto *reações eletroquímicas* são responsáveis por praticamente todos os processos de corrosão metálica em soluções aquosas [129,131,132], além dos casos de corrosão atmosférica e em alguns outros meios (por ex., corrosão em solos na presença de umidade). A corrosão atmosférica marinha é uma das mais estudadas tendo em vista a sua importância à luz das inúmeras aplicações de materiais metálicos pela industrial naval e *offshore*. Como será visto na seqüência, trata-se de um tipo de corrosão relativamente complexo que pode ter o seu estudo simplificado através do emprego de ensaios em câmara de névoa e em soluções aquosas salinas, contendo cloreto de sódio.

### 3.2 – Reações Eletroquímicas

Em linguagem termodinâmica, sempre que um metal é convertido do seu estado metálico a um estado não metálico (de menor energia associada), a energia livre de Gibbs do sistema (metal + meio ao qual está exposto) também diminui. Essa variação negativa de energia é a força motriz que alimenta o processo de corrosão [102,134]. Adicionalmente, para que um metal passe a corroer, a reação eletroquímica global correspondente deve consistir de, no mínimo, uma reação de oxidação e uma reação de redução, ocorrendo separadas no espaço e simultaneamente no tempo. Devido a isso, essas reações são comumente denominadas de “reação parcial de oxidação” e “reação parcial de redução”, respectivamente [125,126]. A ocorrência da reação global, formada pela soma das duas reações parciais anteriores, implica em não haver acúmulo de carga elétrica, ou seja, todos os elétrons gerados (doados) através da oxidação do metal devem ser consumidos na redução da espécie química receptora.

Uma vez que as reações parciais de oxidação e de redução ocorrem em regiões distintas<sup>1</sup> sobre a mesma superfície de interface, denomina-se convencionalmente de *ânodo* a

---

<sup>1</sup> Para uma *reação eletroquímica*, a doação de elétrons pelo átomo metálico ocorre em local distinto daquele em que a espécie do meio os recebe, fazendo com que haja uma transferência indireta (possibilitada pela difusão eletrônica no interior do metal). O caminho a ser percorrido pode ser, neste caso, desde muito pequeno (alguns angstroms) até muito grande (alguns quilômetros), promovendo o fluxo de elétrons no interior do metal e a transferência de carga na interface sólido/meio corrosivo [126].

região (ou regiões) em que ocorre a oxidação (dissolução do metal) e de *cátodo* a região (ou regiões) em que ocorre a redução complementar (onde os elétrons gerados são consumidos). Em decorrência disso, costuma-se chamar a reação parcial de oxidação de *reação anódica* e a reação parcial de redução de *reação catódica*. As reações eletroquímicas podem ocorrer de forma uniforme ou não uniforme sobre a superfície do metal, o qual é denominado de *eletrodo*. No primeiro caso (caso ideal), o ânodo e o cátodo estão muito próximos (na ordem de angstroms), fazendo com que a corrosão seja do tipo uniforme e, portanto, mais fácil de controlar. No segundo caso, o ânodo e o cátodo encontram-se fisicamente mais separados (macroscopicamente visíveis), verificando-se acentuação da reação parcial de oxidação no local e, conseqüentemente, provocando processos de corrosão localizada (por pites e por frestas, por exemplo) – ver Seção 3.6, mais adiante [129]. A solução aquosa (meio) junto à qual o metal passa a corroer é normalmente uma solução eletrolítica, contendo íons provenientes de sais dissolvidos, poluentes e outros. Essa solução é, portanto, condutora de eletricidade e recebe o nome de *eletrólito*.

Como um exemplo, (3.2)<sup>2</sup> e (3.3) são as reações envolvidas na corrosão do zinco em soluções aquosas ácidas contendo uma alta concentração de íons hidrogênio (H<sup>+</sup>) [125,135]:



Ou seja, a reação anódica (3.2) é um processo de oxidação pelo qual a valência do zinco aumenta de 0 para +2, liberando elétrons (e<sup>-</sup>). Ao mesmo tempo, a reação catódica (3.3) é um processo de redução pelo qual o estado de oxidação do hidrogênio diminui de +1 para 0, consumindo elétrons [1,136]. Por sua vez, a reação (3.4) é a reação de corrosão eletroquímica global. No caso da solução aquosa ser uma solução de ácido clorídrico (HCl), a reação global pode ser representada inicialmente como:



Isto é, o zinco metálico reage com a solução ácida formando cloreto de zinco (solúvel) e liberando bolhas de gás hidrogênio (H<sub>2</sub>) na superfície. Por causa desse efeito, reações desse

---

Uma *reação química* se dá quando o doador e o receptor de elétrons se encontram no mesmo local sobre a superfície do metal (não distantes entre si mais do que alguns espaçamentos interatômicos). A transferência de elétrons acontece diretamente do doador ao receptor na interface, sem que se verifique o fluxo de elétrons no interior do metal (ou seja, sem a ocorrência de condução elétrica na massa metálica).

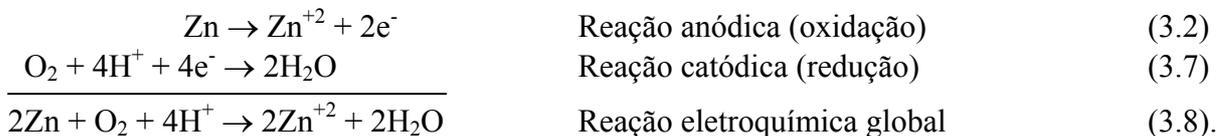
<sup>2</sup> Exemplos de reações análogas são:  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^-$ ;  $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{+2} + 2\text{e}^-$ ;  $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{+3} + 3\text{e}^-$ .

tipo são comumente usadas para limpeza superficial e decapagem de muitos metais e ligas [1,131]. A reação (3.5), escrita na forma iônica, transforma-se em:

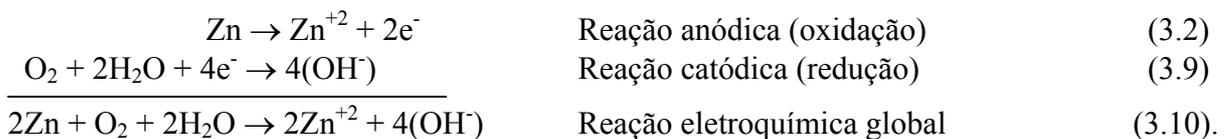


Eliminando-se  $\text{Cl}^-$  em ambos os lados da reação (3.6), chega-se novamente à reação global (3.5), o que demonstra a natureza eletroquímica dos processos de corrosão aquosa, como a do caso em questão (Zn em soluções ácidas).

Um segundo exemplo é apresentado para o caso da corrosão do zinco em soluções aquosas ácidas contendo agora oxigênio dissolvido. Na presença do mesmo, predominam as seguintes reações:



Já no caso de soluções aquosas básicas e neutras<sup>3</sup> contendo oxigênio dissolvido, as reações predominantes são as seguintes:



Naturalmente que duas ou mais reações catódicas, tais como as indicadas em (3.3) e (3.7), podem ocorrer simultaneamente durante a corrosão de um metal [125]. Para ilustrar este fato, a Fig. 3.1 esquematiza o processo de corrosão do zinco quando imerso em uma solução aquosa ácida, contendo tanto íons hidrogênio como oxigênio dissolvido (por exemplo, em meio neutro e aerado como a água do mar). Em determinadas regiões sobre a superfície, o metal é dissolvido por corrosão segundo a reação anódica (3.2). Sendo este metal um bom condutor eletrônico, os elétrons liberados nesta reação serão transferidos por condução eletrônica a regiões adjacentes, onde eles reagem com íons  $\text{H}^+$  que se encontram em solução para formar  $\text{H}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ , em virtude da ocorrência simultânea das reações catódicas (3.3) e (3.7), respectivamente. Essa condução eletrônica só é possível com o fechamento do circuito elétrico do sistema, ou seja, com fluxo de cargas eletrônicas no interior do metal (nas proximidades de sua superfície) e fluxo de cargas iônicas no seio da solução (eletrólito contendo íons tais como  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{H}^+$ ). Caso seja criado um filme óxido sobre a superfície do

<sup>3</sup> Outra reação catódica comum, para soluções básicas e neutras, é  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$  [136].

metal, o fluxo de cargas dar-se-á então de forma mista (iônica e eletrônica) [126]. Portanto, uma outra forma de interpretar a corrosão de um metal diz respeito a uma célula produzindo energia em curto-circuito, na qual essa energia é dissipada durante o consumo do reagente catódico e a formação de produtos de corrosão [135].

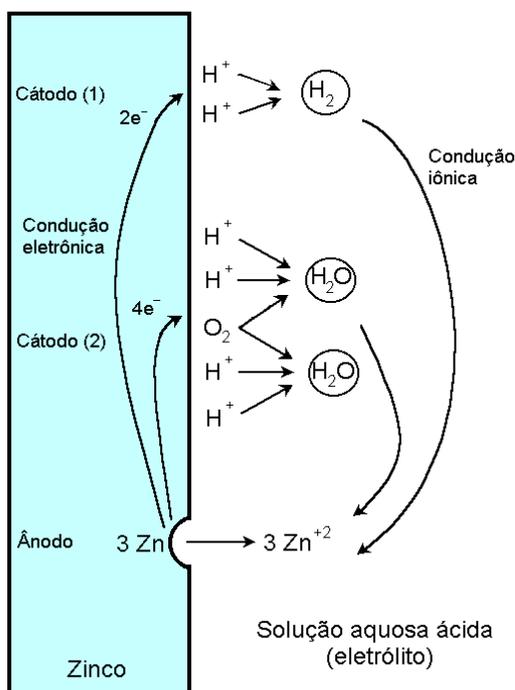
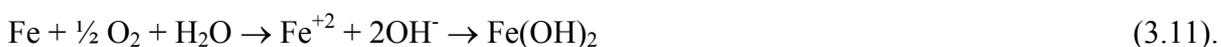


Figura 3.1 – Representação esquemática do processo de corrosão do zinco em solução aquosa ácida contendo íons hidrogênio e oxigênio dissolvido, envolvendo duas reações catódicas simultâneas à reação anódica. Adaptação a partir de [1,125,131,133].

A situação mais conhecida da conversão de um metal em um produto de corrosão não metálico é o enferrujamento de peças de ferro ou de aço comum ao carbono em solução aquosa, cuja reação é similar àquela apresentada em (3.10). Na verdade, esse processo ocorre em duas etapas. Primeiramente, Fe é oxidado a  $\text{Fe}^{+2}$ , formando o hidróxido ferroso  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  [125]:



Em seguida, ele é oxidado a  $\text{Fe}^{+3}$ , formando o hidróxido férrico  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :



O composto  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  é o produto de corrosão popularmente conhecido como ferrugem, de coloração marrom-alaranjada, que assemelha-se à hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) na forma hidratada ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Assim sendo, a formação da ferrugem é uma tentativa do metal em retornar a sua condição de maior estabilidade termodinâmica (na forma de hematita, óxido de ferro mais comumente encontrado na natureza) [125]. Verifica-se, portanto, que os íons metálicos podem

permanecer dissolvidos na solução, como na Reação (3.2), ou formar compostos insolúveis ao se combinarem com elementos não metálicos, como na Reação (3.12).

### 3.3 – Potencial Eletroquímico de um Eletrodo e Dupla Camada Elétrica (DCE)

Os exemplos até aqui apresentados envolveram dois metais: zinco e ferro. Como é de se presumir, esses e os demais metais e ligas apresentam diferentes tendências à dissolução (oxidação e formação de íons). A capacidade para tal está diretamente ligada à magnitude da energia liberada durante o processo (indicada na reação (3.1)), a qual varia de material para material e com as características da solução, tais como temperatura e grau de agitação [28]. Essa energia pode ser representada por um *potencial eletroquímico*, que é característico do material (eletrodo) quando imerso em uma determinada solução aquosa contendo íons (eletrólito). Sabe-se também que essa imersão desencadeia a formação de uma estrutura interfacial bastante complexa. Proposta e batizada de *Dupla Camada Elétrica* (DCE) por Von Helmholtz, em 1853, o seu modelo foi sendo aperfeiçoado por Gouy e Chapman (1913), Stern (1924) e Grahame (1947) [129], conforme descrito a seguir.

Os íons (cátions e ânions) presentes em uma solução estão carregados e, por conseguinte, possuem um campo elétrico associado devido à perda ou ganho de elétrons. Moléculas polares<sup>4</sup> e assimétricas de água (H<sub>2</sub>O), igualmente presentes, possuem uma extremidade positiva (átomos de hidrogênio) e outra negativa (átomos de oxigênio), agindo então como pequenos dipolos elétricos. Por causa disso, essas moléculas são atraídas para junto dos íons carregados e se alinham na direção de seus campos elétricos. Como o campo é mais forte nas proximidades do íon, algumas moléculas de água localizam-se bem junto a este, formando a chamada *bainha de solvatação primária* [129,134]. O íon solvatado (circundado pela bainha) é denominado de *aquo-íon*. A atração nessa região é forte o bastante para permitir que as moléculas de água se movam junto com o íon, através da solução. Fora dessa região primária, o campo elétrico torna-se mais fraco, mas é ainda capaz de perturbar as moléculas de água adjacentes. Ao conjunto de moléculas que são perturbadas, mas não se movem junto com o íon, dá-se o nome de *bainha de solvatação secundária*. A Fig. 3.2a ilustra essas duas regiões formadas em torno de um íon positivo (cátion<sup>5</sup>).

---

<sup>4</sup> Moléculas polares são moléculas cujo centro de gravidade das cargas positivas não coincide com o centro de gravidade das cargas negativas [129].

<sup>5</sup> Cátions são relativamente menores do que ânions. Por isso, o campo elétrico próximo aos primeiros é mais forte, fazendo com que as moléculas de água sejam preferencialmente atraídas para eles [134].

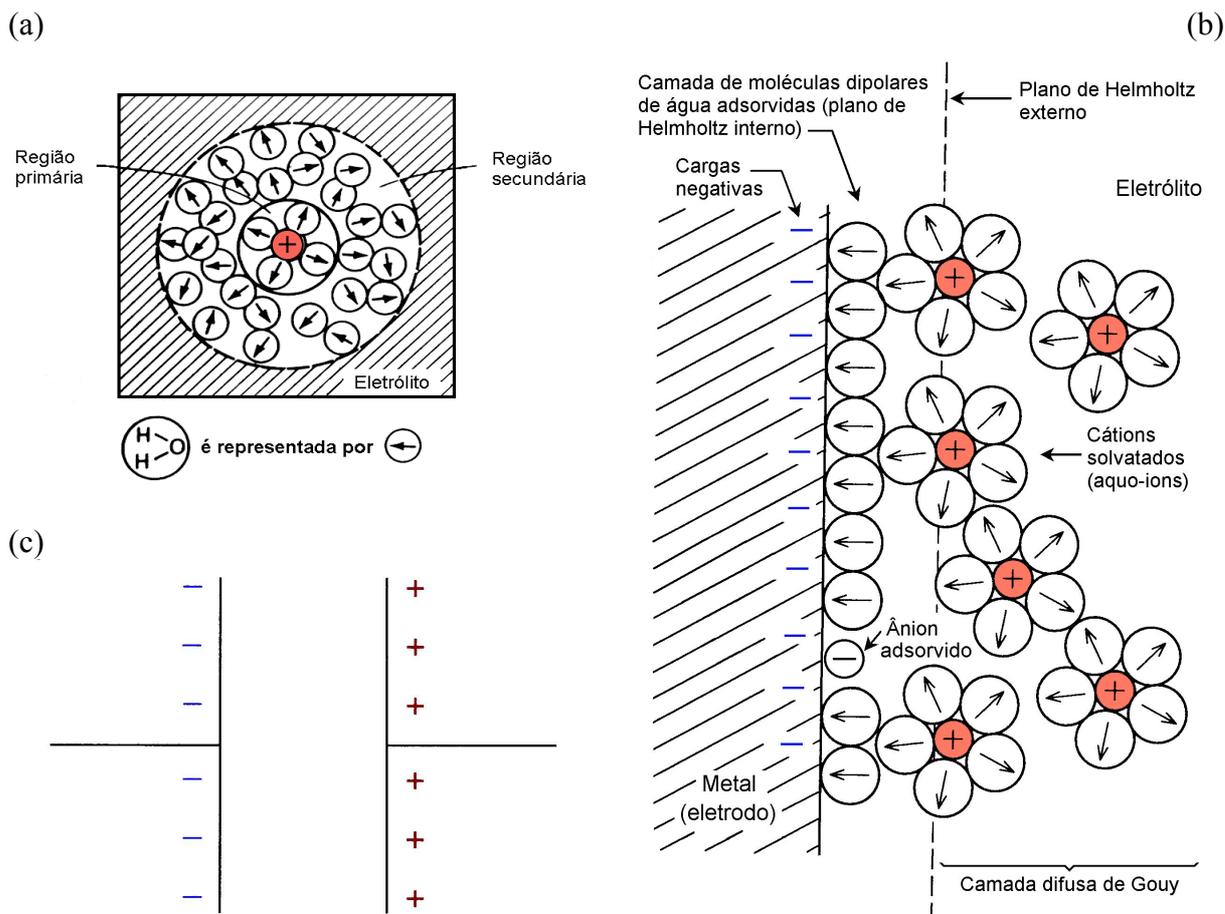


Figura 3.2 – (a) Processo de hidratação de um íon positivo (cátion) presente em uma solução aquosa; (b) Ilustração esquemática da interface eletrodo/eletrólito, mostrando a formação da dupla camada elétrica (DCE); (c) Capacitor elétrico equivalente. Adaptada de [1,126,129].

Quando um metal contendo elétrons livres entra em contato com o eletrólito, a diferença de potencial (químico + elétrico) estabelecida entre ambos faz com que alguns dos átomos do primeiro se dissolvam no segundo, na forma de íons metálicos, deixando o metal com um excesso de elétrons (ou seja, carregado negativamente)<sup>6</sup>. Em consequência disso, uma diferença de potencial elétrico é também gerada na interface eletrodo/eletrólito, o que provoca a formação de um campo elétrico forte, que por sua vez exerce uma grande influência sobre a porção de solução adjacente ao eletrodo (metal). Com isso, íons não solvatados ou parcialmente solvatados, bem como moléculas de água, são atraídos e adsorvidos na superfície do eletrodo. O plano que une o centro desses íons é hoje reconhecido na literatura [1,129,134] como *Plano de Helmholtz Interno* (PHI). Adicionalmente, ao conjunto formado

<sup>6</sup> Dependendo da natureza do metal, o contrário também é possível: íons metálicos presentes no eletrólito podem receber elétrons do metal e se incorporar ao reticulado cristalino, deixando o metal com falta de elétrons (ou seja, carregado positivamente) [132].

pelas cargas negativas na superfície do metal e o PHI atribui-se por vezes o nome de *Camada Compacta* [126].

Uma vez formado, o PHI passa a limitar a distância que os íons solvatados (cátions hidratados ou aquo-íons, no caso) podem se aproximar da interface. Da mesma maneira, a bainha de solvatação primária em cada íon (Fig. 3.2a) colabora para essa limitação. Como consequência, forma-se um segundo plano de cargas positivas localizado a uma distância fixa do metal. Esse plano, unindo o centro dos cátions solvatados, é conhecido como *Plano de Helmholtz Externo* (PHE) [1,129,134]. A partir desse plano, o excesso de íons positivos vai diminuindo gradativamente até atingir o seio da solução, onde se anula. A essa região intermediária dá-se o nome de *camada difusa de Gouy*.

A Fig. 3.2b apresenta um diagrama esquemático reunindo todos esses componentes que propiciam a formação da *Dupla Camada Elétrica* (DCE), a qual é caracterizada pela presença de um excesso de cargas negativas em uma das faces e de positivas na outra. A espessura da DCE é da ordem de 0,2 a 10 nm [126] e, devido a sua estrutura, ela é muitas vezes associada a um capacitor elétrico carregado<sup>7</sup>, conforme ilustrado na Fig. 3.2c. À diferença de potencial eletroquímico (potencial químico + potencial elétrico) correspondente, após o estabelecimento do equilíbrio, denomina-se *potencial de equilíbrio* ou *potencial eletroquímico de um eletrodo* [129]. A presença da DCE (acompanhada de seu campo elétrico) impõe uma barreira contra transferências adicionais de elétrons, inibindo assim novas reações eletroquímicas na superfície e mantendo a diferença de potencial entre o metal e o eletrólito vizinho. Em outras palavras, a formação da DCE resulta em uma barreira energética que precisa ser vencida, sendo de grande importância nos processos de corrosão metálica [1,134]. O tempo de formação e a estabilidade dessa DCE variam muito de metal para metal, conforme será discutido mais adiante.

De forma simplificada, o potencial eletroquímico de um eletrodo pode ser visualizado em uma curva de polarização<sup>8</sup> para um *eletrodo único*, conforme mostrada na Fig. 3.3a. Esta curva relaciona a corrente elétrica que passa através da interface e o potencial resultante que mantém o equilíbrio dinâmico (situação de uma única reação de eletrodo, tal qual a reação de dissolução do zinco – Reação 3.2). A posição onde as magnitudes de corrente anódica e catódica se equivalem define este potencial (equilíbrio). Tradicionalmente, porém, a forma

---

<sup>7</sup> Um capacitor consiste de duas ou mais “placas condutoras” separadas por um isolante ou material não condutor, utilizado para armazenar carga elétrica.

<sup>8</sup> A polarização é definida como a magnitude da variação de carga elétrica de um eletrodo, e será descrita na Subseção 3.5.

mais usual de se comparar curvas de polarização de diferentes metais é adotando-se uma escala logarítmica para os valores de corrente (ou densidade de corrente<sup>9</sup>) - Fig. 3.3b.

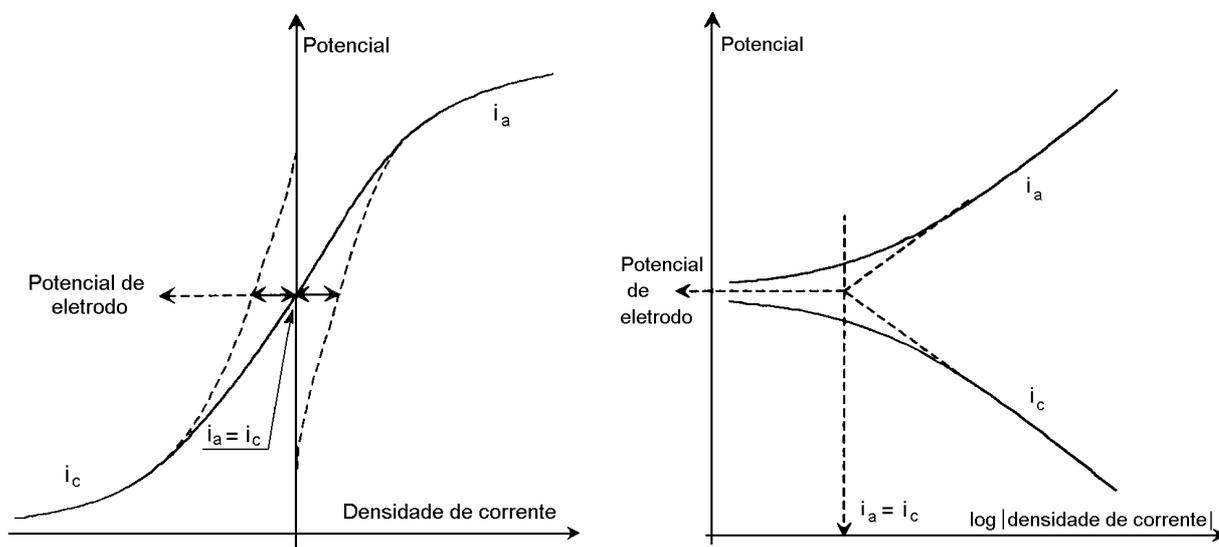


Figura 3.3 – (a) Forma esquemática de uma curva de polarização para um eletrodo único; (b) Representação de (a) com abscissa em escala logarítmica. Adaptada a partir de [102,135].

### 3.4 – Potencial de Corrosão e Curva de Polarização de um Eletrodo Múltiplo

Conforme já mencionado anteriormente, um metal corroendo implica, na realidade, na coexistência de no mínimo duas reações parciais de eletrodo. Sendo que ambas ocorrem sobre o mesmo metal, este é denominado um *eletrodo múltiplo* [102] ou *misto* [126,129]. A reação detendo o potencial de eletrodo menos nobre é a reação anódica e a outra é a reação catódica, assim como apresentado na Fig. 3.4a, novamente para a corrosão do zinco. A versão correspondente com a corrente em escala logarítmica é mostrada na Fig. 3.4b. A curva de polarização para um eletrodo múltiplo pode ser determinada pela soma linear de duas reações de eletrodo único. Por sua vez, o potencial resultante será definido onde a corrente anódica tornar-se igual à corrente catódica. Esse potencial é o *potencial de corrosão* ( $E_{\text{corr}}$ ) do metal que está corroendo, no meio específico. As correntes anódica e catódica correspondentes definem a corrente (ou *densidade de corrente*) de corrosão do eletrodo ( $i_{\text{corr}}$ ). Contudo, como as reações parciais de eletrodo não podem ser medidas separadamente, os valores de corrente (ou densidade de corrente) também não podem ser determinados diretamente.

<sup>9</sup> Valores de corrente (I) são freqüentemente alterados para valores de densidade de corrente (i) ( $i = I/A$ , A = área) visando permitir a comparação de resultados medidos em corpos de prova de diferentes tamanhos.

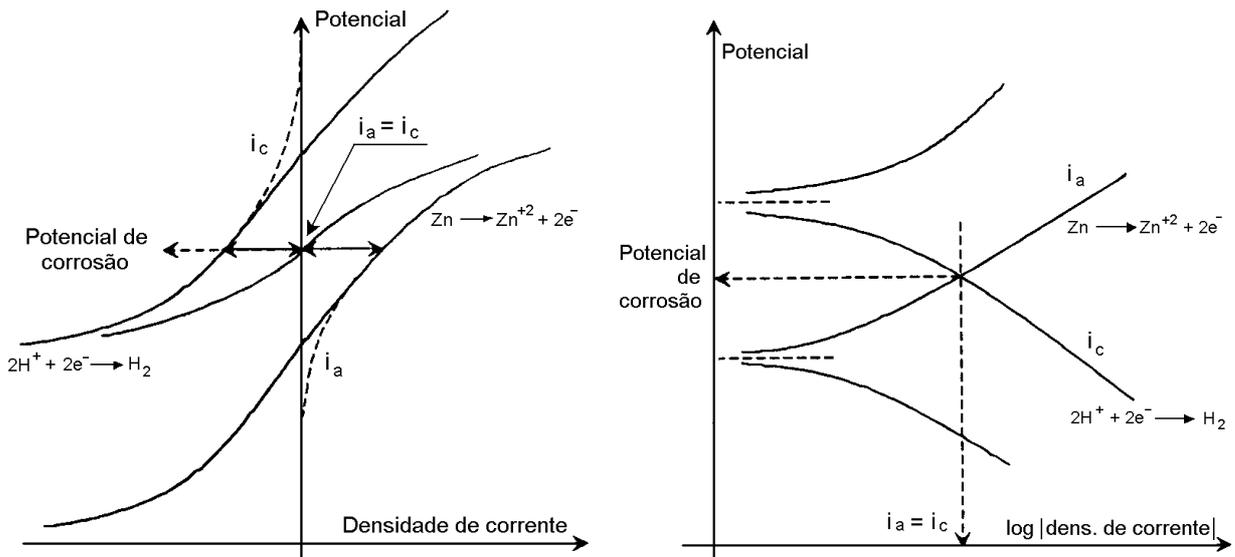


Figura 3.4 – (a) Forma esquemática de uma curva de polarização para um eletrodo múltiplo; (b) Representação de (a) com abscissa em escala logarítmica. Adaptação de [102,135].

O valor do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) é uma boa indicação de natureza termodinâmica sobre o comportamento eletroquímico do metal. Esse valor, que também não pode ser medido diretamente, é obtido por meio de comparação com um potencial eletroquímico de referência, fornecido por um *eletrodo de referência* ( $ER^{10}$ ). Por ser uma grandeza de natureza termodinâmica, o mesmo indica a tendência à dissolução do metal. Um eletrodo de referência mantém um potencial constante e praticamente independente das condições experimentais, dentro de condições de operação especificadas (temperatura, pressão, etc...) [1]. Assim como  $E_{\text{corr}}$ , a quantidade de polarização é uma forma muito útil de se obter informações de natureza termodinâmica do comportamento eletroquímico de um metal em um eletrólito específico [102]. Diversas técnicas de ensaios baseadas em polarização serão apresentadas na Seção 3.7.

### 3.5 – Polarização e Passividade

Reações eletroquímicas anódicas e catódicas, como as apresentadas em (3.2) e (3.3), conseguem prosseguir somente com taxas finitas. Se mais elétrons são disponibilizados para a Reação (3.2), o potencial na superfície do metal torna-se mais negativo, sugerindo que elétrons em excesso contendo suas cargas negativas se acumulam na interface metal/solução (ou eletrodo/eletrólito), esperando pela reação. Ou seja, a reação deixa de ser rápida o bastante

<sup>10</sup> Dois ER's comerciais foram usados neste trabalho, conforme serão descritos na Subseção 5.4.3.

para acomodar todos os elétrons disponíveis. Essa variação negativa de potencial é chamada de *polarização catódica*. Analogamente, uma deficiência de elétrons no metal, liberados na interface pela Reação (3.3) produz uma variação positiva de potencial, chamada de *polarização anódica*. Quando essa deficiência (polarização) aumenta, a tendência de dissolução anódica (oxidação) também se torna maior. A polarização anódica, portanto, representa uma força motriz para que a corrosão ocorra segundo a reação (3.2) [1,125,133]. As duas principais formas de polarização (por ativação e por difusão) serão explicadas na Subseção 3.7.3.

Para muitos metais, incluindo ferro, níquel, cromo, titânio e cobalto, a taxa de corrosão passa a diminuir em uma região de potenciais acima de um certo valor crítico, chamado aqui de  $E_p$  (Fig. 3.5). Essa maior resistência à corrosão, a despeito de uma elevada força motriz atuante para que ocorra corrosão (ou seja, uma elevada polarização anódica), é conhecida como *passividade* [1,132,136,137]. Para potenciais abaixo de  $E_p$ , o metal corrói sob taxas relativamente elevadas (estado ativo), enquanto as taxas de corrosão na região passiva (Fig. 3.5) são muito baixas (por ex., reduções de  $10^3$  a  $10^6$  vezes com relação à região ativa são facilmente alcançadas).

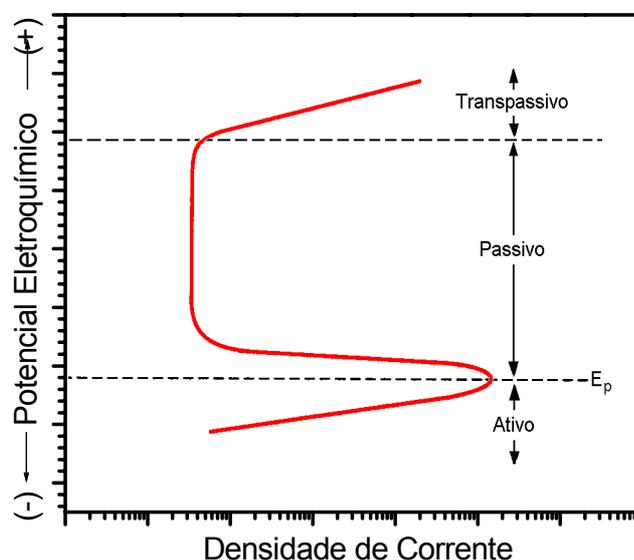


Figura 3.5 – Curva de polarização esquemática para um metal que exhibe uma transição ativo-passiva (região passiva formada para potenciais oxidantes  $> E_p$ ). Adaptada de [1].

Do ponto de vista microestrutural, a passivação é causada pelo surgimento de óxidos e oxi-hidróxidos na forma de filmes superficiais finos, extremamente aderentes e impermeáveis que agem como uma barreira protetora contra a reação de dissolução anódica. Dependendo do potencial ou da capacidade oxidante da solução (eletrólito), determinados metais ou ligas

metálicas podem se apresentar no estado passivo (acima de  $E_p$ ) ou no estado ativo (abaixo de  $E_p$ ). Um exemplo clássico é o aço inoxidável austenítico 304, que é passivo em água do mar aerada e ativo em água do mar deaerada [1] – ver indicação no diagrama da Fig. 3.6b. Sato [138] publicou uma revisão completa sobre a passivação de metais, enquanto Haruyama [139] comparou a potencialidade de diversas técnicas eletroquímicas quando aplicadas no estudo de fenômenos de passivação em metais. Enquanto isso, Reboul *et al.* [140] discutem a relação entre a passividade do alumínio puro a sua susceptibilidade à formação de pites de corrosão. Um sistema com boa capacidade de passivação apresenta densidades de corrente abaixo de  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  na região respectiva sobre a curva [102].

### 3.6 – Formas de Corrosão

Sob o aspecto morfológico, um processo corrosivo pode se manifestar de muitas maneiras sobre a superfície de um material metálico. Diferentes modos de classificação são encontrados na literatura, sendo que as principais formas de manifestação podem ser resumidas em: *uniforme*, *galvânica*, *puntiforme (por pites ou alveolar)*, *por frestas (“crevice corrosion”)*, *intergranular*, *lixiviação seletiva de elemento de liga (“dealloying”)*, *corrosão-erosão e corrosão sob tensão* [1,125,131,133]. No âmbito do presente estudo, cinco dessas formas de corrosão serão tratadas com maior ou menor profundidade e, por isso, são esquematicamente apresentadas na Fig. 3.6a. A corrosão uniforme responde pela maior parcela de material consumido por este tipo de deterioração, enquanto as outras formas localizadas de corrosão são mais perigosas, difíceis de se prever e de se controlar. Mesmo não sendo responsáveis por grandes perdas de material, estes processos de penetração a partir da superfície e conseqüentes falhas (muitas vezes catastróficas) são bem mais rápidos.

Dentre as formas apresentadas, a corrosão galvânica é, obviamente, a que tem uma relação direta com revestimentos metálicos protetores, aspergidos sobre substratos também metálicos. Apesar de ser abordada tradicionalmente como uma “forma de corrosão”, ela pode ser considerada, na essência, um tipo de mecanismo de corrosão, pois qualquer uma das outras modalidades citadas pode ser acelerada por efeitos de natureza galvânica [141]. O princípio da corrosão galvânica baseia-se no fato de que dois materiais metálicos diferentes possuem potenciais de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) também diferentes quando imersos em um eletrólito. O diagrama da Fig. 3.6b apresenta as chamadas *séries galvânicas em água no mar*, comparando faixas de valores de  $E_{\text{corr}}$  para muitos metais e ligas metálicas, utilizados regularmente na construção mecânica.

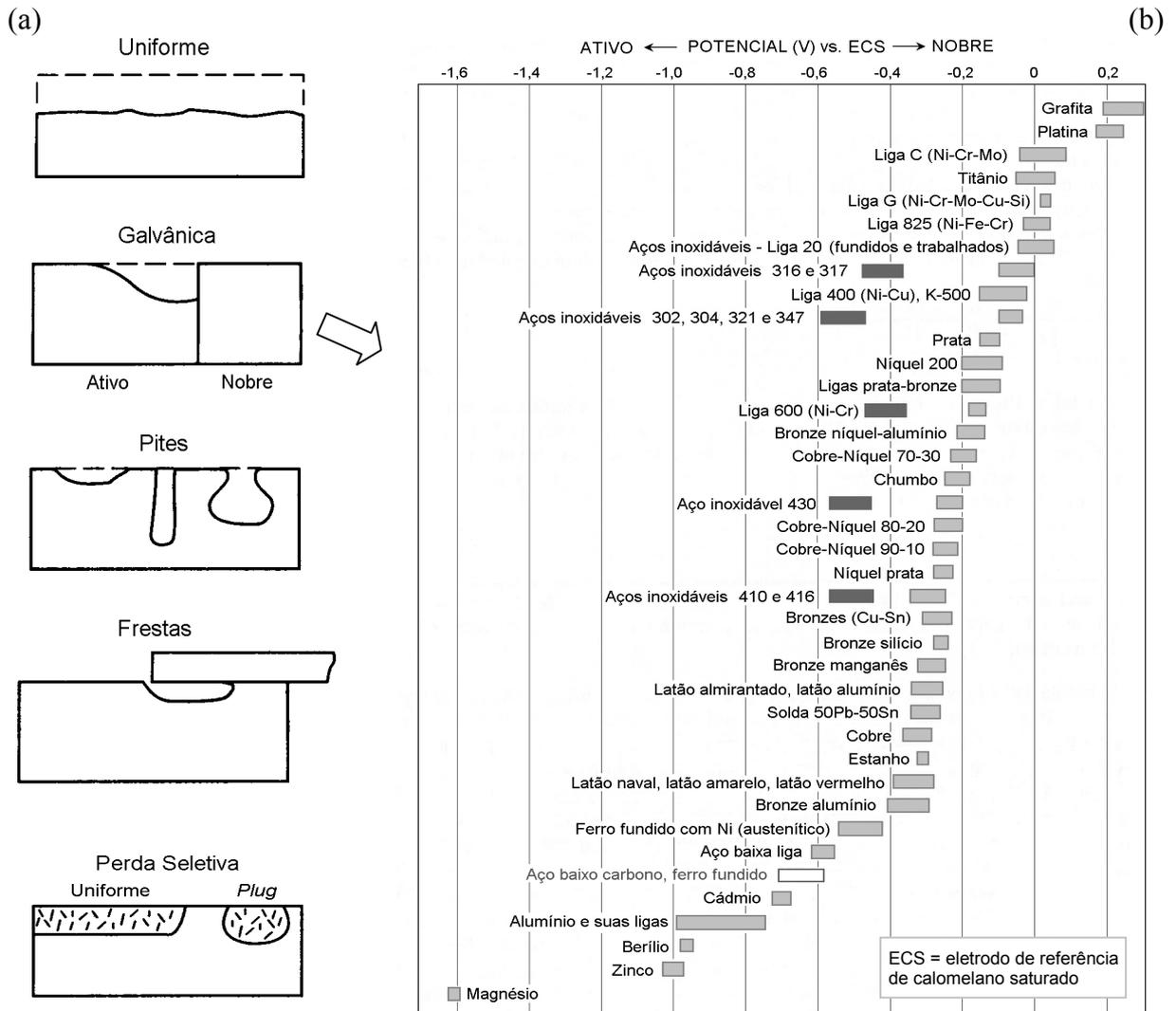


Figura 3.6 – (a) Representação esquemática de diferentes formas de corrosão (adaptação a partir de [1]); (b) Séries galvânicas para a água do mar. Indicações em cinza escuro referem-se ao comportamento ativo para ligas ativo-passivas, enquanto a indicação em branco representa a posição relativa do aço carbono (adaptação a partir de [141]).

Os efeitos do acoplamento de dois metais dissimilares (A e B, no exemplo) podem também ser representados sobre uma curva de polarização (Fig. 3.7). Antes do acoplamento, o metal A estava corroendo com uma densidade de corrente “ $i_{\text{corr}} \text{ Metal A}$ ” a um potencial “ $E_{\text{corr}} \text{ Metal A}$ ”. Enquanto isso, o metal B estava corroendo a um potencial significativamente menor (“ $E_{\text{corr}} \text{ Metal B}$ ”), por ser *menos nobre* ou *mais ativo* do que A. Após o acoplamento (A+B), têm-se (os efeitos correspondem aos números indicados na figura):

- 1) a corrente catódica total aumenta, pois o tamanho total da amostra corroendo (metal) é ampliado com o acoplamento (este efeito é mostrado de forma exagerada sobre o gráfico);
- 2) a corrente anódica total também aumenta, pois o somatório de suas reações anódicas individuais determinará a corrente anódica resultante;

3) a interseção entre a corrente catódica total e a corrente anódica total ( $i_a = i_c$ ) determinará o novo potencial de corrosão;

4) Para este novo potencial de corrosão, o metal A passará a corroer com uma corrente “ $i_{\text{corr}} \text{ Metal A (A+B)}$ ”, que é *menor* do que a corrente de corrosão deste metal antes do acoplamento;

5) Ao mesmo tempo, o metal B passará a corroer com uma corrente “ $i_{\text{corr}} \text{ Metal B (A+B)}$ ”, a qual é *maior* do que a corrente de corrosão deste metal antes do acoplamento.

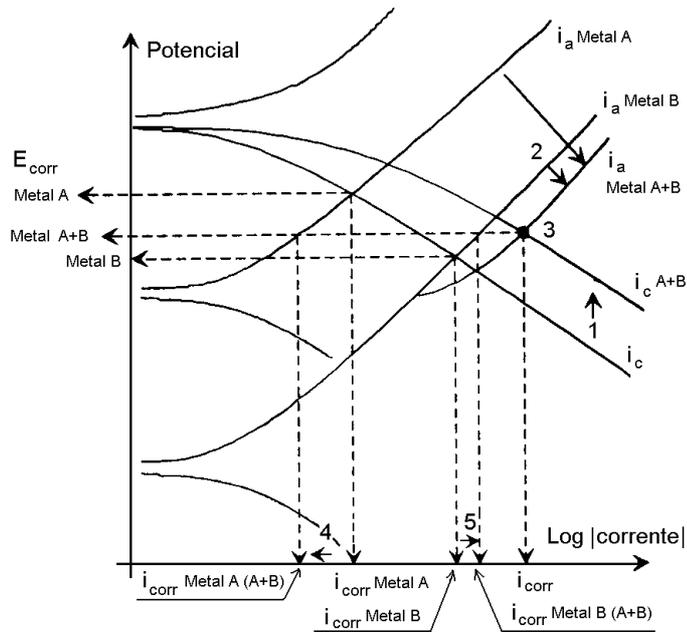


Figura 3.7 – Representação esquemática do efeito do acoplamento de dois metais dissimilares A e B sobre a curva de polarização. Adaptação a partir de [102].

A essa forma de proteção em que um metal (B, no caso) passa a corroer mais rapidamente, enquanto o outro (A, no caso) torna-se protegido (passa a corroer muito lentamente), dá-se o nome de *proteção catódica*. Portanto, qualquer um dos materiais relacionados na Fig. 3.6b será preferencialmente corroído quando acoplado a outro material com um potencial mais positivo (ou nobre). Um experimento prático realizado com metais dissimilares irá exemplificar estes diferentes comportamentos na Subseção 4.1.2. Estudos mais detalhados sobre todas as principais formas de corrosão metálica podem ser encontrados na literatura especializada [1,133,140-145].

### 3.7 – Técnicas de Ensaio Eletroquímicas

Através da alta sensibilidade de alguns equipamentos eletrônicos modernos, pequenos sinais de corrosão metálica podem ser detectados e medidos muito antes que o acúmulo de produtos de corrosão, sobre a superfície, seja suficiente para permitir a sua observação a olho

nu ou, então, o metal sofra uma variação de massa grande o bastante que possa ser distinguida em uma balança analítica de alta resolução [146,147]. Exemplificando, o efeito teórico da ação de uma densidade de corrente de corrosão de apenas  $3 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup> sobre o ferro representa uma perda de massa de aproximadamente  $1,1 \times 10^{-5}$  gramas, depois de 5 meses. Esse dano surge como um minúsculo ponto de ferrugem sobre a superfície do metal, do tamanho da ponta de um alfinete. Se por um lado, essa quantidade de produto de corrosão não altera a massa do metal e é muito difícil de ser observada, por outro lado ela pode ser facilmente medida (como uma corrente elétrica) em um equipamento eletrônico.

Essas técnicas de ensaio fazem uso, então, da própria natureza eletroquímica dos processos de corrosão metálica [146]. Basicamente, uma fonte de potência externa<sup>11</sup> é usada para polarizar o corpo de prova de interesse imerso no eletrólito, denominado de *eletrodo de trabalho* (ET) ou de teste. A excitação imposta ao sistema induz ao afastamento da interface metal/eletrólito de suas condições de equilíbrio, o que acaba gerando um fluxo de corrente elétrica mensurável. A corrente resultante, que pode ser anódica, quando o metal é polarizado no sentido positivo a partir de seu potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), ou catódica, quando a polarização ocorre no sentido oposto, flui através de um eletrodo inerte, chamado de *contra-eletrodo* (CE), geralmente de platina (Pt). Portanto, a monitoração da relação existente entre os valores de tensão aplicada (variável independente) e corrente correspondente medida (variável dependente) é uma ferramenta muito útil para estimar a resistência à corrosão de um metal ou liga metálica em um determinado eletrólito, pois mede a taxa de reação do eletrodo expressa como uma densidade de corrente [1,145,148].

Quando o corpo de prova é um revestimento aspergido com a morfologia da Fig. 2.2a, nenhuma técnica de medição individual é capaz de determinar, com total confiabilidade, a resistência à corrosão de um material revestido [149]. Somente com a combinação de diferentes métodos é possível se obter um conjunto de informações razoavelmente consistente sobre o comportamento à corrosão. No caso de revestimentos a base de alumínio, com susceptibilidade a processos de passivação, tais métodos devem incluir ensaios de média e longa duração [150]. Forshee [151-153] fez uma revisão sobre vinte possíveis ensaios acelerados de corrosão, incluindo diversas técnicas de ensaio eletroquímico. Conforme indicam publicações disponíveis na literatura [103,104,154-158], essas técnicas têm sido de grande utilidade para o estudo de características microestruturais dos revestimentos, principalmente dados relacionados à porosidade dos mesmos.

---

<sup>11</sup> Esta fonte de potência é, na prática, um potenciostato, aparelho que é capaz de manter uma diferença de potencial pré-estabelecida entre o eletrodo de referência (ER) adotado e o eletrodo de trabalho (ET).

### 3.7.1 – Monitoração do Potencial de Corrosão ( $E_{\text{corr}}$ vs. $t$ )

Do ponto de vista da resistência à corrosão de um metal específico (ET), o parâmetro mais comum e simples de ser medido é o seu potencial de corrosão em circuito aberto ( $E_{\text{corr}}$  ou *OCP – Open Circuit Potential*) [133,146,147]. Logo após o metal ser exposto ao eletrólito, ocorre uma variação desse potencial ao longo de um determinado tempo, intervalo este necessário para que o metal possa transformar o filme óxido, normalmente formado sobre a sua superfície, na dupla camada elétrica (DCE) descrita na Seção 3.3. Ou seja, a mudança de potencial se deve a um processo de acomodação eletroquímica entre essa DCE e o eletrólito.

Tipicamente, um aumento de  $E_{\text{corr}}$  ocorre quando sobre a superfície do metal se forma um filme passivo denso que protege o mesmo do prosseguimento do processo corrosivo. Por outro lado, quando sobre a superfície do metal se forma uma camada de hidróxido porosa que somente consegue diminuir as taxas de reação, mas não protege o material de corrosão adicional, um decréscimo no valor de  $E_{\text{corr}}$  passa a ser observado. Portanto, a monitoração de  $E_{\text{corr}}$  ao longo do tempo pode ser usada para se determinar o tempo mínimo necessário até que o metal atinja o seu estado de equilíbrio em um eletrólito em particular [146].

No caso de revestimentos metálicos aplicados sobre um substrato também metálico, escopo do presente estudo, ensaios de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$  permitem conhecer o comportamento geral à corrosão dos mesmos, fornecendo a diferença relativa entre os valores de  $E_{\text{corr}}$  do revestimento e do substrato, situação em que possíveis interações galvânicas podem ser detectadas. Adicionalmente, o grau de recobrimento do substrato pelo revestimento pode ser estimado a partir da comparação entre os potenciais de amostras revestidas e não revestidas [102,159]. Um arranjo de dois eletrodos padrão utilizado em um ensaio de monitoração do potencial de corrosão será apresentado de forma esquemática na Fig. 5.7a.

Por fim, deve ser lembrado que nenhuma corrente externa flui na direção ou a partir de um metal (ET), quando este se apresenta a um potencial de circuito aberto ( $E_{\text{corr}}$ ), mesmo que ele esteja corroendo e, portanto, haja uma corrente de corrosão  $I_{\text{corr}}$ . Para que correntes elétricas possam vir a ser medidas, o potencial  $E_{\text{corr}}$  do metal precisa ser movido de sua posição de equilíbrio, o que é feito na prática com ensaios eletroquímicos de polarização, conforme descritos a seguir.

### 3.7.2 – Resistência à Polarização ( $R_p$ )

Alguns pesquisadores [160,161] observaram experimentalmente que o grau de polarização a uma dada corrente aplicada era maior para uma taxa de corrosão menor. Adicionalmente, uma aparente linearidade foi verificada desde a origem da curva de

polarização até sobrevoltagens (tanto positiva como negativa) de alguns poucos milivolts (mV). Ou seja, percebeu-se que a inclinação desta curva (linear) era inversamente proporcional à taxa de corrosão. Por esse motivo, o método foi inicialmente referido como “*método de polarização linear*”. Todavia, foi constatado subsequenteemente que a linearidade, para muitos casos práticos, se apresentava restrita em termos de faixa de potenciais [162]. Além disso, comprovou-se que a resistência à polarização era independente do grau de linearidade. Em razão disso tudo, *método de resistência à polarização* tem se tornado o nome mais aceito nos dias atuais [1].

A resistência à polarização ( $R_p$ ) pode também ser entendida como a resistência que um metal oferece à oxidação durante a aplicação de um potencial externo [148]. Em um experimento de  $R_p$ , os dados são obtidos a partir da aplicação de um pequeno espectro de potenciais em torno do potencial de corrosão<sup>12</sup> (tipicamente  $-25 \text{ mV} \leq E_{\text{corr}} \leq +25 \text{ mV}$ , ou menor). Valores correspondentes de corrente (ou densidade de corrente) são gerados, os quais, quando relacionados aos valores de potencial aplicados, originam uma curva cuja inclinação ( $\Delta E/\Delta i$ ) da região linear na origem (para  $i = 0$ ) representa a resistência à polarização (essa inclinação tem unidades de resistência elétrica, daí o seu nome). A taxa de varredura normalmente aplicada é em torno de  $0,1 \text{ mV/s}$  [148].

Na Fig. 3.8 a área circular pontilhada indica a localização do espectro de potenciais relativo ao ensaio de  $R_p$ , sobre uma curva de polarização genérica. Entretanto, para facilitar a medição, os dados são normalmente apresentados em um gráfico de escalas lineares, como aquele exemplificado para o aço St 37 na Fig. 3.9.

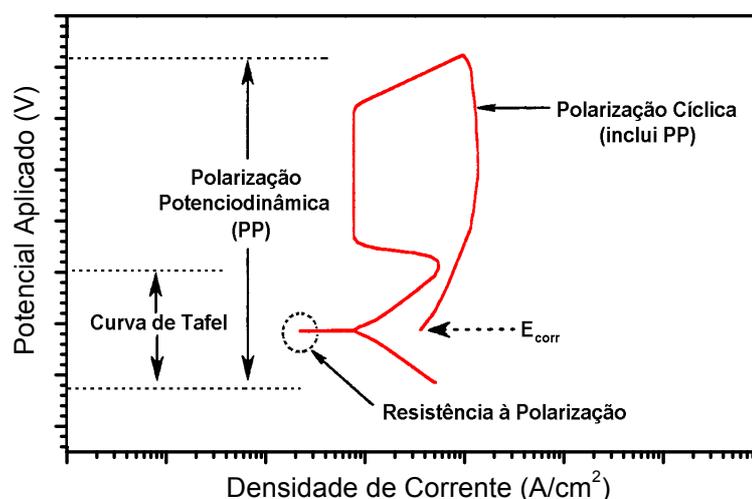


Figura 3.8 – Representação esquemática de uma curva de polarização com indicação de quatro técnicas de ensaio eletroquímicas de corrente contínua (Adaptada a partir de [146]).

<sup>12</sup> O valor de  $E_{\text{corr}}$  é previamente determinado em um ensaio de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$ .

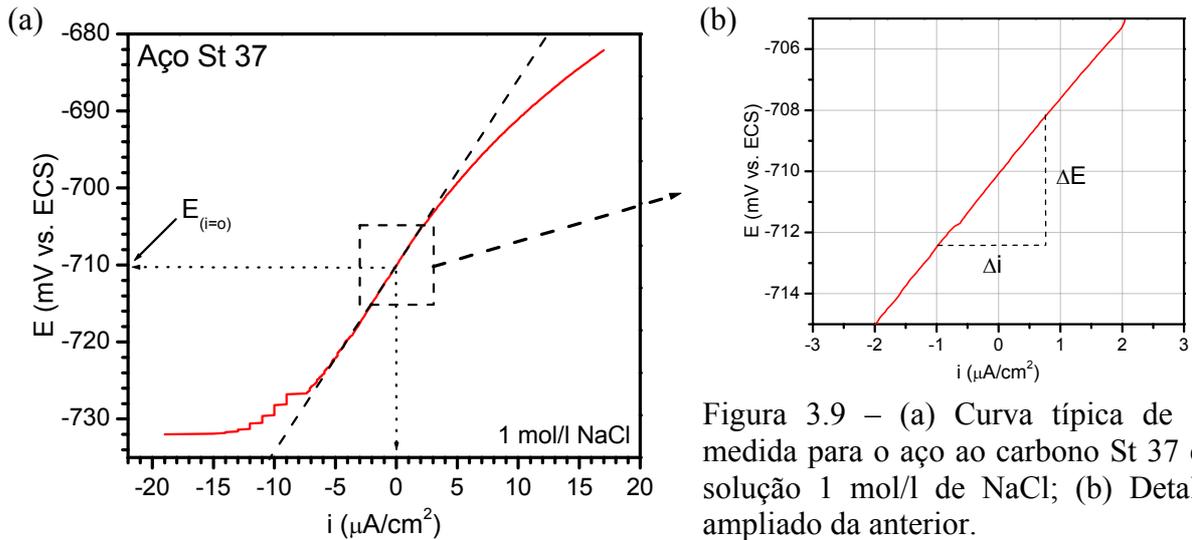


Figura 3.9 – (a) Curva típica de Rp medida para o aço ao carbono St 37 em solução 1 mol/l de NaCl; (b) Detalhe ampliado da anterior.

A taxa de corrosão de um metal está diretamente relacionada a sua Rp em um determinado meio, podendo ser calculada a partir dela. Stern & Geary [162] derivaram a seguinte relação matemática, requerida para calcular a taxa de corrosão (via densidade de corrente de corrosão) a partir de uma curva de polarização:

$$i_{\text{corr}} = [(\beta_a \beta_c)] / [2,3 (Rp) (\beta_a + \beta_c)] \tag{3.13}$$

- onde:  $i_{\text{corr}}$  = Densidade de corrente de corrosão ( $A/cm^2$ )
- $\beta_a$  = Inclinação anódica de Tafel (V/ década de corrente)\*
  - $\beta_c$  = Inclinação catódica de Tafel (V/ década de corrente)\*
  - $(\beta_a \beta_c) / \beta_a + \beta_c$  = Constante de Tafel\*
  - $R_p = \Delta E / \Delta i$  = Inclinação da região linear (junto a  $i = 0$ )
  - $R_p = (\Omega \cdot cm^2)$ ;  $\Delta E = (V)$ ;  $\Delta i = (A/cm^2)$
  - 2,3 = Logaritmo natural de 10

\* Ver Subseção 3.7.3, a seguir.

Portanto, a densidade de corrente de corrosão é inversamente proporcional à resistência à polarização. Uma vez tendo sido determinada  $i_{\text{corr}}$ , a taxa de corrosão<sup>13</sup> pode ser calculada com a seguinte equação [148]:

$$TC = K i_{\text{corr}} P / A \rho \tag{3.14}$$

onde:

- TC = Taxa de corrosão (mm/ano)
- K = Fator de conversão para unidades métricas

<sup>13</sup> Conhecendo-se a perda de massa “M” em (mg), a densidade do material “ρ” em ( $g/cm^3$ ), a área “A” em ( $cm^2$ ) e o tempo “t” em (h), pode-se ainda medir a taxa de corrosão “TC” em (mm/ano) através da seguinte expressão [1,125,126]:  $TC \text{ (mm/ano)} = 87,6 M / \rho A t$  (Norma NACE TM-01-69, com validade para corrosão do tipo uniforme).

$i_{\text{corr}}$  = Densidade de corrente de corrosão ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )

P = Peso equivalente ( $\text{g}/\text{eq.}$ ) = peso molecular do metal dividido pelo número de elétrons em uma reação anódica deste metal

A = Área ( $\text{cm}^2$ )

$\rho$  = Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

A maior vantagem que a técnica de resistência à polarização apresenta, em relação a outras técnicas de medição da corrosão por polarização, baseia-se em sua faixa extremamente pequena de potenciais aplicados, tornando-a um ensaio essencialmente não-destrutivo [1,146,148]. Conseqüentemente, diversas medidas de  $R_p$  podem ser realizadas repetidamente sobre o mesmo eletrodo de trabalho<sup>14</sup>, permitindo que as mesmas possam ser usadas em situações tais como: a) monitoração da corrosão por longos períodos; b) determinação do tempo necessário para que um eletrodo de trabalho (ET) passe a apresentar taxa de corrosão em estado estacionário. No âmbito do presente estudo, valores de  $R_p$  permitem estimar a capacidade de proteção que os revestimentos aspergidos oferecem ao material do substrato.

### 3.7.3 – Curvas de Tafel (CT)

Ensaio de resistência à polarização (discutidas na Subseção anterior) são especialmente úteis quando o processo de corrosão precisa ser monitorado por um prazo longo, sem a possibilidade de substituição periódica dos eletrodos de trabalho. No entanto, as taxas de corrosão determinadas a partir de  $R_p$  são somente estimativas das taxas reais, adotadas quando se desconhece o valor das inclinações de Tafel  $\beta_a$  e  $\beta_c$  – a serem descritas na seqüência - e, ao mesmo tempo, se deseja conhecer mais sobre o processo de corrosão em si do que especificamente sua taxa [146]. Por outro lado, o chamado *método de medição de corrosão de Tafel (curvas de Tafel)* emprega um espectro de potenciais mais amplo em relação ao método de  $R_p$  e, por conseguinte, fornece informações mais completas comparativamente ao método de resistência à polarização. Um espectro de potenciais típico para uma curva de Tafel foi também indicado sobre a Fig. 3.8, enquanto o arranjo de três eletrodos normalmente utilizado neste ensaio é o mesmo a ser apresentado na Fig. 5.7b.

Os dados de uma curva de Tafel são, portanto, expressos também como potencial *versus* o logaritmo dos valores de densidade de corrente, com a polarização iniciando geralmente a -250 mV com relação a  $E_{\text{corr}}$  e terminado a +250 mV de  $E_{\text{corr}}$  (espectro de 500 mV). Os ramos anódico e catódico da curva (Fig. 3.10a) correspondem, respectivamente, às reações parciais de corrosão anódica (de oxidação) e catódica (de redução)<sup>15</sup> para um metal.

<sup>14</sup> Por exemplo, um ensaio de  $R_p$  com taxa de varredura de 0,167 mV/s (10 mV/min) entre  $-25 \text{ mV} \leq E_{\text{corr}} \leq +25 \text{ mV}$  é completado em apenas 5 min.

<sup>15</sup>  $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2e^- / \text{Fe}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}^0$  para a corrosão do ferro, por exemplo.

Uma taxa de varredura usual para a construção de uma curva de Tafel é de 0,1 mV/s [148]. Ressalte-se que o potencial relativo ao ponto de inflexão da curva ( $E_{(i=0)}$ ) pode se tornar diferente do potencial de corrosão inicialmente medido ( $E_{\text{corr}}$ ), sempre que a taxa de varredura é tal que os potenciais mudam mais rapidamente do que a dupla camada elétrica (DCE) consegue ajustar sua composição química para cada potencial instantâneo [146].

A forma real que uma curva de Tafel assume advém de como o processo de polarização é controlado, se por ativação ou por difusão [1,129-133,135,146]. A curva é classificada como *controlada por ativação* quando a taxa de corrosão é determinada pela rapidez com que um eletrodo metálico é capaz de transferir seus elétrons às espécies eletroquimicamente ativas do eletrólito (energia de ativação da reação). Uma característica do controle por ativação é o aumento da densidade de corrente com o aumento do potencial para ambos os ramos anódico e catódico e, neste caso, tanto um como outro ramo se tornam razoavelmente lineares a aproximadamente 50 e -50 mV a partir de  $E_{\text{corr}}$ , respectivamente – ver ilustração na Fig. 3.10a.

Por sua vez, uma curva de Tafel é classificada como *controlada por difusão* quando é a taxa de difusão das espécies eletroquimicamente ativas quem determina a taxa de corrosão. Teoricamente, um controle difusional faz com que a corrente (ideal) referente ao ramo catódico se torne constante a  $\approx -50$  mV de  $E_{\text{corr}}$  [1,130,133,135,146]. Entretanto, há curvas controladas por difusão cujas correntes (não-ideais) no ramo catódico aumentam levemente com uma grande variação do potencial (ou sobrepotencial), a partir de  $E_{\text{corr}}$ . Por este motivo, esta corrente catódica de variação lenta ou constante é considerada uma corrente limitada pela difusão – ver ilustração na Fig. 3.10b.

As chamadas inclinações (ou constantes  $\beta_a$  e  $\beta_c$ ) de Tafel têm unidades de “Volts por década de densidade de corrente”, onde uma década representa uma ordem de grandeza na escala de  $i_{\text{corr}}$  (por exemplo, de  $10^3$  para  $10^4$  A/cm<sup>2</sup>). Ou seja, com o auxílio da ilustração fornecida na Fig. 3.10c e, considerando um potencial hipotético de 0,095 V dentro da faixa indicada, a inclinação de Tafel catódica ( $\beta_c$ ) seria estimada como:

$$\beta_c = (0,095 \text{ V}) / (1 \text{ década}) = 0,095 \text{ V/década ou } 95 \text{ mV/década} \quad (3.15).$$

O cálculo da inclinação de Tafel anódica ( $\beta_a$ ) é efetuado de forma análoga. Como foi apresentado na Subseção anterior, essas inclinações podem ser associadas aos dados de ensaios de Rp na determinação de valores de  $i_{\text{corr}}$  e, por conseguinte, de taxas de corrosão.

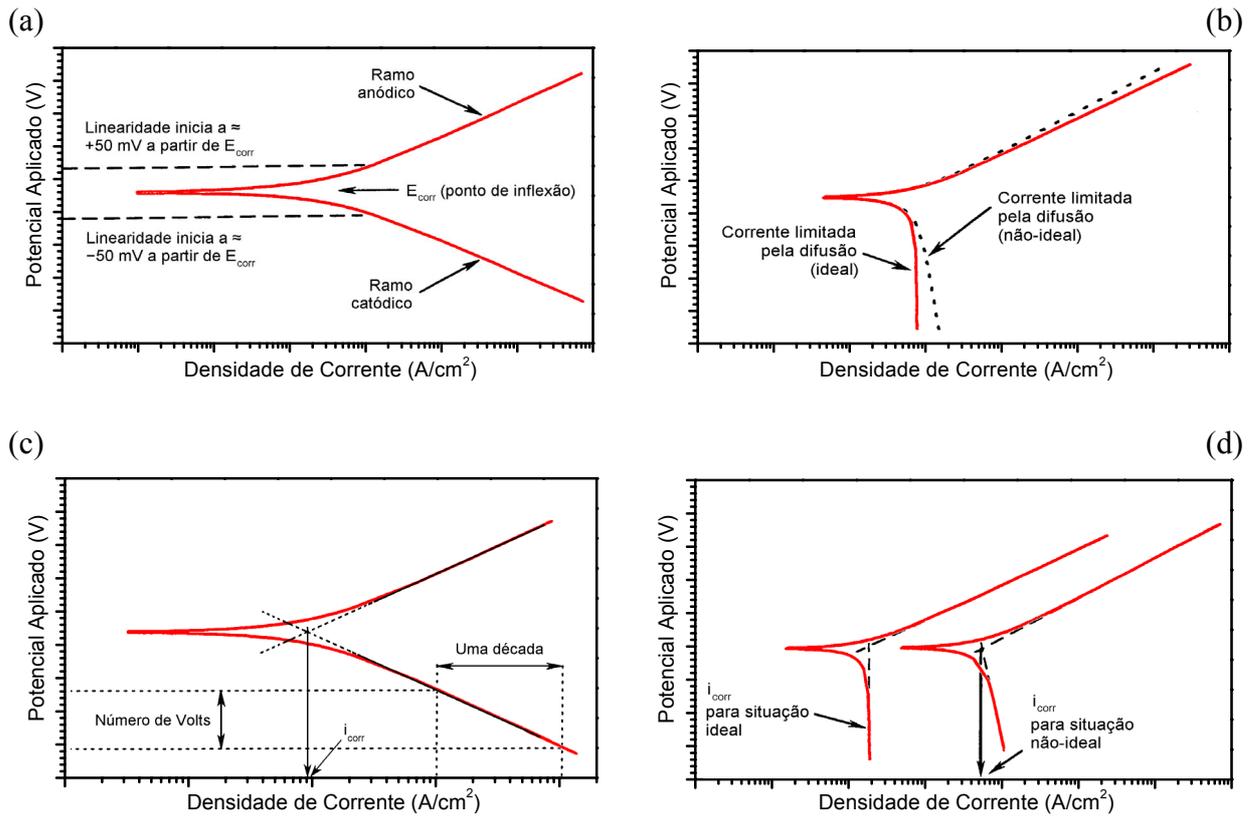


Figura 3.10 – (a) Curva de Tafel para taxas de corrosão controladas por ativação; (b) Curva de Tafel para taxas de corrosão controladas por difusão; (c) Modo de determinação de  $i_{\text{corr}}$  (caso “a”) e das inclinações de Tafel ( $\beta_a$  e  $\beta_c$ ); (d) Modo de determinação de  $i_{\text{corr}}$  para o caso “b”.

Por outro lado, as ilustrações das Figs. 3.10c-d mostram que o valor da densidade de corrente pode ser lida diretamente a partir de uma curva de Tafel, sem a necessidade dos valores de  $\beta_a$  e  $\beta_c$  ou o uso da equação (3.13) de Stern & Geary. O valor de  $i_{\text{corr}}$  para uma curva cujo processo de polarização é controlado por ativação é estimado pela interseção das linhas de extrapolação anódica e catódica junto a  $E_{\text{corr}}$  (ou  $E_{(i=0)}$ ) – Fig. 3.10c. O valor de  $i_{\text{corr}}$  confunde-se com a corrente limitada pela difusão quando ocorre a situação ideal (corrente catódica é constante com um sobrepotencial negativo) – observar lado esquerdo da Fig. 3.10d. Já no caso de uma situação não-ideal (lado direito da Fig. 3.10d), o valor de  $i_{\text{corr}}$  pode ser apenas estimado da mesma forma como mostrado na Fig. 3.10c.

Apesar de sua potencialidade acima demonstrada, o ensaio de Tafel não pode ser usado para determinar, por exemplo, se um sistema metal-eletrólito encontra-se passivado ou, então, no estudo de processos de corrosão localizada, tais como corrosão por pites ou por frestas. Nesses dois casos, curvas com ramos anódicos mais extensos são requeridas, tais como aquelas desenvolvidas em outros ensaios de polarização como os que serão descritos, respectivamente, nas Subseções 3.7.4 e 3.7.5 seguintes.

### 3.7.4 – Polarização Potenciodinâmica (PP)

A técnica de polarização potenciodinâmica (PP) tem provado ser uma ferramenta bastante útil para a caracterização de processos eletroquímicos que ocorrem entre o eletrodo de trabalho e o eletrólito no qual está inserido. No caso de revestimentos aspergidos termicamente, a polarização potenciodinâmica anódica (PPA) – ensaio concentrado sobre o ramo anódico da curva – vem sendo bastante usado para estimar níveis de porosidade e taxas de corrosão [104,117,118,157,158], porém, outra grande potencialidade reside em auxiliar na determinação do comportamento ativo/passivo de um dado sistema metal-solução [139,146,156,163,164].

Um ensaio de PPA utiliza uma faixa de potenciais iniciando tipicamente em  $E_{\text{corr}}$ <sup>16</sup> (ou logo abaixo dele) e caminhando na direção positiva, geralmente até um potencial suficientemente alto para causar a oxidação da solução de teste (eletrólito). A taxa de varredura localiza-se, via de regra, entre 0,1 e 5,0 mV/s (dados mais confiáveis são adquiridos com taxas de varredura mais lentas, pois ela deve ser escolhida de tal forma que permita tempo suficiente para que ocorra o carregamento elétrico completo na interface metal/eletrólito [141]. Um arranjo de três eletrodos padrão utilizado na medição da curva de polarização será apresentado de forma esquemática na Fig. 5.7b.

Um espectro de potenciais típico de um ensaio de polarização potenciodinâmica é indicado na Fig. 3.8, sendo a interpretação dos dados feita geralmente com base nas diferenças relativas observadas em ensaios realizados sobre uma série de corpos de prova. As informações mais importantes extraídas de uma curva potenciodinâmica (Fig. 3.11) dizem respeito ao seu próprio formato, aos valores críticos de  $E$  e  $i$ , à densidade de corrente da região passiva e ao potencial de perda da passivação [148].

O formato geral da curva é uma indicação direta do comportamento à corrosão do material na solução de teste. Analisando-o, é possível se determinar rapidamente se esse material, por qualquer razão, irá passivar ou não. Além disso, pode-se facilmente verificar se esta eventual passivação é espontânea ou se polarização é necessária para induzi-la. Outrossim, consegue-se muitas vezes, através do formato da curva, selecionar sistemas metal-solução que são capazes de induzir uma mudança espontânea do comportamento passivo para ativo.

---

<sup>16</sup> O potencial ( $E$ ) quando a densidade de corrente ( $i$ ) tende a zero em um gráfico de PPA deve, em teoria, ser referido como  $E_{(i=0)}$ , o qual não é necessariamente igual a  $E_{\text{corr}}$ . Na prática, assumindo que o ramo catódico a ser usado nos ensaios de PPA ao longo deste trabalho de tese é bastante pequeno (apenas 25 mV),  $E_{(i=0)}$  poderá ser referido diretamente como  $E_{\text{corr}}$ , e vice-versa.

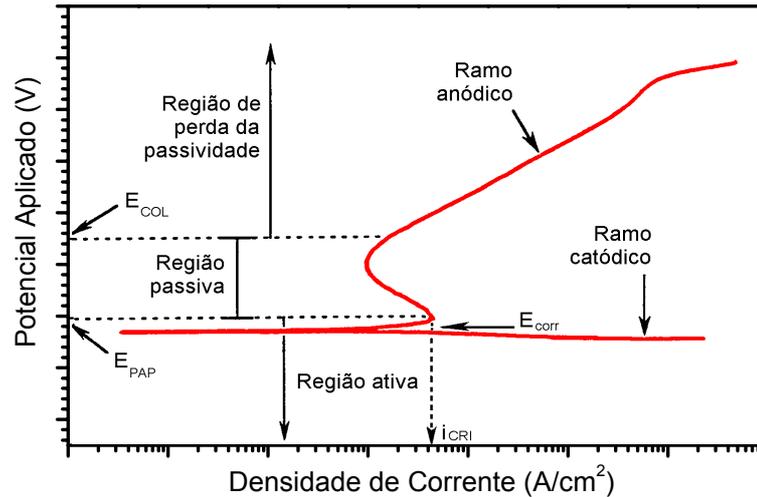


Figura 3.11 – Representação esquemática de uma curva de polarização potenciodinâmica (PP) com comportamento passivo ( $E_{COL}$  = potencial de colapso,  $E_{PAP}$  = potencial de passivação primária). Adaptada a partir de [146,148].

Valores de potencial e corrente (ou densidade de corrente) em pontos críticos da curva potenciodinâmica igualmente revelam muitos dados a respeito das tendências de passivação de um determinado material. Por exemplo, se o valor da densidade de corrente anódica crítica ( $i_{CRI}$ ) – tomado a partir do ponto de transição do comportamento ativo para passivo da curva (Fig. 3.11) – é baixo, isso pode indicar que o material passiva rapidamente. Adicionalmente, a proximidade do potencial de passivação primária ( $E_{PAP}$ ) em relação a  $E_{CORR}$  também sugere maior tendência à passivação. Neste caso,  $E_{PAP}$  corresponde ao  $E_p$  anteriormente definido na Fig. 3.5. O grau de passivação e a estabilidade do filme passivo formado podem ainda ser avaliados observando-se a densidade de corrente da região passiva e o potencial a partir do qual o filme dissolve-se uniformemente ou rompe-se localmente, como no caso de aços em meios contendo cloretos (potencial da região de perda de passivação,  $E_{COL}$ ). Baixas densidades de correntes na região passiva indicam um grau maior de passivação. Do mesmo modo, quanto mais positivo for o valor de  $E_{COL}$ , maior será a estabilidade do filme passivo [148]. Corrosão do tipo uniforme ocorre geralmente na região ativa, pouca ou nenhuma corrosão ocorre na região passiva e corrosão do tipo localizada pode ocorrer na região de perda de passivação [142].

### 3.7.5 – Polarização Cíclica (PC)

A técnica de polarização cíclica (PC) é geralmente utilizada na verificação da susceptibilidade à formação de corrosão localizada (pites e frestas), para um determinado sistema metal-eletrólito [1,146,148,165,166]. Uma dessas curvas é esquematizada na Fig.

3.12, onde se percebe que ela pode ser considerada uma extensão da curva de polarização potenciodinâmica (PP). Portanto, o arranjo da célula de corrosão necessário para determiná-la é o mesmo apresentado na Fig. 5.7b. Basicamente, durante o ensaio o potencial é aumentado a partir do valor de  $E_{\text{corr}}$  (ou logo abaixo dele) sobre o ramo anódico (direção positiva) até a polarização do eletrodo de trabalho (corpo de prova) atingir +1000 mV, ou a densidade de corrente alcançar um determinado valor pré-programado no potenciostato (tipicamente  $1 \text{ mA/cm}^2$ , [148]), sendo em seguida revertido na direção de  $E_{\text{corr}}$  (direção negativa). O efeito deste procedimento pode ser a geração de um laço de histerese, conforme verificado na Fig. 3.12. As pequenas setas colocadas junto aos ramos de polarização anódica positiva e negativa (ramo reverso) indicam os sentidos de varredura do potencial. A taxa de varredura para este ensaio localiza-se entre 0,1 e 5,0 mV/s, como nos ensaios de PP.

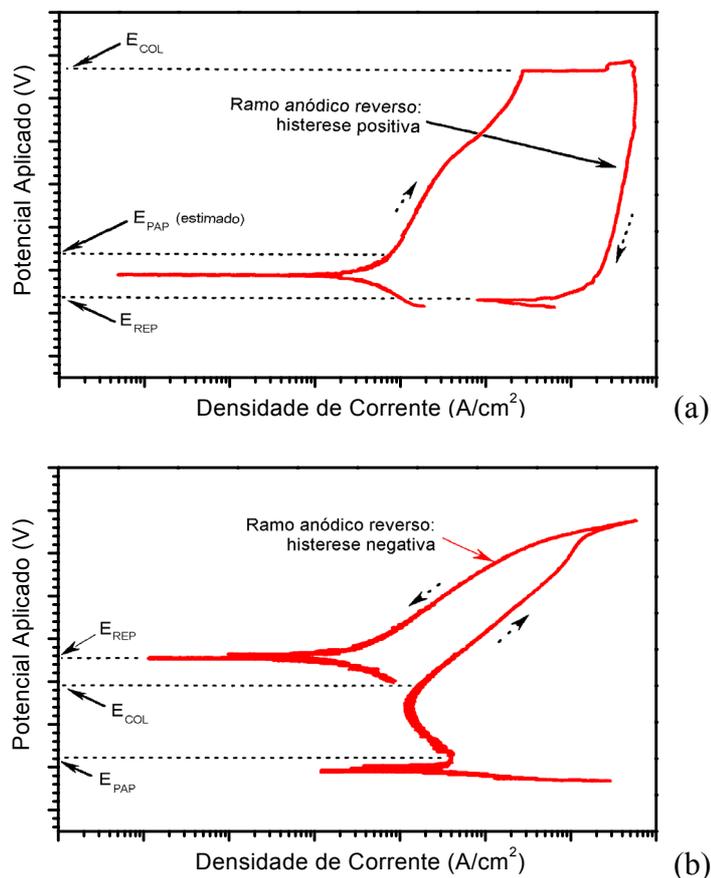


Figura 3.12 – Curvas de polarização cíclica (PC) com histerese: (a) positiva; (b) negativa. Adaptação a partir de [146].

O potencial a partir do qual a densidade de corrente passa a aumentar acentuadamente (depois da região de passivação) já foi definido como o potencial de colapso ( $E_{\text{COL}}$ ). Sempre que ocorrer a formação de pites sobre o ramo de polarização anódica positiva, a partir de  $E_{\text{COL}}$ ,

o ramo de polarização anódica negativa (reverso) irá produzir um laço de histerese. Por esta razão,  $E_{COL}$  é muitas vezes chamado de potencial de pite ( $E_{PIT}$ ) na literatura [148]. O potencial sobre o ramo reverso onde o laço de histerese se fecha é chamado de potencial de repassivação ( $E_{REP}$ )<sup>17</sup> ou de proteção ( $E_{PRO}$ ). Caso isso não ocorra durante a polarização,  $E_{REP}$  pode ser estimado extrapolando-se o ramo reverso até o valor de densidade de corrente nula.

Na situação em que  $E_{COL}$  e  $E_{REP}$  se tornarem semelhantes, haverá pouca tendência à formação de pites. Do mesmo modo, quando  $E_{REP}$  se mostrar mais positivo do que  $E_{COL}$ , não haverá tendência a pites. Ocorrendo o contrário, o material estará sujeito à corrosão localizada por pites. Portanto,  $E_{REP}$  é o potencial abaixo do qual nem corrosão por pites nem corrosão por frestas irá ocorrer, enquanto  $E_{COL}$  é o potencial acima do qual ambas irão ocorrer. Para valores de potenciais intermediários a estes, considera-se que tanto pites como frestas já formados poderão se propagar, sem, porém, o surgimento de novos pites e novas frestas. Adicionalmente, se  $E_{REP}$  se apresentar mais positivo do que  $E_{COR}$  ou  $E_{(i=0)}$ , os pites formados não devem continuar a crescer, sendo a recíproca verdadeira [167].

Geralmente, o ramo reverso se forma sobre um patamar mais alto de densidade de corrente com relação ao ramo positivo do laço, sendo o tamanho deste laço um indicador qualitativo da suscetibilidade a pites [148]: quanto maior a sua área, maior a suscetibilidade do material. A formação de um laço de histerese positivo (isto é, quando a densidade de corrente correspondente a  $E_{REP}$  for maior do que aquela inicialmente verificada (Fig. 3.12a)) significa que o filme passivo criado na interface metal/eletrólito não consegue se auto-reparar durante o processo<sup>18</sup> e/ou pites se iniciam [136,146]. Contrariamente, um laço de histerese negativo (isto é, quando a densidade de corrente correspondente a  $E_{REP}$  for menor do que aquela inicialmente verificada (Fig. 3.12b)) ocorre quando um filme passivo eventualmente danificado consegue se auto-reparar e pites não se iniciam.

$E_{COL}$ ,  $E_{PAP}$  e  $E_{REP}$  não são propriedades intrínsecas de um sistema metal/eletrólito, uma vez que suas magnitudes dependem da taxa de varredura [142,146]. Valores de  $E_{REP}$  sofrem também influência do quanto os pites formados conseguem crescer [140,143]. Conseqüentemente, o tamanho da região passiva ( $E_{COL} - E_{PAP}$ ) também não é uma propriedade intrínseca. Apesar disso, quando a mesma taxa de varredura é adotada, essas variáveis podem ser usadas, de forma qualitativa, para: a) caracterizar a estabilidade do comportamento

---

<sup>17</sup> O potencial final imposto no ensaio deve ser mais negativo do que este potencial, cujo valor pode ser estimado em um ensaio preliminar.

<sup>18</sup> Um filme passivo existente na superfície do material é danificado quando o potencial aplicado sobre o mesmo alcança a região de perda de passivação de uma curva de PC (ou de PP), sendo que pites podem se iniciar quando esse dano ocorre em regiões discretas sobre a superfície do material (“despassivação localizada”) [143,168].

passivo; b) avaliar o efeito de inibidores sobre a corrosão de um metal em um eletrólito; c) avaliar o desempenho de diferentes metais em um eletrólito em particular.

Cabe ainda ser observado que nem todas as curvas de PC (ou mesmo de PP) têm a mesma forma [146]. Por exemplo, curvas como aquela da Fig. 3.12a apresentam  $E_{COL}$  e  $E_{PAP}$  mais distintos entre si do que curvas como as das Figs. 3.11 e 3.12b. Outras mostram regiões passivas onde a densidade de corrente aumenta gradativamente com o aumento do potencial (Fig. 3.12a), ou têm valores de  $E_{CORR}$  que coincidem com  $E_{COL}$ . Há ainda curvas cujos valores de  $E_{CORR}$  estão na região ativa e outras que desenvolvem laços de histerese com comportamento misto (positivo e negativo).

### 3.7.6 – Amperometria de Resistência Nula (ARN)

O ensaio de amperometria de resistência nula (ARN)<sup>19</sup> ou de “acoplamento galvânico” baseia-se no acoplamento de dois metais dissimilares a um amperímetro de resistência nula. Trata-se, portanto, de uma ferramenta muito útil no estudo da interação galvânica entre revestimentos metálicos anódicos e o substrato de aço (cátodo). Uma vez que o amperímetro faz parte do circuito elétrico (ver esquema de funcionamento na Fig. 5.9a – Cap. 5), a corrente medida reflete diretamente a taxa de corrosão resultante do acoplamento. Entretanto, como a magnitude da corrente gerada devido à interação galvânica é proporcional ao tamanho dos dois eletrodos (metais), a razão de áreas expostas deve ser cuidadosamente selecionada [102,169-171].

Uma das grandes utilidades desta técnica, portanto, refere-se à análise do efeito da presença de defeitos em um revestimento protetor aspergido termicamente [150], sendo que duas variantes podem ser usadas para este propósito [102]. Na primeira delas, o “defeito” (área exposta do substrato, por exemplo) pode ser simulado acoplando ao revestimento a ser ensaiado um segundo eletrodo de trabalho, construído do mesmo material do substrato. Esta situação tem a vantagem de permitir uma medida direta da corrente de corrosão galvânica (ou corrente de proteção). Na segunda possibilidade, o defeito é introduzido diretamente sobre um corpo de prova revestido, que será acoplado a um segundo corpo de prova similar, sem o defeito. Esta situação representa uma configuração mais realista, porém requer análises adicionais de sinal para a medição da corrente. No presente trabalho de tese adotou-se a primeira variante e as células de corrosão utilizadas foram semelhantes àquela que será mostrada na Fig. 5.6b.

---

<sup>19</sup> “Zero Resistance Ammeter” ou “Zero Resistance Amperometry” (ZRA) tests”.

Ao se formar um par galvânico, o potencial representativo do mesmo ( $E_g$ ) localiza-se sempre entre os potenciais de corrosão ( $E_{corr}$ ) de cada um dos metais, e é estabelecido onde o ânodo e o cátodo, após polarização, atingem potenciais iguais para a mesma corrente  $I_g$  (corrente do par galvânico) [1,159]. A corrente  $I_g$  que passa a fluir entre os metais reflete a intensidade do efeito galvânico e corresponde ao somatório das correntes das reações anódicas e catódicas para o potencial do par [172,173]. A taxa de corrosão do metal de potencial mais ativo (ânodo) é sempre aumentada e a taxa de corrosão do metal com o potencial mais nobre (cátodo) é sempre diminuída – rever Fig. 3.7. Essa diminuição da corrosão do cátodo às custas do aumento da corrosão do ânodo é o fundamento para a proteção catódica por ânodo de sacrifício. Mansfeld e colaboradores [169,170,173-179], além de Pryor & Keir [172,180], se notabilizaram através de uma série de estudos sobre corrosão galvânica associada ao acoplamento de metais dissimilares.

### **3.8 – Ensaios de Corrosão em Câmara de Névoa Salina (CNS)**

O ensaio de corrosão em câmara de névoa salina (CNS) é um teste comparativo de corrosão acelerada através do qual diferentes corpos de prova, expostos a uma mesma condição, podem ser classificados com relação à resistência à corrosão [181]. Apesar de sofrer por vezes críticas quando comparado a outros ensaios de corrosão [182,183], a importância e potencialidade deste ensaio são refletidas pelo grande número de usuários, tanto na indústria como em universidades e centros de pesquisa [29,149]. A névoa produzida no interior da câmara possui propriedades controladas e simula, da forma mais próxima o possível, uma situação de serviço em atmosfera marinha severa, sendo por esta razão de uso típico na indústria petroquímica e na técnica *offshore* no Brasil [123]. Desta forma, este procedimento pode ser usado para estudar mecanismos de corrosão e para avaliar qualitativamente o grau de degradação das camadas de diferentes revestimentos aspergidos termicamente, servindo de comparação para os resultados obtidos em ensaios eletroquímicos [184].

## 4. Proteção contra a Corrosão através de Revestimentos Aspergidos Termicamente

### 4.1 – Formas de Proteção do Substrato

O mecanismo principal através do qual um revestimento metálico protege um substrato também metálico, contra a corrosão marinha, está diretamente relacionado à natureza eletroquímica do primeiro com relação ao segundo. Conforme foi verificado na Seção 3.6, sempre que dois metais dissimilares entram em contato estando expostos a um meio condutor (eletrólito), as condições necessárias para desencadear um processo de corrosão galvânica são criadas. Segundo ainda as séries galvânicas desenvolvidas para a água do mar e apresentadas na Fig. 3.6b, o revestimento passa a se comportar catodicamente (se mais nobre) ou anodicamente (se mais ativo) em relação a um determinado substrato. Em função disso, as formas básicas de proteção são, respectivamente, *proteção por blindagem* (mecanismos de barreira ou passivação) e *proteção catódica* (mecanismo de ânodo de sacrifício) [102,185]. O fluxograma da Fig. 4.1 apresenta uma seqüência de análise estabelecendo a forma de proteção oferecida ao substrato metálico em função das características do revestimento.

#### 4.1.1 – Proteção por Blindagem

A primeira forma de proteção baseia-se no isolamento completo (blindagem) do substrato em relação ao meio corrosivo, por meio da interposição de um revestimento que apresente boa resistência nesse meio específico, ao longo de um período de vida útil aceitável. Metais como ouro (Au) e platina (Pt), por exemplo, são inertes (imunes) em água do mar, uma vez que não apresentam força motriz termodinâmica suficiente para se dissolver nesse meio. Ambos promovem, portanto, a blindagem do substrato pelo *mecanismo de barreira* e, nesse caso, a eficiência de proteção contra a corrosão vai depender da capacidade do revestimento em cobrir completamente a superfície a ser protegida.

Assim como comentado na Seção 3.5, outros metais ou ligas metálicas têm a característica de formar, quando em contato com o meio, uma camada óxida densa e firmemente aderente, que passa a cobrir completamente o material metálico. Apesar de

resultar de uma reação de corrosão no início do processo, essa camada acaba tornando o material do revestimento praticamente imune ao meio e, conseqüentemente, inibindo a continuidade do processo de corrosão. Diversos aços inoxidáveis comerciais e ligas Ni-Cr podem exibir este comportamento em água do mar (ver indicações na Fig. 3.6b), promovendo a blindagem do substrato pelo *mecanismo de passivação*<sup>1</sup>. Nesse caso, a eficiência da proteção contra a corrosão é função da taxa de dissolução da camada passiva no meio, bem como depende da agilidade do material do revestimento em se “repassivar” nos locais de surgimento de defeitos [138,139].

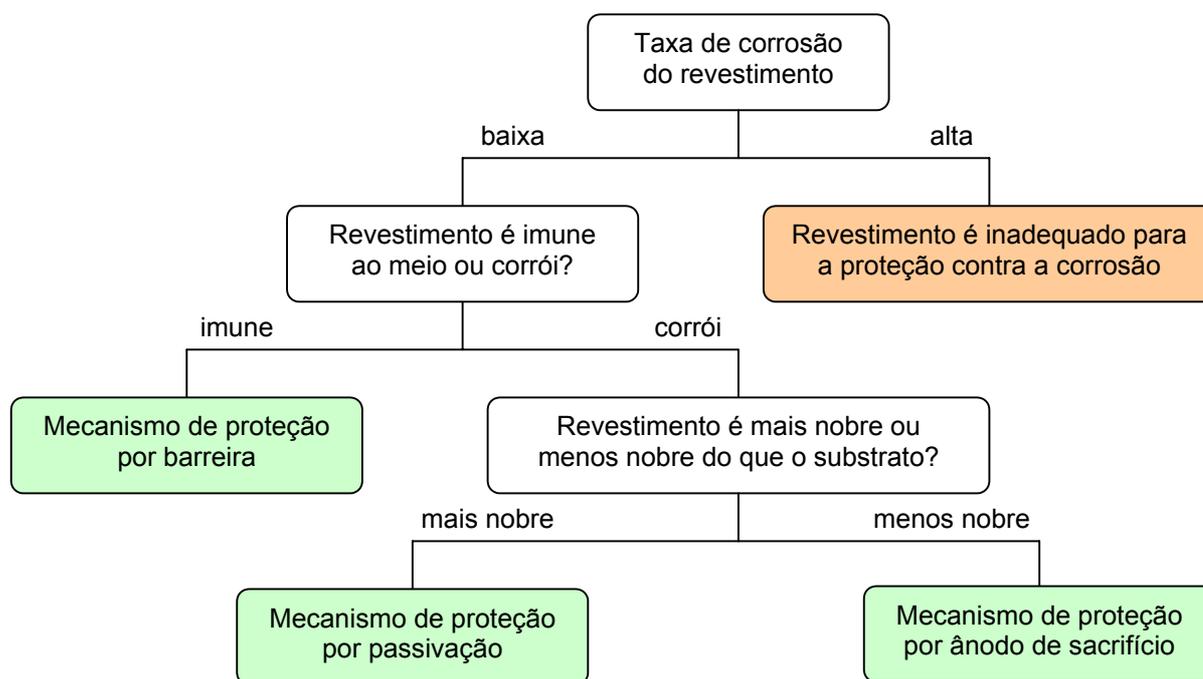


Figura 4.1 – Fluxograma auxiliar na definição da forma de proteção oferecida ao substrato em função das características do revestimento metálico (Adaptado de [102]).

De acordo com a Seção 2.1, revestimentos depositados por aspersão térmica invariavelmente contêm, em menor ou maior grau, imperfeições microestruturais tais como poros, óxidos e trincas. Ao mesmo tempo, revestimentos que protegem o substrato pelo princípio da blindagem são, por definição, mais nobres do ponto de vista eletroquímico do que o substrato, o que faz com que a presença de imperfeições passe a representar uma grande limitação na proteção à corrosão. A Fig. 4.2a exibe o efeito provocado pela presença de imperfeições microestruturais, mesmo que pequenas, sobre a corrosão galvânica no par revestimento/substrato. Caso essas imperfeições sejam descontinuidades que permitam o

<sup>1</sup> O termo “passivação” é empregado aqui em um sentido amplo, incluindo também os depósitos anódicos retardadores de corrosão e que não são, rigorosamente falando, filmes ou camadas passivas (como por exemplo, a pátina protetora formada na superfície do cobre e suas ligas) [102].

contato direto do meio corrosivo com o substrato, o resultado será um rápido processo de corrosão localizada sobre o segundo, por ser menos nobre. Isso se deve à grande diferença de áreas anódica e catódica estabelecida ( $A_a \neq A_c$ ) ou, em outras palavras, à formação de um par galvânico com uma grande razão de áreas catódica/anódica ( $A_c/A_a$ ). Portanto, apesar de neste caso as correntes anódica e catódica terem a mesma magnitude ( $I_a = -I_c$ ), as respectivas densidades de corrente<sup>2</sup> tornam-se muito diferentes na situação de exposição do substrato, pois [135]:

$$I_a/A_a \neq I_c/A_c \quad (4.1).$$

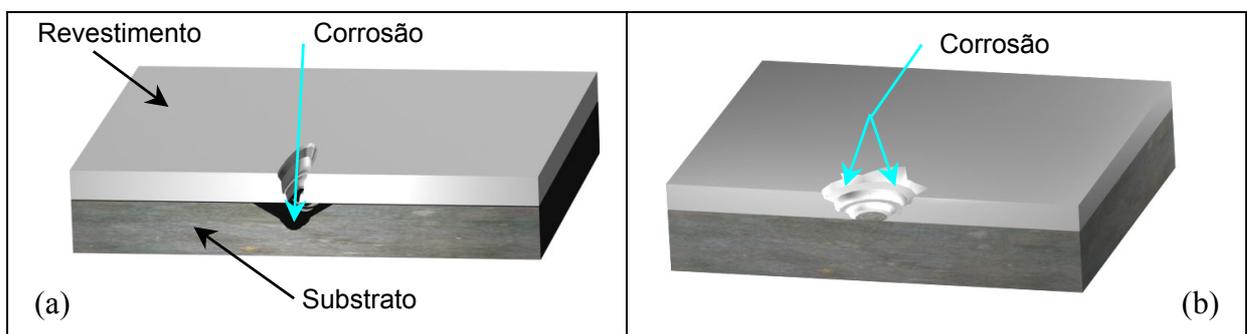


Figura 4.2 – Efeito sobre o processo corrosivo da presença de imperfeições (descontinuidades) em um revestimento metálico: (a) catódico ou mais nobre; (b) anódico ou menos nobre em relação ao material do substrato.

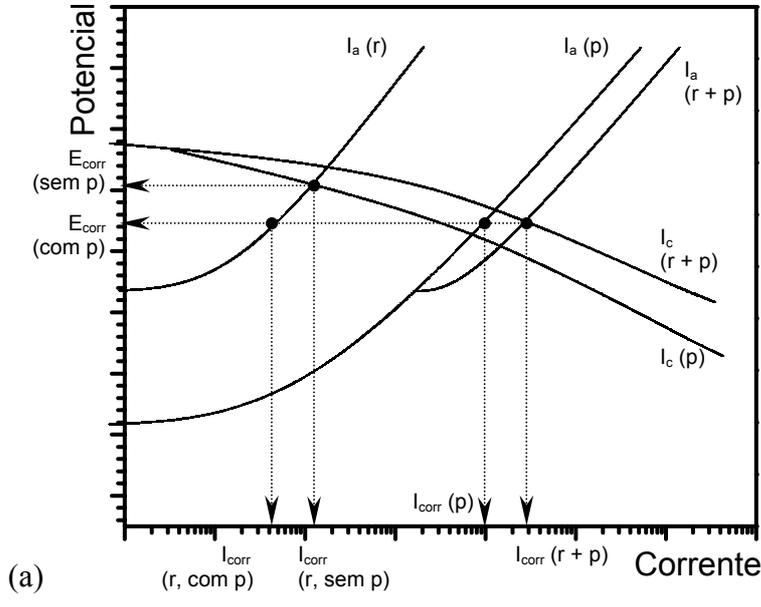
O gráfico da Fig. 4.3a mostra a influência da presença dessas descontinuidades (porosidade passante, no caso) sobre o comportamento da corrente anódica. Observa-se o decréscimo da corrente anódica resultante do material do revestimento, às custas da presença de material do substrato exposto nos poros. Portanto, essas imperfeições precisam ser evitadas ao máximo em revestimentos mais nobres do que o substrato. No caso de revestimentos depositados por aspersão térmica, uma forma de tentar evitá-las ou ao menos minimizá-las é otimizando possíveis variáveis de processo (gás de combustão, fluxo de oxigênio, distância de aspersão, etc...), cuja regulagem possa estar causando o surgimento das mesmas.

#### 4.1.2 – Proteção Catódica

Uma vantagem fundamental em se aplicar um revestimento menos nobre é que a cobertura completa do substrato deixa de ser uma condição *sine qua non*, como ocorre no caso de um revestimento mais nobre. Imperfeições que eventualmente venham a expor o substrato ao meio corrosivo não levam, necessariamente, à corrosão deste, pois a corrente

<sup>2</sup> A densidade de corrente ( $i$ ) é a medida da corrente ( $I$ ) pela área ( $A$ ). Ou seja,  $i = I/A$  (em  $A/cm^2$ , por exemplo).

galvânica ( $I_{\text{corr}}$ ) gerada no par galvânico protege catodicamente o substrato metálico mais nobre (cátodo) às custas da dissolução preferencial do revestimento metálico mais ativo, que age como um *ânodo de sacrifício* (Fig. 4.2b).



$E_{\text{corr}}$  = potencial de corrosão  
 $I_{\text{corr}}$  = corrente de corrosão  
 $I_a$  = corrente anódica  
 $I_c$  = corrente catódica  
 $r$  = revestimento  
 $p$  = poro (ex. de defeito)

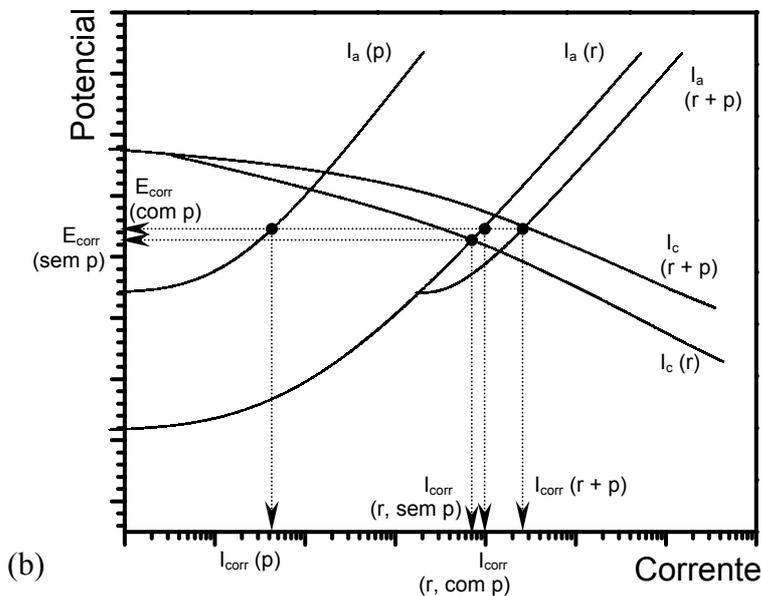


Figura 4.3 – Gráficos E vs. I esquemáticos mostrando o efeito da presença de poros passantes em um revestimento metálico: (a) mais nobre; (b) menos nobre do que o substrato (Adaptação a partir de [102]).

Nesse caso, a reação anódica irá ocorrer basicamente sobre o revestimento, enquanto a reação catódica estará sendo sustentada principalmente pelo substrato metálico, conforme esquematizado no gráfico da Fig. 4.3b. Torna-se oportuno ressaltar, ainda, que o aumento verificado na taxa de consumo do material do revestimento vai depender do valor da corrente anódica total ( $I_a(r+p)$ ), a qual será influenciada pelo grau de exposição do material do substrato. Como a exposição está diretamente relacionada ao número e tamanho das

imperfeições (poros passantes, no caso da Fig. 4.3b), um revestimento mais denso é, teoricamente, sempre preferível sobre um revestimento com porosidade elevada, mesmo quando destinado a funcionar como um ânodo de sacrifício. Portanto, a qualidade de proteção de um revestimento menos nobre é definida com base em sua taxa de corrosão (que é função da corrente galvânica), bem como na eficiência da proteção catódica em relação à área do substrato que fica exposta ao meio corrosivo [5,89,102,186]. Para exemplificar, resultados de um experimento de monitoração do potencial de corrosão envolvendo acoplamentos entre três metais dissimilares (todos maciços, tomados dois a dois) são apresentados na Fig. 4.4.

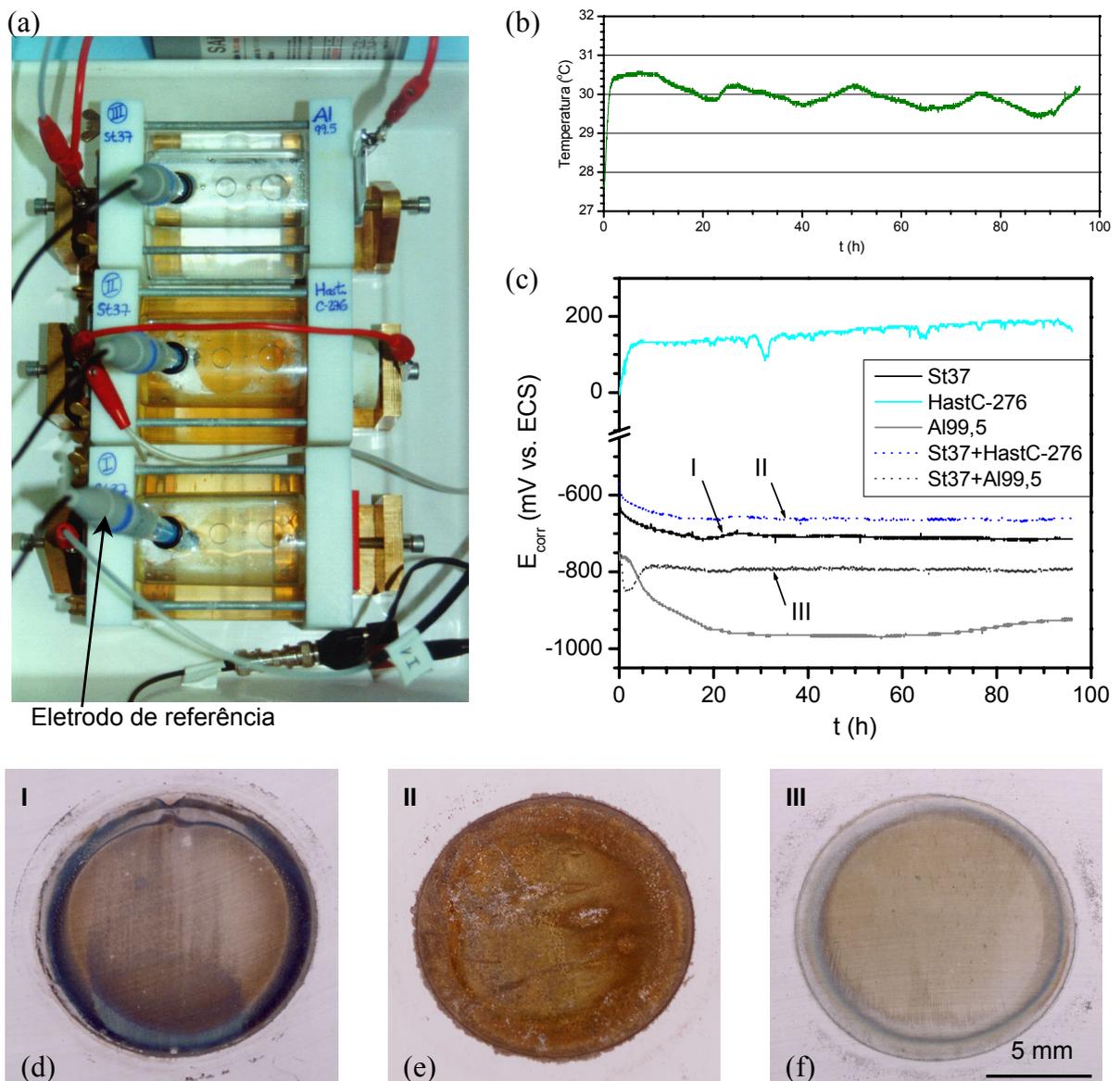


Figura 4.4 – Experimento de monitoração do potencial de corrosão por 96 horas envolvendo pares galvânicos entre três metais dissimilares maciços (aço St 37, Hastelloy C-276 e Al99,5). (a) Montagem das células de corrosão (após o ensaio); (b) Variação da temperatura durante o ensaio; (c) Gráfico comparativo da variação dos potenciais de corrosão; (d, e, f) Fotografias das regiões ensaiadas dos corpos de prova de aço St 37 (células I, II, e III, respectivamente).

Nesse caso, três células de corrosão foram montadas (Fig. 4.4a) e alojadas em uma gaiola de Faraday, a primeira contendo apenas um corpo de prova de aço carbono (St 37), a segunda contendo um corpo de prova deste aço conectado a um corpo de prova de Hastelloy C-276 (liga a base de Ni) e a terceira contendo um corpo de prova deste aço conectado a um corpo de prova de Al99,5. Procurou-se simular, portanto, o contato do eletrólito com esses metais em três situações: a) substrato de aço não revestido; b) substrato de aço revestido com Hastelloy C-276 (mais nobre); c) substrato de aço revestido com Al99,5 (menos nobre). Todas as áreas expostas foram de  $1 \text{ cm}^2$ , o eletrólito utilizado foi uma solução de  $1 \text{ mol/l}$  de NaCl e os valores de  $E_{\text{corr}}$  foram monitorados por 96 horas (Fig. 4.4c), com temperatura controlada em  $30 \pm 1^\circ\text{C}$  (Fig. 4.4b). Curvas de monitoração do potencial de Al99,5 e Hastelloy C-276 previamente obtidas foram incluídas no gráfico, para auxiliar na interpretação dos resultados.

Como seria de se esperar, os metais acoplados desenvolveram potenciais de corrosão mistos. Percebe-se que, proporcionalmente, o potencial misto formado entre o aço St 37 e Hastelloy C-276 localizou-se muito mais próximo do potencial do ânodo (St 37) do que do cátodo (Hastelloy C-276). Na outra situação, em que o aço St 37 passou a ser o cátodo e o Al99,5 fez o papel do ânodo, o potencial misto gerado ficou localizado em uma região intermediária entre eles. É interessante ainda observar a coloração das soluções nas células, após o ensaio. Na célula I, ocorreu a formação de ferrugem, pelo fato do aço St 37 ter ficado imerso no meio corrosivo, porém, a quantidade desta ferrugem foi bem maior na célula II, pois neste caso a corrente de corrosão foi sensivelmente aumentada devido ao acoplamento galvânico (quando o próprio aço agiu como ânodo de sacrifício em relação ao metal mais nobre) – rever Fig. 3.7. Já na célula III, não é observada nenhuma ferrugem, pois, para este acoplamento, foi o Al99,5 quem funcionou como ânodo de sacrifício na proteção catódica do aço. Como os seus produtos de corrosão são esbranquiçados, não são distinguidos na fotografia da Fig. 4.4a. Completando, as regiões ensaiadas dos corpos de prova de aço foram fotografadas e são também mostradas nas Figs. 4.4d-f, respectivamente para as células I, II e III. Os diferentes graus de ataque corrosivo são perfeitamente visíveis e deixam claro, portanto, os distintos processos de corrosão galvânica que estiveram atuando ao longo das 96 horas de ensaio.

#### **4.2 – Revestimentos Anódicos em relação ao Substrato de Aço**

É sabido que revestimentos metálicos a base de alumínio (Al), aplicados por aspersão térmica, são usados em escala industrial na proteção de componentes de aço carbono e aço

baixa-liga contra a corrosão marinha [99,123,168,187-194]. Do ponto de vista operacional, uma vantagem do uso deste metal e suas ligas é a relativa facilidade com que os mesmos podem ser depositados sobre grandes superfícies, quase sempre presentes em aplicações *offshore*. Todavia, a compreensão satisfatória dos mecanismos pelos quais essa proteção ocorre não é tarefa das mais simples, pois envolve uma questão um tanto paradoxal. Se por um lado, a proteção à corrosão do tipo uniforme depende da formação de um filme ou camada passiva na superfície, por outro lado há a necessidade do revestimento permanecer ativo para promover a proteção catódica do substrato, quando este se torna exposto ao meio corrosivo (por exemplo, junto a defeitos microestruturais pré-existentes, tais como poros e trincas, ou devido a pites gerados por processo de corrosão localizada) [102].

No primeiro caso, a proteção ocorre por efeito de barreira, auxiliada pela formação de um filme passivo composto de óxido hidratado de alumínio [123,136,159,195]. Normalmente, esse óxido surge quando o revestimento entra em contato com a umidade do ar ou com soluções aquosas, sendo a sua capacidade protetora dependente da integridade do filme e da própria homogeneidade do substrato. No segundo caso, a proteção é obtida quando o revestimento passa a atuar como ânodo de sacrifício, por ser mais ativo (menos nobre) eletroquimicamente. Cabe ser ressaltado, entretanto, que o potencial de corrosão do alumínio puro em diversos meios (incluindo o NaCl) não é suficientemente diferente daquele de alguns aços, o que pode vir a limitar a sua ação nesta forma de proteção [188,190,196]. Por esse motivo, alguns autores entendem que a proteção oferecida pelo alumínio ocorre predominantemente por efeito de barreira [197,198].

Entretanto, sempre que o alumínio é ligado a pequenas quantidades de elementos mais ativos tais como magnésio (Mg) e zinco (Zn) – rever Fig. 3.6b, seu potencial de corrosão tende a migrar para valores mais negativos, fato que provoca um distanciamento do potencial do material do substrato e, teoricamente, melhora o efeito de ânodo de sacrifício [194-196,199-203]. Com a adição de um mínimo de 3,5 % em peso de magnésio torna-se possível prevenir a completa passivação do alumínio quando imerso em água doce, mantendo ativo esse efeito. No caso da água do mar (ou soluções sintéticas a base de NaCl), as condições e a composição química reinantes são, em geral, suficientemente agressivas para prevenir o próprio alumínio puro de completa passivação [102].

Ainda segundo a literatura [204], um melhor desempenho de ligas Al-Mg em água do mar, quando comparado ao do alumínio puro, estaria associado à presença do magnésio em solução sólida ou parcialmente precipitado na forma de partículas de  $Al_8Mg_5$ , uniformemente dispersas na matriz. Partículas com esta composição são, provavelmente, metaestáveis, uma

vez que as fases previstas no diagrama Al-Mg até 35% em peso de Mg são Al (solução sólida) e  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  – Fig. 4.5 [205]. Cavalcanti *et al.* [159] compararam o desempenho à corrosão de revestimentos de Al99,5 e AlMg5 aspergidos pelos processos FS, AS e AS modificado (“Smart Arc” da firma Sulzer Metco), elegendo o revestimento AlMg5 FS como o mais indicado para as condições de teste.

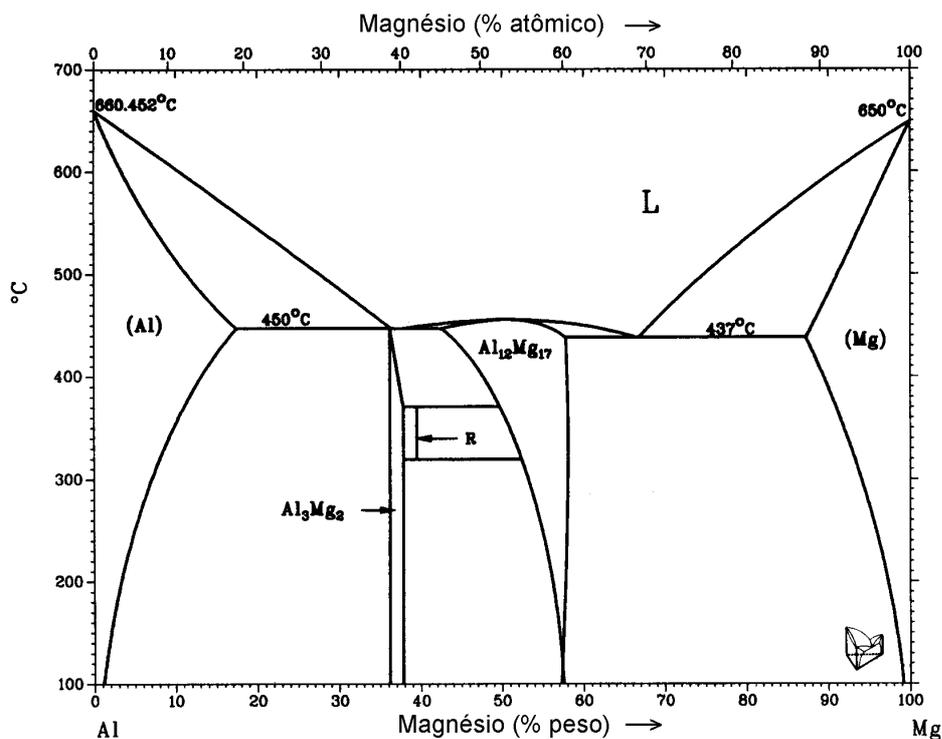


Figura 4.5 – Diagrama de fases Al-Mg. Adaptado de [205].

Por sua vez, o objetivo do uso de ligas Zn-Al como revestimentos protetores reside na tentativa de se associar, de forma sinérgica, as duas formas de proteção oferecidas por esses dois metais [55]. Para zinco puro, que apresenta uma elevada atividade eletroquímica, a ótima capacidade de proteção por ânodo de sacrifício é contrabalançada por um alto consumo de material e, conseqüentemente, baixa durabilidade em serviço. Com a adição de alumínio, o material perde um pouco de seu efeito de proteção por sacrifício, mas em compensação ganha uma parcela de proteção por efeito de barreira, diminuindo seu consumo. Algumas Normas Técnicas auxiliam na seleção e aplicação de revestimentos aspergidos a base de Al, Zn e suas ligas para a proteção do aço contra a corrosão marinha [206,207].

Para revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C, a introdução de partículas de fases duras na microestrutura visa aumentar sua resistência ao desgaste em adição à proteção contra a corrosão pelo efeito de ânodo de sacrifício, conforme será descrito ao longo da Seção 6.4.

### **4.3 – Revestimentos Catódicos em relação ao Substrato de Aço**

Na Subseção 4.1.1 deste trabalho de tese discutiu-se brevemente a respeito das sérias limitações associadas ao uso de revestimentos catódicos na proteção contra a corrosão, quando do surgimento de defeitos capazes de permitir o acesso do eletrólito até o substrato anódico (mais ativo). Apesar disso, materiais de revestimento resistentes à corrosão tais como o aço inoxidável X46Cr 13, aço inoxidável 316L e a liga a base de níquel Hastelloy C-276 têm sido cada vez mais pesquisados, visando otimizar o uso dos mesmos em sistemas de proteção contra a corrosão marinha [5,147,156,163,165,166,184,208-213]. Uma das razões para este interesse é o fato de que nem sempre revestimentos anódicos possuem resistência mecânica suficiente – associada ao efeito de proteção catódica – para atuarem em uma dada aplicação onde grandes esforços estejam envolvidos.



## 5. Procedimento Experimental

### 5.1 – Materiais de Revestimento

No presente trabalho, os seguintes materiais foram estudados na forma de revestimentos protetores contra a corrosão atmosférica do aço em ambiente marinho: Al99,5, AlMg5, ZnAl15, Al99,5+W<sub>2</sub>C, aço inoxidável martensítico DIN X46Cr 13 (equivalente ao AISI 420, W.Nr. 1.4034 [214]), aço inoxidável austenítico AISI 316L (DIN X2CrNiMo 17 13 2, W.Nr. 1.4404) e a liga a base de níquel Hastelloy C-276. A escolha dos mesmos visou compor uma amostragem significativa de revestimentos de grande aplicabilidade industrial.

A Tab. 5.1 apresenta as composições químicas aproximadas desses materiais, na forma de arame ou pó, conforme utilizados na fabricação dos revestimentos (dados fornecidos pelos fabricantes).

Tabela 5.1 – Composições químicas dos materiais de alimentação empregados na fabricação dos revestimentos.

Material	Composição Química (% em peso)						
	Al	Mg	Zn	W	C	B	Outros
<b>Al99,5</b>							
<i>Arame</i>	99,5						Bal.
<b>AlMg5</b>							
<i>Arame (Interweld A515)</i>	Bal.	5,0					
<b>ZnAl15</b>							
<i>Arame</i>	15,0		Bal.				
<b>Al99,5+W<sub>2</sub>C</b>							
<i>Arame</i>	Bal.			30	4	8	

Material	Composição Química (% em peso)										
	Cr	Ni	Mo	W	V	Co	Fe	Mn	Si	C	Outros
<b>X46Cr 13</b>	12,5 -									0,43 -	P= 0,04 <sup>1</sup>
<i>Arame</i>	14,5						Bal.	1,0 <sup>1</sup>	1,0 <sup>1</sup>	0,50	S= 0,03 <sup>1</sup>
<b>316L</b>											P= 0,045 <sup>1</sup>
<i>Arame</i>	17,0	12,0	2,5				Bal.	2,0 <sup>1</sup>	1,0 <sup>1</sup>	0,03 <sup>1</sup>	S= 0,03 <sup>1</sup>
<i>Pó (Anval)<sup>2</sup></i>	16,4	10,2	2,1				Bal.			0,03 <sup>1</sup>	N= 0,11 <sup>1</sup>
<b>Hastelloy C-276</b>											P= 0,02
<i>Arame</i>	15,5	57,0	16,0	3,75	0,2	1,25	5,5	0,5	0,03	0,01	S= 0,02
<i>Pó (Praxair Ni-544)<sup>3</sup></i>	16,0	Bal.	16,0	4,0			6,0				

<sup>1</sup> Percentual máximo; <sup>2</sup> Distribuição granulométrica: -45+16 µm; <sup>3</sup> Distribuição granulométrica: -45+15 µm.

## 5.2 – Produção dos Corpos de Prova

Os diferentes revestimentos foram aspergidos termicamente através de processos convencionais a chama (FS, *Flame Spraying*) e a arco elétrico (AS, *Arc Spraying*), bem como por meio de processos a chama de alta velocidade empregando pó (HVOF, *High Velocity Oxy-Fuel Spraying*) e arame (HVCW, *High Velocity Combustion Wire Spraying*) como materiais de alimentação.

Na fabricação dos corpos de prova pelo processo FS, os sistemas Metco 10E e Metco 12E (*Sulzer Metco GmbH, Hattersheim, Alemanha*) foram utilizados. No caso do processo AS, os sistemas de aspersão empregados foram o Tafa 9000 (*Tafa, Concord, NH, EUA*) [215] e OSU G 30/D (*OSU Maschinenbau GmbH, Duisburg, Alemanha*). Por sua vez, o sistema DJ 2700 (*Sulzer Metco, Westbury, NY, EUA*) foi usado na produção dos corpos de prova pelo processo HVOF. Para o processo HVCW, os sistemas disponibilizados foram o W 1000 (*Metatherm GmbH, Homburg, Alemanha*) e o HVw 2000 (*High Velocity Technologies Inc., West Lebanon, NH, EUA*). Todos os corpos de prova foram aspergidos em firmas alemãs conveniadas ao Instituto de Tecnologia dos Materiais da *Universität der Bundeswehr Hamburg*.

O material do substrato utilizado na confecção dos corpos de prova foi sempre o aço baixo carbono DIN St 37 (1.0037, DIN EN S235JR  $\approx$  ASTM S235). Inicialmente, peças retangulares desse aço medindo 70 x 50 x 4 mm<sup>3</sup> foram submetidas a jateamento abrasivo com partículas de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, faixa granulométrica de 0,1-1,0 mm), visando à limpeza de eventuais óxidos e carepas e à geração de um grau de rugosidade<sup>1</sup> adequado na superfície a ser revestida. Para essa operação, a distância e a pressão de jateamento utilizadas foram 100 mm e 5 bar, respectivamente. Os revestimentos foram sempre depositados logo em seguida a essa operação, objetivando minimizar o efeito detrimental da possível re-oxidação da superfície recém-preparada.

Um dispositivo de fixação acoplável à placa de um torno mecânico foi desenvolvido, permitindo que até oito corpos de prova retangulares e seis corpos de prova cilíndricos<sup>2</sup> fossem aspergidos simultaneamente. O movimento giratório do dispositivo (com rotação típica de 300 rpm), combinado ao movimento linear da pistola de aspersão ao longo do eixo do dispositivo (velocidade típica de 30 m/min), possibilitou a produção de corpos de prova

---

<sup>1</sup> Os parâmetros de rugosidade apresentados pelo substrato (valores de referência) foram os seguintes: R<sub>a</sub> = 9,5; R<sub>q</sub> = 12,3; R<sub>y</sub> = 73,8; R<sub>zDIN</sub> = 51,0; S<sub>m</sub> = 154,8 μm.

<sup>2</sup> Esses corpos são destinados a ensaios de aderência ao substrato, conforme serão descritos na Subseção 5.4.2.b.

com a maior reprodutibilidade possível e, portanto, comparáveis entre si, visando os experimentos subseqüentes. A Tab. 5.2 apresenta os processos de aspersão térmica associados aos materiais de revestimento estudados.

Tabela 5.2 – Processos de aspersão térmica empregados na deposição dos revestimentos.

Material / Processo	FS	AS	HVOF	HVCW
Al99,5	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	--	<input checked="" type="checkbox"/>
AlMg5	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	--	<input checked="" type="checkbox"/>
ZnAl15	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	--	<input type="checkbox"/>
Al99,5+W <sub>2</sub> C	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	--	<input checked="" type="checkbox"/>
X46Cr 13	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	--	<input checked="" type="checkbox"/>
316L	<input type="checkbox"/>	--	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Hastelloy C-276	--	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

Corpos de prova aspergidos com variações nos parâmetros de processo; FS = *Flame Spraying*; AS = *Arc Spraying*; HVOF = *High Velocity Oxi-Fuel Spraying*; HVCW = *High Velocity Combustion Wire Spraying*.

A identificação de todas as séries de corpos de prova produzidos, relacionada aos sistemas de aspersão térmica utilizados e respectivos parâmetros, é apresentada para cada material de revestimento nas Tabelas I.1 a I.7 do Apêndice I.

### 5.3 – Preparação Metalográfica

Amostras dos diversos corpos de prova, tanto no estado como aspergido como depois de ensaiados, foram preparadas de acordo com procedimentos metalográficos aplicáveis a revestimentos metálicos aspergidos termicamente. A seqüência de preparação metalográfica com vistas à análise por microscopia ótica (MO) englobou, basicamente, as seguintes etapas:

- Aplicação de resina protetora diretamente sobre a área de interesse na superfície do revestimento, a fim de prevenir o aparecimento de eventuais defeitos em função das próprias etapas posteriores de preparação (resina do tipo Demotec 200, termoendurecível, da firma *Demotec Siegfried Demel*). A presença dessa resina pode ser observada, por exemplo, na micrografia da Fig. 6.31c;
- Corte transversal com disco abrasivo apropriado em cortadeira metalográfica Struers, modelo Discotom-2, sempre no sentido do revestimento para o substrato, para evitar possível destacamento acidental na interface revestimento/substrato;
- Embutimento a frio da amostra retirada, em resina do tipo Demotec 10. Em alguns casos, amostras de revestimentos mais nobres do que o substrato foram também embutidas a quente, em prensa apropriada com resina do tipo baquelite;

- d) Lixamento automático e simultâneo de até seis amostras embutidas, segundo programas desenvolvidos para o equipamento Struers RotoPol-31, em função do tipo de material. Essa operação foi efetuada seqüencialmente com papéis abrasivos de granulometria 220 (eventualmente), 320, 500 e 1000;
- e) Polimento automático e simultâneo de até seis amostras lixadas, segundo programas desenvolvidos para o equipamento Struers RotoPol-31, em função do tipo de material. O polimento foi obtido com suspensões de diamante de 6, 3, 1 e 0,25  $\mu\text{m}$ . Dependendo da necessidade, a etapa de 0,25  $\mu\text{m}$  foi substituída por polimento com solução OP-S (sílica coloidal), da Struers.

Algumas amostras foram preparadas especificamente para posterior análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Neste caso, a seqüência de preparação seguiu a ordem apresentada acima, porém com algumas alterações importantes:

- b') A face de interesse passou a ser a própria superfície do revestimento, em vez da seção transversal do mesmo (amostras medindo aproximadamente  $15 \times 15 \text{ mm}^2$  foram extraídas);
- c') Essas amostras foram também embutidas em resina a frio, porém tomando-se o cuidado de deixar um canal de contato externo junto à face oposta ao revestimento (lado do substrato). Esse canal, formado ao longo do eixo do cilindro de resina, foi idealizado para permitir o contato elétrico durante o ensaio de corrosão eletroquímica sobre a superfície polida do revestimento, conforme será descrito na Subseção 5.4.3.b.

## **5.4 – Ensaios de Caracterização dos Revestimentos**

### **5.4.1 – Caracterização Macro- e Microestrutural**

#### **a) Microscopia Ótica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As microestruturas dos revestimentos foram cuidadosamente examinadas, tanto por microscopia ótica (MO) como por microscopia eletrônica de varredura (MEV), as quais se mostraram ferramentas indispensáveis para a análise dos mecanismos de corrosão e, conseqüentemente, para o entendimento dos fenômenos envolvidos com cada tipo de material. Os principais equipamentos óticos utilizados foram um microscópio Leitz modelo Orthomat e um microscópio Leica modelo DM, equipado com uma câmera fotográfica convencional Leitz e com uma câmera digital Fujix HC-300Z, de última geração. O microscópio eletrônico de varredura disponibilizado foi um modelo XL-40 da Philips. Um número bastante significativo de micrografias pôde ser realizado, em diferentes ampliações, modos de

exposição e de detecção (SE e BSE<sup>3</sup>, no caso da MEV). Um estéreo-microscópio da marca Schott modelo Wild, com ampliações até 50x, foi também usado para observar e fotografar alguns revestimentos após ensaios de corrosão.

### b) Análises de Composição Química

O teor de oxigênio presente nos revestimentos foi medido em um equipamento do tipo Leco TC-436-DR, pela técnica da fusão em gás inerte. A coleta de material para análise foi feita pela flexão de corpos de prova (com a face revestida voltada para baixo) em um dispositivo de três pontos<sup>4</sup>, instalado em uma máquina universal de ensaios mecânicos (Fig. 5.1). Em cada caso, cerca de 50 a 200 mg do material de interesse foram destacadas do substrato e submetidas à limpeza ultra-sônica em banho de acetona, com posterior secagem sob ar quente. Em seguida, o material foi alojado em cadinhos de carbono e fundido em fluxo de níquel, sob atmosfera de proteção (gás He). Esse procedimento de análise baseia-se na reação do oxigênio contido na amostra com o carbono do cadinho, ocorrendo a formação de CO e/ou CO<sub>2</sub>, cujos teores de absorção são analisados por meio de dois detectores de raios infravermelhos. Foram sempre realizadas cinco medidas para cada amostra de revestimento, extraíndo-se a média aritmética entre elas para caracterizar o percentual em peso de oxigênio.

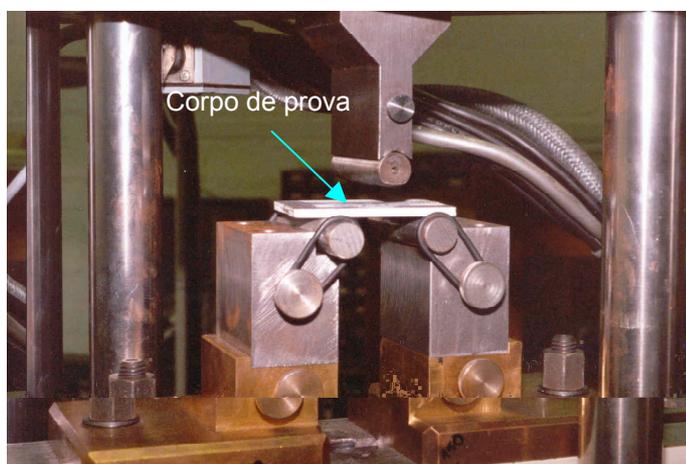


Figura 5.1 – Fotografia apresentando o dispositivo de flexão em três pontos utilizado na extração de amostras de revestimentos para análises de composição química.

Análises semiquantitativas dos percentuais dos outros elementos químicos presentes nos revestimentos, antes e depois dos ensaios de corrosão, foram realizadas por

<sup>3</sup> SE = *Secondary Electrons* (elétrons secundários); BSE = *Back Scattering Electrons* (elétrons retro-espalhados).

<sup>4</sup> Este dispositivo foi utilizado também para o deslocamento de revestimentos dos respectivos substratos, visando à realização de ensaios eletroquímicos.

espectroscopia de energia dispersiva (EDS, *energy dispersive spectroscopy*), com o auxílio de um sistema de microanálises digital modelo Vantage da Noran Instruments, acoplada ao microscópio eletrônico de varredura.

### **c) Análises de Difração de Raios-X**

Muitos dos revestimentos estudados foram também analisados em um difratômetro de raios-X da marca Seifert, modelo XRD-3000, operado pelo software Analyse 2002. Utilizou-se radiação Cu-K $\alpha$  com comprimento de onda de 1,5418 Å e os difratogramas foram registrados para ângulos 2 $\theta$  entre 20 e 130°, com passos de amplitude 0,05° e tempo de medição de 10 a 15 s, por passo. As análises foram feitas sobre revestimentos no estado “como aspergido” e também sobre regiões dos mesmos que foram submetidas a ensaios de imersão e eletroquímico por 960 horas (verificar Subseções 5.4.3a e 5.4.3b, descritas mais adiante). Antes de serem instalados no difratômetro, os corpos de prova foram retirados das células de corrosão, lavados com água destilada, rinsados com álcool etílico e secados com jatos de ar quente.

### **d) Medição da Espessura**

A espessura dos revestimentos foi estimada por microscopia ótica (Norma ASTM B 487 [216]), com análise visual direta da seção transversal de amostras metalográficas dos corpos de prova. As imagens foram projetadas em um monitor de vídeo e, através de um programa digital de medição, os revestimentos puderam ser medidos em diferentes ampliações. Para cada revestimento, a espessura foi monitorada ao longo de toda a seção da amostra, sendo realizadas dez medições e anotados os valores máximos e mínimos.

### **e) Medição da Porosidade**

O percentual volumétrico da porosidade presente dos revestimentos foi estimado em um analisador quantitativo de imagens, acoplado a um microscópio ótico. As medidas foram realizadas sobre seções transversais cuidadosamente preparadas, com ampliações de 100 ou 500x, dependendo da espessura do revestimento. Inicialmente, foi utilizado o programa fotográfico digital AxioVision da firma Zeiss, com vistas à obtenção de fotografias em três posições distintas e representativas da superfície de cada amostra. Em seguida, as imagens digitalizadas foram analisadas com o programa ImageC da firma Imtronic GmbH. Esse programa qualifica os poros, a partir de sua coloração, e depois os quantifica percentualmente,

através de um sistema de contagem de pontos (EPQ-Punkt-analyse). O valor da porosidade foi finalmente calculado a partir da média dos três valores medidos sobre as três imagens.

#### **f) Medição da Rugosidade**

A rugosidade superficial dos revestimentos foi analisada em um rugosímetro digital de bancada marca Taylor Hobson, modelo Surtronic 3+, de acordo com a Norma DIN 4768 [217]. Os valores médios dos principais parâmetros de rugosidade ( $R_a$ ,  $R_q$ ,  $R_y$ ,  $R_{zDIN}$  e  $S_m$ ), expressos em  $\mu\text{m}$ , foram calculados a partir da medição efetuada sobre cinco regiões diferentes e equidistantes do revestimento do corpo de prova. “ $R_a$ ” é o parâmetro de rugosidade mais conhecido e mais frequentemente utilizado internacionalmente, significando a média aritmética do desvio apresentado pelo perfil de rugosidade a partir da linha média.

### **5.4.2 – Caracterização de Propriedades Mecânicas**

#### **a) Medição da Dureza**

A dureza dos revestimentos foi determinada por intermédio de ensaios de microdureza Vickers, conduzidos segundo a Norma DIN 50133 [218]. O equipamento utilizado foi um microdurômetro digital Leitz (*Ernst Leitz Wetzlar GmbH*), instalado em um microscópio ótico, sendo as medições realizadas diretamente sobre a seção transversal de amostras metalográficas. Essa técnica emprega um indentador piramidal de diamante, o qual é impelido por uma carga padronizada e penetra na superfície polida da amostra, produzindo uma pequena deformação plástica na forma de um losango (indentação). Para cada amostra, dez pontos foram ensaiados ao longo de uma linha equidistante da superfície do revestimento e da interface deste com o substrato, conforme o esquema apresentado na Fig. 5.2a. A partir dos valores medidos para as duas diagonais da indentação, uma rotina computacional efetuou o cálculo da dureza para cada um dos dez pontos e gerou um valor médio. No caso dos revestimentos catódicos com relação ao substrato (X46Cr 13, 316L e Hastelloy C-276) e também para os revestimentos de  $\text{Al}_{99,5} + \text{W}_2\text{C}^5$ , a carga utilizada foi de 2,94 N (300 gf). Para os demais revestimentos, anódicos com relação ao substrato ( $\text{Al}_{99,5}$ ,  $\text{AlMg}_5$  e  $\text{ZnAl}_{15}$ ), a carga empregada foi de 0,98 N (100 gf). A Fig. 5.2b ilustra a medição de uma dessas indentações sobre um revestimento de aço X46Cr 13 HVCW.

---

<sup>5</sup> As medições foram realizadas apenas sobre as matrizes metálicas dos revestimentos, sem incluir as partículas duras embebidas [8].

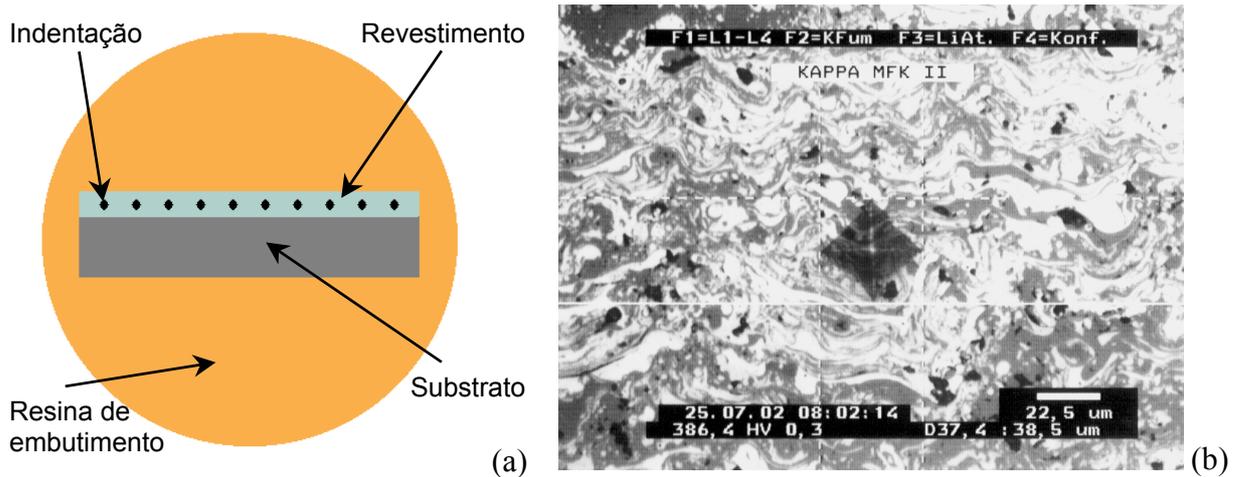


Figura 5.2 – (a) Esquema representativo do posicionamento das medições de microdureza dos revestimentos (vista de topo de uma amostra metalográfica); (b) Micrografia ótica (500x) mostrando a medição de uma indentação para um revestimento de aço X46Cr 13 aspergido por HVCW (valor medido = 386,4 HV0.3).

### b) Medição da Aderência ao Substrato

A aderência do revestimento ao substrato foi medida segundo a Norma DIN EN 582 [219]. Para esse ensaio, o corpo de prova é composto por um cilindro de 25 mm de diâmetro por 25 mm de altura, produzido a partir do material do substrato. Esse cilindro contém um furo rosqueado em uma das faces e recebe a aspersão do revestimento - cuja aderência deve ser testada - sobre a face oposta, previamente jateada. Essa face é então colada à face somente jateada de um segundo cilindro (o chamado “corpo de extração”) por meio de um adesivo apropriado (Fig. 5.3a).

No caso do presente trabalho, os adesivos utilizados foram Araldit AW 106 para os revestimentos de Al99,5 e Ultrabond 100 para os demais. Em seguida, os dois cilindros são montados em um dispositivo para aplicação de pressão (ilustrado na Fig. 5.3b) e a cura do adesivo é obtida pelo aquecimento de todo o conjunto em um forno tipo mufla (a 60°C / 20 horas e a 190°C / 35 min, respectivamente para os dois adesivos mencionados). Após o resfriamento, o conjunto é fixado por meio dos furos rosqueados a um dispositivo apropriado, sendo então tracionado em uma máquina de ensaios mecânicos. A Fig. 5.4a mostra, de forma esquemática, como é feita a fixação dos cilindros no dispositivo de tração. Por sua vez, a Fig. 5.4b apresenta uma fotografia correspondente obtida durante um ensaio real. Finalmente, a aderência do revestimento ao substrato (em MPa) foi determinada pela força requerida para romper a união entre os cilindros, dividida pela área de contato entre eles. O ensaio foi realizado em cinco conjuntos para cada revestimento, gerando um valor médio.

Dependendo da situação, as formas de ruptura que podem ocorrer são as seguintes:

- Ruptura entre as camadas do revestimento (falha devido à falta de coesão);
- Ruptura na interface revestimento/substrato<sup>6</sup> (falha devido à perda de aderência);
- Ruptura combinada (falha devido à falta de coesão e perda de aderência);
- Ruptura no adesivo.

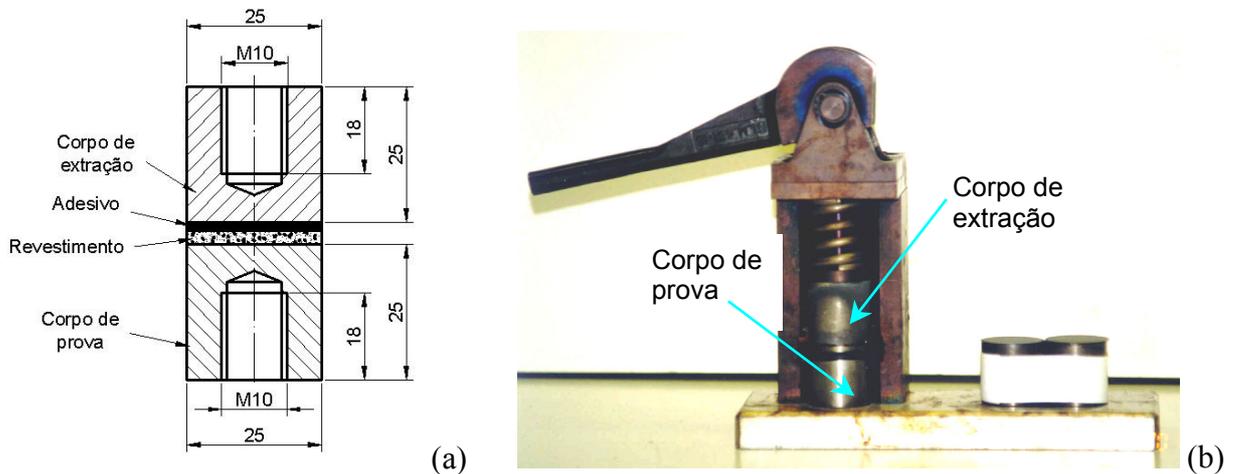


Figura 5.3 – (a) Esquema de colagem dos cilindros (corpos de prova e de extração), com indicação das dimensões; (b) Montagem do conjunto de cilindros no dispositivo de pressão que auxilia na cura e secagem do adesivo.

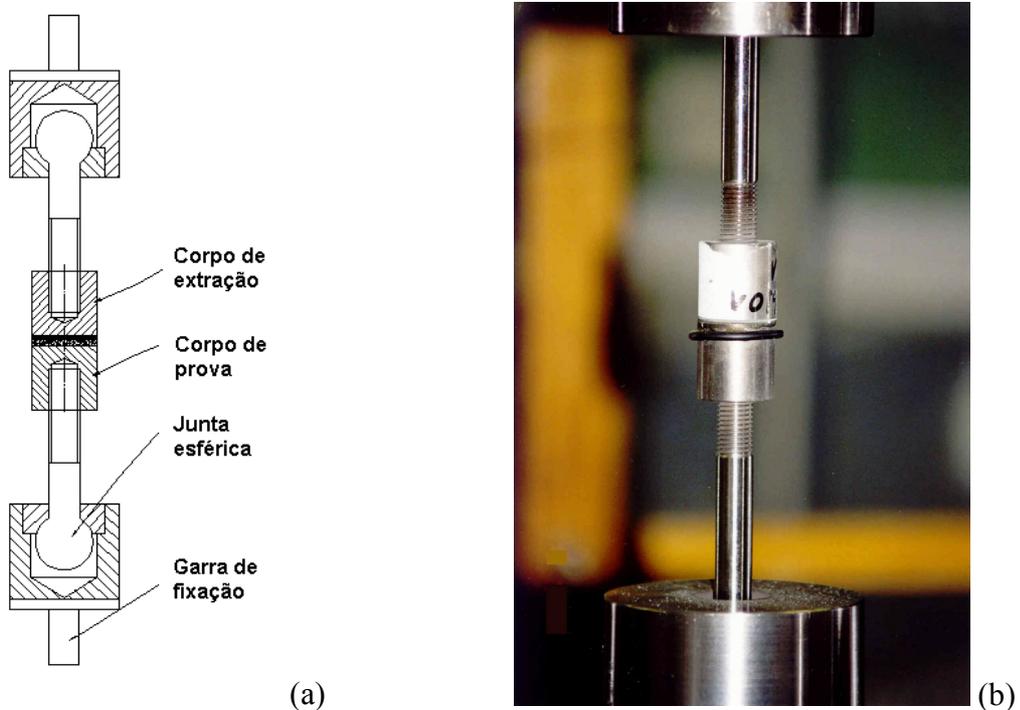


Figura 5.4 – (a) Esquema de fixação dos cilindros (corpos de prova e de extração) no dispositivo de tração; (b) Fotografia de um ensaio real correspondente.

<sup>6</sup> Situação recomendada para que os resultados possam ser validados.

### c) Medição da Resistência ao Desgaste

O terceiro ensaio para determinar as propriedades mecânicas dos revestimentos foi o ensaio de desgaste por abrasão, realizado conforme a Norma JIS H 8615 [220] e ilustrado esquematicamente na Fig. 5.5. Por esse método, uma tira de papel abrasivo grana 320 é aplicada em um disco (12 mm de espessura vs. 50 mm de diâmetro) e pressionada com uma carga de 30 N contra a face revestida do corpo de prova. Após uma translação de 30 mm em movimento de vai e vem (referido como um “double stroke” – DS), o disco é girado em  $0,9^\circ$  para fazer com que uma nova região do papel abrasivo entre em contato com o revestimento, durante o próximo DS. Esses diversos DS realizados consecutivamente, sobre uma determinada área do revestimento, simulam o desgaste. Após 400 DS ou uma volta completa do disco ( $360^\circ$ ), a perda de massa do corpo de prova é medida em uma balança (perda de massa inicial), enquanto uma nova tira de papel abrasivo é aplicada ao disco. A perda de massa total é então reportada após 1200 DS. A diferença total de massas, medida antes e após o ensaio, reflete a resistência ao desgaste do material do revestimento. Os corpos de prova que apresentaram rugosidade excessiva foram previamente lixados, conforme recomendação expressa na Norma. Dois ensaios completos foram realizados sobre cada corpo de prova, sendo tomado o valor médio entre eles.

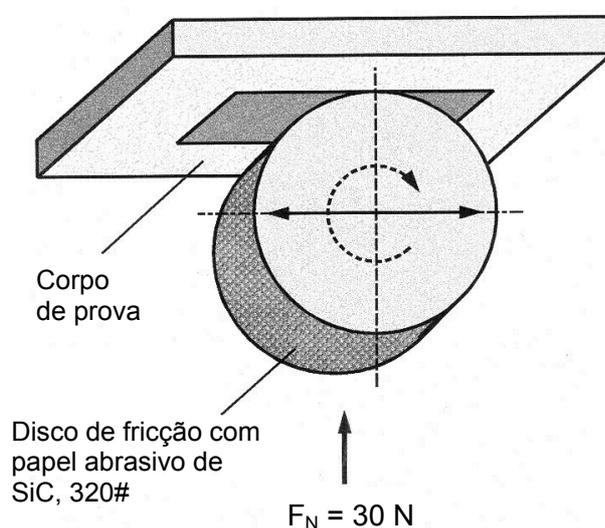


Figura 5.5 – Representação esquemática do princípio do ensaio de resistência ao desgaste, segundo a Norma Japonesa JIS H 8615. Adaptação a partir de [29].

### 5.4.3 – Caracterização Eletroquímica

O comportamento à corrosão eletroquímica dos diversos materiais (na forma de revestimento aspergido ou na forma maciça) foi avaliado por meio de diferentes métodos de ensaio, conforme citados a seguir:

- a) Ensaios de Monitoração do Potencial de Corrosão ( $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$ ).
- b) Ensaios de Polarização:
- Resistência à Polarização ( $R_p$ );
  - Curva de Tafel (CT);
  - Polarização Potenciodinâmica Anódica (PPA);
  - Polarização Cíclica (PC).
- c) Ensaios de Amperometria de Resistência Nula (ARN).

Dependendo da modalidade de ensaio, foram utilizadas células com simetria plana (cilíndricas) do modelo K0235 Flat Cell fabricadas pela EG&G Instruments (*Princeton Applied Research*, EUA), ou células construídas na própria *Universität der Bundeswehr Hamburg*, com corpo em acrílico (Fig. 5.6). A capacidade volumétrica dessas células é de aproximadamente 340 ml. Em todos os experimentos, o eletrólito empregado foi uma solução de cloreto de sódio padronizada (1 mol/l de NaCl em água destilada). O pH dessa solução foi medido em um *PH-Meter* modelo 523 da firma WTW (*Wissenschaftlich-Technische Werkstätten*, Alemanha) como  $6,5 \pm 0,2$ , à temperatura ambiente (T.A.).

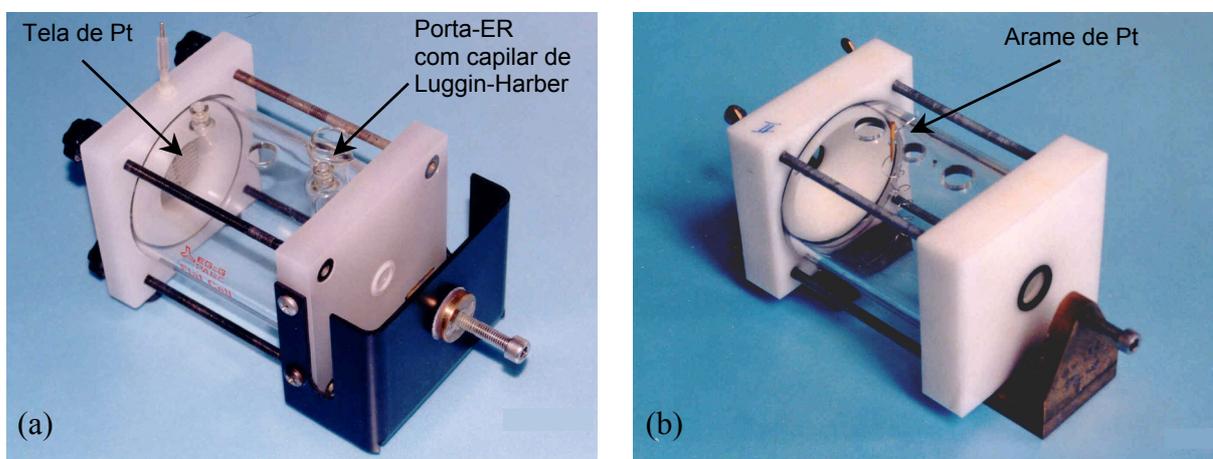


Figura 5.6 – Células de corrosão eletroquímica usadas nos diferentes ensaios: (a) Modelo K0235 Flat Cell, da EG&G Instruments; (b) Modelo similar de construção própria.

Os ensaios foram sempre conduzidos logo após a preparação dos corpos de prova. Essa preparação envolveu, basicamente, limpeza com água destilada, banho ultrassônico contendo etanol e secagem com jato de ar quente. Corpos de prova obtidos a partir do substrato de aço não revestido, materiais dos revestimentos na forma maciça, bem como revestimentos destacados do substrato e eletrodos de platina também participaram de alguns dos ensaios. Nesse caso, eles receberam processos de limpeza e secagem similares aos acima

especificados, sendo que os dois primeiros foram previamente lixados até papel de grana 1000, visando à eliminação de eventuais carepas e/ou impurezas superficiais.

Alguns corpos de prova tiveram o revestimento aspergido selado organicamente, após a preparação descrita acima e antes de serem submetidos a ensaios eletroquímicos. Seguindo recomendações do fabricante, os mesmos foram mergulhados durante 30 minutos à T.A. em um selante de altíssima molhabilidade, a base de resina epóxi-fenólica (especificação técnica MD 350 da firma *GTV GmbH, Luckenbach, Alemanha*), e depois deixados ao ar para secagem à T.A., por no mínimo 3 horas.

Dois tipos de eletrodo de referência (ER) foram usados, dependendo das condições dos experimentos: eletrodo de Ag/AgCl (KCl sat.), das firmas *Ingold Messtechnik GmbH e Mettler-Toledo GmbH* (Alemanha), e eletrodo de calomelano saturado (ECS), da firma *Koslow Scientific Company* (EUA). Para análises comparativas subseqüentes, os potenciais vs. Ag/AgCl (KCl sat.) medidos foram convertidos<sup>7</sup> para potenciais vs. ECS.

#### a) Monitoração do Potencial de Corrosão ( $E_{\text{corr}}$ vs. $t$ )

Ensaio de imersão foram realizados monitorando-se o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) ao longo de tempos comparativos de 1, 96 e 960 horas. Um arranjo simples de dois eletrodos foi utilizado nas células, conforme esquematizado na Fig. 5.7a. O material de interesse (na forma de revestimento ou maciço) agiu sempre como o eletrodo de trabalho (ET).

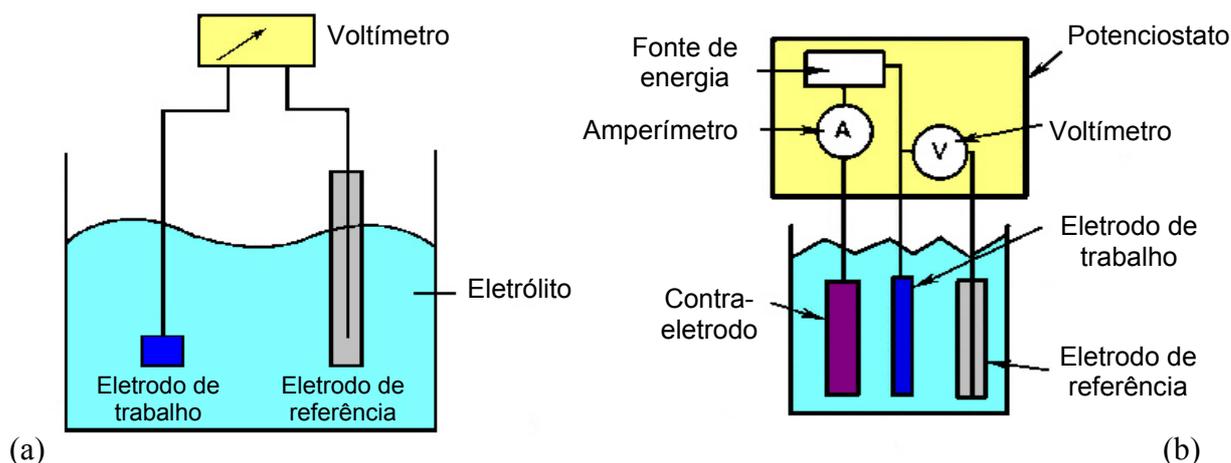


Figura 5.7 – Ilustração esquemática das configurações adotadas para os ensaios de: (a) Monitoração do potencial de corrosão; (b) Polarização. Adaptadas de [148,146].

<sup>7</sup> Um potencial ( $E$ ) medido vs. Ag/AgCl (KCl sat.) e expresso com sinal (-), pode ser convertido para potencial vs. ECS pela seguinte expressão:  $E \text{ vs. ECS} = (E \text{ vs. Ag/AgCl (KCl sat.)}) - 44 \text{ [mV]}$ .

Para ensaios de 1 hora de duração, eletrodos de calomelano saturado (ECS) foram usados como eletrodo de referência (ER). Valores de potencial foram sendo automaticamente medidos e armazenados a cada 6 segundos, à T.A., por meio de um potenciostato/galvanostato EG&G modelo 273a, controlado pelo software EG&G 352 SoftCorr III.

No caso dos ensaios de maior duração (96 e 960 horas), eletrodos de Ag/AgCl (KCl sat.) serviram como eletrodo de referência (ER). Antes do início dos experimentos, as células foram instaladas no interior de uma gaiola de Faraday<sup>8</sup> com sistema de ventilação e controle de temperatura, ajustada para  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ . Valores de potencial e temperatura foram sendo automaticamente armazenados, a cada minuto, com o auxílio de um amperímetro de resistência nula modificado e interfaceado a um microcomputador, operado pelo software DIAdem 3.0. A área projetada dos revestimentos, exposta ao eletrólito, foi de 1 ou 2 cm<sup>2</sup>.

Independentemente do tempo de ensaio, um terceiro eletrodo inerte de platina (na forma de tela ou arame helicoidal) foi incorporado desde o início à célula, sem ser conectado, prevendo medições posteriores de resistência à polarização (Rp). A configuração dos experimentos permitiu o ensaio simultâneo de até três células.

## b) Ensaios de Polarização

Os diferentes ensaios de polarização utilizaram um arranjo de três eletrodos nas células, conforme esquematizado na 5.7b. Nesse caso, o material de interesse agiu novamente como o eletrodo de trabalho (ET), e as medições foram feitas com o auxílio do mesmo potenciostato/galvanostato mencionado na Subseção anterior. Todos os experimentos foram conduzidos à T.A. e a área projetada do eletrodo de trabalho, exposta ao eletrólito, foi de 1 cm<sup>2</sup>. Antes do início de cada ensaio, os potenciais de corrosão em circuito aberto,  $E_{\text{corr}}$ , foram monitorados com relação a um eletrodo de referência (ER) de calomelano saturado (ECS), ao longo de um período de estabilização de 1 hora. A Fig. 5.8 mostra a disposição relativa dos três eletrodos em uma das células, preparada para um ensaio de polarização.

Nas medições de *resistência à polarização* (Rp) – Norma ASTM G59-78 [221], o eletrodo de trabalho foi polarizado potenciodinamicamente na faixa de  $-25 \text{ mV} \leq E_{\text{corr}} \leq +25 \text{ mV}$ <sup>9</sup>, a uma taxa de 0,166 mV/s (10 mV/min), com relação ao eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Ao mesmo tempo, a corrente de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ) foi medida com

---

<sup>8</sup> Equipamento desenvolvido e construído na *Universität der Bundeswehr Hamburg*.

<sup>9</sup> Na prática, a linearidade teórica entre valores de E e i nem sempre se verifica dentro das faixas e taxas de medição usuais. Este fato foi observado para alguns dos revestimentos estudados, o que fez com que a faixa de potenciais efetivamente utilizada no cálculo dos valores de Rp ao longo desta tese fosse limitada a  $-10 \text{ mV} \leq E_{\text{corr}} \leq +10 \text{ mV}$ .

relação a um contra-eletrodo (CE) de platina. A resistência à polarização dos materiais foi também determinada após 96 horas e após tempos progressivos durante o ensaio de monitoração do potencial de corrosão, até 960 horas. Em cada uma das situações, foram efetuados três ensaios intercalados sobre a mesma área de cada amostra, extraindo-se um valor médio.

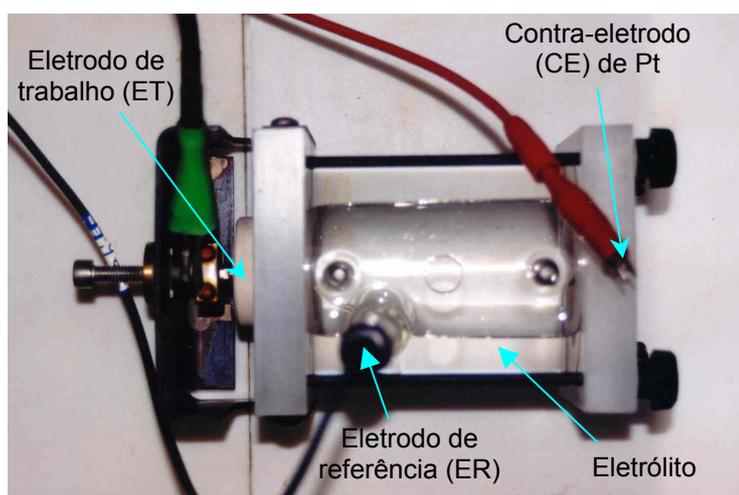


Figura 5.8 – Disposição dos eletrodos (ET, ER e CE) em uma célula eletroquímica, para um ensaio de polarização. O eletrodo de trabalho aparece, neste caso, embutido em resina.

As *curvas de Tafel* (CT) foram obtidas em condições similares àsquelas do ensaio anterior, porém em uma faixa de varredura bem mais ampla ( $-250 \text{ mV} \leq E_{\text{corr}} \leq +250 \text{ mV}$ ).

Os ensaios de *polarização potenciodinâmica anódica* (PPA) foram realizados com a mesma taxa de varredura dos ensaios de  $R_p$  e de CT, mas a faixa de polarização variou em função da natureza do material a ser analisado. Para materiais anódicos com relação ao substrato de aço St 37, a faixa de polarização foi de  $-25 \text{ mV vs. } E_{\text{corr}}$  até  $-100 \text{ mV}$ . Os materiais catódicos com relação ao substrato, por sua vez, foram polarizados na faixa de  $-250 \text{ mV vs. } E_{\text{corr}}$  até  $+1000 \text{ mV}$ .

Alguns experimentos de PPA foram conduzidos sobre superfícies polidas de determinados revestimentos, objetivando a análise posterior da região corroída em microscópio eletrônico de varredura (MEV). Neste caso, as faixas de polarização escolhidas foram sempre de  $-25 \text{ mV} \leq E_{\text{corr}} \leq +250 \text{ mV}$ , para revestimentos anódicos, e  $-25 \text{ mV} \leq E_{\text{corr}}$  até  $-100 \text{ mV}$ , para revestimentos catódicos com relação ao material do substrato. Tal procedimento permitiu estudar e comparar os mecanismos envolvidos no estado inicial do processo corrosivo, entre diferentes revestimentos e nas mesmas condições de ensaio. Com o objetivo de verificar a influência do tempo de imersão sobre as curvas de PPA, revestimentos

representativos de Al99,5 e AlMg5 produzidos por diferentes processos de aspersão térmica foram ensaiados também após 960 horas de exposição ao eletrólito.

Nos ensaios de *polarização cíclica* (PC), que representam uma extensão dos ensaios de PPA, o potencial do eletrodo de trabalho (ET) iniciou em -100 mV vs.  $E_{\text{corr}}$  e foi aumentado na direção anódica (sobre o ramo anódico), até a polarização atingir +100 mV. Uma vez atingindo este valor de potencial, houve uma inversão de polarização até o potencial retornar ao seu valor inicial (em alguns casos este potencial foi invertido até -500 mV vs.  $E_{\text{corr}}$ ). A taxa de varredura adotada foi de 1 mV/s (60 mV/min).

### c) Ensaio de Amperometria de Resistência Nula (ARN)

Ensaios de amperometria de resistência nula<sup>10</sup>, também conhecidos como “ensaios de acoplamento galvânico”, foram conduzidos para os revestimentos de comportamento anódico (menos nobres) com relação ao substrato de aço. Nesse caso, as células eletroquímicas utilizadas também consistiram em um modelo de três eletrodos, como nos ensaios de polarização, porém com a substituição do contra-eletrodo (CE) de platina por um segundo eletrodo de trabalho (ET<sub>2</sub>). Corpos de prova do substrato de aço, não revestidos, foram empregados nessa função, enquanto eletrodos do tipo Ag/AgCl (KCl sat.) serviram como referência.

Após a montagem e imersão dos eletrodos, as células foram alojadas em uma gaiola de Faraday com sistema de ventilação e temperatura controlada, a  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ . Os potenciais de corrosão em circuito aberto ( $E_{\text{corr}}$ ) foram inicialmente medidos em um multímetro digital Keithley 171 por um período de 1 hora, após o qual os dois eletrodos de trabalho foram acoplados através de um amperímetro de resistência nula (ARN)<sup>11</sup>, formando um par galvânico (a Fig. 5.9a apresenta, de forma esquemática, o princípio de funcionamento desse aparelho).

Em seguida, os valores do potencial de corrosão do par galvânico ( $E_g$ ), da corrente galvânica ( $I_g$ ) e da temperatura foram monitorados ao longo de 96 horas. Os valores obtidos foram armazenados em intervalos de 1 min, através do software DIAdem 3.0, recebendo posteriormente análise e tratamento estatístico com auxílio dos softwares Graf4Win e Origin 6.0. Para cada par galvânico foram conduzidos três ensaios em diferentes áreas, o que permitiu a obtenção dos valores médios de  $E_g$  e  $i_g$  ( $i_g = I_g/A =$  densidade de corrente

<sup>10</sup> “Zero Resistance Ammeter (ZRA) tests”.

<sup>11</sup> O equipamento ARN analógico utilizado foi construído na *Universität der Bundeswehr Hamburg*, sob orientação do LACOR/INT do Rio de Janeiro.

galvânica) correspondentes. A configuração dos experimentos possibilitou o ensaio simultâneo de três células, conforme ilustrado na Fig. 5.9b.

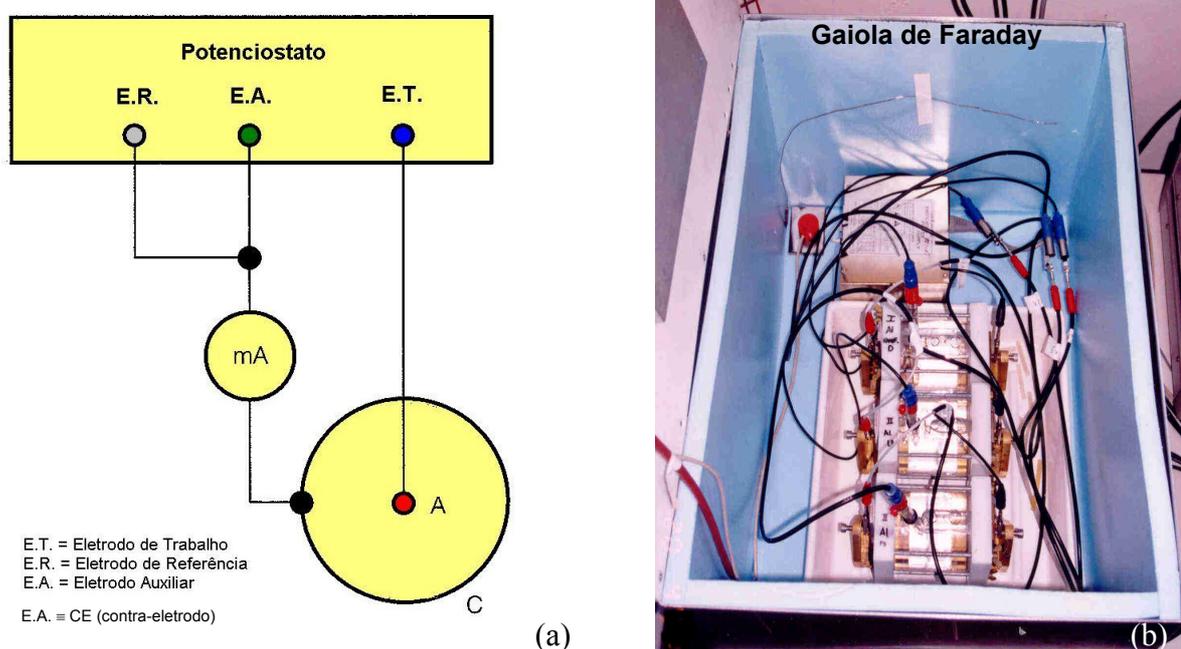


Figura 5.9 – (a) Esquema do funcionamento de um amperímetro de resistência nula (ARN) - adaptação de [1]; (b) Fotografia de um ensaio real de ARN realizado simultaneamente com três células.

Nos experimentos regulares, a relação de áreas projetadas anódica/catódica (revestimento/substrato) e expostas ao eletrólito foi de 1/1 ( $2/2 \text{ cm}^2$ ), simulando um processo de corrosão em situação avançada, já com grande exposição do substrato. Uma série de experimentos foi também realizada com relações de áreas variáveis, em combinações envolvendo 1, 2 e  $4 \text{ cm}^2$ , cujo objetivo foi verificar a influência das áreas anódica e catódica sobre o potencial de corrosão do par galvânico e sobre a corrente galvânica gerada.

#### 5.4.4 – Ensaio em Câmara de Névoa Salina (CNS)

Com o intuito de complementar os diversos ensaios de natureza eletroquímica até então descritos, um ensaio em câmara de névoa salina (*Salt Spray (Fog) Testing, SST*) foi conduzido segundo a metodologia descrita na Norma ASTM B117 [222]<sup>12</sup>. Nesse caso, uma ampla gama de corpos de prova contendo tanto revestimentos anódicos como catódicos foi submetida a esse ensaio acelerado de corrosão que simula uma atmosfera marinha agressiva. O equipamento utilizado (Fig. 5.10a) foi uma câmara modelo SL-400 (da firma Gebr.

<sup>12</sup> Norma brasileira correspondente: NBR-8094 [130].

Liebisch, Bielefeld, Alemanha), no interior da qual atua uma névoa salina gerada a partir de uma solução aquosa<sup>13</sup> contendo 5% em peso de cloreto de sódio (NaCl), com pH localizado entre 6,5 e 7,2. A temperatura na câmara foi mantida a  $35,0 \pm 1,5$  °C, enquanto a duração total do ensaio foi de 500 horas para os revestimentos catódicos e de 800 horas para os revestimentos anódicos. Em ambos os casos, as faces revestidas a serem avaliadas foram dispostas paralelamente à direção do fluxo principal da névoa, formando um ângulo de aproximadamente 30° com a vertical, conforme pode ser observado na Fig. 5.10b.



Figura 5.10 – (a) Fotografia do equipamento com a câmara de névoa salina; (b) Disposição normalizada dos corpos de prova dentro da câmara (fotografia real do ensaio).

A preparação dos corpos de prova para esse ensaio (medindo  $70 \times 50 \times 4$  mm<sup>3</sup>) exigiu um procedimento especial, cujas etapas são detalhadas a seguir. Operações de limpeza adequadas foram sempre realizadas nos intervalos entre etapas e ao final da preparação.

- a) Fixação do corpo de prova a um dispositivo especial e acoplamento deste ao equipamento Struers RotoPol-31. Lixamento automático cuidadoso e seqüencial de toda a superfície do revestimento, com papéis abrasivos de granulometria 500 e 1000, sob baixa pressão superficial controlada<sup>14</sup>;
- b) Polimento automático de toda a superfície do revestimento, no equipamento Struers RotoPol-31, com suspensões de diamante de 6, 3, e 1  $\mu\text{m}$ <sup>15</sup>;

<sup>13</sup> Água destilada de condutibilidade < 2 mS/m, conforme especificado na Norma ASTM 1193.

<sup>14</sup> Com essa etapa procurou-se dotar os diversos revestimentos de espessuras equivalentes.

<sup>15</sup> Com essa etapa procurou-se dotar os diversos revestimentos de acabamentos superficiais equivalentes.

- c) Usinagem de furos passantes (até o substrato), medindo 1, 3 e 6 mm de diâmetro, em alguns dos corpos de prova com revestimento anódico, visando à simulação de diferentes graus de exposição do substrato ao meio corrosivo;
- d) Aplicação de selante orgânico em alguns dos corpos de prova com revestimento catódico, para verificação do efeito dessa proteção adicional durante o ensaio. O procedimento de aplicação foi o mesmo já descrito no item 5.4.3, para ensaios eletroquímicos;
- e) Laqueamento das regiões de não-interesse do corpo de prova, aplicando-se uma resina orgânica de especificação UN 1139 (da firma *Turco-Chemie*, Alemanha). As regiões laqueadas foram a face não revestida, as laterais e uma parte da face revestido, a partir das arestas. Durante a aplicação, um molde de proteção foi usado sobre uma região específica do revestimento, assegurando assim uma área de exposição padrão e permitindo uma comparação correta de desempenho com os demais corpos de prova.

A evolução do processo corrosivo ao longo do ensaio foi monitorada por meio de inspeção visual, com variações do aspecto superficial sendo comparadas e registradas a cada 24 horas. A partir desses dados estabeleceu-se um índice de qualidade relativo, usado na comparação do desempenho de cada revestimento ao longo do tempo. Os corpos de prova foram fotografados antes e depois do término do ensaio, quando os mesmos foram retirados da câmara, lavados com jato de água destilada e secados ao ar. Micrografias óticas de seções transversais de alguns corpos de prova foram também analisadas e fotografadas em microscópio ótico, no sentido de auxiliar na compreensão dos possíveis mecanismos de corrosão reinantes em cada caso. A Tab. 5.3 identifica os 38 tipos de corpos de prova que foram ensaiados na câmara de névoa salina.

Tabela 5.3 – Identificação dos corpos de prova ensaiados em câmara de névoa salina (CNS).

Material / Processo	FS	AS	HVOF	HVCW
Al99,5	FS / FS*	AS / AS*		HW1 / HW1* HW3
AlMg5	FS1 / FS1*	AS / AS*		HW1 / HW1*
ZnAl15	FS	AS1		HW
Al99,5 + W <sub>2</sub> C	FS			HW1
X46Cr 13	FS / FS**	AS / AS**		HW1 / HW1** HW3
316L	FS / FS**		HV / HV**	HW1 / HW1**
Hastelloy C-276		AS / AS*	HV / HV**	HW1 / HW1* HW2

\* Revestimentos com furos passantes de 1, 3 e 6 mm de diâmetro; \*\* Revestimentos com aplicação de selante.

## 6. Resultados e Discussão – Revestimentos Anódicos em relação ao Substrato

### 6.1 – Revestimentos de Al99,5

#### 6.1.1 – Caracterização Microestrutural e Propriedades dos Revestimentos

A Tabela 6.1 compara características microestruturais e propriedades mecânicas medidas para os diferentes revestimentos de Al99,5, cujos parâmetros de processo correspondentes encontram-se descritos na Tabela I.1 do Apêndice I. Esses parâmetros foram ajustados para gerar revestimentos com espessura mínima de cerca de 200  $\mu\text{m}$ , visando garantir a ausência de porosidade passante [99].

Tabela 6.1 – Resultados da caracterização microestrutural e de propriedades mecânicas para os diversos revestimentos de Al99,5.

Revestimento	FS	AS	HW1	HW2	HW3
Espessura ( $\mu\text{m}$ )	235 $\pm$ 35	200 $\pm$ 10	610 $\pm$ 10	290 $\pm$ 30	425 $\pm$ 15
Teor de Oxigênio (% peso)	0,80 $\pm$ 0,03	1,20 $\pm$ 0,10	0,34 $\pm$ 0,01	0,13 $\pm$ 0,02	0,29 $\pm$ 0,01
Porosidade* (% vol.)	3	11	2	4	3
Rugosidade, $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	17,6 $\pm$ 3,4	19,7 $\pm$ 1,4	10,4 $\pm$ 0,6	16,8 $\pm$ 1,5	9,9 $\pm$ 2,2
Dureza (HV0.1)	43 $\pm$ 2	42 $\pm$ 4	40 $\pm$ 5	37 $\pm$ 5	37 $\pm$ 4
Aderência* (MPa)	39,2	21,1	25,9	18,6	14,1

\* Valores médios.

Os diversos gráficos reunidos nas Figs. 6.1 e 6.2 permitem uma melhor observação do inter-relacionamento dos dados apresentados na Tabela 6.1. Enquanto a Fig. 6.1 mostra a influência do teor de oxigênio sobre porosidade, rugosidade e aderência ao substrato, a Fig. 6.2 ilustra a variação da rugosidade em função da porosidade e da espessura do revestimento, bem como a variação da aderência ao substrato com a espessura. Os valores de dureza dos revestimentos de Al99,5 não foram incluídos nesta análise, tendo-se em vista que os mesmos se mostraram muito parecidos, principalmente se levadas em conta as faixas de valores mostradas na Tabela 6.1. Ou seja, pode-se considerar que não houve variação na dureza em função dos diferentes processos e parâmetros de aspersão adotados. Da mesma forma, mesmo

as diferentes quantidades de oxigênio e porosidade presentes em suas microestruturas mostraram pouca influência sobre a dureza.

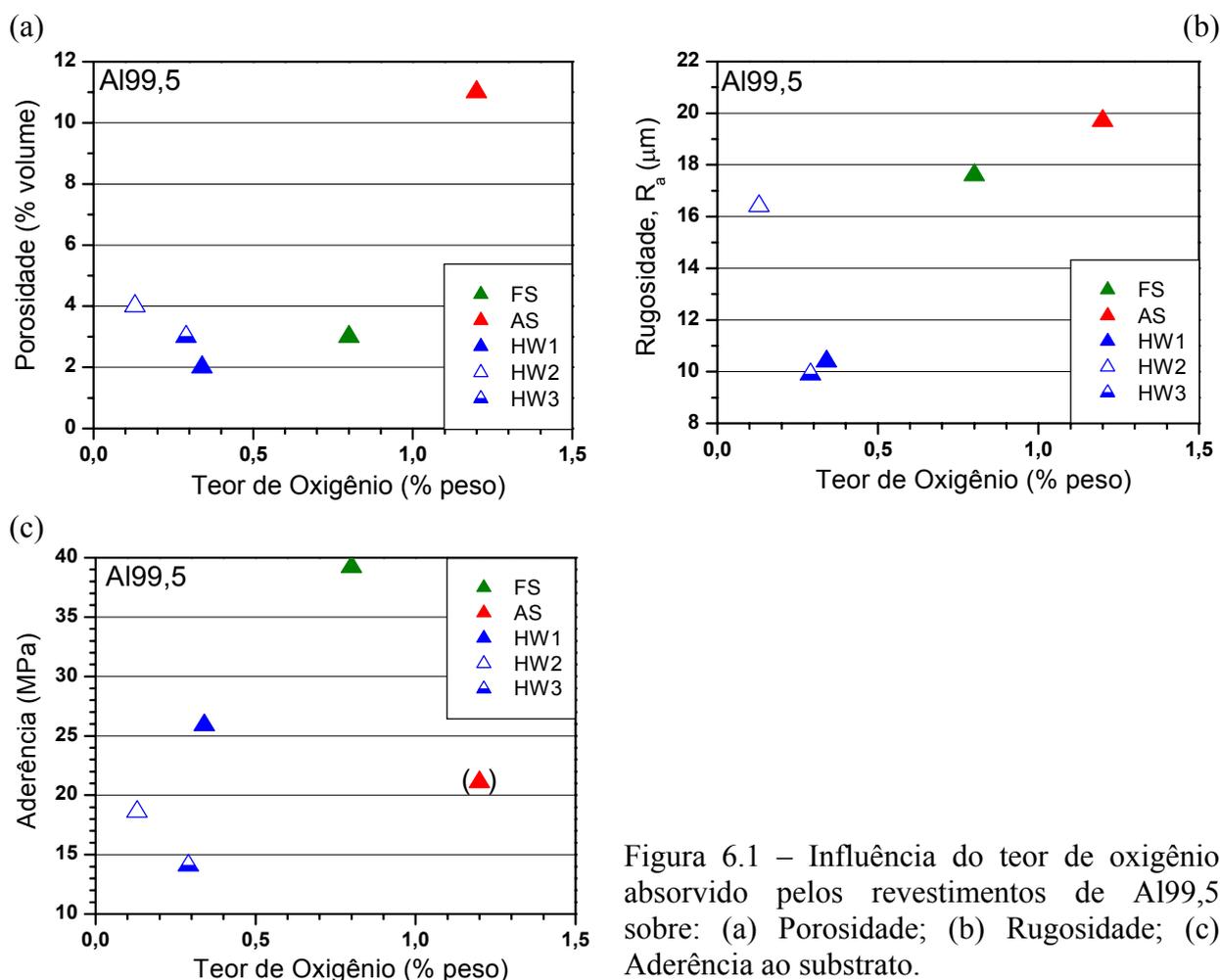


Figura 6.1 – Influência do teor de oxigênio absorvido pelos revestimentos de Al99,5 sobre: (a) Porosidade; (b) Rugosidade; (c) Aderência ao substrato.

Micrografias óticas de seções transversais típicas dos revestimentos Al99,5 FS, AS, HW1, HW2 e HW3 no estado “como aspergido” são apresentadas nas posições “a” das Figs. 6.3 a 6.7, respectivamente. Para permitir uma comparação visual direta das transformações microestruturais e, por conseguinte, auxiliar no entendimento dos mecanismos de corrosão atuantes em cada caso, essas figuras já exibem também diversas micrografias obtidas após os revestimentos terem sido ensaiados, as quais serão reportadas nas Subseções subsequentes.

Nota-se, na Tabela 6.1, que o processo AS originou um revestimento com teor de oxigênio 50% maior do que o processo FS (em torno de 1,2% em peso, contra 0,8%). A causa para isso é a temperatura significativamente mais alta de trabalho originada pela formação do arco elétrico [55,71]. Por outro lado, os teores relativamente baixos absorvidos pelos três revestimentos HVCW devem-se, possivelmente, à alta velocidade das partículas desenvolvida no interior da chama, o que fez com que o “tempo de voo” das mesmas em direção ao

substrato diminuísse consideravelmente, minimizando, assim, o tempo de contato com a atmosfera vizinha. Conseqüentemente, a quantidade de oxigênio que penetrou na chama (segundo o mecanismo ② mostrado na Fig. 2.6, pág. 12) e foi absorvida pelo revestimento também diminuiu [16]. Isto é, um menor teor de oxigênio implicou em um menor grau de oxidação das partículas depositadas, da forma como pode ser constatado na micrografia da Fig. 6.5a (comparar, por exemplo, com as micrografias das Figs. 6.3a e 6.4a).

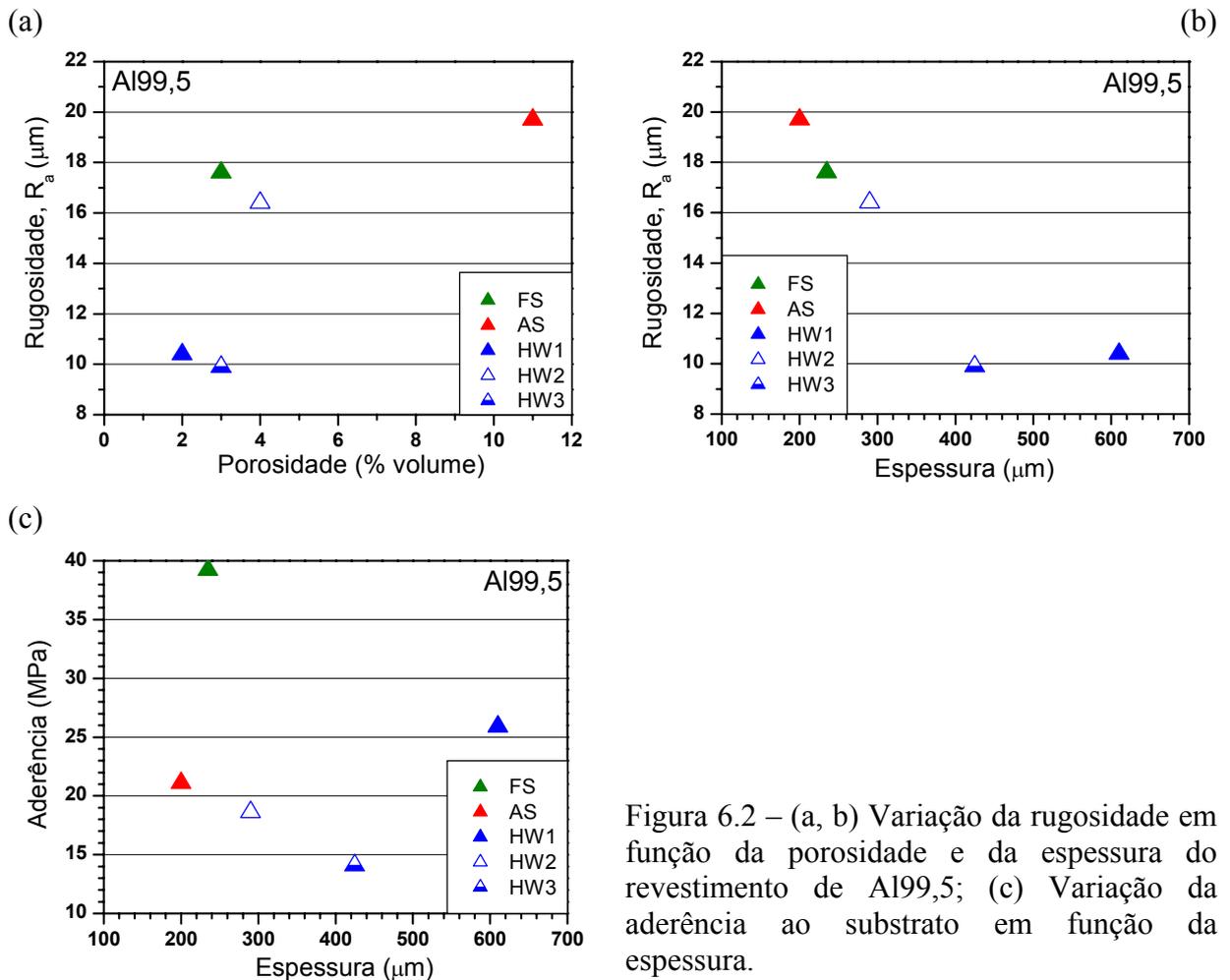


Figura 6.2 – (a, b) Variação da rugosidade em função da porosidade e da espessura do revestimento de Al99,5; (c) Variação da aderência ao substrato em função da espessura.

A elevada porosidade do revestimento AS (11% em volume - ver Tabela 6.1 e Figs. 6.1a e 6.4a) reflete, provavelmente, um efeito direto do alto teor de oxigênio absorvido. Quanto maior o teor de oxigênio, maior é a quantidade de óxidos formados nas partículas, o que as tornam menos dúcteis quando do impacto sobre o substrato e camadas consecutivas, levando a uma menor acomodação umas sobre as outras e, em função disso, gerando uma maior porosidade durante a formação do revestimento [102,223].

No caso do revestimento FS, a porosidade obtida foi comparável àquelas apresentadas pelos revestimentos aspergidos por HVCW, apesar do teor de oxigênio mais alto. Tal fato faz

supor que outros fatores podem compensar a perda parcial de ductilidade para processos a chama. Ademais, os dados apresentados no gráfico da Fig. 6.1a não permitem, por si só, o estabelecimento de uma relação clara entre essas variáveis. Já o gráfico da Fig. 6.2a mostra que há um aumento da rugosidade com a porosidade, como seria de se esperar.

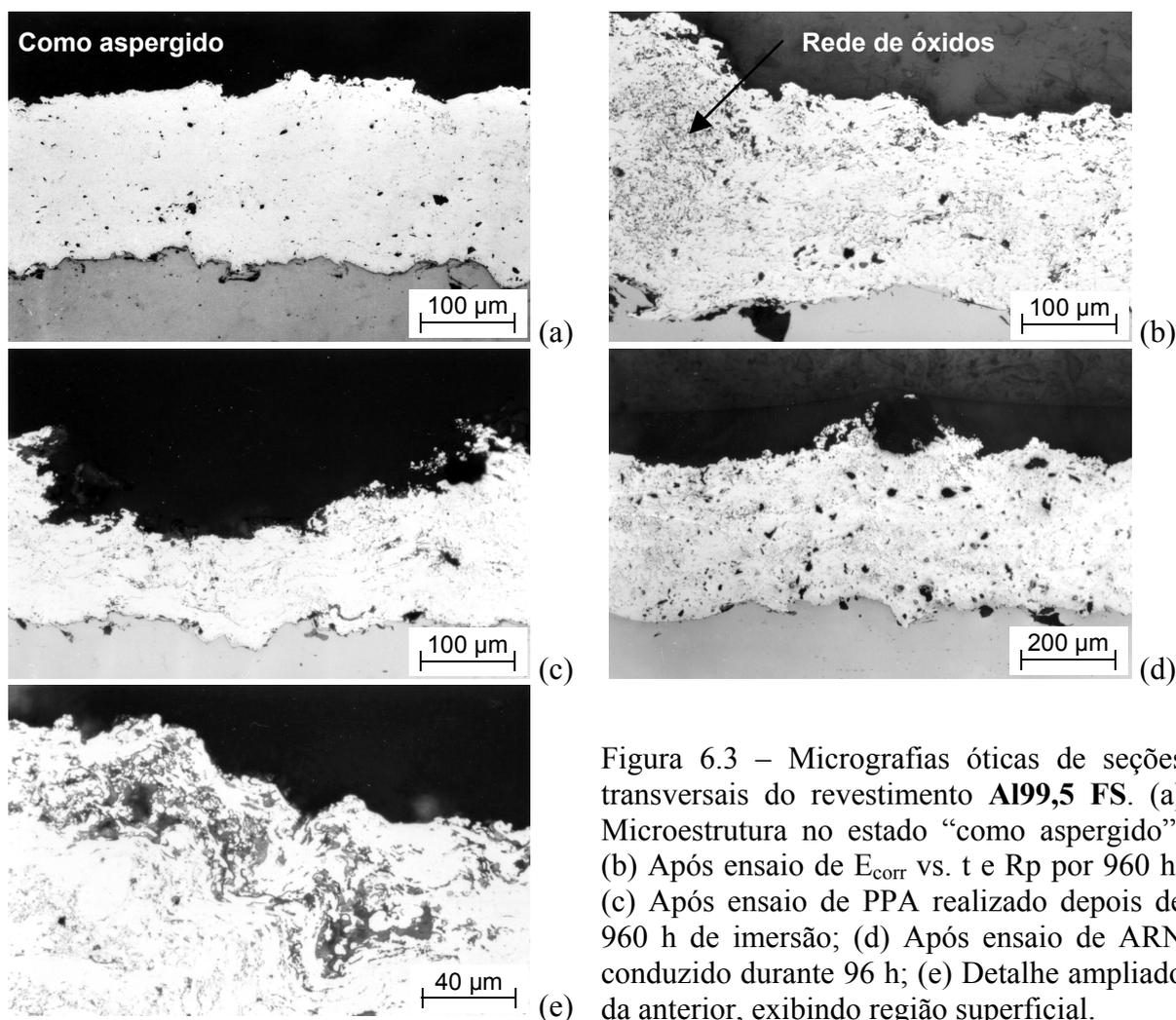


Figura 6.3 – Micrografias óticas de seções transversais do revestimento Al99,5 FS. (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b) Após ensaio de  $E_{corr}$  vs.  $t$  e  $R_p$  por 960 h; (c) Após ensaio de PPA realizado depois de 960 h de imersão; (d) Após ensaio de ARN conduzido durante 96 h; (e) Detalhe ampliado da anterior, exibindo região superficial.

Fotografias apresentadas nas Figs. II.1 a II.4 do Apêndice II contêm, dentre outras, vistas de topo representativas de corpos de prova “como aspergidos” de Al99,5 FS, AS, HW1 e HW3, respectivamente. Observando-se as imagens, em conjunto com os dados correspondentes da Tabela 6.1, pode-se comprovar a maior rugosidade superficial dos revestimentos FS e AS (na faixa aproximada de 18-20  $\mu\text{m}$ ), bem como a deposição mais fina e homogênea dos revestimentos HW1 e HW3 (rugosidades em torno de 10  $\mu\text{m}$ ), característica do processo de alta velocidade. Curiosamente, o revestimento HW2 exibiu um valor relativamente elevado (16,8  $\mu\text{m}$ ), cuja causa não pode ainda ser aqui seguramente esclarecida.

O gráfico da Fig. 6.1b ilustra uma tendência de aumento da rugosidade em função do

aumento do teor de oxigênio, fato que indiretamente sugere uma relação crescente da porosidade com o teor de oxigênio, levando-se em conta o posicionamento dos pontos na Fig. 6.2a (já comentada). Por sua vez, o gráfico da Fig. 6.2b indica uma diminuição da rugosidade quanto maior for a espessura do revestimento<sup>1</sup>. Portanto, parece que a deposição contínua das camadas durante a formação do revestimento (rever Fig. 2.2, pág. 7) vai ocasionando uma melhor acomodação das partículas aspergidas (“panquecas”), compensando gradativamente as irregularidades dos passes anteriores.

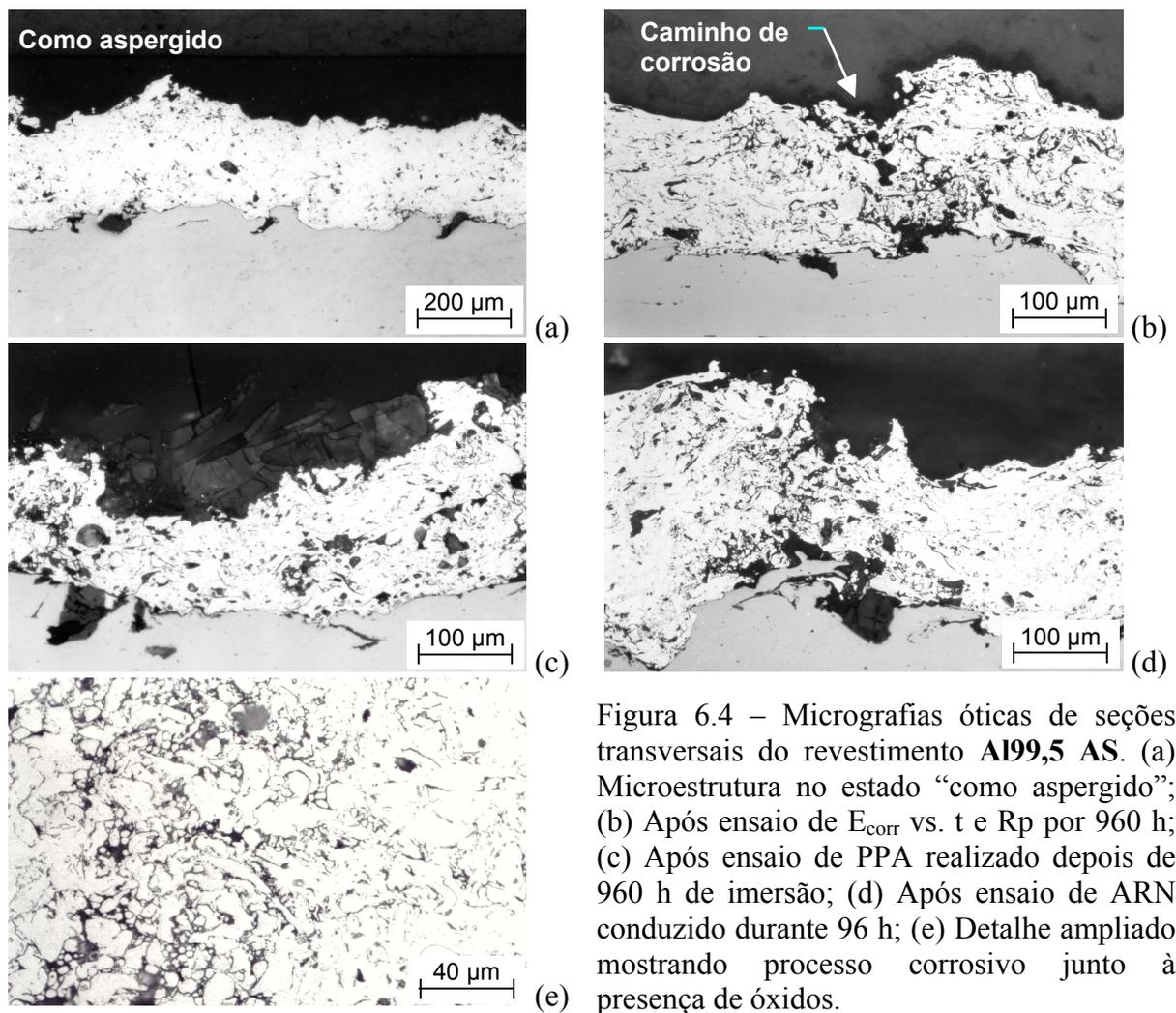


Figura 6.4 – Micrografias óticas de seções transversais do revestimento **Al99,5 AS**. (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b) Após ensaio de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$  e  $R_p$  por 960 h; (c) Após ensaio de PPA realizado depois de 960 h de imersão; (d) Após ensaio de ARN conduzido durante 96 h; (e) Detalhe ampliado mostrando processo corrosivo junto à presença de óxidos.

Observa-se ainda, na Tabela 6.1, que o revestimento FS apresentou excelente aderência ao substrato, em torno de 39 MPa. Em seguida aparece o revestimento HW1, com cerca de 26 MPa, sendo que os demais ficaram localizados na faixa de 14 a 21 MPa. Restringindo-se então aos revestimentos FS e HVCW estudados, a Fig. 6.1.c indica a

<sup>1</sup> Analisando-se os três revestimentos produzidos por HVCW, pois é sabido que os processos FS e AS convencionais produzem revestimentos tipicamente mais rugosos.

tendência de maior aderência para teores crescentes de oxigênio. Apesar de provocar aumento de dureza e conseqüente perda de ductilidade, a maior presença de oxigênio durante o processo de deposição pode, em contra-partida, ter aumentando o calor da reação e facilitado a geração de pontos de fusão localizada e conseqüente micro-soldagem, na interface revestimento/ substrato [121,202]. Adicionalmente, é sabido que existe um limite máximo de espessura para cada material, dependendo do processo, a partir do qual não se consegue mais uma boa aderência ao substrato. Isso se deve, em parte, ao acúmulo de tensões residuais de contração durante o resfriamento posterior à aspersão [122]. Conforme mostrado no gráfico da Fig. 6.2.c, este limite parece não ter sido alcançado pelos revestimentos aspergidos pelo processo HVCW, apesar de se confirmar uma tendência global de diminuição da aderência em função da espessura.

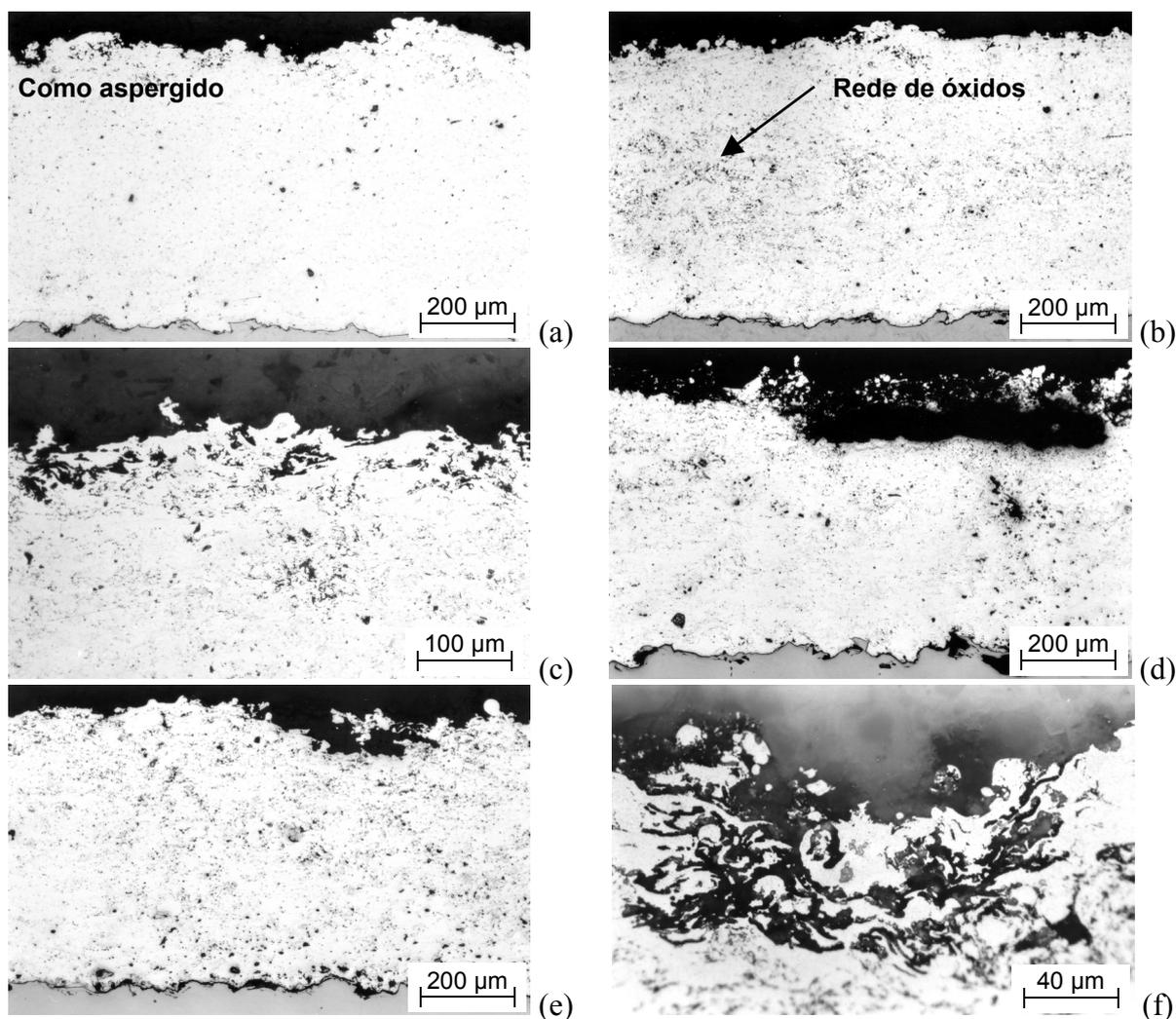


Figura 6.5 – Micrografias óticas de seções transversais do revestimento Al99,5 HW1. (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b, c) Após ensaio de  $E_{corr}$  vs.  $t$  e  $R_p$  por 960 h; (d) Após ensaio de PPA realizado depois de 960 h de imersão; (e) Após ensaio de ARN conduzido durante 96 h; (f) Detalhe ampliado da anterior, mostrando região superficial.

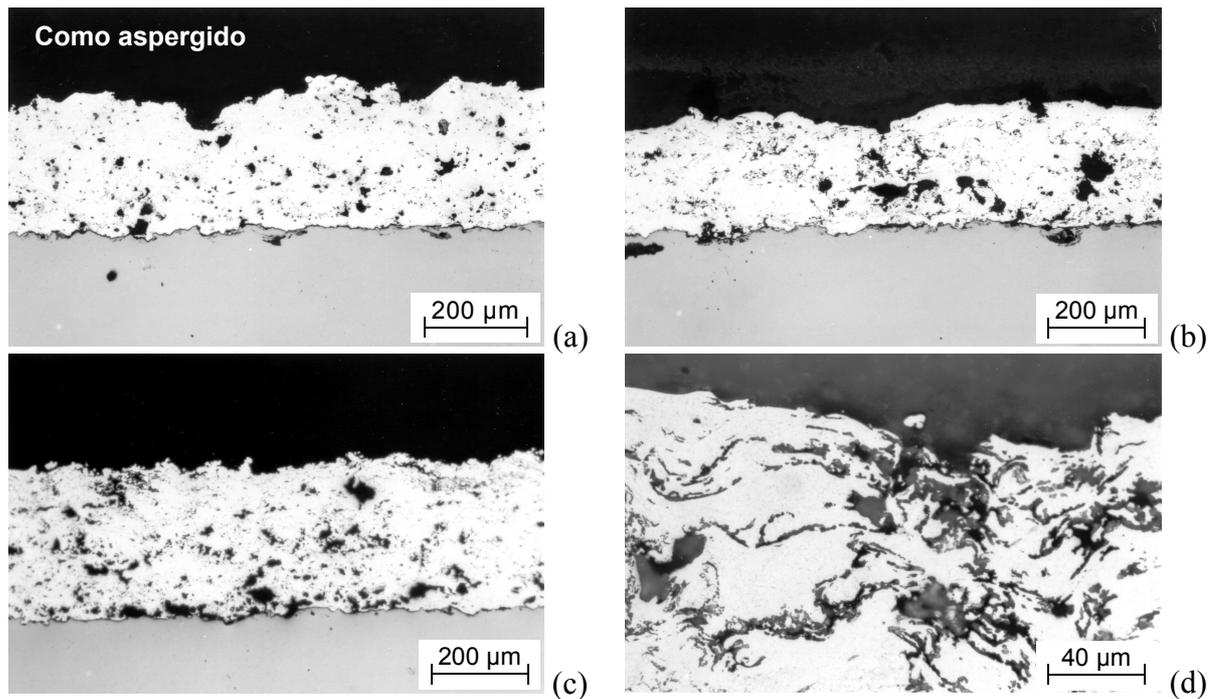


Figura 6.6 – Micrografias óticas de seções transversais do revestimento **Al99,5 HW2**. (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b) Após ensaio de  $E_{corr}$  vs.  $t$  e  $R_p$  por 960 h; (c) Após ensaio de ARN conduzido durante 96 h; (d) Detalhe ampliado da região superficial.

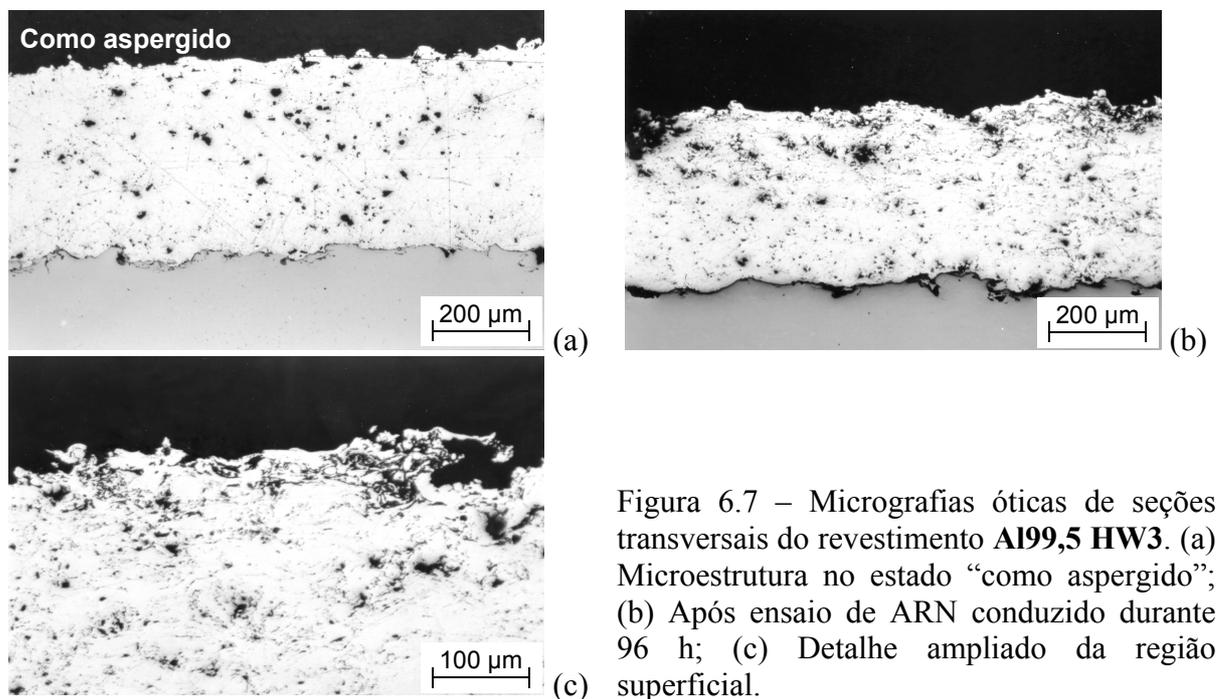


Figura 6.7 – Micrografias óticas de seções transversais do revestimento **Al99,5 HW3**. (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b) Após ensaio de ARN conduzido durante 96 h; (c) Detalhe ampliado da região superficial.

De acordo com o apresentado no Capítulo 4 (Subseção 4.1.2), revestimentos aspergidos nem sempre dependem de um mecanismo de proteção baseado puramente no efeito de barreira. Embora a aderência ao substrato seja uma propriedade fundamental para revestimentos metálicos mais nobres do que seus substratos, para revestimentos menos nobres

- como é o caso do alumínio - essa propriedade é um fator notadamente menos crítico [102]. Em outras palavras, o mecanismo de proteção catódica (ou galvânica) mostra-se, geralmente, capaz de manter uma proteção contra a corrosão adequada sem levar em conta a aderência na interface revestimento/substrato. Obviamente, a adesão desse tipo de revestimento deve ser suficientemente elevada para assegurar a presença física do depósito aspergido, mas não tem o mesmo papel primário nos mecanismos de degradação de sistemas de proteção baseados em revestimentos orgânicos, como tintas e vernizes industriais [224].

### 6.1.2 – Caracterização Eletroquímica

#### a) Ensaios de Monitoração do Potencial de Corrosão ( $E_{\text{corr}}$ vs. $t$ )

Na Fig. 6.8 são apresentados gráficos contendo curvas de ensaios  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$  ao longo de 1 hora de imersão. Esses ensaios preliminares de *curta duração* foram sempre realizados com o intuito de permitir uma estabilização razoável de  $E_{\text{corr}}$  antes de ensaios de polarização posteriores (resistência à polarização,  $R_p$ ; curvas de Tafel, CT; polarização potenciodinâmica anódica, PPA e polarização cíclica, PC).

As Figs. 6.8a-c comparam, cada uma, curvas de cinco ensaios obtidas para os revestimentos Al99,5 FS, AS e HW1, respectivamente. Neste caso, a variação de potencial foi de somente 4 mV tanto para FS como para AS, enquanto que para HW1 esta variação alcançou 18 mV, em virtude de uma maior oscilação de valores, claramente visível durante a coleta de dados. Conforme poderá ser verificado na seqüência, o alumínio, à luz de sua elevada atividade eletroquímica na interface metal/eletrólito, necessita de um tempo relativamente longo para que o seu potencial de corrosão possa se estabilizar satisfatoriamente. Apesar disso e, objetivando viabilizar a realização do grande número de ensaios de polarização posteriores, a boa repetibilidade de valores obtida para  $E_{\text{corr}}$ , após 1 hora, fez com que este tempo de estabilização fosse adotado como padrão para todos os corpos de prova de Al99,5.

Curvas representativas dos revestimentos FS, AS e HW1 são comparadas no gráfico da Fig. 6.8d, que agrega ainda curvas dos revestimentos HW2 e HW3, bem como de Al99,5 maciço. Observa-se que FS e AS mostraram potenciais mais negativos do que aquele último (-774 mV), sendo que a diferença de potencial de FS com relação a HW2 atinge cerca de 250 mV. Enquanto isso, o revestimento HW3 exibiu potencial similar ao do Al99,5 maciço, ambos levemente mais negativos do que o potencial de HW1.

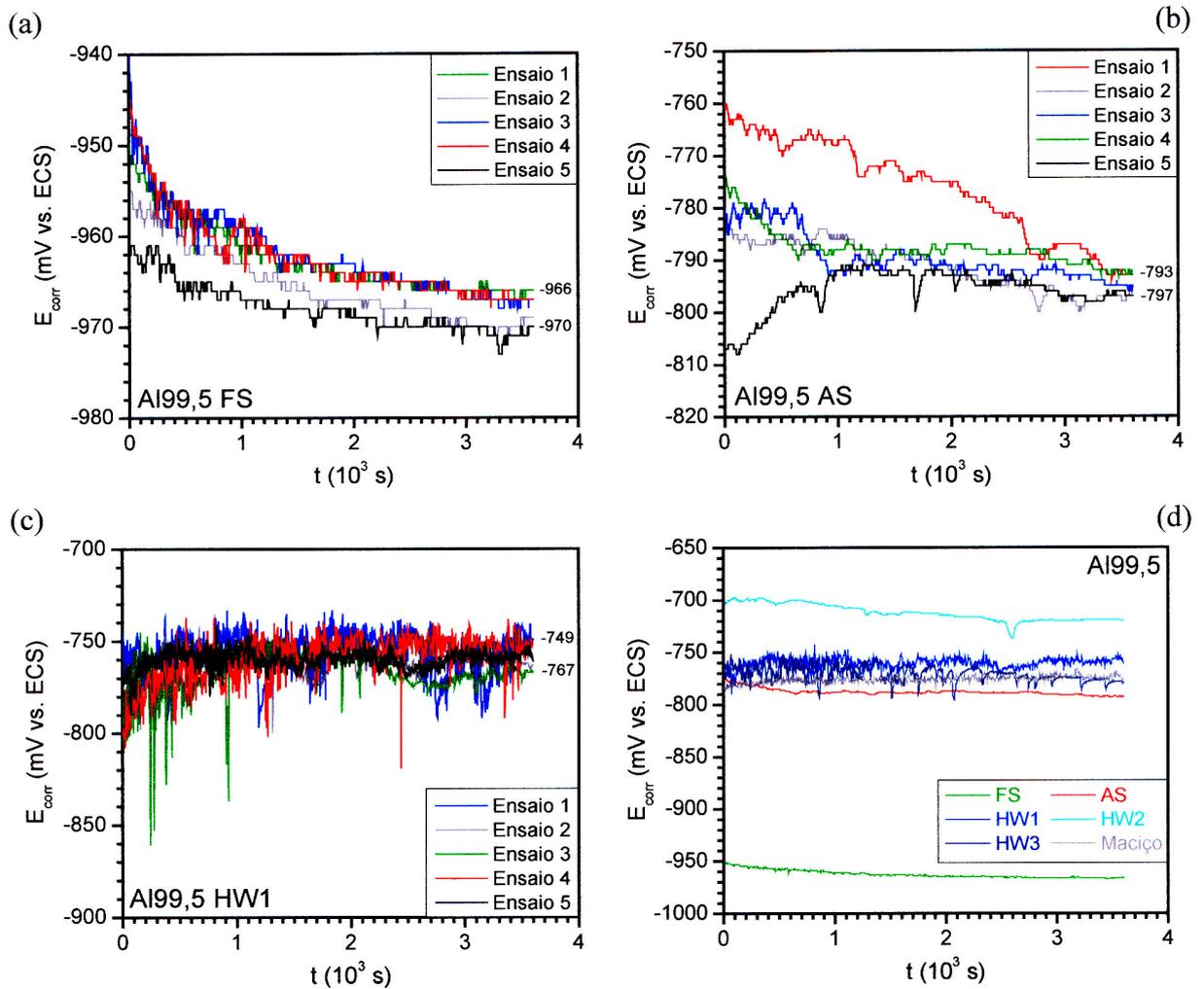


Figura 6.8 – (a) Curvas de monitoração do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$ ) para diferentes revestimentos de Al99,5 ao longo de 1 h de imersão. (a) FS; (b) AS; (c) HW1; (d) Comparação entre processos, incluindo resultados para HW2, HW3 e Al99,5 maciço.

Ensaio de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$  de *média duração* (96 horas ou quatro dias) foram também realizados e são apresentados na Fig. 6.9a. O mesmo comportamento oscilante – já mostrado nas Figs. 6.8c e 6.8d – foi observado para os potenciais de HW1 e HW3, no início do ensaio. De qualquer forma, os potenciais de todos os revestimentos e do próprio Al99,5 maciço migraram com relativa rapidez para valores mais negativos durante as primeiras 10 e 20 horas de ensaio, respectivamente. Em seguida, após tempos variáveis de relativa estabilização, todos eles foram se tornando gradativamente mais positivos. A diminuição inicial verificada para  $E_{\text{corr}}$ , acompanhada de uma posterior estabilização, pode estar associada à formação de uma camada de hidróxido de Al porosa sobre a superfície do metal, a qual somente diminui gradativamente as taxas de reação, mas não o protege totalmente do processo corrosivo [146,225]. Outra possibilidade seria a ruptura de um filme óxido fino pré-existente sobre a superfície, com subsequente exposição de alumínio ativo [226]. Uma vez atingida a

estabilização, o aumento de  $E_{\text{corr}}$  passa a ocorrer a partir do início de formação e espessamento de um filme passivo protetor sobre a superfície do metal. Gráficos contendo comportamentos correspondentes a este foram publicados, por exemplo, por Shaw *et al.* [190], Magome *et al.* [227] e Paredes [123], que realizou ensaios de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$  ao longo de 480 horas com alguns revestimentos de alumínio.

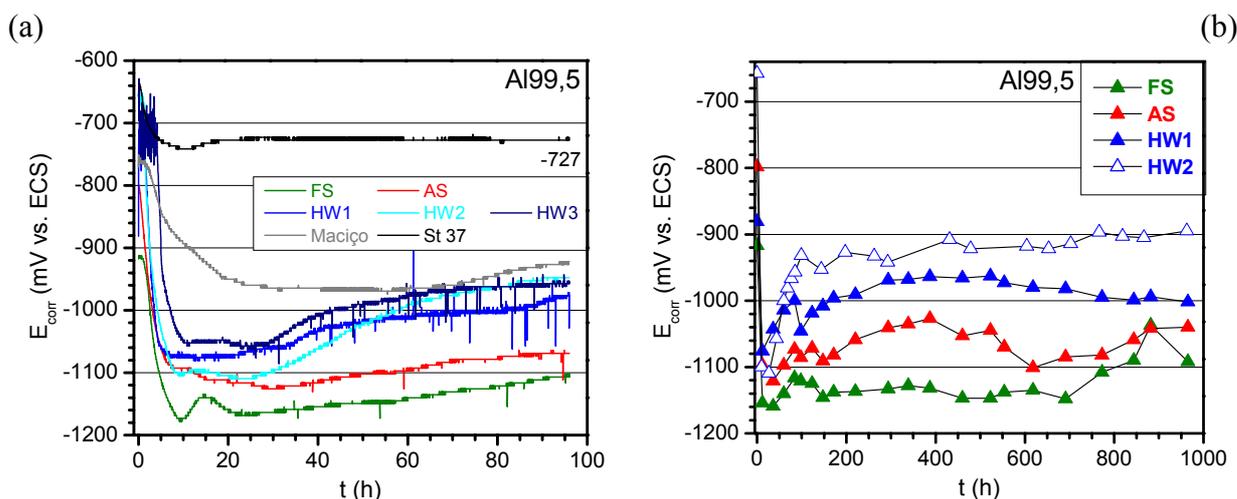


Figura 6.9 – Curvas de monitoração do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$ ) para diferentes revestimentos de Al99,5 ao longo de: (a) 96 h de imersão; (b) 960 h de imersão.

Após o tempo total de ensaio (Fig. 6.9a), os valores de  $E_{\text{corr}}$  dos revestimentos ficaram situados na faixa de -1100 a -960 mV, aproximadamente. Apesar de terem se tornado notadamente mais negativos se comparados aos potenciais finais mostrados na Fig. 6.8d, é importante ressaltar que, a despeito de HW3 ter se aproximado de HW2, ficou mantida a mesma ordem de potenciais com relação aos processos de aspersão:  $E_{\text{corr}} \text{ HWCW} > E_{\text{corr}} \text{ AS} > E_{\text{corr}} \text{ FS}$ . Comparativamente, todos os revestimentos desenvolveram potenciais mais negativos do que o potencial do Al99,5 maciço ( $\approx -922 \text{ mV}^2$ ) e esta nova “resposta eletroquímica” do material advém, provavelmente, da morfologia lamelar dos revestimentos aspergidos, contendo alterações microestruturais substanciais [194]. Observa-se também que o potencial de corrosão do aço St 37 se tornou bastante estável após aproximadamente 15 horas, mantendo-se, a partir daí, em torno de  $-727 \text{ mV}^3$ . Como seria de se esperar, este  $E_{\text{corr}}$  mostrou-se mais nobre do que todos aqueles dos revestimentos anódicos estudados.

<sup>2</sup> Este valor concorda bem com informação da literatura [102], indicando um potencial de -911 mV para Al99,5 em uma solução similar. Trabalho de Paredes [123] também indica valor comparável já após 30 min.

<sup>3</sup> Este valor concorda bem com os potenciais de -0,71 V / Baldwin *et al.* [196] e -714 mV / Gartland *et al.* [193], medidos para aço ao carbono similares.

Ensaio de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$  de *longa duração* foram realizados sobre quatro dos revestimentos estudados (FS, AS, HW1 e HW2) e são sumarizados na Fig. 6.9b. Os resultados mostram que após 960 horas (40 dias) de imersão os valores de  $E_{\text{corr}}$  ficaram localizados na faixa de -1100 a -900 mV, aproximadamente. Esta faixa de valores é muito próxima daquela obtida após os ensaios de 96 horas (Fig. 6.9a). A ampliação em 60 mV no limite superior da faixa, no intervalo entre 96 a 960 horas, indica apenas uma leve migração positiva do potencial de HW2. Mesmo sofrendo algumas oscilações ao longo do ensaio, nota-se no gráfico que os potenciais dos demais revestimentos medidos após 96 e após 960 horas são bastante similares. Ademais, mantém-se a mesma ordem de potenciais relativa aos revestimentos:  $E_{\text{corr}} \text{ HW2} > E_{\text{corr}} \text{ HW1} > E_{\text{corr}} \text{ AS} > E_{\text{corr}} \text{ FS}$ . Portanto, pautado nas constatações acima, pode-se inferir que os revestimentos de Al99,5 no papel de eletrodos atingem um potencial de razoável estabilização após, aproximadamente, 4 dias de imersão na solução de NaCl específica. Cabe ainda ser lembrado que quanto maior for a diferença entre os potenciais de corrosão do revestimento e do substrato, tanto mais efetiva é a proteção catódica deste último pelo primeiro. Presume-se, a partir de todos os gráficos de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$ , que o revestimento Al99,5 FS é o que melhor exerce esse papel de ânodo de sacrifício. A fim de permitir uma análise final conjunta dos resultados, todos os valores de  $E_{\text{corr}}$  medidos para os revestimentos de Al99,5 são reunidos na segunda coluna da Tab. 6.2.

Tabela 6.2 – Resultados da caracterização eletroquímica (ensaio de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$ ,  $R_p$  e  $CT$ ) para os diversos revestimentos de Al99,5 estudados.

Propriedade Revestimento	$E_{\text{corr}}$ (mV vs. ECS)			$R_p$ ( $k\Omega \cdot \text{cm}^2$ )*			$i_{\text{corr}}$ ** ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\beta_a$ ** (mV/dec)	$\beta_c$ ** (mV/dec)
	1h	96h	960h	1h	96h	960h			
FS	-967	-1102	-1092	5,8	14,1	34,6	2,2	137,4	132,2
AS	-796	-1069	-1040	6,7	8,0	17,4	1,8	55,8	114,7
HW1	-761	-976	-1002	7,0	7,3	20,7	1,2	54,3	341,0
HW2	-720	-948	-895	4,6	4,7	9,1	2,7	45,7	191,0
HW3	-779	-957	---	6,2	7,0	---	2,1	160,3	122,7

\* Medidos na faixa de  $-10 \text{ mV} \leq E_{\text{corr}} \leq 10 \text{ mV}$ ; \*\* Valores obtidos de curvas de Tafel.

Micrografias óticas obtidas após este ensaio foram apresentadas na posição “b” das Figs. 6.3 a 6.6, na Subseção anterior. Em comparação às micrografias respectivas no estado “como aspergido” (posição “a” nas mesmas figuras), observa-se que AS (Fig. 6.4b) e HW2 (Fig. 6.6b) sofreram maior ataque corrosivo. Para o primeiro, o processo é evidenciado principalmente pela presença de ninhos de porosidade totalmente corroídos e pelo surgimento de caminhos de corrosão partindo da superfície em direção à interface revestimento/substrato. Para o segundo, a corrosão parece ter se concentrado mais na região do revestimento que fica

próxima ao substrato. Enquanto isso, para FS (Fig. 6.3b) e HW1 (Fig. 6.5b) o efeito do longo tempo de imersão foi menos severo, e o que se vê é o aparecimento de uma fina e homogênea rede interligada de óxidos entre as partículas aspergidas (estrutura lamelar), originada a partir dos filmes óxidos pré-existentes (decorrentes do próprio processo de aspersão). A Fig. 6.5c destaca o mecanismo de corrosão junto à superfície do revestimento HW1.

#### b) Ensaios de Resistência à Polarização ( $R_p$ )

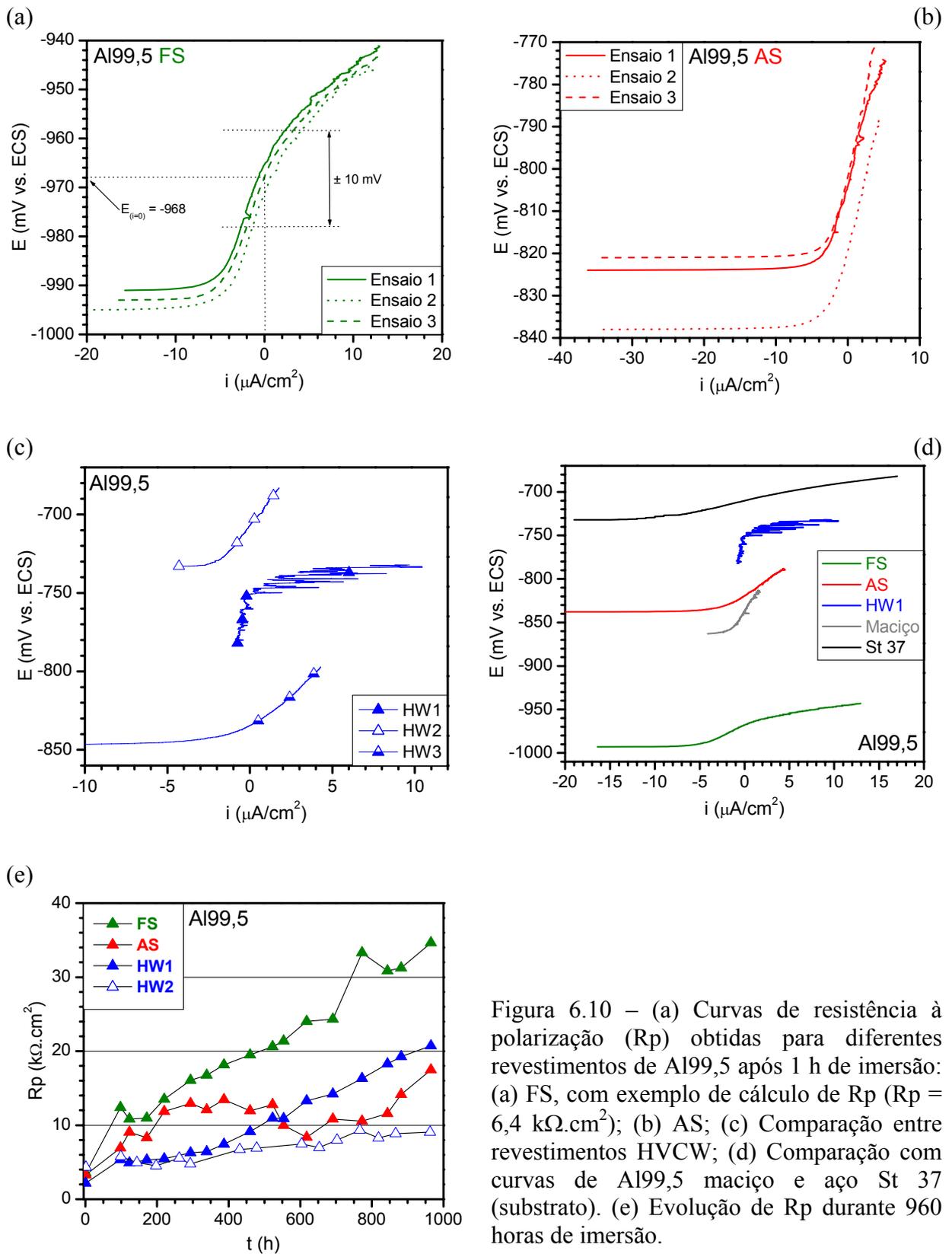
Na Fig. 6.10 são apresentados gráficos de resistência à polarização ( $R_p$ ) obtidos após 1 hora de imersão. As Figs. 6.10a e 6.10b comparam, cada uma, curvas de três ensaios obtidas para os revestimentos Al99,5 FS e AS, respectivamente. Conforme já comentado anteriormente na Subseção 5.4.3b, os cálculos de  $R_p$  foram efetuados tomando-se a faixa de  $-10 \text{ mV} \leq E_{\text{corr}} \leq +10 \text{ mV}$  (ver exemplo sobre a figura 6.10a, para o ensaio “1”), uma vez que, nestas medidas reais, não ocorre linearidade entre  $E$  e  $i$  ao longo de toda a curva. A Fig. 6.10c compara curvas de  $R_p$  para os três revestimentos HVCW, com destaque para a nítida oscilação de valores de corrente para HW1, mesmo nesta estreita faixa de potenciais (fenômeno conhecido como efeito retificador [136, 150]). Um gráfico comparativo entre revestimentos, Al99,5 maciço e aço St 37 (substrato<sup>4</sup>) é mostrado na Fig. 6.10d.

Por sua vez, a Fig. 6.10e apresenta a evolução de  $R_p$  para quatro dos revestimentos (FS, AS, HW1 e HW2) durante 960 horas de imersão. Estas medições foram feitas juntamente às medições de  $E_{\text{corr}}$  mostradas no gráfico da Fig. 6.9b e revelam comportamentos bastante distintos com relação ao tipo de revestimento. Inicialmente, as taxas de corrosão são relativamente altas e os poros e trincas presentes nas microestruturas vão sendo gradativamente bloqueados pelos produtos de corrosão formados. Conseqüentemente, os primeiros valores de  $R_p$  medidos após 1 hora são relativamente baixos (menores ou iguais a  $7,0 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) para todos os revestimentos. Após essa fase inicial, o substrato tende a se tornar efetivamente isolado do eletrólito, e o tempo necessário para que essa situação seja alcançada depende das características de cada revestimento [188,202]. A Fig. 6.9b mostra que após 4 dias de imersão os valores de  $E_{\text{corr}}$  permanecem aproximadamente constantes. Apesar disso, os valores de  $R_p$  dos revestimentos aspergidos a chama (FS, HW1 e HW2) seguem aumentando além deste tempo. Uma possível explicação para este comportamento é o desenvolvimento contínuo de um filme óxido passivante, o qual adicionalmente limita as taxas de reação de eletrodo sobre a superfície dos revestimentos [103]. Nota-se, também, que

---

<sup>4</sup> O valor de  $R_p$  medido para o material do substrato foi de  $1,6 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ .

este fenômeno foi muito mais pronunciado para Al99,5 FS, chegando a atingir 34,6 kΩ.cm<sup>2</sup> após as 960 horas de imersão do ensaio. Paralelamente, o aumento de Rp foi bem mais lento para Al99,5 HW2, alcançando somente 9,1 kΩ.cm<sup>2</sup>.



No caso de AS os valores de  $R_p$  oscilaram bastante, ficando próximos a FS até aproximadamente 250 horas, mantendo-se em seguida num patamar em torno de  $12 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  até 550 horas, baixando um pouco até 850 horas e depois voltando a subir até atingir  $17,4 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ . Tal comportamento pode estar relacionado à morfologia bastante irregular deste revestimento (Fig. 6.4a), o que faz com que o filme óxido protetor eventualmente formado seja instável. Todos os valores de  $R_p$  obtidos pelos revestimentos para diferentes tempos de imersão são também incluídos na Tab. 6.2, acima.

Reportando-se novamente às micrografias óticas das Figs. 6.3 a 6.6 (posição “b”), observa-se que os possíveis produtos de corrosão mencionados não se tornaram visíveis nas microestruturas, após a preparação metalográfica. Para tentar detectar e identificar esses filmes passivantes não visíveis, aparentemente não lixiviáveis no eletrólito e responsáveis pelo aumento de  $R_p$  apresentado na Fig. 6.10e, os quatro revestimentos de Al99,5 foram submetidos a análises de difratometria de raios-X, tanto no estado inicial quanto após os ensaios de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$  e  $R_p$ . Os resultados são apresentados na Fig. 6.11.

A primeira comparação feita na Fig. 6.11a não mostra variações significativas em função dos diferentes processos de aspersão térmica empregados (revestimentos “como aspergidos”), tendo sido identificada apenas a fase Al. No caso dos revestimentos FS, AS e HW1, apenas pequenas perturbações podem ser observadas nos espectrogramas obtidos após o ensaio (indicados com a cor preta nas Figs. 6.11b, 6.11c e 6.11d, respectivamente). Para Al99,5 AS e HW1 o equipamento conseguiu acusar, além do próprio alumínio, pequenas quantidades de Bayerita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ , de estrutura monoclinica-prismática com 34,59% Al, 3,88% H e 61,53% O<sup>5</sup> – [229] e de um óxido hidratado de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), as quais não aparecem indicadas sobre os espectrogramas. Para FS, não foi possível se detectar produtos de corrosão através desta técnica. Por outro lado, a formação de uma grande quantidade de Bayerita ao longo das 960 horas de ensaio pôde ser claramente detectada no revestimento HW2, causando uma variação considerável no espectrograma, conforme mostrado na Fig. 6.11e. Discussões a respeito da formação da Bayerita a partir de um primeiro óxido hidratado de alumínio (“Hidraguillita”), seguida de sua posterior transformação em outro óxido (“Boehmita”,  $\text{AlO}(\text{OH})$ , estrutura ortorrômbica dipiramidal) com o aumento de temperatura e do espessamento do filme, são apresentadas por Paredes [123] e Reboul [140]. A espessura desses filmes óxidos são estimadas na faixa de 20 a 200 nm [204]. Adicionalmente, detalhes sobre a formação de filmes salinos durante a corrosão do alumínio em soluções contendo cloretos são descritos em trabalhos de Beck [230,231].

---

<sup>5</sup> Ou  $65,36\% \text{ Al}_2\text{O}_3 + 34,64\% \text{ H}_2\text{O} = \text{óxido total}$ .

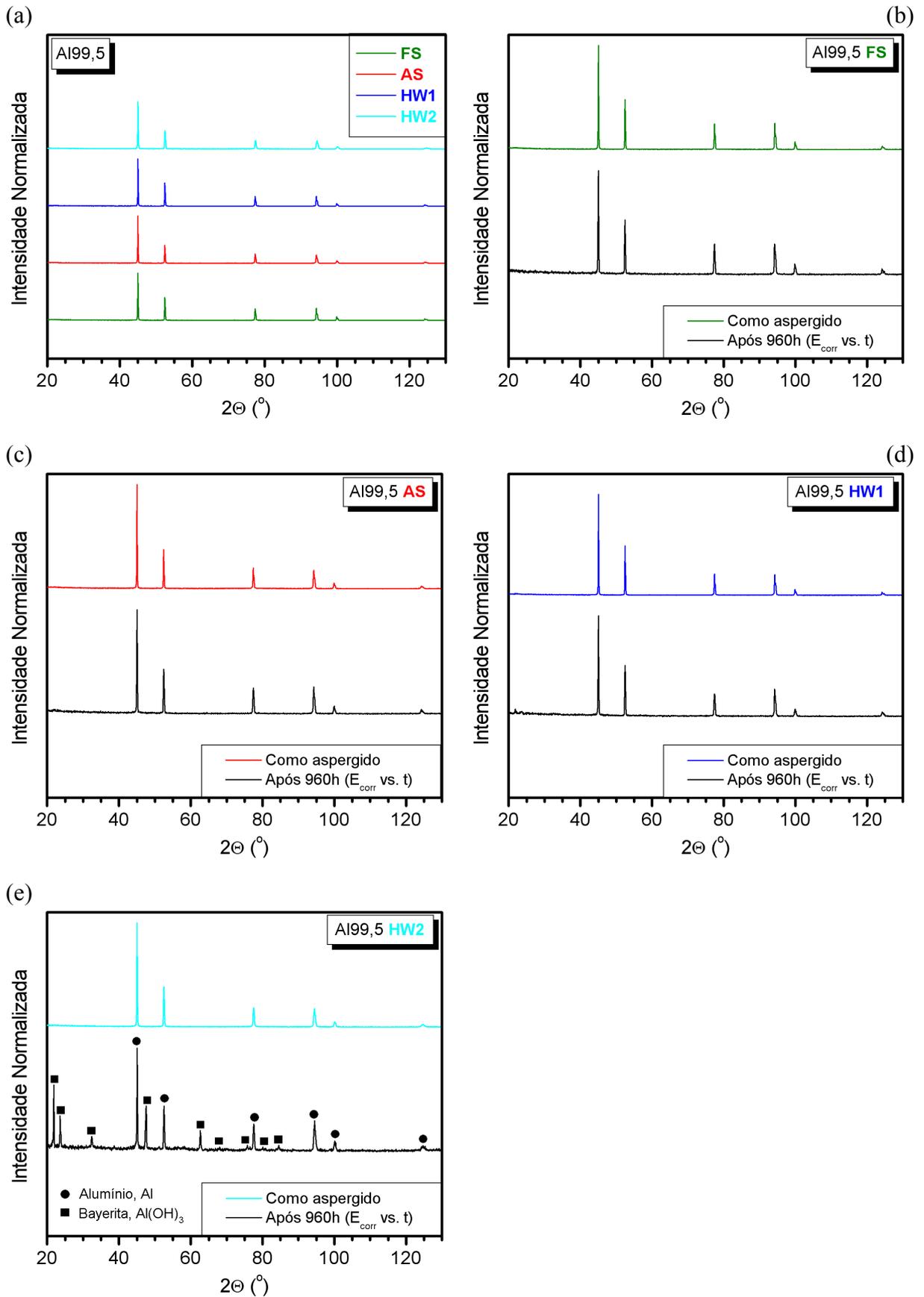


Figura 6.11 – Espectrogramas de difração de raios-X obtidos para revestimentos de Al99,5 nos estados “como aspergido” e após 960 h de imersão. (a) Comparação entre processos; (b) FS; (c) AS; (d) HW1; (e) HW2.

## c) Curvas de Tafel (CT)

A Fig. 6.12 reúne gráficos contendo curvas de Tafel para os revestimentos de Al99,5 estudados. Como exemplo, o modo de obtenção da curva de Tafel é mostrado na Fig. 6.12a para o revestimento HW1, onde é construída uma curva média a partir de três ensaios conduzidos sobre áreas diferentes do corpo de prova. Esta curva é comparada às curvas de HW2 e HW3 na Fig. 6.12b. Conforme a Subseção 3.7.3, a forma que uma curva de Tafel assume decorre de como o processo de polarização é controlado, se por ativação ou por difusão. Considerando os ramos catódicos das curvas na Fig. 6.12b, supõe-se que para HW3 a energia de ativação da reação de corrosão é quem controla a taxa de corrosão, enquanto para HW1 parece que o processo é predominantemente controlado por difusão. A reação catódica de HW2, por sua vez, parece também ser predominantemente controlada por difusão. No entanto, o grau de polarização mostra-se – particularmente para elevados sobrepotenciais – menor do que aquele verificado para HW1, indicando algum desvio do comportamento puramente limitado por difusão [196].

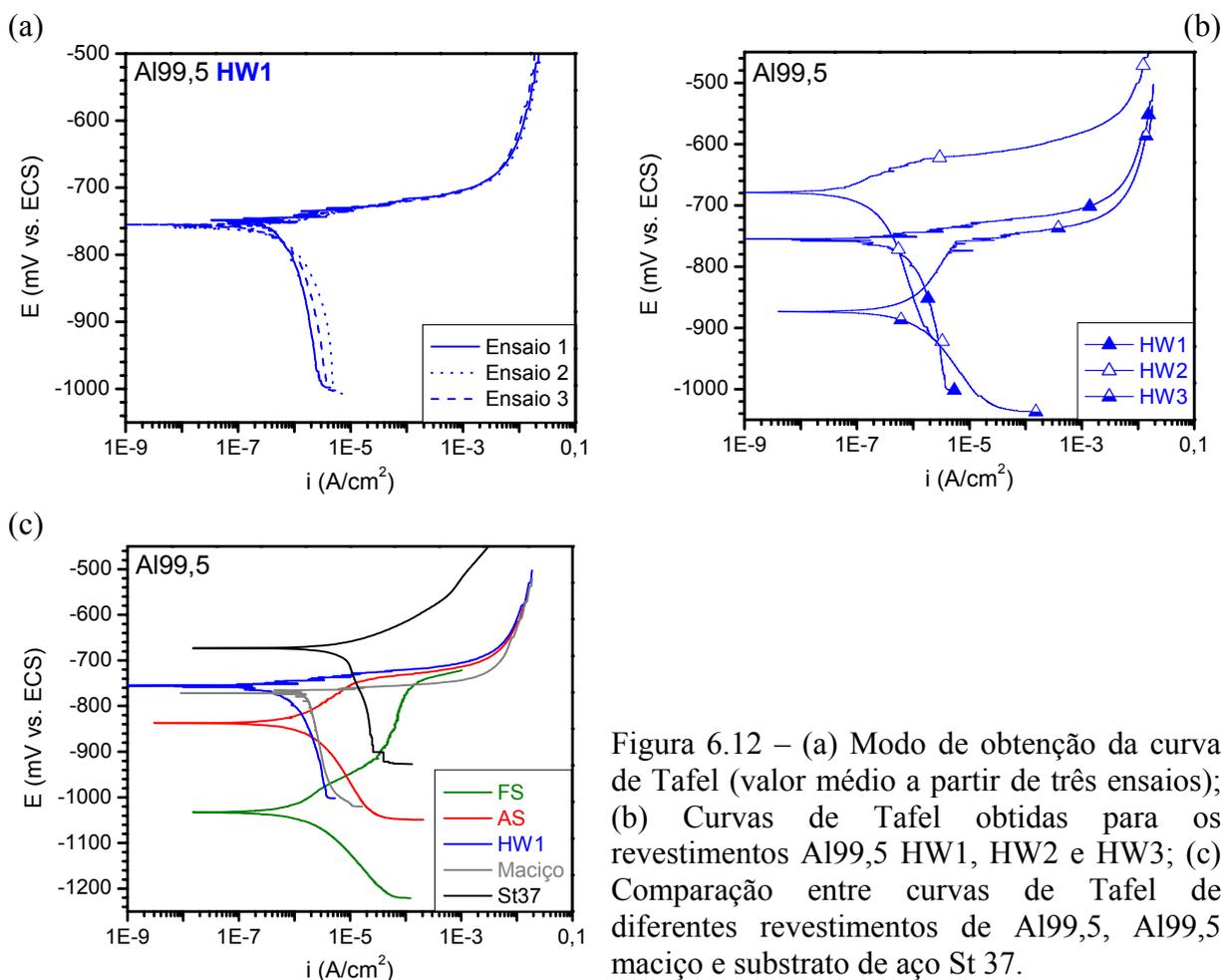


Figura 6.12 – (a) Modo de obtenção da curva de Tafel (valor médio a partir de três ensaios); (b) Curvas de Tafel obtidas para os revestimentos Al99,5 HW1, HW2 e HW3; (c) Comparação entre curvas de Tafel de diferentes revestimentos de Al99,5, Al99,5 maciço e substrato de aço St 37.

Na Fig. 6.12c, a curva de Tafel de HW1 é comparada às curvas dos revestimentos FS e AS, além de Al99,5 maciço e substrato de aço St 37. Observa-se que as curvas dos dois primeiros parecem ser controladas por ativação, enquanto as curvas dos dois últimos indicam um controle predominantemente por difusão. Os valores de densidade de corrente e das constantes de Tafel ( $\beta_a$  e  $\beta_c$ ) medidos a partir destas curvas já foram apresentados na Tab. 6.2. O comportamento do revestimento HW1 foi o que mais se aproximou de Al99,5 maciço.

#### d) Ensaios de Polarização Potenciodinâmica Anódica (PPA)

Curvas de polarização potenciodinâmica anódica (PPA) para revestimentos de Al99,5 obtidas após 1 hora de imersão são apresentadas na Fig. 6.13. A Fig. 6.13a foi inicialmente inserida para demonstrar a boa repetibilidade obtida nestes ensaios (exemplo para FS), quando para análise é tomada a curva média de três ensaios. Na Fig. 6.13b o revestimento AS é usado para exemplificar a influência da taxa de varredura sobre o comportamento da curva de PPA, comprovando a importância de se adotar um valor padrão em todos os ensaios. Na Fig. 6.13c é estabelecida uma comparação entre os revestimentos depositados pelo processo HVCW. Neste caso, apenas HW3 apresentou faixa de potenciais sobre a qual ocorre passivação do material, comportamento que já havia sido detectado na curva de Tafel da Fig. 6.12b.

Observa-se ainda que a ordem de potenciais entre HW1, HW2 e HW3 manteve-se a mesma, tanto nos ensaios de PPA como de Tafel. Por fim, a Fig. 6.13d mostra um gráfico comparativo de curvas de PPA entre revestimentos, Al99,5 maciço e aço St 37 (substrato). Também neste caso, manteve-se a ordem de valores de potenciais comparativamente aos ensaios correspondentes de Tafel (Fig. 6.12c), ou seja (do menos ao mais negativo): aço St 37, HW1, Al99,5 maciço, AS e FS. A variação dos valores nominais de  $E_{\text{corr}}$  se consideradas as duas figuras se deve, provavelmente, à magnitude da faixa de potenciais do ramo catódico utilizada na curva de Tafel. Acredita-se que para revestimentos anódicos (menos nobres), a polarização ocorrendo sobre uma faixa como esta de  $250 \text{ mV} \leq E_{\text{corr}}$  já seja suficiente para alterar as características galvânicas da superfície do eletrodo de trabalho (revestimento), o que, por sua vez, altera o potencial de corrosão [146,148,232]. Por esta razão, quando o objetivo é analisar a capacidade de passivação de um determinado material reativo, deve-se empregar curvas de polarização potenciodinâmica que se restrinjam ao ramo anódico (ou sejam, curvas de “PPA”) ou, então, que contenham o ramo catódico tão pequeno quanto possível<sup>6</sup>. A Fig. 6.13d mostra ainda que somente FS mantém a típica proteção contra

<sup>6</sup> O ramo catódico adotado nas curvas de PPA ao longo deste Trabalho foi de  $-25 \text{ mV} \leq E_{\text{corr}}$ .

corrosão por passivação (faixa entre -920 e -760 mV, aproximadamente). Enquanto isso, AS apresenta um comportamento intermediário e HW1 não apresenta região de passivação.

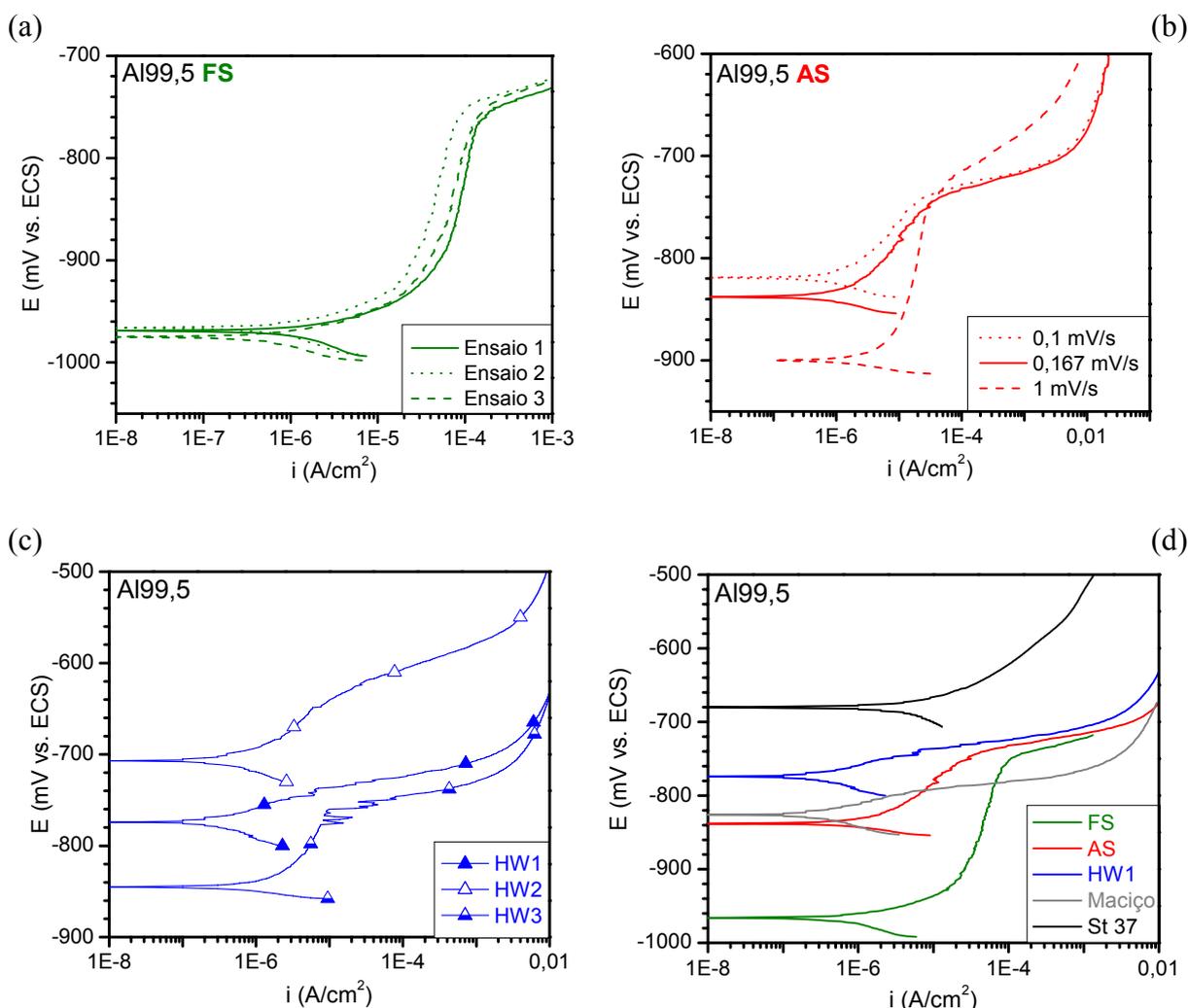


Figura 6.13 – Curvas de polarização potenciodinâmica anódica (PPA) para revestimentos de Al99,5 obtidas após 1 h de imersão. (a) Mostra da repetibilidade dos ensaios sobre o revestimento FS; (b) Influência da taxa de varredura sobre o comportamento do revestimento AS; (c) Comparação entre os revestimentos depositados pelo processo HVCW; (d) Gráfico comparativo entre três dos revestimentos, Al99,5 maciço e aço St 37 (substrato).

A Fig. 6.14a ilustra a influência exercida pelo tempo de imersão sobre o comportamento à passivação para o revestimento Al99,5 HW1. É interessante ser observado, mais uma vez, que a maior variação de  $E_{\text{corr}}$  tendendo a valores mais negativos ocorre já nos primeiros dias de imersão do revestimento. Segundo dados do gráfico,  $E_{\text{corr}}$  avança em torno de 200 mV entre 1 e 96 horas, migrando somente mais 20 mV entre 96 e 960 horas. Além disso, após 96 horas HW1 passa a apresentar passivação sobre uma faixa de potenciais de  $\approx$  150 mV, a qual se mantém praticamente a mesma após 960 horas de imersão.

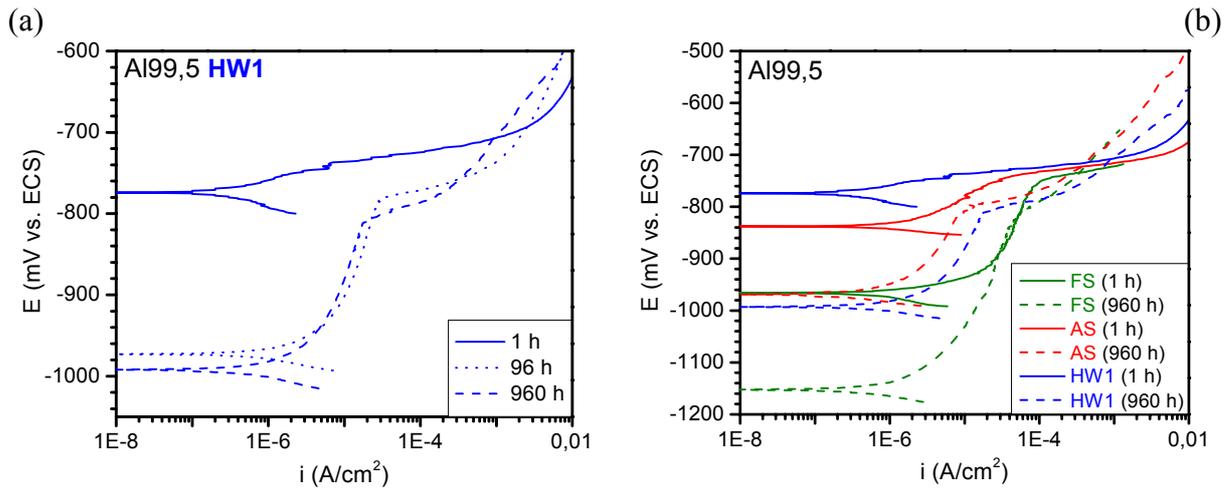


Figura 6.14 – (a) Influência do tempo de imersão sobre o comportamento à passivação do revestimento Al99,5 HW1; (b) Gráfico comparativo entre FS, AS e HW1 para 1 e 960 h.

Na Fig. 6.14b é apresentado um gráfico comparativo envolvendo este revestimento HW1, FS e AS. As curvas de PPA referentes a 1 hora de imersão são as mesmas já apresentadas na Fig. 6.13d. Nota-se que há diferenças significativas também para FS e AS em função dos diferentes tempos de imersão. Os potenciais de corrosão de ambos se tornaram, respectivamente, em torno de 190 e 120 mV mais negativos. Enquanto AS ampliou de forma moderada sua faixa de passivação, uma notável mudança pode ser observada para FS, cuja faixa de potenciais de passivação praticamente dobrou de tamanho e passou de  $\approx 160$  para  $\approx 300$  mV. Este comportamento aparece em concordância com a evolução de seus elevados valores de  $R_p$  ao longo de 960 horas de imersão, mostrada na Fig. 6.10e. As micrografias das Figs. 6.3c, 6.4c e 6.5d mostram como ficaram os revestimentos após os ensaios de PPA realizados depois de 960 horas de imersão. Nota-se de imediato que, em todos eles, houve diminuição parcial da espessura em virtude do arrancamento localizado de material. Verifica-se, adicionalmente, uma boa correspondência relativa quando comparados os valores de  $E_{\text{corr}}$  medidos após 960 horas (ensaios  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$ , Tab. 6.2) com os valores correspondentes mostrados na Fig. 6.14b, o que contribui para atestar a reprodutibilidade das técnicas eletroquímicas empregadas.

#### e) Ensaios de Amperometria de Resistência Nula (ARN)

Uma questão importante a ser considerada nos ensaios de acoplamento galvânico é a relação existente entre as áreas projetadas dos eletrodos (usadas no ajuste dos parâmetros) e as áreas reais correspondentes, expostas ao eletrólito. No âmbito do presente estudo, observa-se

na Tab. 6.1 que os diversos revestimentos de Al99,5 (ânodos, em relação ao substrato de aço St 37) apresentam níveis variados de rugosidade, o que faz com que as áreas reais sejam também diferentes. Inversamente, as áreas expostas dos cátodos podem ser consideradas similares, uma vez que os corpos de prova de aço St 37 são maciços e receberam sempre o mesmo tratamento superficial (lixamento com papel abrasivo de granulometria até 1000). Paredes [123] e Borges [233], ao abordarem esta questão, definiram um fator geral de correção de área a partir de medidas do perímetro superficial, efetuadas em seções transversais de amostras. Mansfeld *et al.* [169,170,177], por sua vez, estudaram a corrosão galvânica de ligas maciças de alumínio acopladas a diferentes metais dissimilares, dedicando ênfase ao papel exercido pela razão de áreas catódica/anódica ( $A_c/A_a$ ). Sugeriram, com base em experimentos e cálculos analíticos, que a corrente galvânica  $I_g$  gerada é independente da área do ânodo, mas diretamente proporcional à área do cátodo. Adicionalmente, verificaram que a taxa de dissolução de um ânodo pode ser calculada para qualquer razão  $A_c/A_a$ , tendo-se como referência uma medida feita para uma razão específica (1/1, por exemplo).

Optou-se, então, pela realização de experimentos de amperometria de resistência nula preliminares (duração de 96 horas), com o intuito de confirmar se a independência apontada por Mansfeld *et al.* [177] para alumínio maciço mantém-se válida para o caso de revestimentos aspergidos, de morfologia bastante peculiar (Fig. 2.2, pág. 7). Complementando o estudo, valores do potencial galvânico  $E_g$  foram também medidos e comparados. Inicialmente, Al99,5 maciço foi testado vs. aço St 37 e a Fig. 6.15 apresenta curvas  $I_g$  vs.  $t$  e  $E_g$  vs.  $t$  com diferentes razões de áreas expostas ( $A_a/A_c$ ): 1/1, 2/1, 4/1 (Figs. 6.15a e 6.15b) e 1/1, 1/2, 1/4 (Figs. 6.15c e 6.15d), respectivamente. A mesma simulação foi feita para um dos revestimentos aspergidos (Al99,5 FS), cujos resultados são mostrados na Fig. 6.16. Todas as curvas fornecidas refletem a média de três ensaios realizados para cada situação.

Quando se varia a área do ânodo (Figs. 6.15a e 6.16a), as correntes galvânicas para as três situações são semelhantes, após estabilização, tanto para Al99,5 maciço quanto para Al99,5 FS. Por outro lado, quando se varia a área do cátodo (Figs. 6.15c e 6.16c), essas correntes variam proporcionalmente, vindo a confirmar o que sugerem Mansfeld *et al.*, independentemente do tipo de material. Tais fatos indicam que os revestimentos de Al99,5 (e demais revestimentos anódicos), apesar das diferentes rugosidades, podem ser comparados diretamente através dos ensaios de ARN. Assim sendo, a corrente de dissolução do ânodo ( $I_d$ ) pode ser relacionada à corrente galvânica ( $I_g$ ) e à razão de áreas como [159,177]:

$$I_d = I_g (1 + A_c/A_a) \quad (6.1).$$

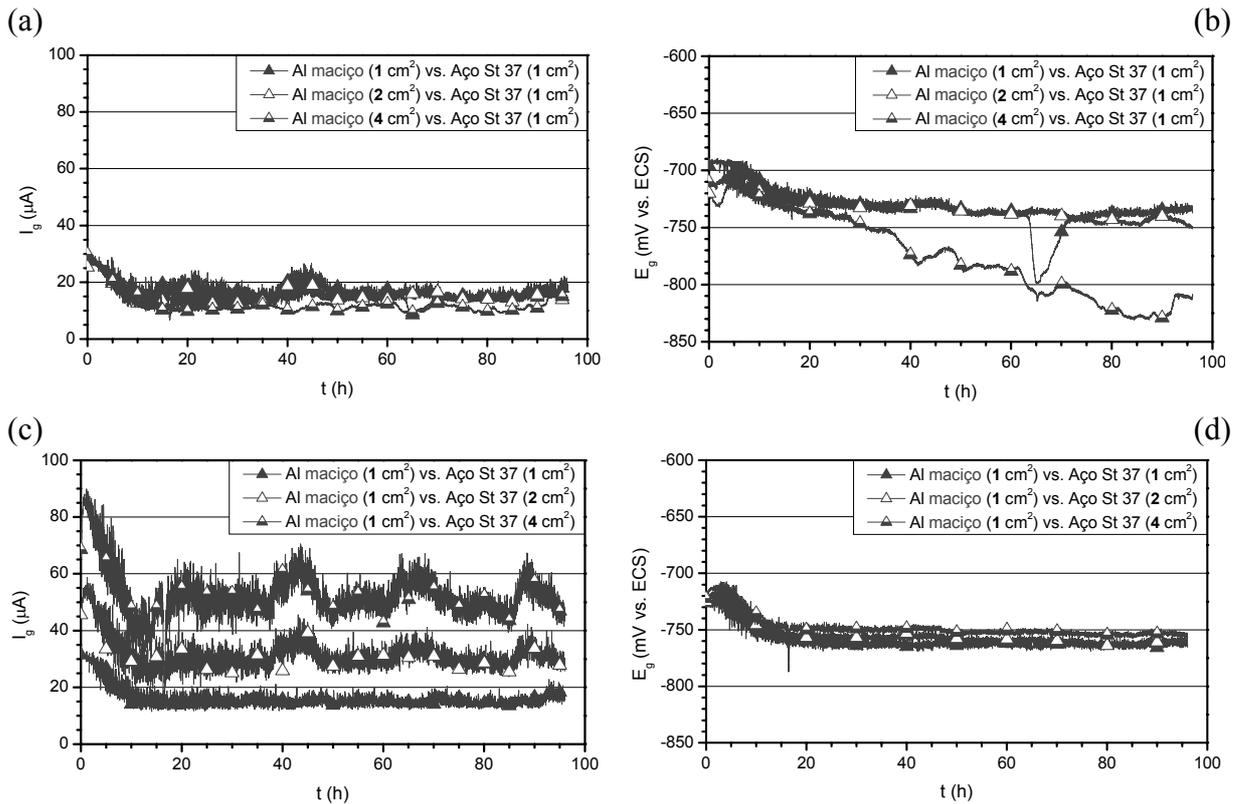


Figura 6.15 – Resultados de ensaios de ARN (valores de  $I_g$  e  $E_g$ ) para o par galvânico Al99,5 maciço com aço St 37. (a, b) Razões de áreas  $A_a/A_c = 1/1, 2/1$  e  $4/1$ ; (c, d) Razões de áreas  $A_a/A_c = 1/1, 1/2$  e  $1/4$ .

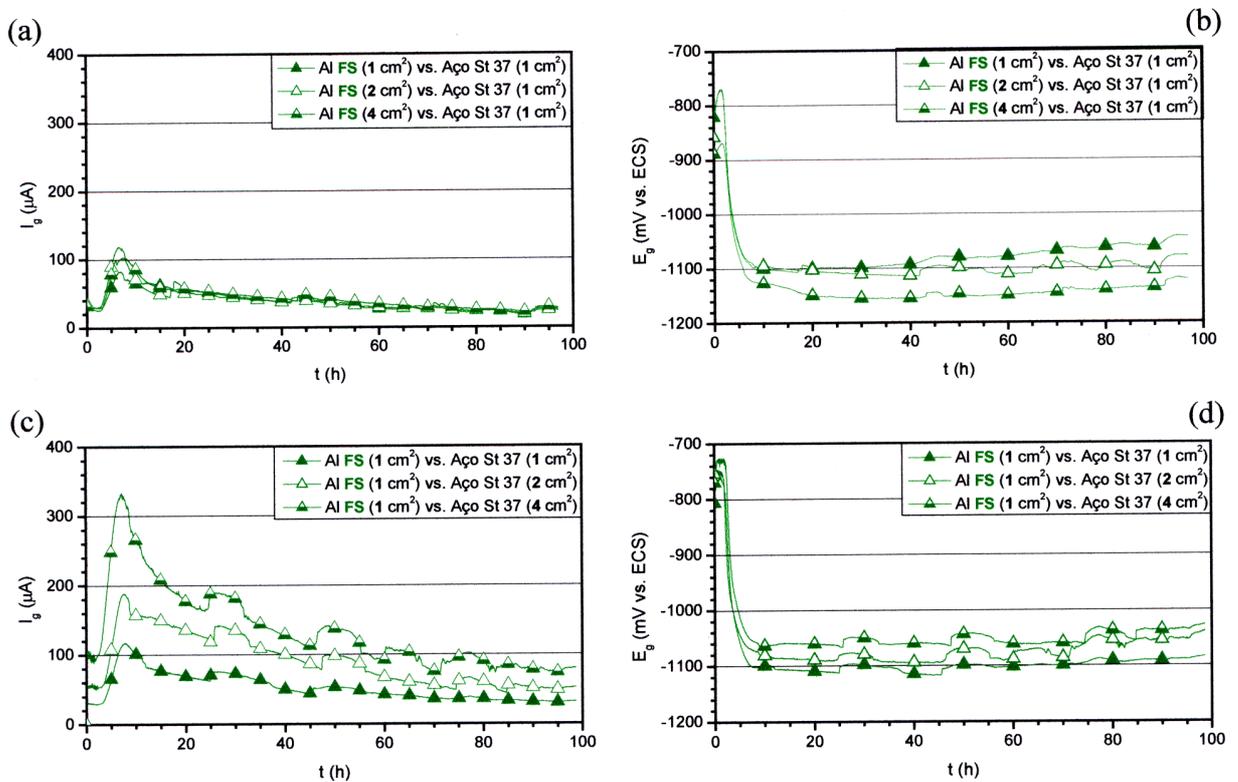


Figura 6.16 – Resultados de ensaios de ARN (valores de  $I_g$  e  $E_g$ ) para o par galvânico Al99,5 FS com aço St 37. (a, b) Razões de áreas  $A_a/A_c = 1/1, 2/1$  e  $4/1$ ; (c, d) Razões de áreas  $A_a/A_c = 1/1, 1/2$  e  $1/4$ .

Considerando a razão de áreas  $A_c/A_a$  como sendo 1/1 (substrato/revestimento) e assumindo as observações já feitas, a corrente  $I_d$  (Equação 6.1) pode ser estimada conhecendo-se a corrente  $I_g$ , medida experimentalmente.

Com respeito aos potenciais galvânicos ( $E_g$ ) gerados, nota-se nas Figs. 6.16b e 6.16d (par Al99,5 FS e aço St 37) que depois de atingida a estabilização os valores desenvolvidos refletem diretamente as razões de áreas correspondentes. Ou seja, fica claro que quanto maior a razão  $A_a/A_c$  mais negativo se torna o potencial, e vice-versa. No caso do par formado entre Al99,5 maciço e aço St 37 (Figs. 6.15b e 6.15d), o mesmo comportamento foi constatado. Todavia, no primeiro caso  $E_g$  correspondente à razão  $A_a/A_c = 4/1$  se tornou gradativamente mais negativo a partir de  $\approx 30$  horas de acoplamento, enquanto no segundo caso a diferença entre os três potenciais foi bastante pequena.

Em soluções aproximadamente neutras e aeradas, como no eletrólito utilizado no presente estudo, a reação de redução do oxigênio é termodinâmica e cineticamente favorável, sendo predominante [1]. Portanto, comparando-se os valores de  $E_{corr}$  (Tab. 6.2, pág. 93) e  $E_g$  (Tab. 6.3, a seguir) após 96 horas com o apresentado pelo aço St 37 (-727 mV), pode-se sugerir que os processos de corrosão tanto do ânodo como do cátodo tendem a ser controlados pela reação de redução do oxigênio dissolvido, no qual predomina o controle difusional [1,159,169]. Neste caso, a taxa de corrosão do ânodo é controlada pela difusão do oxigênio.

Tabela 6.3 – Resultados da caracterização eletroquímica (ensaios de ARN) para os diversos revestimentos de Al99,5 estudados.

Revestimento	Propriedade	$i_g$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) *	$E_g$ (mV vs. ECS) **
FS		21,0	-1016
AS		25,1	-978
HW1		16,9	-935
HW2		23,3	-943
HW3		19,5	-887

\* Valores médios obtidos a partir de três ensaios (medidos após estabilização, entre 50 e 96h) – Fig. 6.17a;

\*\* Valores médios obtidos a partir de três ensaios (medidos após 96 h) – Fig. 6.17b.

Os valores de densidade de corrente galvânica<sup>7</sup> ( $i_g$ ) mostrados na Tab. 6.3, bem como representados graficamente pelas correntes  $I_g$  nas curvas da Fig. 6.17a, indicam o revestimento HW1 como o que sofre menor dissolução por atividade galvânica (16,9  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Isso significa, na prática, um menor consumo de material na situação analisada (relação de áreas  $A_c/A_a = 1/1$ , simulando um processo de corrosão avançado, já com grande

<sup>7</sup>  $i_g = I_g/A$  ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

exposição do substrato) ou, em outras palavras, um efeito de proteção catódica mais eficiente. Acompanhando este resultado, a micrografia da Fig. 6.5e apresenta o revestimento HW1 após o ensaio de ARN, o qual se mostra pouco afetado pelo processo de corrosão galvânica (pode-se observar a formação da mesma rede interligada de óxidos decorrente do ensaio de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$  – Fig. 6.5b). Adicionalmente, percebe-se através da micrografia da Fig. 6.5f que esta corrosão se concentra principalmente na região superficial do revestimento. Ainda decorrente dos ensaios de ARN, a maior dissolução está associada ao revestimento AS ( $28,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) e o seu efeito é ilustrado na micrografia da Fig. 6.4d, onde se nota que a corrosão se distribui ao longo de praticamente toda a extensão do material. A Fig. 6.4e mostra o mecanismo de corrosão associado a uma região com elevada concentração de óxidos.

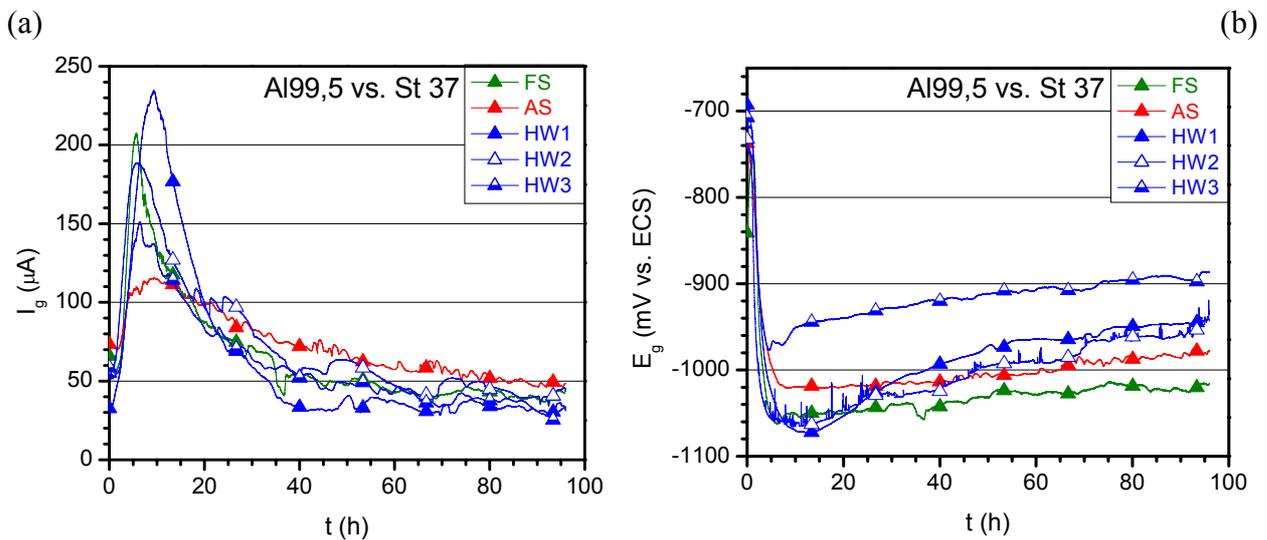


Figura 6.17 – (a) Correntes galvânicas dos pares revestimento de Al99,5/substrato em função do tempo (ensaio de ARN); (b) Potenciais galvânicos correspondentes.

Dentre os revestimentos HVCW, Al99,5 HW2 apresentou a maior dissolução ( $23,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), conforme ilustrado na micrografia da Fig. 6.6c, fato que pode estar relacionado a sua microestrutura menos homogênea e relativamente mais porosa (Fig. 6.6a). Da mesma forma que para o revestimento HW1, o detalhe ampliado da Fig. 6.6d exibe processo corrosivo concentrado na região superficial de HW2, apesar de que ataques localizados na região próxima ao substrato podem também ser observados (Fig. 6.6c). A micrografia da Fig. 6.7b confirma que HW3 sofreu um ataque corrosivo menor se comparado a HW2, enquanto que o detalhe ampliado mostrado na Fig. 6.7c evidencia, novamente, o ataque mais concentrado na região superficial do revestimento. Finalmente, a Fig. 6.3d apresenta o revestimento FS após o ensaio e a Fig. 6.3e mostra a região superficial onde se concentra o

processo corrosivo, cujo mecanismo de ataque parece ser distinto daquele dos revestimentos HVCW.

Confirmando observações feitas por Cavalcanti *et al.* [159] ao também estudarem revestimentos aspergidos a base de alumínio, percebe-se que as curvas de corrente galvânica mostradas na Fig. 6.17a exibem, em maior ou menor grau, o chamado *blocking effect*, ocasionado pela formação de produtos de corrosão e conseqüente fechamento dos poros do revestimento, nas primeiras horas de imersão. Esse efeito, mais pronunciado nos revestimentos produzidos por processos a chama, provoca um aumento inicial significativo dos valores de corrente, seguido de queda gradativa e posterior estabilização. O posicionamento relativo das curvas no gráfico permite inferir que a magnitude desse efeito é tanto maior quanto menor for a quantidade de poros do revestimento (rever dados na Tab. 6.1, pág. 83), o que poderia ser explicado considerando que os produtos de corrosão formados conseguiriam, neste caso, bloquear mais rapidamente o pequeno número de poros. Nota-se claramente que o revestimento que apresentou o maior valor de  $I_g$  foi HW1, seguido de FS e tendo no outro extremo AS. Esse comportamento já pôde ser notado durante os ensaios preliminares de ARN mostrados nas Figs. 6.16a e 6.16c, para o revestimento Al99,5 FS. O fato das curvas das Figs. 6.15a e 6.15c, correspondentes ao Al99,5 maciço, não mostrarem o mesmo comportamento, reforça a suposição de que esse efeito esteja mesmo relacionado à presença de porosidade na superfície que está corroendo.

O gráfico da Fig. 6.17b compara o desenvolvimento dos potenciais galvânicos ( $E_g$ ) correspondentes aos pares formados, enquanto a quarta coluna da Tab. 6.3 apresenta os valores obtidos após 96 horas de acoplamento. De início, nota-se que o potencial do revestimento Al99,5 FS, também quando este é acoplado ao aço St 37, mantém-se mais negativo com relação aos demais. Ocorre, adicionalmente, uma certa tendência para que os potenciais relativos aos revestimentos que mais corroeram fiquem localizados mais afastados daquele do substrato a ser protegido (-727 mV). Flutuações freqüentes no potencial podem ser observadas sobre a curva do revestimento Al99,5 HW2, cuja causa pode ser atribuída à ocorrência de processos seqüenciais de ruptura e repassivação anteriores à formação de corrosão do tipo localizada (por ex., formação de pites ou frestas) [159,196]. Este fenômeno já havia sido detectado nos ensaios de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$  (Fig. 6.9a, por exemplo) para diversos revestimentos. Por fim, cabe ser ressaltado que, com exceção do potencial de HW2 que migrou para um valor levemente mais negativo do que o de HW1, manteve-se a seqüência de potenciais obtida dos resultados de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$ . Obviamente, por se tratarem de potenciais galvânicos medidos a partir do acoplamento dos revestimentos com o material do substrato,

os valores de  $E_g$  são mais positivos do que os valores de  $E_{\text{corr}}$  correspondentes (comparar dados da Tab. 6.3 com dados da Tab. 6.2).

### 6.1.3 – Correlações entre Características Microestruturais, Propriedades Mecânicas e o Comportamento à Corrosão

Mesmo ciente da ocorrência de alterações progressivas na interface revestimento/eletrólito à medida que o processo corrosivo avança, entendeu-se ser de utilidade comparar variações do comportamento à corrosão após diferentes tempos de imersão em relação a valores de características microestruturais inicialmente medidos (Tab. 6.1). Essas tendências foram reveladas sobre gráficos, traçando-se curvas polinomiais de segunda ordem com o auxílio do software OriginPro 6.1, a partir dos conjuntos de pontos obtidos para cada revestimento. Os valores de dureza não foram incluídos devido à diferença entre eles não ter sido significativa (ver faixas de valores na Tab. 6.1), apesar dos diferentes processos de aspersão térmica empregados. Ressalte-se ainda que o revestimento HW3 não participou dos ensaios de 960 horas. Inicialmente, a Fig. 6.18 apresenta gráficos que correlacionam o teor de oxigênio e a porosidade com o potencial de corrosão e a resistência à polarização, medidos após diferentes tempos de imersão para os revestimentos de Al99,5 estudados.

Considerando os quatro revestimentos produzidos por processos a chama, os resultados sugerem clara tendência de diminuição de  $E_{\text{corr}}$  (para valores mais negativos) quanto maior o teor de oxigênio presente (Fig. 6.18a). Nota-se ainda que a mesma tendência se mantém para os diferentes tempos de imersão, sendo mínima a variação entre 96 e 960 horas. Incluindo agora o revestimento AS na análise,  $E_{\text{corr}}$  atinge o seu valor mais negativo para teores próximos a 0,8% (revestimento FS).

A Fig. 6.18b mostra que  $R_p$  após 1 hora de imersão praticamente independe do teor de oxigênio. Todavia, com o passar do tempo vai se estabelecendo um aumento de  $R_p$  para teores crescentes de oxigênio, se considerados os revestimentos aspergidos por processos a chama. Com a inclusão de AS, percebe-se uma boa correspondência no posicionamento dos pontos para 96 e 960 horas, o que indicaria tendência de diminuição do valor de  $R_p$  a partir de um determinado teor de oxigênio na microestrutura, indicando o teor próximo a 0,8% (revestimento FS) como otimizado com relação a uma destacada  $R_p$ . As variações de  $E_{\text{corr}}$  com a porosidade tanto após 1 como 96 horas de imersão (Fig. 6.18c) não apresentam tendência clara. Após 960 horas, porém, parece que  $E_{\text{corr}}$  fica propenso a se tornar mais positivo com o aumento da porosidade, nos valores iniciais. No tocante a  $R_p$  (Fig. 6.18d), variações desta até 96 horas de imersão não se mostraram significativas, mas após 960 horas

surge a tendência de queda com o aumento da porosidade na faixa dos revestimentos aspergidos por processos a chama.

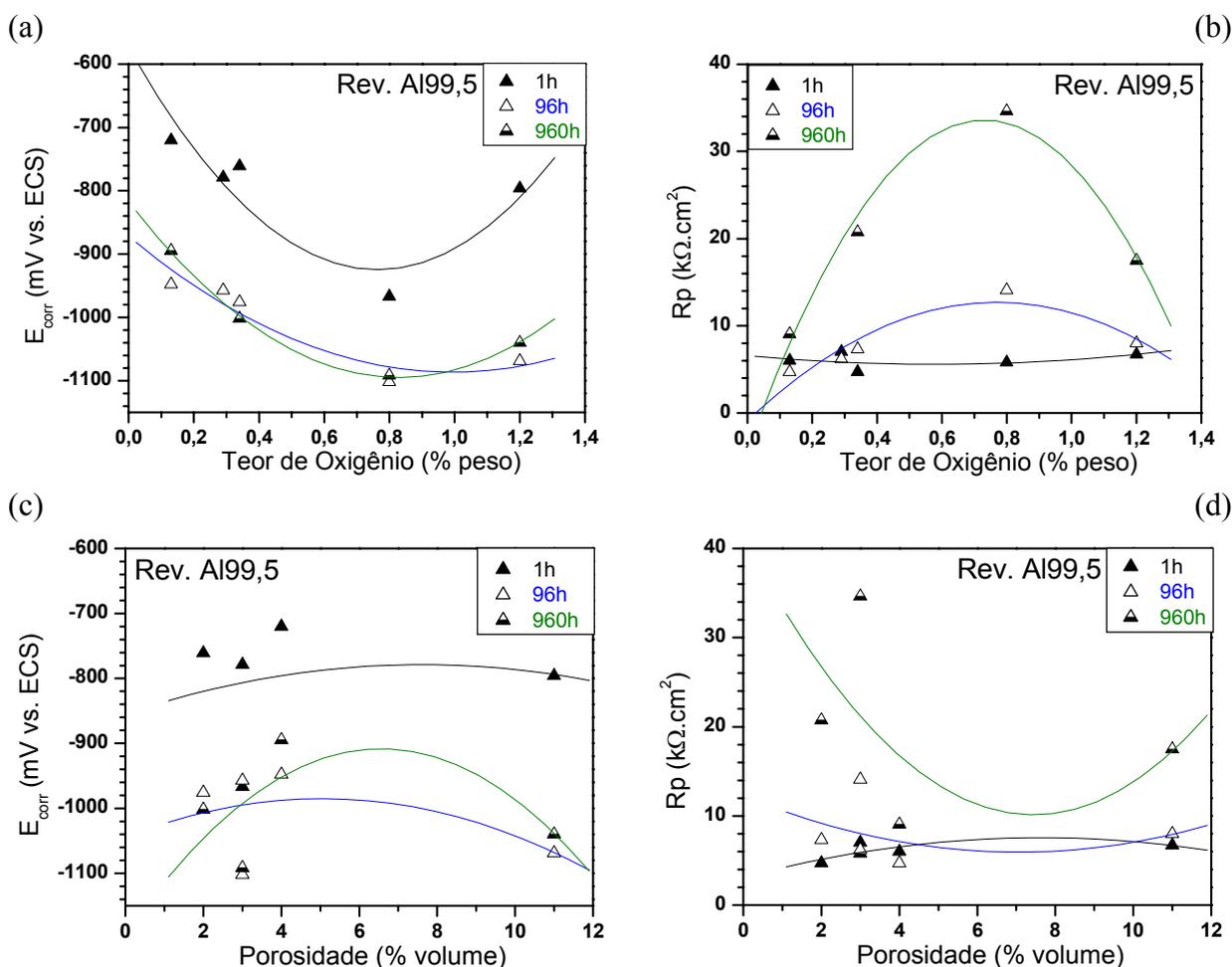


Figura 6.18 – Variações de  $E_{\text{corr}}$  e  $R_p$  em função do teor de oxigênio (a, b) e da porosidade (c, d) de revestimentos de Al99,5, determinadas após diferentes tempos de imersão.

A influência da espessura e da rugosidade sobre  $E_{\text{corr}}$  e  $R_p$  para revestimentos de Al99,5 é mostrada na Fig. 6.19, após diferentes tempos de imersão no eletrólito. As tendências sobre o gráfico da Fig. 6.19a apontam para  $E_{\text{corr}}$  se tornar gradativamente mais positivo em função do aumento da espessura do revestimento de Al99,5, atingindo um máximo na faixa correspondente a 400-450  $\mu\text{m}$ , tornando a valores mais negativos a partir daí. Com respeito a  $R_p$  (Fig. 6.19b), observam-se comportamentos muito parecidas àqueles da Fig. 6.18d: variações de  $R_p$  com a espessura não se mostraram significativas até 96 horas, mas após 960 horas tenderam a cair na faixa dos revestimentos menos espessos. Sobre a Fig. 6.19c nota-se, independentemente do tempo de imersão, leve tendência de  $E_{\text{corr}}$  se tornar mais negativo quanto maior for a rugosidade superficial do revestimento. Já a  $R_p$  mostra-se praticamente independente da rugosidade, se consideradas as curvas da Fig. 6.19d.

Finalmente, os comportamentos de  $E_{\text{corr}}$  e  $R_p$  em função da aderência ao substrato dos revestimentos de Al99,5 são exibidos na Fig. 6.20. Observa-se na Fig. 6.20a que  $E_{\text{corr}}$  tende a ser independente da aderência para valores medidos até cerca de 25 MPa (tempo de 1 hora), passando a valores mais negativos a partir daí. Para 96 e 960 horas há uma tendência global de diminuição de  $E_{\text{corr}}$  com o aumento da aderência. No início (Fig. 6.20b),  $R_p$  parece ser independente da aderência, mas com a continuidade da imersão passa a ocorrer um claro e cada vez mais marcante aumento de  $R_p$ , quanto maior for a aderência do revestimento.

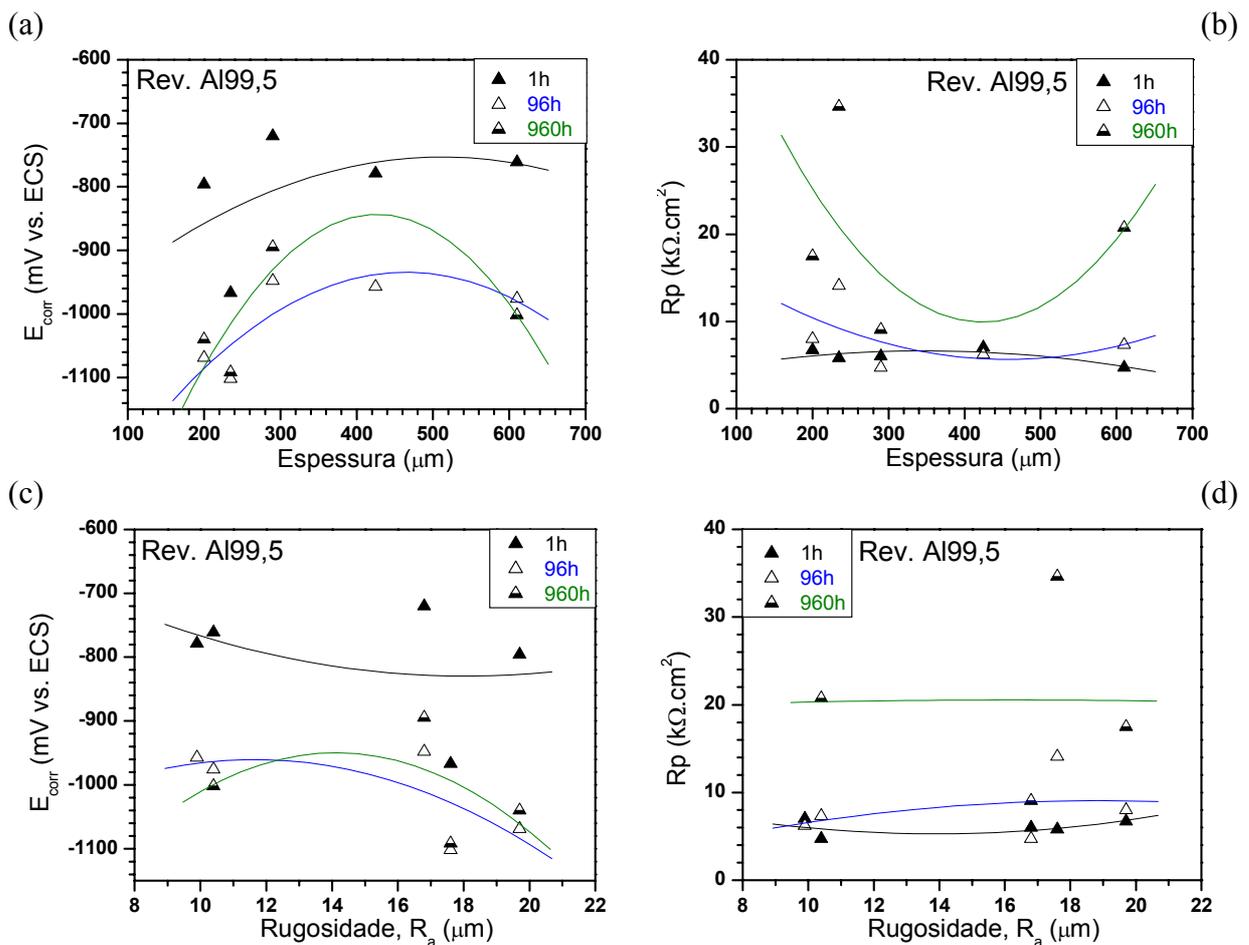


Figura 6.19 – Variações de  $E_{\text{corr}}$  e  $R_p$  em função da espessura (a, b) e da rugosidade (c, d) de revestimentos de Al99,5, determinadas após diferentes tempos de imersão.

Visando auxiliar na interpretação da relação existente entre microestrutura e comportamento à corrosão, análises detalhadas de alguns revestimentos foram também realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Diversas micrografias foram produzidas a partir de superfícies polidas dos revestimentos, tanto antes como depois destes terem sido submetidos a ensaios específicos de polarização potenciodinâmica anódica (PPA).

Os parâmetros diferenciados adotados para esses ensaios encontram-se descritos na Subseção 5.4.3b e as curvas resultantes são similares àquelas do gráfico da Fig. 6.13d.

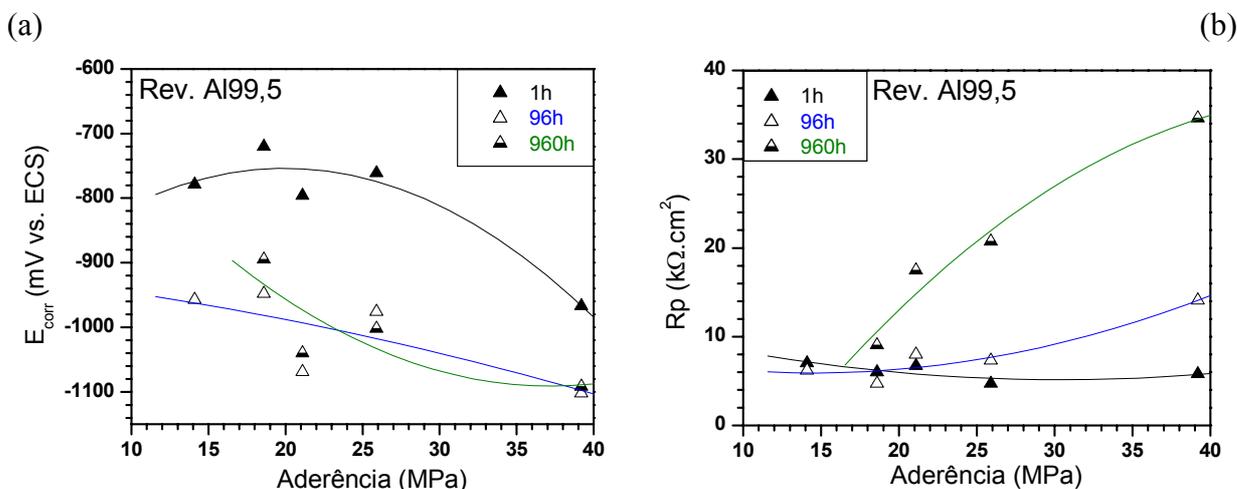


Figura 6.20 – Variações de  $E_{\text{corr}}$  (a) e  $R_p$  (b) em função da aderência ao substrato de revestimentos de Al99,5, determinadas após diferentes tempos de imersão.

As Figs. 6.21a-c apresentam imagens ampliadas sucessivas da superfície do revestimento Al99,5 FS, antes do ensaio. A primeira delas é uma visão geral, a segunda destaca uma região com grande concentração de óxidos e a terceira evidencia a associação da presença de poros a estas regiões mais oxidadas, confirmando sugestão feita em discussões anteriores (Subseção 6.1.1). A Fig. 6.21d mostra a visão geral da superfície após o ensaio de PPA, devendo ser comparada à Fig. 6.21a. O mecanismo de corrosão reinante é ilustrado na Fig. 6.21e, cujo detalhe ampliado (Fig. 6.21f) identifica a presença de produtos de corrosão formados no início do processo. Observa-se que a deterioração ocorre inicialmente pelo trincamento de minúsculas partes do material, que ao se unirem provocam o desprendimento de uma porção maior do mesmo. Finalmente, uma região contendo pequenos pites de corrosão é mostrada sucessivamente nas Figs. 6.21g e 6.21h.

A susceptibilidade deste revestimento a este tipo de corrosão localizada foi confirmada através de um ensaio de polarização cíclica (PC), conforme apresentado no gráfico da Fig. 6.22. Teoricamente, um filme passivo existente na superfície do material é danificado quando o potencial aplicado sobre o mesmo alcança valores mais nobres de uma curva de polarização cíclica. Decorrente disso, pites podem se iniciar quando esse dano ocorre em regiões discretas sobre a superfície do material [143], em presença de meios cloretados como o meio em questão. A curva de histerese obtida é positiva, isto é, a densidade de corrente atingida depois da reversão dos valores de potencial é maior do que aquela inicialmente verificada.

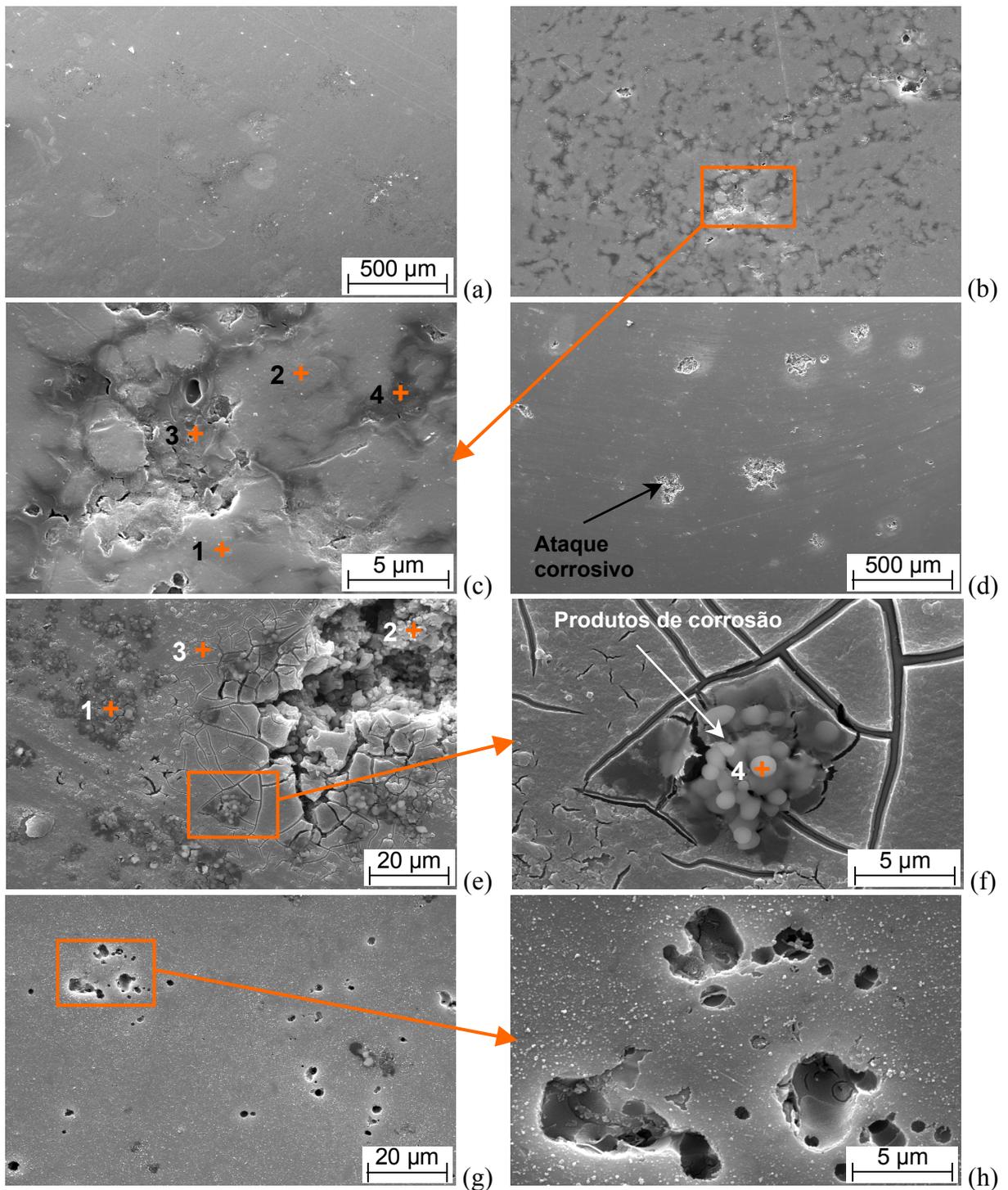


Figura 6.21 – Micrografias obtidas em MEV para o revestimento Al99,5 FS. (a) Superfície polida antes do ensaio; (b) Região contendo elevada concentração de óxidos; (c) Imagem ampliada da anterior, com indicação de pontos de análise por EDS; (d) Imagem correspondente a (a), após o ensaio de PPA; (e, f) Imagens sucessivas ampliadas da anterior, com indicação de pontos de análise por EDS; (g) Região superficial contendo pites de corrosão; (h) Detalhe ampliado da imagem anterior. Modo de detecção SE.

Isso significa que o filme passivo não consegue se auto-reparar durante o processo [234,235]. Além disso, como  $E_{REP}$  ( $\approx -1300$  mV) é menor do que  $E_{(i=0)}$  ( $\approx -1000$  mV), infere-se que eventuais pites formados poderão continuar a crescer [167].

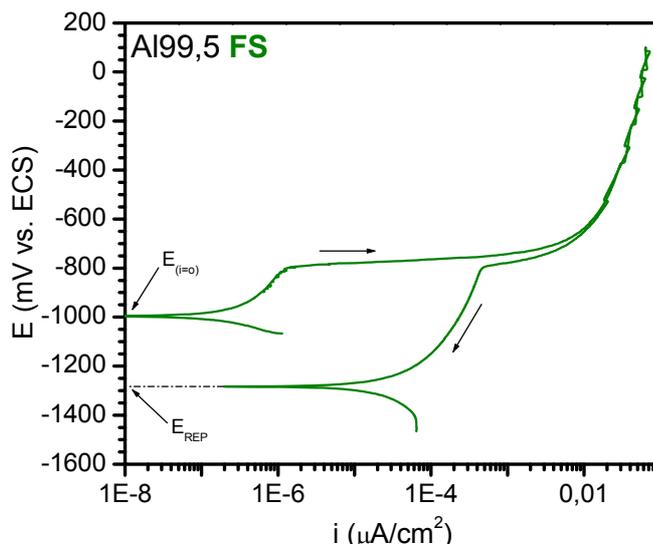


Figura 6.22 – Curva de polarização cíclica (PC) para Al99,5 FS após 1 h de imersão.

Na Tab. 6.4 são comparados resultados de análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) realizadas sobre Al99,5 FS. As regiões “não corroída (NC)” e “localmente corroída (LC)” referem-se às áreas mostradas nas Figs. 6.21a e 6.21d, respectivamente, enquanto os diversos pontos medidos são indicados sobre as Figs. 6.21c, Fig. 6.21e e 6.21f.

Tabela 6.4 – Análises semiquantitativas de composição química do revestimento Al99,5 FS, obtidas por microsonda EDS.

Composição (% peso)	O	Na	Cl	Al
Região não corroída (NC)	2,1	--	--	Bal.
Ponto 1*	3,6	--	--	Bal.
Ponto 2*	3,3	--	--	Bal.
Ponto 3*	5,0	--	--	Bal.
Ponto 4*	6,6	--	--	Bal.
Região localmente corroída (LC)	5,7	--	--	Bal.
Ponto 1**	17,1	--	0,2	Bal.
Ponto 2**	14,3	--	0,6	Bal.
Ponto 3**	8,5	traços	0,4	Bal.
Ponto 4**	18,4	--	1,1	Bal.

\* Indicados sobre a Fig. 6.21c; \*\* Indicados sobre as Figs. 6.21e e 6.21f.

Sabe-se que esta técnica tem ação limitada na medição de elementos leves, como é o caso do oxigênio. Ocorre então uma majoração de valores deste, como pode ser observado, por exemplo, comparando-se o valor da região não corroída da Tab. 6.4 (2,1%) com aquele originalmente medido (0,8%, Tab. 6.1). Apesar deste fato, uma análise qualitativa ou até semiquantitativa pode ser feita. Isso pode ser comprovado pelas medições 1 e 2 realizadas

sobre pontos diferentes da mesma fase, as quais indicam composições semelhantes. Da mesma forma, os pontos 3 e 4 medidos sobre regiões oxidadas (advindas do processo de aspersão) revelam composições mais ricas em oxigênio (5,0 e 6,6%, respectivamente). Nota-se ainda que o teor de oxigênio praticamente triplicou na região corroída (5,5 contra 2,1%).

As medições pontuais 1, 2 e 4, efetuadas sobre regiões corroídas ou produtos de corrosão, evidenciam com clareza o enriquecimento em oxigênio das mesmas. Já o ponto 3 indica uma região que reagiu menos durante o ensaio de PPA, com traços de sódio. Observa-se que estas medidas pontuais passam a acusar também variados teores de cloro, chegando a 0,6% no ponto 2 (região mais deteriorada) e 1,1% no ponto 4 (produto de corrosão, que já apresentara o teor mais elevado de oxigênio = 18,4%).

As Figs. 6.23a-c apresentam imagens ampliadas sucessivas da superfície do revestimento Al99,5 AS, antes do ensaio. A primeira delas é uma visão geral, enquanto nas outras duas pode-se observar, ainda com maior clareza, que a formação de poros no revestimento ocorre preferencialmente associada a regiões de grande concentração de óxidos. Confirma-se também, com base nas Figs. 6.21b e 6.23b, a morfologia menos refinada de AS em relação a FS. As Figs. 6.23d-f, por sua vez, exibem imagens ampliadas sucessivas da superfície após o ensaio de PPA. Comparando-se a Fig. 6.23f com a Fig. 6.21e, com mesma ampliação, percebe-se que o ataque corrosivo em AS ocorre, aparentemente, de forma mais profunda do que em FS, alcançando várias camadas do revestimento. Tal constatação corrobora com resultados anteriores de microscopia ótica (rever Fig. 6.4), de acordo como foi discutido na Subseção 6.1.1. Por fim, a Fig. 6.23g ilustra o mecanismo pelo qual possivelmente o processo de corrosão de inicia: formação localizada de pequenas trincas (metade direita da figura, ampliada na Fig. 6.23h) e, num estágio seguinte, a deterioração do material com o avanço da reação com o eletrólito (metade esquerda da figura).

Na Tab. 6.5 são comparados resultados de análises de EDS realizadas sobre o revestimento AS. As regiões “NC” e “LC” referem-se às áreas mostradas nas Figs. 6.23a e 6.23d, respectivamente, enquanto os diversos pontos medidos são indicados sobre as Figs. 6.23c, Fig. 6.23g e 6.23h. Para AS, ocorre também uma majoração do teor de oxigênio da região não corroída (3,4%) se comparado àquele originalmente medido (1,2%, Tab. 6.1). Ressalte-se, todavia, que se mantém a mesma proporcionalidade nos valores medidos. Interessantemente, o teor acusado no ponto 1 é de apenas 1,6%, indicando a pouca reatividade desta região. Já o ponto 2 indica um elevado teor de oxigênio, coincidente com a região oxidada entre as partículas mostrada na Fig. 6.23c. Trata-se então de óxido formado durante a aspersão do material. Sobre a região corroída, houve um aumento substancial do teor de

oxigênio se considerado aquele medido para FS (7,8 contra 5,7%). Quando comparado ao teor médio da região não corroída de AS, o valor dobrou (7,8 contra 3,4%).

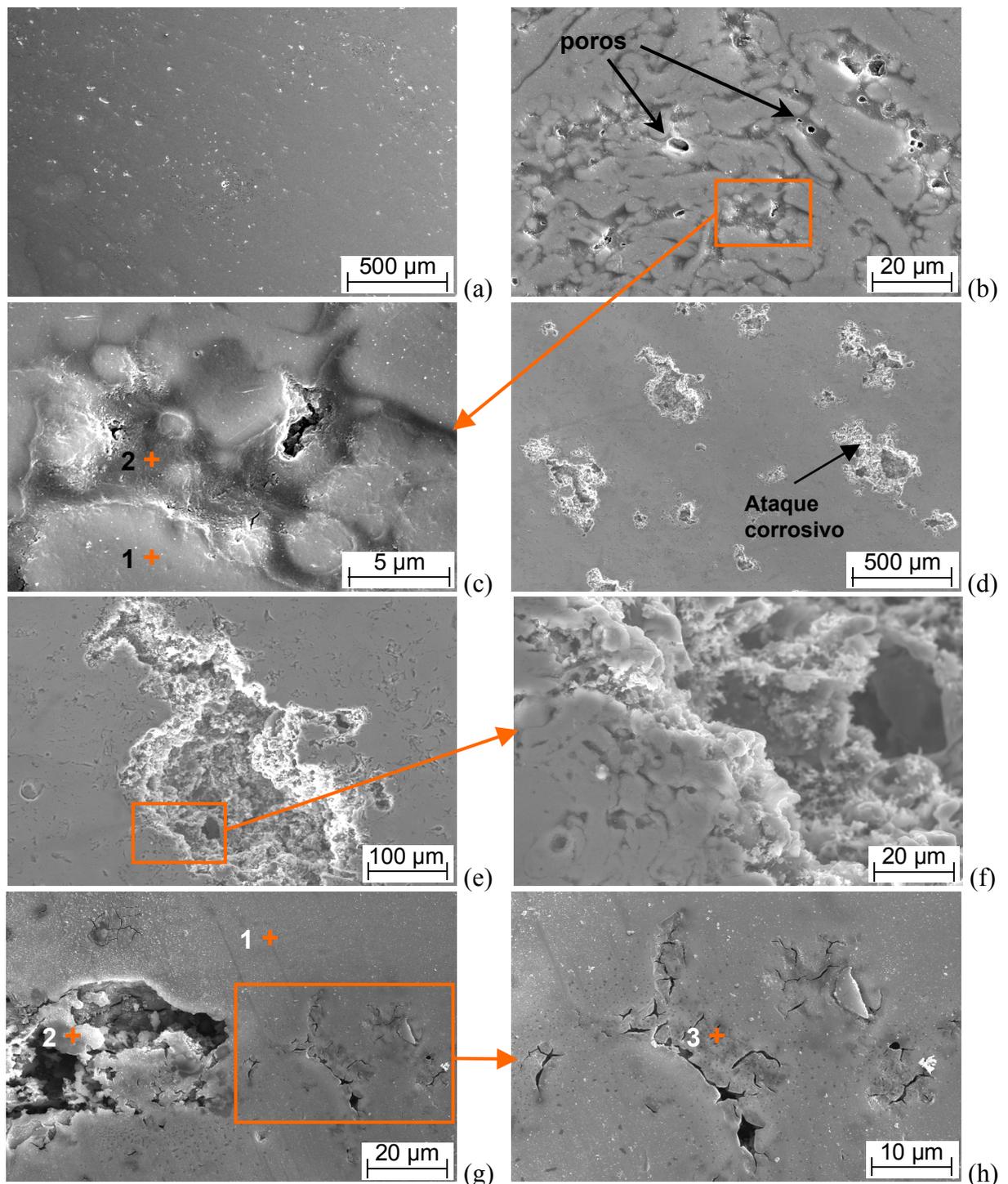


Figura 6.23 – Micrografias obtidas em MEV para o revestimento Al99,5 AS. (a) Superfície polida antes do ensaio; (b) Região contendo poros associados à elevada concentração de óxidos; (c) Imagem ampliada da anterior, com indicação de pontos de análise por EDS; (d) Superfície correspondente a (a), após o ensaio de PPA; (e, f) Imagens sucessivas ampliadas da anterior; (g, h) Região superficial mostrando o processo inicial de corrosão com a formação localizada de pequenas trincas, bem como com indicação de pontos de análise por EDS. Modo de detecção SE.

Tabela 6.5 – Análises semiquantitativas de composição química do revestimento Al99,5 AS, obtidas por microsonda EDS.

Composição (% peso)	O	Na	Cl	Al
Região não corroída (NC)	3,4	--	--	Bal.
Ponto 1*	1,6	--	--	Bal.
Ponto 2*	20,7	--	--	Bal.
Região localmente corroída (LC)	7,8	--	0,2	Bal.
Ponto 1**	4,0	--	--	Bal.
Ponto 2**	24,9	--	1,8	Bal.
Ponto 3**	21,7	0,6	1,3	Bal.

\* Indicados sobre a Fig. 6.23c; \*\* Indicados sobre as Figs. 6.23g e 6.23h.

As medições pontuais 2 e 3 feitas sobre regiões em processo de deterioração indicam teores elevados variando de 22 a 25%, aproximadamente. A semelhança entre eles corrobora na comprovação de que a região sob o ponto 2 representa um estágio mais avançado da região sob o ponto 3, de acordo como sugerido acima. O ponto 1, por sua vez, está sob uma região que reagiu menos durante o ensaio de PPA. Percebe-se ainda que as medidas de EDS realizadas sobre a região corroída conseguiram detectar algum teor de cloro (0,2%). Ademais, os pontos 2 e 3 acusaram teores mais elevados deste elemento, se comparados aos obtidos para FS (Tab. 6.4). Esses são, provavelmente, indicativos de que AS realmente corrói mais ao interagir com maior intensidade com o eletrólito. Neste caso, o teor de cloro de 1,3% aumentaria para 1,8% e o de sódio (detectado no ponto 3 como 0,6%) seria perdido, quando do prosseguimento do processo corrosivo que redundaria na perda de material (criação da região sob o ponto 2 a partir da região sob o ponto 3).

As Figs. 6.24a-d apresentam imagens da superfície do revestimento Al99,5 HW1. A primeira delas é uma visão geral antes do ensaio, a qual mostra uma morfologia bem mais refinada do que aquelas correspondentes a FS (Fig. 6.21a) e AS (Fig. 6.23a). Esse efeito advém do próprio processo de aspersão, cuja principal característica é a velocidade mais alta com que impele as partículas aspergidas de encontro ao substrato. As demais figuras são imagens ampliadas sucessivas da superfície após o ensaio de PPA, onde pode ser observado um processo corrosivo bastante intenso na superfície.

Uma comparação visual direta feita entre as imagens das Figs. 6.21d, 6.22d e 6.23b permite observar, com clareza, variados graus de ataque corrosivo após os ensaios, realizados rigorosamente nas mesmas condições. Adicionalmente, essas diferentes respostas à ação do eletrólito mostram boa correlação com as curvas de PPA da Fig. 6.13d. Como seria de se esperar, o revestimento com maior capacidade de passivação (isto é, FS) exibe, sobre a mesma superfície exposta, menor quantidade de área atacada pelo eletrólito. Em seguida,

encontra-se AS, com capacidade de passivação (e/ou de “blocking effect”) e grau de ataque intermediários. Por último, aparece HW1, com praticamente nenhuma faixa de passivação e uma quantidade de área atacada pelo eletrólito maior. Uma vez que a ação corrosiva de um ensaio de PPA é essencialmente superficial, esta destruição superficial mais pronunciada ocorrida sobre HW1 coincide com o efeito já observado na micrografia ótica da Fig. 6.5d (ensaio de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t + R_p$  por 960 h, seguido de ensaio de PPA), quando o processo corrosivo também se mostrou essencialmente concentrado na superfície do revestimento.

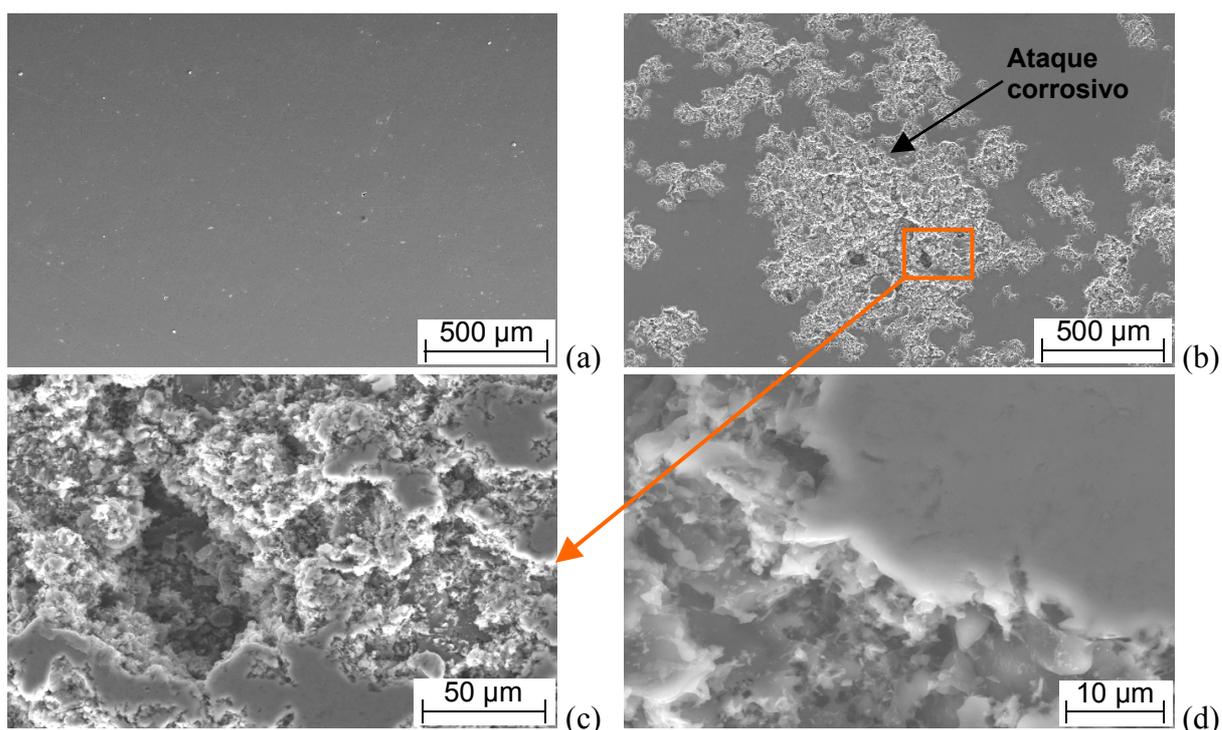


Figura 6.24 – Micrografias obtidas em MEV para o revestimento **Al99,5 HW1**. (a) Superfície polida antes do ensaio; (b, c, d) Ampliações sucessivas da superfície após o ensaio de PPA, mostrando o mecanismo de ataque corrosivo. Modo de detecção SE.

#### 6.1.4 – Comportamento à Corrosão em Câmara de Névoa Salina

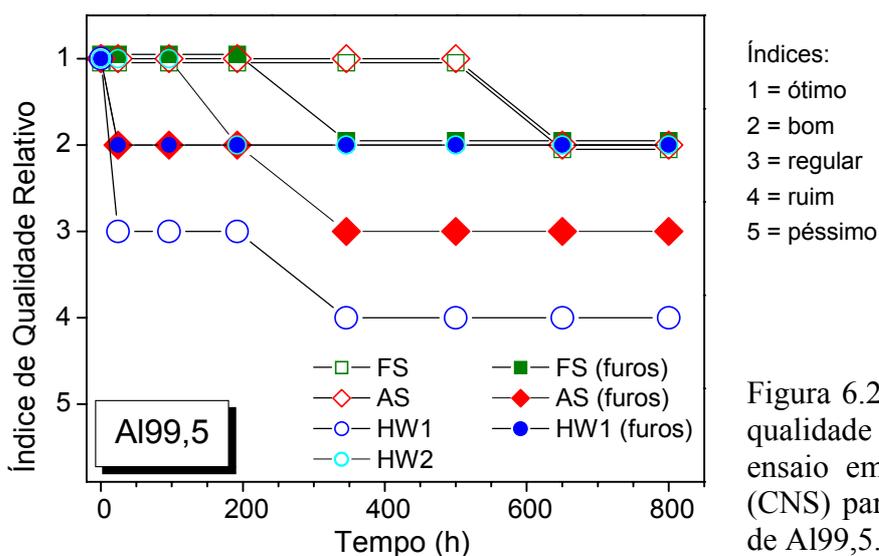
As Figs. II.1 a II.4 do Apêndice II reúnem diversas fotografias das faces revestidas dos corpos de prova de Al99,5 FS, AS, HW1 e HW2, respectivamente. As imagens correspondentes no estado “como aspergido” já foram discutidas na Subseção 6.1.1. Ainda na parte superior das figuras, as imagens seguintes dizem respeito aos corpos de prova após preparação metalográfica e proteção com resina orgânica, comparando os estados superficiais antes e depois de terem sido expostos à névoa salina por 800 horas. O mesmo é feito para corpos de prova dos revestimentos Al99,5 FS, AS e HW1 contendo áreas do substrato

expostas por meio de furos usinados passantes de 1, 3 e 6 mm de diâmetro, conforme é mostrado na parte inferior das respectivas figuras (com inclusão de detalhes ampliados da região dos furos). A intenção da presença dos furos é simular uma situação correspondente àquela mostrada na Fig. 4.2b.

Para os corpos de prova sem furos, à primeira vista tanto FS como AS parecem ter exercido bem o papel de anodo de sacrifício, pois, além da formação de um filme fino de produto de corrosão branca (provavelmente óxido hidratado de alumínio), nenhuma outra alteração significativa foi detectada. Já HW1 passou a apresentar, além desse filme, uma série de pequenas bolhas após aproximadamente 48 horas de ensaio, as quais, com o prosseguimento do ensaio, acabaram gerando defeitos em toda a sua extensão. O mesmo não ocorreu para HW2, que apresentou uma quantidade significativa de produto de corrosão branca. Este fato está de acordo com os resultados de análises de difratometria de raios-X apresentados na Subseção 6.1.2b. Para os corpos de prova contendo furos, pode-se considerar que os revestimentos FS e HW1 foram capazes de proteger catodicamente as diferentes áreas de exposição do substrato, pois em nenhum dos casos há indícios de corrosão vermelha aparente. Para AS, torna-se visível pequena quantidade de corrosão vermelha no interior do furo de 3 mm. De forma geral, nota-se como esperado um maior grau de atividade galvânica indicada pela maior quantidade de produtos de corrosão gerada, em comparação aos corpos de prova sem furos. O revestimento HW1, que neste caso não apresentou o problema de formação de bolhas anteriormente relatado, exibiu bastante corrosão branca. Por sua vez, o revestimento FS voltou a mostrar susceptibilidade à formação de pites de corrosão, principalmente junto ao furo maior com 6 mm de diâmetro.

A variação de um índice de qualidade relativo, monitorado ao longo do ensaio, é mostrada para os quatro revestimentos (com e sem furos) na Fig. 6.25. Esse índice foi estabelecido levando-se em conta os seguintes fatores qualitativos, durante cada inspeção realizada: quantidade de produtos de corrosão branca, quantidade de produtos de corrosão vermelha (quando presentes), estado geral da superfície exposta, presença ou não de bolhas no revestimento, presença ou não de bolhas na resina protetora, estado do revestimento próximo aos furos e estado do substrato exposto devido aos furos. Alguns trabalhos [27,181] citam a utilização de um índice comparativo semelhante baseado na Norma ASTM B537-70. A Fig. 6.25 reflete então, de forma gráfica, os comentários feitos acima e serve para mostrar que todos os revestimentos sofreram algum tipo de deterioração ao longo das 800 horas de ensaio. Apesar disso, comparativamente o processo FS mostrou desempenho superior.

Objetivando ilustrar o efeito da névoa salina sobre as microestruturas, bem como a função de proteção catódica exercida pelos revestimentos, a Fig. 6.26 compara micrografias óticas obtidas a partir de seções transversais de corpos de prova. Inicialmente, constata-se nas Figs. 6.26a, 6.26d e 6.26g que as diferentes espessuras e graus de rugosidade superficial dos revestimentos, cujos valores constam na Tab. 6.1, puderam ser satisfatoriamente uniformizados por meio das operações de lixamento e polimento descritas na Subseção 5.4.4 (comparar com as microestruturas originais respectivas nas Figs. 6.3a, 6.4a e 6.5a).



Índices:  
 1 = ótimo  
 2 = bom  
 3 = regular  
 4 = ruim  
 5 = péssimo

Figura 6.25 – Variação do índice de qualidade relativo ao longo do ensaio em câmara de névoa salina (CNS) para diferentes revestimentos de Al99,5.

Torna-se evidente, também, que o grande número de poros, trincas e outros defeitos pré-existent no revestimento AS (Fig. 6.26d) contribuiu para um ataque mais pronunciado do eletrólito. Inclusive, a Fig. 6.26e mostra a existência de uma falha microestrutural que, aparentemente, permitiu ao eletrólito atingir o substrato e iniciar o ataque localizado ao mesmo, apesar da proteção catódica do revestimento. As micrografias óticas das Figs. 6.4b-d já haviam demonstrado esta tendência. Comparativamente, o ataque sofrido pelos revestimentos aspergidos à chama (FS e HW1) ocorreu de forma mais branda, representado pela formação de filmes finos de óxidos entre as partículas lamelares que compõem os depósitos aspergidos (conforme já fora comentado para os ensaios de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$  e ilustrado nas Figs. 6.3b e 6.5b). Na micrografia da Fig. 6.26b é mostrada uma seção transversal do corpo de prova FS através do furo de 3 mm, cujo detalhe é exposto na Fig. 6.26c. A seta branca existente sobre a mesma está indicando a região anelar do revestimento junto ao furo que foi consumida como anodo de sacrifício na proteção da superfície circular exposta do substrato (exatamente segundo modelo previamente apresentando na Fig. 4.2b). Essa mesma região referente aos revestimentos AS e HW1 é apresentada nas Figs. 6.26f e 6.26i, respectivamente.

Novamente, percebe-se que o ataque da região do substrato sob esta região anelar é maior para AS. Por sua vez, a Fig. 6.26h ilustra o efeito danoso da formação de uma bolha no revestimento HW1, conforme já reportado. Essa foi a causa provável do destacamento pronunciado existente na interface com o substrato.

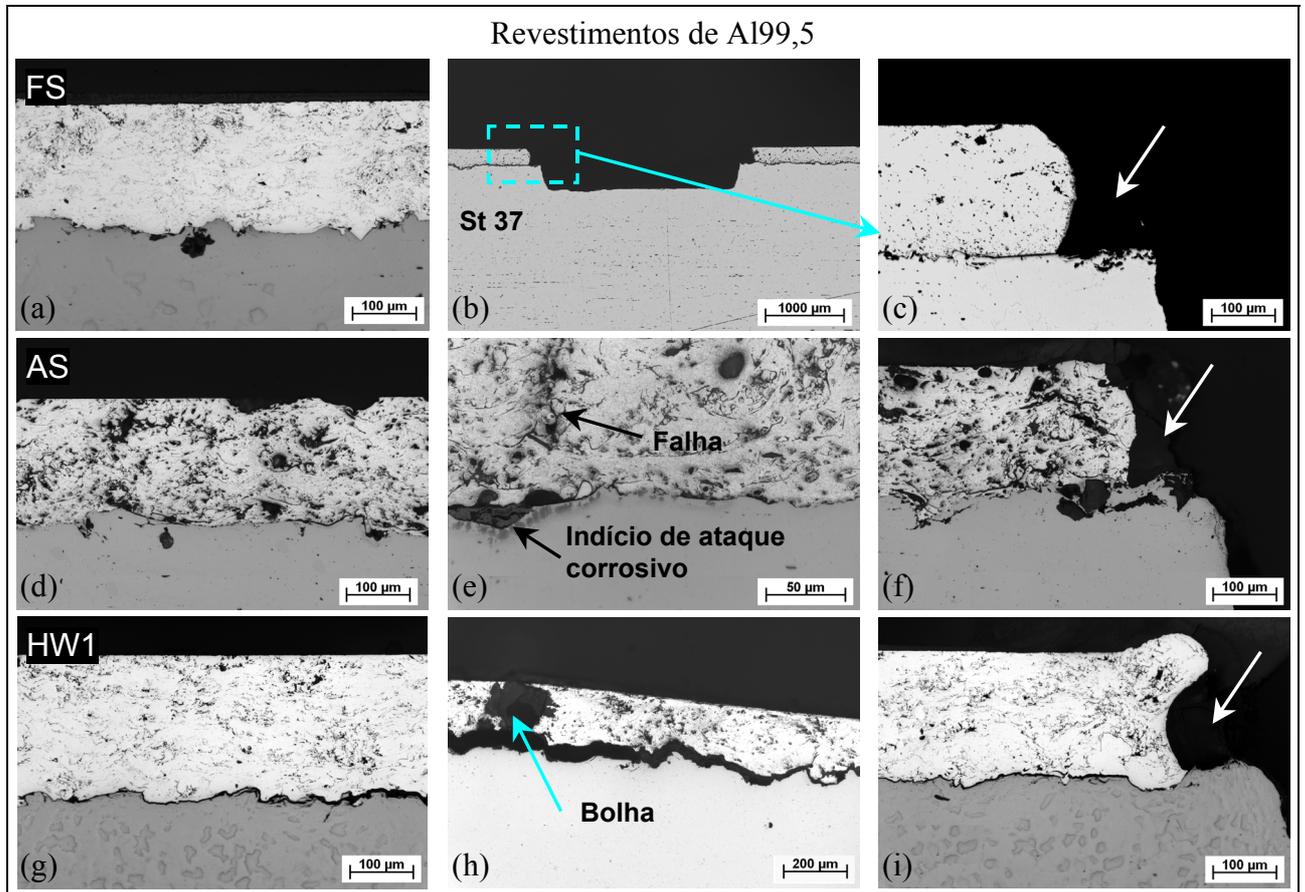


Figura 6.26 – Seções transversais (micrografias óticas) de revestimentos de Al99,5 após o ensaio em câmara de névoa salina: (a, d, g) Visão geral comparativa; (b) Corte através do furo de 3 mm do revestimento FS; (c, f, i) Detalhes ampliados dos furos de 3 mm dos respectivos revestimentos; (e) Interface revestimento/substrato para AS, indicando falha no primeiro e ataque corrosivo no segundo; (h) Corte através de uma das bolhas originadas no revestimento HW1.

## 6.2 – Revestimentos de AlMg5

### 6.2.1 – Caracterização Microestrutural e Propriedades dos Revestimentos

A Tab. 6.6 compara características microestruturais e propriedades mecânicas medidas para os diferentes revestimentos de AlMg5, cujos parâmetros de processo correspondentes encontram-se descritos na Tab. I.2 do Apêndice I. Ao mesmo tempo, os gráficos reunidos nas Figs. 6.27 e 6.28 permitem uma melhor observação do inter-relacionamento desses resultados. Enquanto a Fig. 6.27 mostra a influência do teor de oxigênio sobre porosidade, rugosidade, dureza e aderência ao substrato, a Fig. 6.28 ilustra a variação da rugosidade e da dureza em função da porosidade, bem como a variação da rugosidade e da aderência ao substrato em função da espessura do revestimento.

Tabela 6.6 – Resultados da caracterização microestrutural e de propriedades mecânicas para os revestimentos de AlMg5 estudados.

Revestimento	FS1	FS2	AS	HW1	HW2
Espessura ( $\mu\text{m}$ )	190 $\pm$ 30	515 $\pm$ 135	225 $\pm$ 45	350 $\pm$ 10	545 $\pm$ 65
Teor de Oxigênio (% peso)	0,40 $\pm$ 0,04	0,06 $\pm$ 0,01	1,40 $\pm$ 0,20	0,26 $\pm$ 0,03	0,36 $\pm$ 0,03
Porosidade* (% vol.)	8	18	14	3	4
Rugosidade, $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	20,5 $\pm$ 0,9	34,3 $\pm$ 0,9	19,7 $\pm$ 1,7	7,0 $\pm$ 0,3	12,8 $\pm$ 0,6
Dureza (HV0.1)	77 $\pm$ 7	72 $\pm$ 11	45 $\pm$ 7	78 $\pm$ 6	86 $\pm$ 6
Aderência* (MPa)	27,4	2,2	26,3	10,2	8,1

\* Valores médios.

Micrografias óticas obtidas a partir de seções transversais representativas dos revestimentos de AlMg5 são exibidas nas Figs. 6.29 a 6.33, respectivamente para FS1, FS2, AS, HW1 e HW2. Os itens “a” de cada figura possibilitam comparar as microestruturas geradas pelos diversos processos de aspersão térmica empregados, enquanto as demais micrografias agrupadas mostram essas microestruturas após a realização de diferentes ensaios eletroquímicos. Resultados desses ensaios serão discutidos na Subseção seguinte. Comparativamente, destaca-se na micrografia da Fig. 6.32a a regularidade do revestimento HW1. Tornam-se também visíveis a elevada densidade e a pequena quantidade de óxidos na microestrutura.

Conforme já havia sido verificado para revestimentos de Al99,5 (Tab. 6.1), a temperatura relativamente mais elevada do processo a arco elétrico propiciou um revestimento (AS) com teor de oxigênio bem mais elevado do que nos demais, aspergidos por

processos a chama (1,4% em peso, Tab. 6.6). Entretanto, a presença do elemento ativo Mg parece ter tornado a diferença ainda maior, considerando que o valor medido para AlMg5 FS foi de 0,4%.

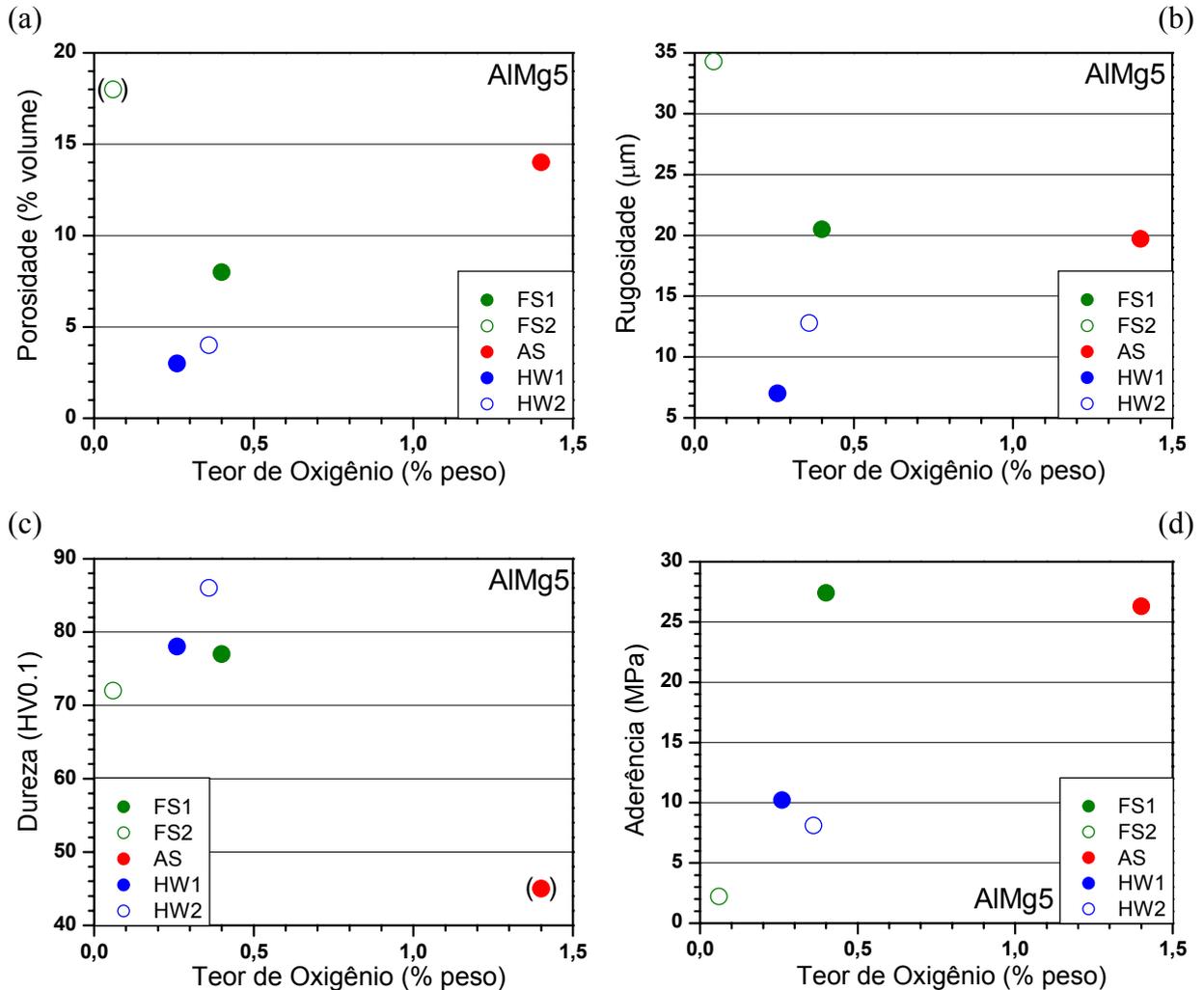


Figura 6.27 – Influência do teor de oxigênio absorvido sobre diversas características e propriedades dos revestimentos de AlMg5 aspergidos: (a) Porosidade; (b) Rugosidade; (c) Dureza; (d) Aderência ao substrato.

O teor de apenas 0,06% absorvido por FS2 deve-se ao gás de combustão utilizado neste caso (hidrogênio ao invés de acetileno). Para os dois revestimentos aspergidos pelo processo a chama de alta velocidade (HVCW), os teores ficaram um pouco abaixo daquele do processo a chama convencional (FS), atingindo 0,26 e 0,36% em peso. A explicação para isso baseia-se, novamente, nos mecanismos de absorção de oxigênio mostrados na Fig. 2.6, sendo os diferentes graus de oxidação visíveis nas micrografias correspondentes.

Quando os valores de porosidade medidos para os revestimentos são relacionados aos respectivos teores de oxigênio no gráfico da Fig. 6.27a, verifica-se uma interdependência

direta entre eles. Desconsiderando-se a porosidade tão alta quanto 18% de FS2, cuja causa direta é provavelmente a aspersão com hidrogênio<sup>8</sup>, a porosidade torna-se tanto maior quanto maior for a presença de oxigênio. Uma possível explicação para isso já foi apresentada na Subseção 6.1.1, quando da discussão dos revestimentos de Al99,5. Os diferentes graus de porosidade remanescentes nas microestruturas podem ser comparados visualmente nas posições “a” das Figs. 6.29 a 6.33.

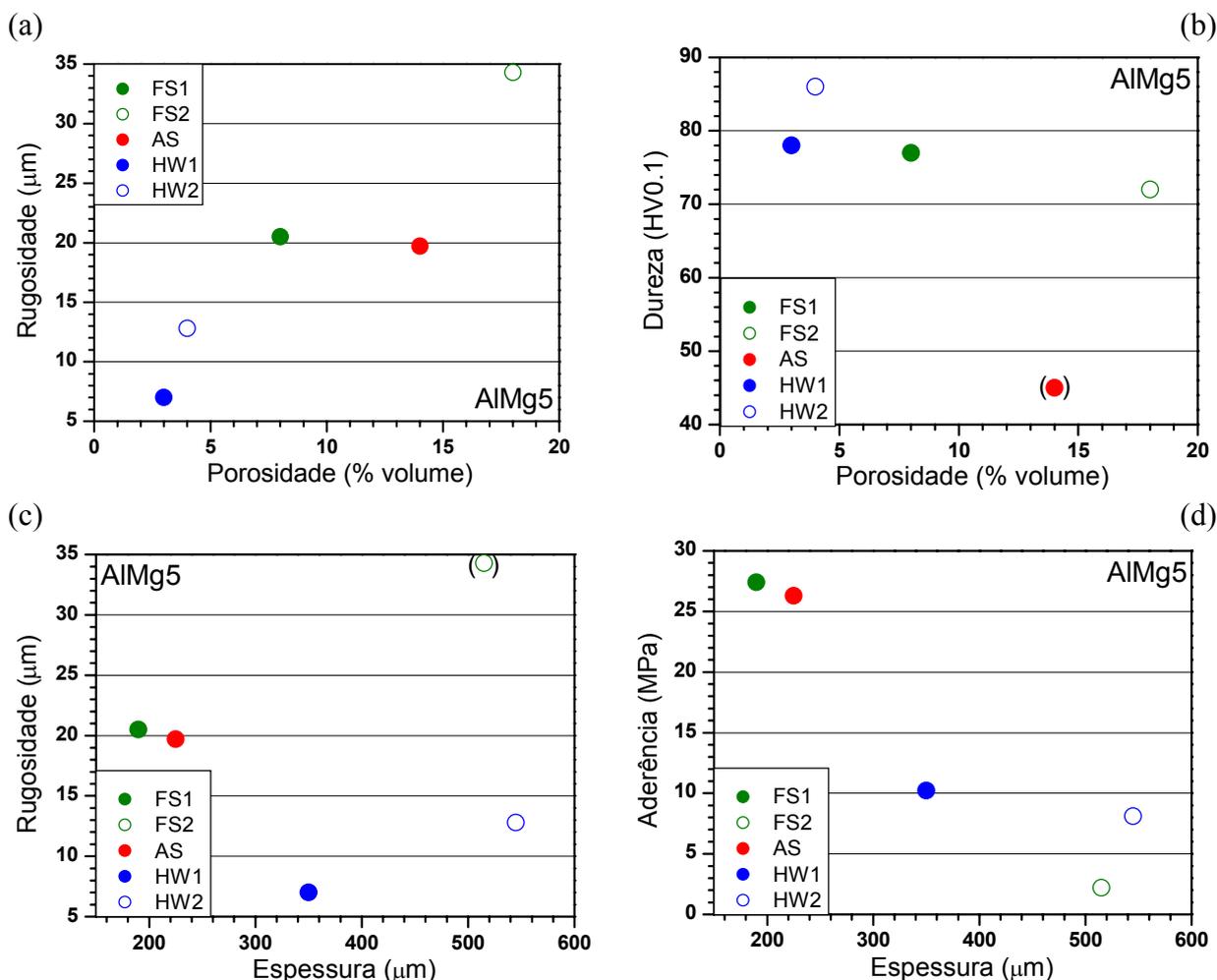


Figura 6.28 – (a, b) Variação da rugosidade e da dureza em função da porosidade; (c, d) Variação da rugosidade e da aderência ao substrato em função da espessura do revestimento.

Nota-se ainda na Tab. 6.6 que os valores de rugosidade variaram bastante, se comparados os processos de aspersão convencionais (FS e AS) e o processo de alta velocidade (HVCW). Fotografias apresentadas nas Figs. I.5 a I.7 do Apêndice II contêm inicialmente vistas de topo representativas de corpos de prova “como aspergidos” de AlMg5

<sup>8</sup> Segundo Kreye [60], a aspersão térmica com  $\text{H}_2$  como gás de combustão diminui a temperatura da chama e, conseqüentemente, diminui também a coesão entre lamelas durante a construção do revestimento, podendo aumentar a porosidade na microestrutura.

FS1, AS e HW1, respectivamente. Observando-se as imagens, pode-se comprovar a maior rugosidade superficial dos revestimentos FS1 e AS (na faixa aproximada de 19-21  $\mu\text{m}$ ), bem como a deposição mais fina e homogênea do revestimento HW1 (rugosidade em torno de 7  $\mu\text{m}$ ). Os presentes valores demonstram boa correspondência com respeito às rugosidades medidas para revestimentos de Al99,5 (Tab. 6.1). A elevada rugosidade de 34,3  $\mu\text{m}$  medida sobre FS2 é proveniente, mais uma vez, do emprego de hidrogênio como gás de combustão e um reflexo direto da também elevada porosidade (ver gráfico da Fig. 6.28a).

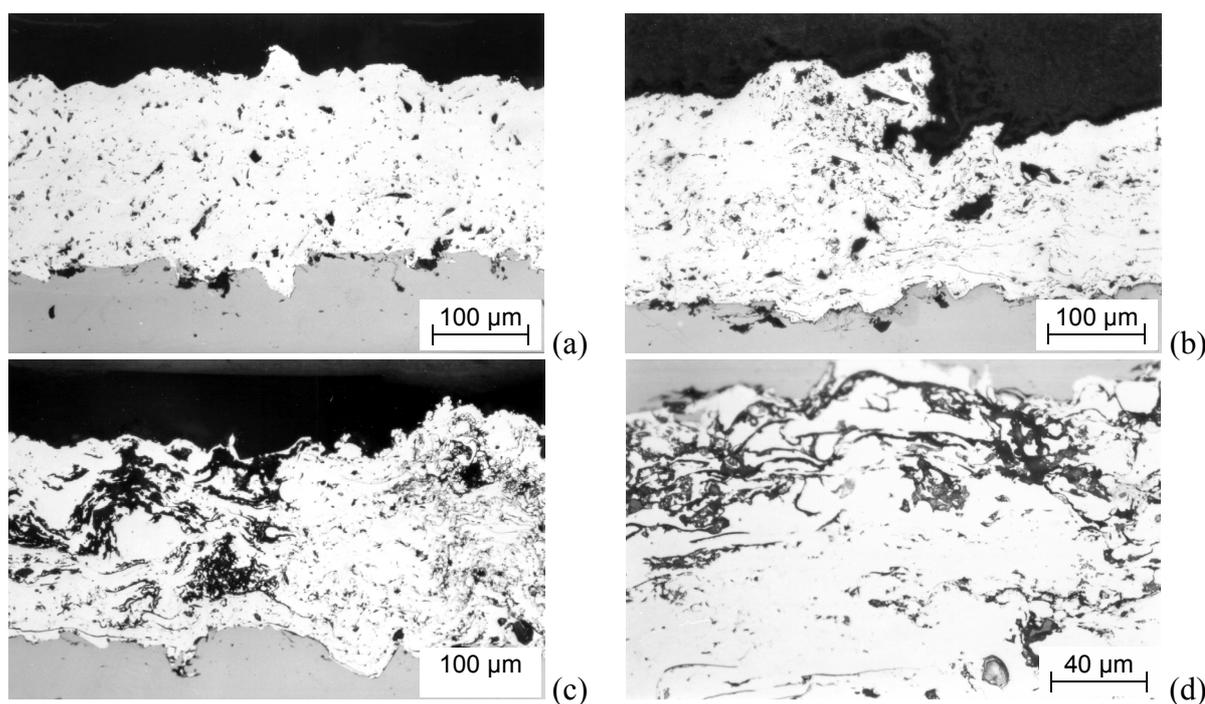


Figura 6.29 – Micrografias óticas de seções transversais do revestimento **AlMg5 FS1**. (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b) Após ensaio de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$  e  $R_p$  por 960 horas; (c) Após ensaio de ARN conduzido durante 96 horas; (d) Detalhe superficial da anterior.

Assim como já fora constatado para Al99,5 (Fig. 6.1b), a rugosidade superficial aumenta com o teor de oxigênio (Fig. 6.27b) e, conseqüentemente, com a elevação da porosidade. As velocidades mais altas com as quais as partículas são aspergidas, associadas às menores quantidades de oxigênio absorvidas no “tempo de vôo”, permitem uma maior deformação e uma melhor acomodação umas sobre as outras durante a formação do revestimento, incidindo em rugosidades significativamente mais baixas como aquelas medidas para HW1 e HW2. No tocante à influência da espessura sobre a rugosidade gerada no revestimento (Fig. 6.28c), percebe-se que esta última tende a se tornar menor quanto mais espesso for o revestimento depositado, ratificando comportamento já observado anteriormente para revestimentos de Al99,5 (Fig. 6.2b).

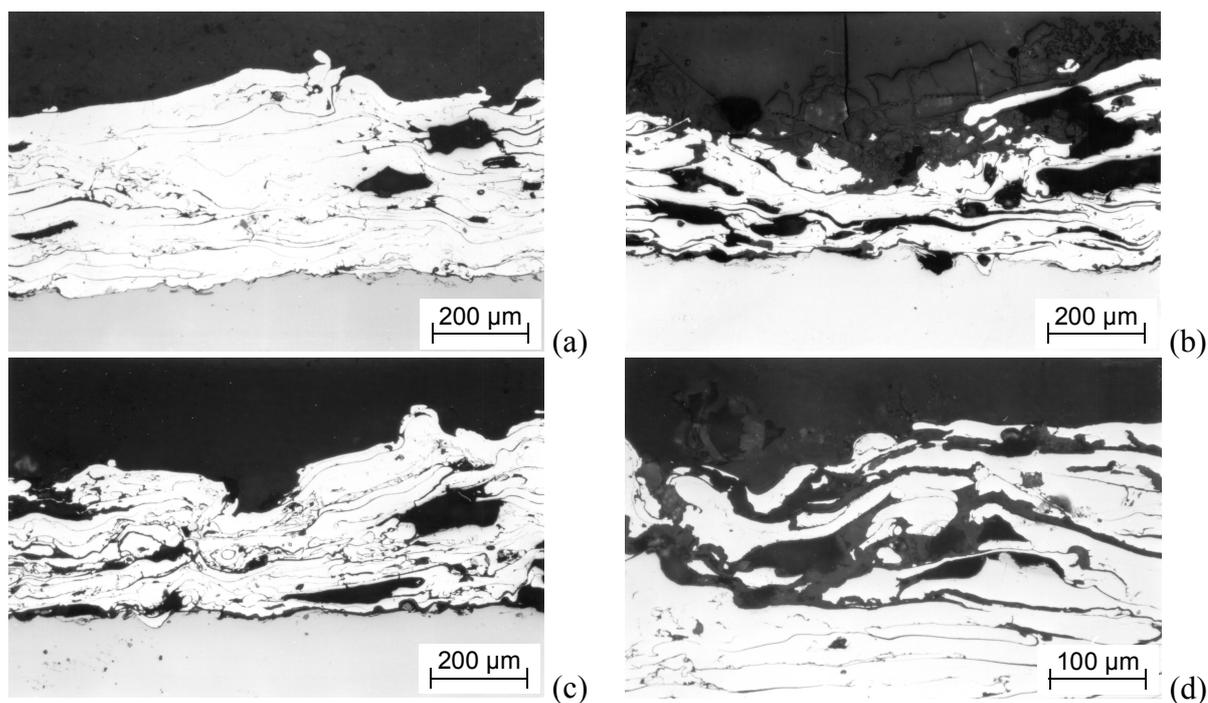


Figura 6.30 – Micrografias óticas de seções transversais do revestimento **AIMg5 FS2**. (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b) Após ensaio de  $E_{corr}$  vs.  $t$  e  $R_p$  por 960 horas; (c, d) Após ensaio de ARN conduzido durante 96 horas.

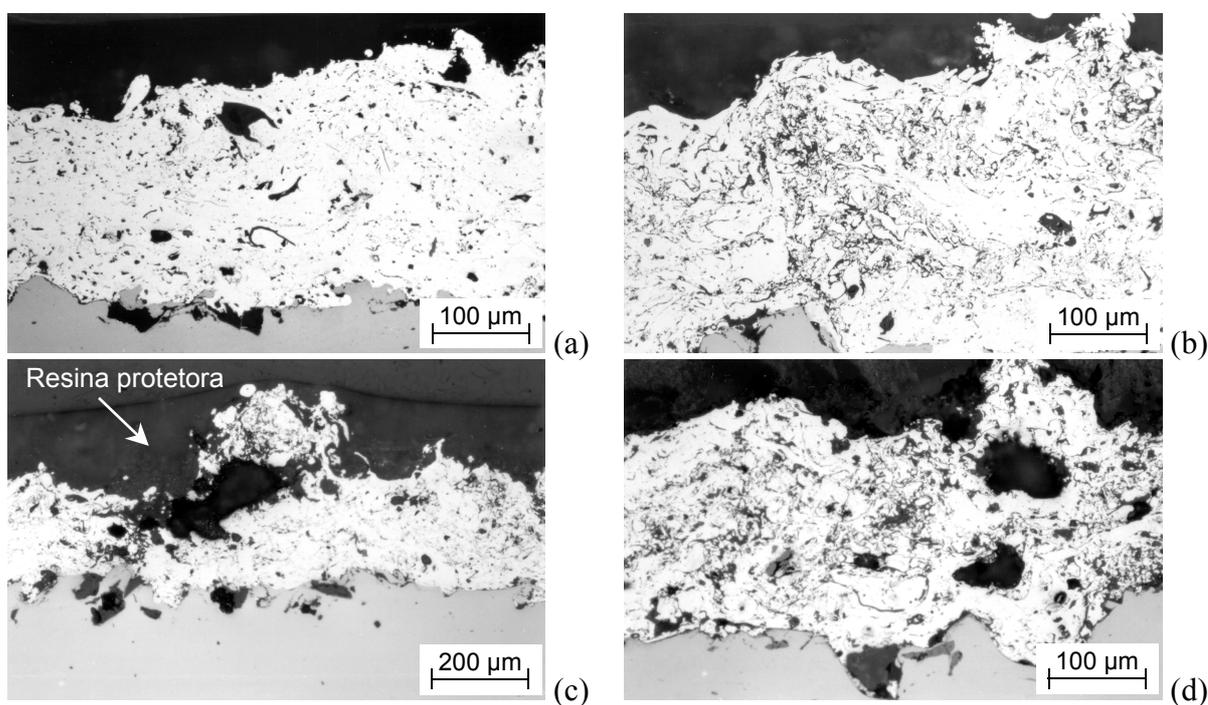


Figura 6.31 – Micrografias óticas de seções transversais do revestimento **AIMg5 AS**. (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b) Após ensaio de  $E_{corr}$  vs.  $t$  e  $R_p$  por 960 horas; (c, d) Após ensaio de ARN conduzido durante 96 horas.

Algo bastante interessante ocorreu em termos dos valores médios de dureza medidos. Enquanto a dureza dos revestimentos aspergidos por processos a chama aparecem próximos

entre si (72 a 86 HV0.1), principalmente se consideradas as faixas de variação indicadas na Tab. 6.6, a dureza do revestimento AS atingiu apenas 45 HV0.1, localizando-se, portanto, próximo ao patamar de durezas atingido pelos revestimentos de Al99,5 (37–43 HV0.1, Tab. 6.1). Tal situação sugere uma grande depleção do elemento ativo Mg, provocada pelas condições de aspersão (efeito da alta temperatura associada ao arco elétrico), o que praticamente eliminaria o efeito de endurecimento por solução sólida (presença de átomos de Mg substituindo átomos de Al na rede cristalina), restando fundamentalmente o efeito de endurecimento pela presença de óxidos na microestrutura.

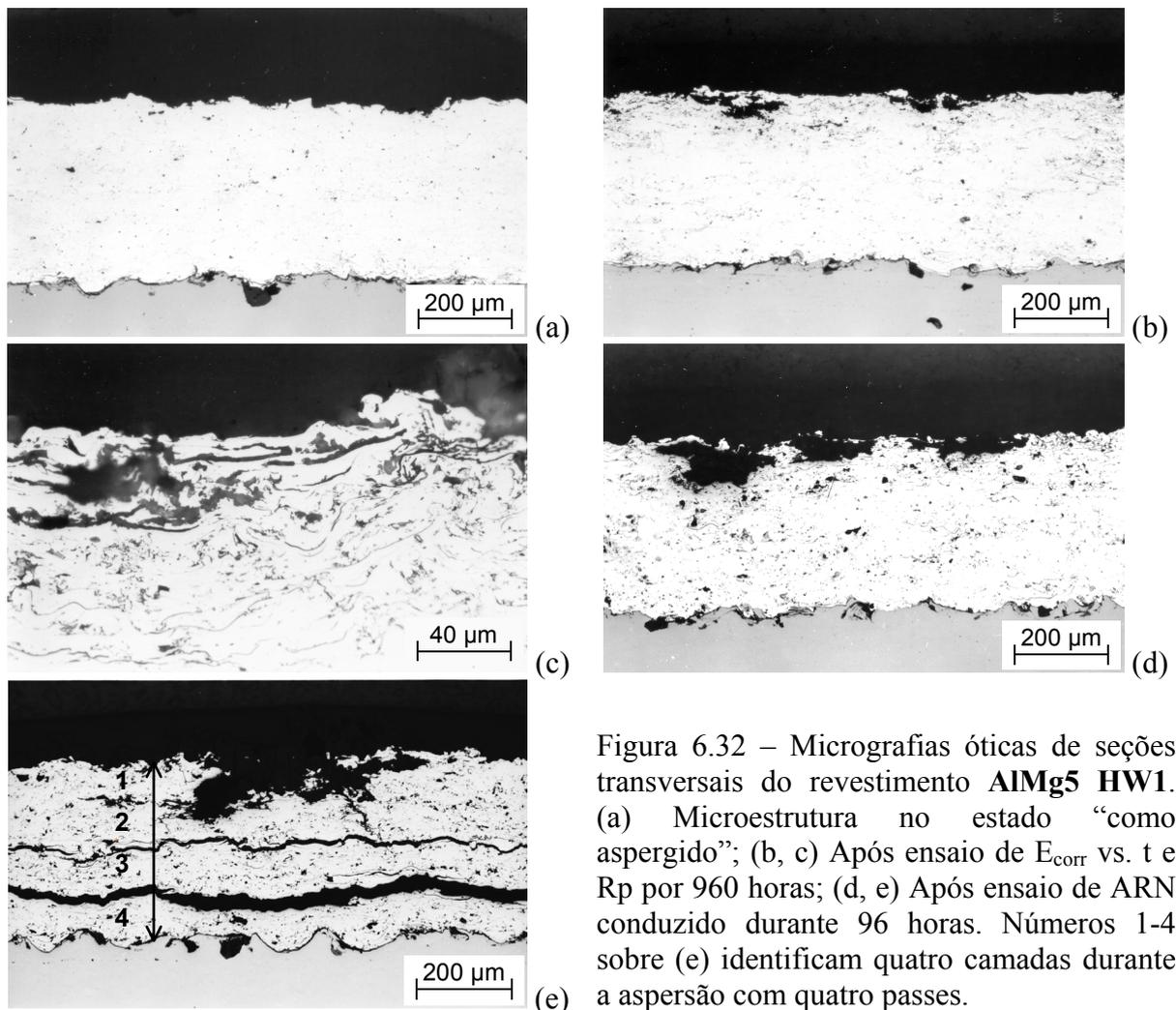


Figura 6.32 – Micrografias óticas de seções transversais do revestimento AlMg5 HW1. (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b, c) Após ensaio de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$  e  $R_p$  por 960 horas; (d, e) Após ensaio de ARN conduzido durante 96 horas. Números 1-4 sobre (e) identificam quatro camadas durante a aspersão com quatro passes.

Apesar do menor percentual de óxidos, as durezas levemente superiores dos revestimentos HW1 e HW2, em relação aos revestimentos FS1 e FS2, podem estar relacionadas à maior densificação obtida naqueles (menor porosidade). Os gráficos das Figs. 6.27c e 6.28b correlacionam a dureza com o teor de oxigênio e com a porosidade, respectivamente. Desconsiderando-se o ponto referente a AS, pelas razões acima expostas,

confirmam-se leves tendências de aumento de dureza com o teor de oxigênio e de diminuição da dureza quanto mais porosos forem os revestimentos<sup>9</sup>. Com respeito à aderência ao substrato, o gráfico da Fig. 6.27d indica uma tendência de aumento quanto maior for o grau de oxidação, para a faixa de teores considerada. Um possível esclarecimento para esta situação foi apresentado na discussão da Fig. 6.1c, relativa a revestimentos de Al99,5.

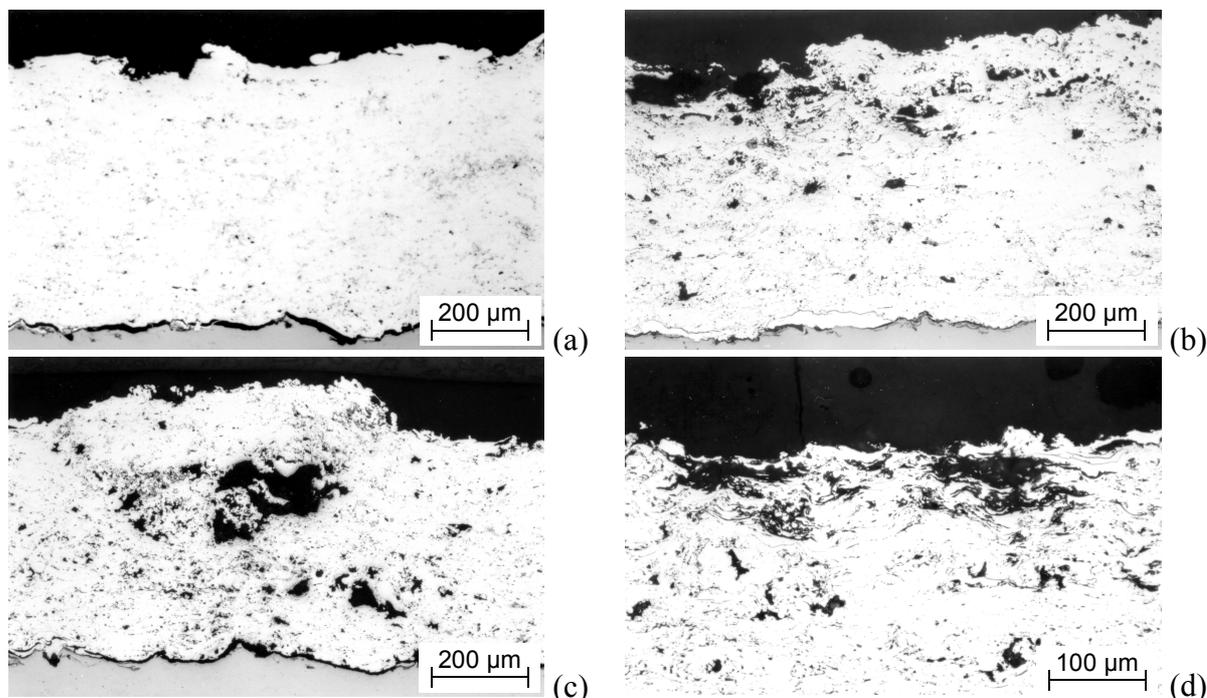


Figura 6.33 – Micrografias óticas de seções transversais do revestimento **AlMg5 HW2**. (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b) Após ensaio de  $E_{corr}$  vs.  $t$  e  $R_p$  por 960 horas; (c) Após ensaio de ARN durante 96 horas; (d) Detalhe ampliado da superfície da anterior.

Analisando-se este gráfico em conjunto com dados da Tab. 6.6, verifica-se que os revestimentos FS1 e AS apresentaram os maiores valores, correspondentes a 27,4 e 26,3 MPa. Surpreendentemente, HW1 e HW2 alcançaram valores mais baixos, iguais a 10,2 e 8,1 MPa. Entretanto, se observados os valores de espessura na mesma tabela, pode-se inferir que as menores aderências obtidas sejam dependentes dos mesmos. Com efeito, o gráfico da Fig. 6.28d exibe clara tendência de queda da aderência com o aumento da espessura. Já no caso específico do revestimento FS2, além de sua espessura ser comparativamente maior, colabora para a aderência de apenas 2,2 MPa a temperatura da chama do hidrogênio, relativamente menor do que a dos outros gases de combustão [17,62]. Adicionalmente, nota-se na

<sup>9</sup> Neste caso, porém, deve-se proceder à análise com algum cuidado. Apesar dos valores médios de dureza dos revestimentos aspergidos por processos a chama estarem localizados na faixa de 72 a 86 HV0.1, a variância dos mesmos é relativamente grande (Tab. 6.6). Isso provoca a situação hipotética na qual eles podem se tornar estatisticamente iguais sobre uma determinada faixa.

micrografia da Fig. 6.30a que a deposição de FS2 não se dá de forma satisfatória, pois fica claramente visível, além da existência de grandes poros, a falta de coesão entre as partículas (ou panquecas) que formam as camadas. Mesmo sabendo-se de antemão que este revestimento desenvolveu uma microestrutura aparentemente inadequada, ele foi estudado para justamente auxiliar no entendimento dos fenômenos e mecanismos que relacionam a mesma ao seu comportamento à corrosão.

Visando ilustrar o mecanismo de aderência de revestimentos aspergidos, a Fig. 6.34a apresenta imagem de uma interface substrato/revestimento, a qual foi revelada através de um cuidadoso processo de lixamento e polimento ao longo da face do corpo de prova.

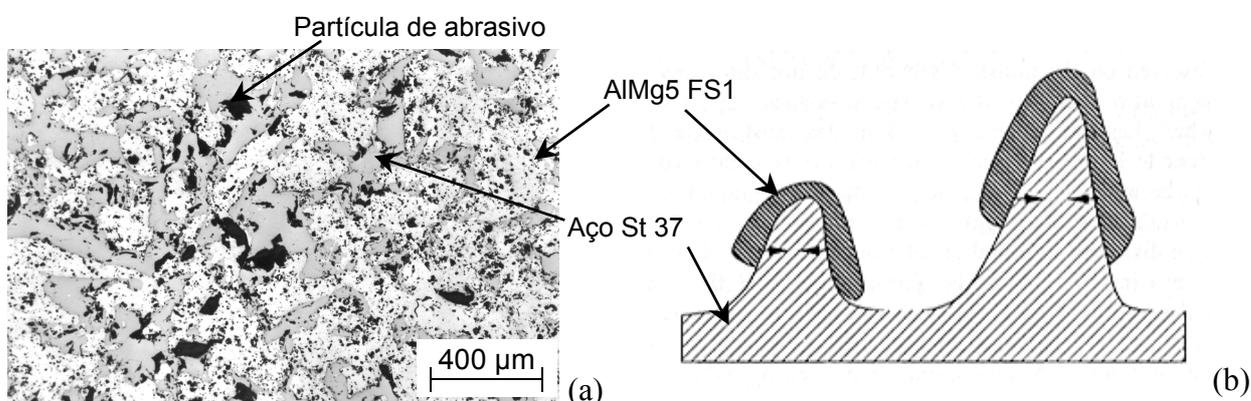


Figura 6.34 – (a) Micrografia ótica da região da interface substrato/revestimento AlMg5 FS1 (vista de topo); (b) Modelo de ancoragem proposto por Pawlowski [33].

Observa-se, sobre o plano de corte, uma distribuição relativamente uniforme tanto do material do revestimento quanto do substrato, além de algumas partículas de material abrasivo aprisionadas. Em princípio, uma analogia pode ser estabelecida com um modelo apresentado por Pawlowski [33], sugerindo que a forma da rugosidade é quem, majoritariamente, determina o grau de aderência na interface. Segundo este modelo (ilustrado na Fig. 6.34b), a situação ótima é baseada em um perfil de rugosidade que disponibilize “dentes de ancoragem”, possibilitando ao revestimento fixar-se em torno deles. Desta forma, muitas das lamelas que se formam sobre a superfície rugosa aderem à mesma pela força resultante da contração proveniente da solidificação do material. Normalmente, as lamelas do material aspergido não chegam a contatar toda a superfície do substrato e as áreas de contato localizadas são comumente chamadas de “pontos de soldagem” ou “zonas ativas” [103].

## 6.2.2 – Caracterização Eletroquímica

a) Ensaio de Monitoração do Potencial de Corrosão ( $E_{\text{corr}}$  vs. t)

Curvas obtidas de ensaios  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$  para diferentes revestimentos de AlMg5 são mostradas na Fig. 6.35, referentes a 1 hora (a), 96 horas (b) e 960 horas (c) de imersão. Para efeito de comparação, são também incluídas nos primeiros dois casos curvas medidas para AlMg3 maciço, Al99,5 maciço e aço St 37. A Tab. 6.7 reúne todos os valores de  $E_{\text{corr}}$  medidos após os respectivos ensaios, possibilitando uma análise conjunta dos resultados.

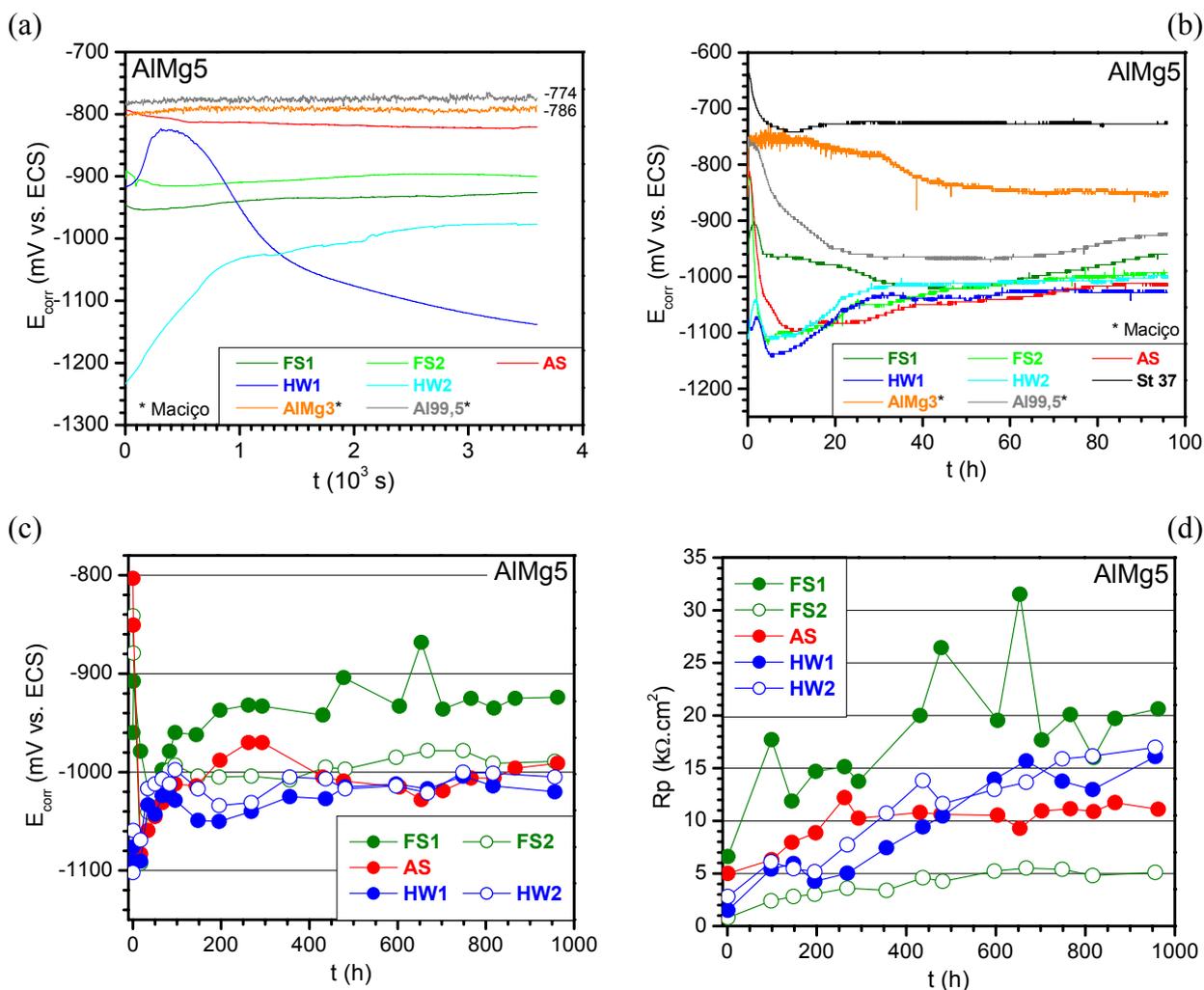


Figura 6.35 – Curvas de monitoração do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$ ) comparando revestimentos de AlMg5. (a) Até 1 h de imersão, incluindo curvas de AlMg3 maciço e Al99,5 maciço; (b) Até 96 h de imersão, incluindo curvas de AlMg3 maciço, Al99,5 maciço e aço St 37; (c) Até 960 h de imersão. (d) Valores de resistência à polarização ( $R_p$ ) correspondentes.

O gráfico da Fig. 6.35a posiciona os revestimentos e materiais maciços na seguinte seqüência de potenciais (do menor para o maior): HW1, HW2, FS1, FS2, AS, AlMg3 maciço e Al99,5 maciço. Ou seja, após 1 hora de imersão todos os revestimentos de AlMg5 ensaiados desenvolveram  $E_{\text{corr}}$  mais negativos do que aqueles dos materiais maciços (-786 e -774 mV, respectivamente), confirmando que os diferentes processos de aspensão térmica alteram

substancialmente as características microestruturais do material e, conseqüentemente, a resposta eletroquímica dos mesmos [156,163,227].

Adicionalmente, nota-se que os revestimentos aspergidos por processos a chama (principalmente HVCW) desenvolveram  $E_{\text{corr}}$  mais negativo do que o revestimento aspergido pelo processo a arco elétrico. Em princípio, o potencial levemente mais negativo de AlMg3 em relação a Al99,5 deve-se à presença do próprio Mg no primeiro, o qual tende a tornar o material mais ativo. Seguindo o mesmo raciocínio,  $E_{\text{corr}}$  mais positivo para AS e próximo aos potenciais dos materiais maciços pode estar relacionado à depleção de Mg, ocasionada pela temperatura significativamente mais alta deste processo com relação à temperatura gerada nos processos a chama [55]. Tal suposição corrobora com observações já feitas anteriormente, quando da discussão dos valores de dureza indicados na Tab. 6.6. Outro fato que chama a atenção na Fig. 6.35a é a diferença de comportamento das curvas dos revestimentos HW1 e HW2 em relação às demais, pois ambas necessitam de um tempo inicial maior para começar o processo de estabilização do potencial.

Tabela 6.7 – Resultados da caracterização eletroquímica (ensaios de  $E_{\text{corr}}$  vs. t, Rp e CT) para os diversos revestimentos de AlMg5 estudados.

Propriedade Revestimento	$E_{\text{corr}}$ (mV vs. ECS)			$R_p$ ( $k\Omega \cdot \text{cm}^2$ )*			$i_{\text{corr}}$ ** ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\beta_a$ ** (mV/dec)	$\beta_c$ ** (mV/dec)
	1h	96h	960h	1h	96h	960h			
FS1	-926	-960	-924	6,6	17,7	20,6	1,1	126,2	122,5
FS2	-900	-993	-991	1,0	2,4	5,1	19,4	287,4	176,4
AS	-821	-1012	-989	5,0	6,3	11,1	4,0	126,2	149,9
HW1	-1138	-1029	-1020	1,5	5,4	16,1	4,8	269,2	126,3
HW2	-977	-998	-1005	2,8	6,1	17,0	7,6	183,5	213,7

\* Medidos na faixa de  $-10 \text{ mV} \leq E_{\text{corr}} \leq 10 \text{ mV}$ ; \*\* Valores obtidos de curvas de Tafel.

Considerando-se agora os ensaios de 96 horas (4 dias), observa-se na Fig. 6.35b que os potenciais dos revestimentos FS2, AS, HW1 e HW2 migraram rapidamente para valores mais negativos durante as primeiras 5-10 horas de ensaio. Para FS1 e Al99,5 maciço a queda foi mais branda. Em seguida, todos eles alternaram períodos variáveis de estabilização e migração para valores mais positivos. Tal comportamento é semelhante àquele demonstrado pelos revestimentos de Al99,5 (Fig. 6.9a) e, portanto, uma possível explicação para o mesmo já foi lá apresentada. Enquanto isso, o potencial de AlMg3 maciço oscilou em torno de -760 mV nas primeiras 30 horas, em seguida caiu gradativamente para o patamar próximo a -850 mV e permaneceu então razoavelmente estável a partir de 40 horas de imersão. Verifica-se também que o potencial de corrosão do aço St 37 (mais nobre) se tornou estável após aproximadamente 15 horas, mantendo-se, a partir daí, em torno de -727 mV.

Atingido o tempo total de ensaio, os valores de  $E_{\text{corr}}$  dos revestimentos ficaram situados em uma faixa de aproximadamente 70 mV (-1029 a -960 mV, Tab. 6.7). Comparando-se as Figs. 6.35a e 6.35b, percebe-se que depois de quatro dias de imersão houve variações significativas no posicionamento relativo dos potenciais de corrosão. Do menor para o maior, têm-se agora: HW1, AS, HW2, FS2, FS1, Al99,5, AlMg3 e St 37. Um possível esclarecimento para alternâncias no potencial, nessas condições, pode ser pautado no comportamento de ligas binárias [196]. Sistemas de ligas binários compostos de dois metais com potenciais eletroquímicos muito diferentes<sup>10</sup> são freqüentemente susceptíveis ao "de-alloying". Este fenômeno ocorre, por exemplo, com alguns tipos de latões<sup>11</sup> onde o metal mais ativo (Zn) sofre dissolução seletiva da matriz da liga, deixando um depósito enriquecido do metal mais nobre (Cu). Em linhas gerais, ligas de Al contendo Mg são análogas às ligas Cu-Zn, em que o metal mais ativo (Mg) está contido em uma matriz composta do metal mais nobre (Al). Estudos de Baldwin *et al.* [236] mostraram que a técnica de monitoração de  $E_{\text{corr}}$  ao longo do tempo é útil na verificação do "de-alloying", pois um desvio positivo significativo no potencial geralmente ocorre quando o componente mais ativo da liga é dissolvido, a partir da superfície do material. De qualquer forma, os potenciais dos revestimentos mantiveram-se mais negativos do que aqueles dos materiais maciços.

Ensaio de  $E_{\text{corr}}$  vs. t de longa duração foram também realizados para todos os revestimentos de AlMg5 estudados, sendo representados pelas curvas da Fig. 6.35c. Os resultados demonstram que após 960 horas (40 dias) de imersão os valores de  $E_{\text{corr}}$  ficaram localizados em uma faixa de aproximadamente 100 mV (-1025 a -920 mV). Esta faixa de valores é próxima daquela obtida após os ensaios de 96 horas, mostrando que as variações mais significativas realmente ocorreram nos primeiros dias de imersão. No período de 96 a 960 horas, os potenciais de FS1 e AS mostraram alguma oscilação, antes de se estabilizarem, enquanto os demais atingiram uma relativa estabilidade em bem menos tempo. Com exceção da troca de posição entre AS e HW2, a ordem de potenciais relativa aos revestimentos manteve-se a mesma: HW1, HW2, AS, FS2 e FS1. Os resultados dos ensaios de  $E_{\text{corr}}$  vs. t sugerem, portanto, que os revestimentos de AlMg5 aspergidos pelo processo de alta velocidade HVCW são os que propiciam a maior proteção catódica ao material do substrato (aço St 37). Por outro lado e ao contrário do que ocorreu para Al99,5 (Fig. 6.9b), os revestimentos aspergidos pelo processo FS exibiram os potenciais mais positivos.

---

<sup>10</sup> Este é o caso, pois a diferença entre os potenciais de corrosão do Al e do Mg é superior a 600 mV em água do mar [102,141]. Rever também Fig. 3.6b (séries galvânicas em água do mar).

<sup>11</sup> Ligas Cu-Zn.

Medições do pH da solução foram feitas ao final desses ensaios, antes da retirada dos corpos de prova das células de corrosão. Os valores medidos ficaram localizados entre 6,74 e 6,86. Comparativamente ao pH medido para a solução recém-preparada (6,50), houve pequeno deslocamento em direção ao pH neutro. Uma explicação para este aumento pode estar baseada na geração de produtos de corrosão insolúveis básicos. Para revestimentos de Al puro ou a base de ligas Al-Mg, um filme fino “air-formed” composto de óxido hidratado de Al e eventualmente hidróxido de Mg ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )<sup>12</sup>, representa a primeira barreira contra ataque na presença de um meio corrosivo [140,195,204]. Na presença de íons cloreto, um afinamento apreciável desse filme óxido seguido de seu rompimento poderá ocorrer, provocando eventualmente a exposição da camada metálica ao meio corrosivo. Nesse caso, processos de dissolução localizada do metal podem ser iniciados em sítios ativos [237]. Além disso, o meio corrosivo penetrará em defeitos pré-existentes, tais como pequenos poros e trincas, os quais passarão a se comportar como frestas. Nesses poros ou mesmo em pites formados como resultado da dissolução, o meio local irá se tornar mais acidificado [1].

No caso de Al puro, o surgimento desta acidez localizada irá acelerar a dissolução do mesmo e, portanto, estimular o crescimento do pite [238]. Para ligas Al-Mg, o desenvolvimento de condições locais altamente acidificadas pode levar à dissolução tanto de Al como de Mg. Nos primeiros estágios de crescimento do pite, a reação de evolução de hidrogênio ocorrerá em virtude do suprimento limitado de oxigênio, ocasionado pela baixa solubilidade deste em soluções com alta concentração de cloretos. Após este período inicial, o pH no pite passa a aumentar quando a redução de oxigênio torna-se a reação catódica predominante (gerando, por conseguinte, íons hidroxila). Para Al puro, hidróxidos tais como  $\text{Al}(\text{OH})_3$  passam a precipitar no pite, acompanhados pela formação de outros produtos de corrosão insolúveis tais como  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , no caso de ligas Al-Mg, os quais podem ajudar a reprimir a atividade corrosiva [196].

Análises microestruturais foram também realizadas após este ensaio, cujas micrografias óticas constam nas Figs. 6.29-33 da Subseção anterior. Em comparação às micrografias respectivas no estado “como aspergido” (posição “a” nas mesmas figuras), observa-se que em todos os casos houve ataque corrosivo, sendo notadamente mais pronunciado para FS2 (Fig. 6.30b). Para este revestimento, o processo é evidenciado pela deterioração geral do material facilitada pela baixa coesão existente entre as lamelas, a qual proporcionou livre acesso do eletrólito a diversas regiões. Para AS (Fig. 6.31b), a ação do eletrólito é demonstrada por uma oxidação generalizada nas interfaces entre as partículas

---

<sup>12</sup> Este filme é geralmente incompleto e, por isso, provém proteção apenas parcial ao Mg [196].

lamelares (panquecas). Enquanto isso, FS1 (Fig. 6.29b) sofreu ataque cujo mecanismo é parecido àquele incidente sobre AS, mas em uma área mais reduzida a partir da superfície. Já o efeito corrosivo sobre HW1 (Fig. 6.32b-c) e HW2 (Figs. 6.33b) parece ser localmente intenso e limitado a regiões próximas à superfície, fato este que decorre, possivelmente, da maior densidade associada aos mesmos.

#### b) Ensaio de Resistência à Polarização ( $R_p$ )

A Tab. 6.7 contém os valores de  $R_p$  medidos para todos os revestimentos de AlMg5, depois de diferentes tempos de imersão no eletrólito: 1, 96 e 960 horas. De forma complementar, a Fig. 6.35d mostra graficamente a evolução de  $R_p$ , monitorada conjuntamente aos ensaios de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$  (Fig. 6.35c). Quando comparados os dados da tabela, fica constatado que, em todos os casos, houve um aumento de  $R_p$  ao longo do tempo, o qual ocorreu em maior ou menor grau em função do tipo de revestimento. As curvas do gráfico mostram, adicionalmente, que os valores de  $R_p$  para FS2 e AS não aumentaram na mesma proporção dos demais. Na verdade, eles se tornaram relativamente estáveis a partir de  $\approx 300$  horas e se mantiveram assim até o final do ensaio, alcançando apenas 5,1 e 11,1  $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , respectivamente. Os revestimentos HW1 e HW2, por outro lado, evoluíram de forma muito parecida entre si, alternando valores e crescendo gradual e continuamente durante todo o tempo. Ao final, atingiram 16,1 e 17,0  $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , respectivamente. Desde as primeiras horas de imersão, ficou bastante claro também que a maior  $R_p$  foi imposta pelo revestimento FS1, a qual, após crescer no início e apresentar grandes oscilações na seqüência, manteve-se no patamar de 20  $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  (maior resistência à corrosão).

De acordo como foi sugerido na discussão referente aos revestimentos de Al99,5, as microestruturas contêm inicialmente poros expostos, fazendo com que as taxas de corrosão sejam relativamente altas e, conseqüentemente, os valores de  $R_p$  medidos após 1 hora mostrem-se relativamente baixos, para todos os revestimentos (menores do que 7,0  $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ). À medida que esses poros e demais defeitos vão sendo gradualmente bloqueados pelos produtos de corrosão formados, o substrato tende a se tornar efetivamente isolado do eletrólito, cujo tempo necessário depende das características de cada revestimento [188,202]. Assim sendo, o crescimento gradual de  $R_p$  para alguns dos revestimentos pode estar relacionado ao desenvolvimento contínuo de um filme óxido passivante (ou ao “blocking effect”), o qual adicionalmente limita as taxas de reação de eletrodo sobre a superfície dos mesmos. Por outro lado, é interessante observar que os menores valores de  $R_p$  foram obtidos

exatamente por aqueles revestimentos significativamente mais porosos (Figs. 6.30a e 6.31a) e, principalmente no caso de FS2, com microestrutura repleta de defeitos. Em ambos os casos, portanto, a geração de produtos de corrosão e a formação de um eventual filme óxido teriam sido insuficientes para promover um isolamento eficiente do substrato, com relação ao eletrólito.

Com o intuito de se tentar detectar e identificar os produtos de corrosão acima mencionados, aparentemente não lixiviáveis no eletrólito e responsáveis pelo aumento de  $R_p$  apresentado na Fig. 6.35d, os cinco revestimentos de AlMg5 foram submetidos a análises de difratometria de raios-X, tanto no estado inicial quanto após os ensaios de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$  e  $R_p$  por 960 horas. Os resultados são apresentados nos espectrogramas da Fig. 6.36. A Fig. 6.36a reúne, em um mesmo gráfico, espectrogramas obtidos a partir dos revestimentos no estado “como aspergido”. Apesar dos diferentes processos de aspersão empregados, a técnica de difratometria não foi capaz de detectar variações significativas entre eles. As análises realizadas com o auxílio do software Analyse 2002 identificaram os espectrogramas como sendo, simplesmente, fase Al. As Figs. 6.36b-e comparam estes espectrogramas com aqueles obtidos após o ensaio (indicados na cor preta). Neste caso, apenas algumas pequenas perturbações podem ser observadas, sem que novas fases tenham sido identificadas. Somente para os revestimentos AS e HW2 foi possível medir, além da fase Al, pequenas quantidades da fase Bayerita –  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , a qual não aparece indicada.

### c) Curvas de Tafel (CT)

Resultados da determinação de curvas de Tafel ( $i_{\text{corr}}$ ,  $\beta_a$  e  $\beta_c$ ) para revestimentos de AlMg5 foram incluídos na Tab. 6.7 e constam também nos gráficos da Fig. 6.37. Um exemplo do método de medição de  $i_{\text{corr}}$  é mostrado na Fig. 6.37a, para um dos ensaios realizados sobre FS1 (gráfico fornecido diretamente pelo software EG&G 352 SoftCorr III). A Fig. 6.37b compara em um mesmo gráfico as curvas de Tafel dos cinco revestimentos, além de Al99,5 maciço e aço St 37, todas obtidas após 1 hora de imersão (estabilização de  $E_{\text{corr}}$ ) e ensaio de  $R_p$ . A forma dos ramos catódicos das curvas dos revestimentos parece indicar que, para todos eles, o processo de polarização é controlado por ativação (rever Subseção 3.7.3). Observando-se a ordem de potenciais (Fig. 6.37b), verifica-se que a seqüência inicial apresentada na Fig. 6.35a é mantida, com exceção do posicionamento de FS2. Segundo a literatura [146,148], quando ambos os ramos de uma curva de Tafel são obtidos em um único experimento, incorre-se no risco de que a varredura de potenciais na porção negativa (-250 mV vs.  $E_{\text{corr}}$ , ramo catódico) possa alterar a superfície do material e, portanto, venha a modificar suas

características originais durante a varredura de potenciais na porção positiva (+250 mV vs.  $E_{\text{corr}}$ , ramo anódico).

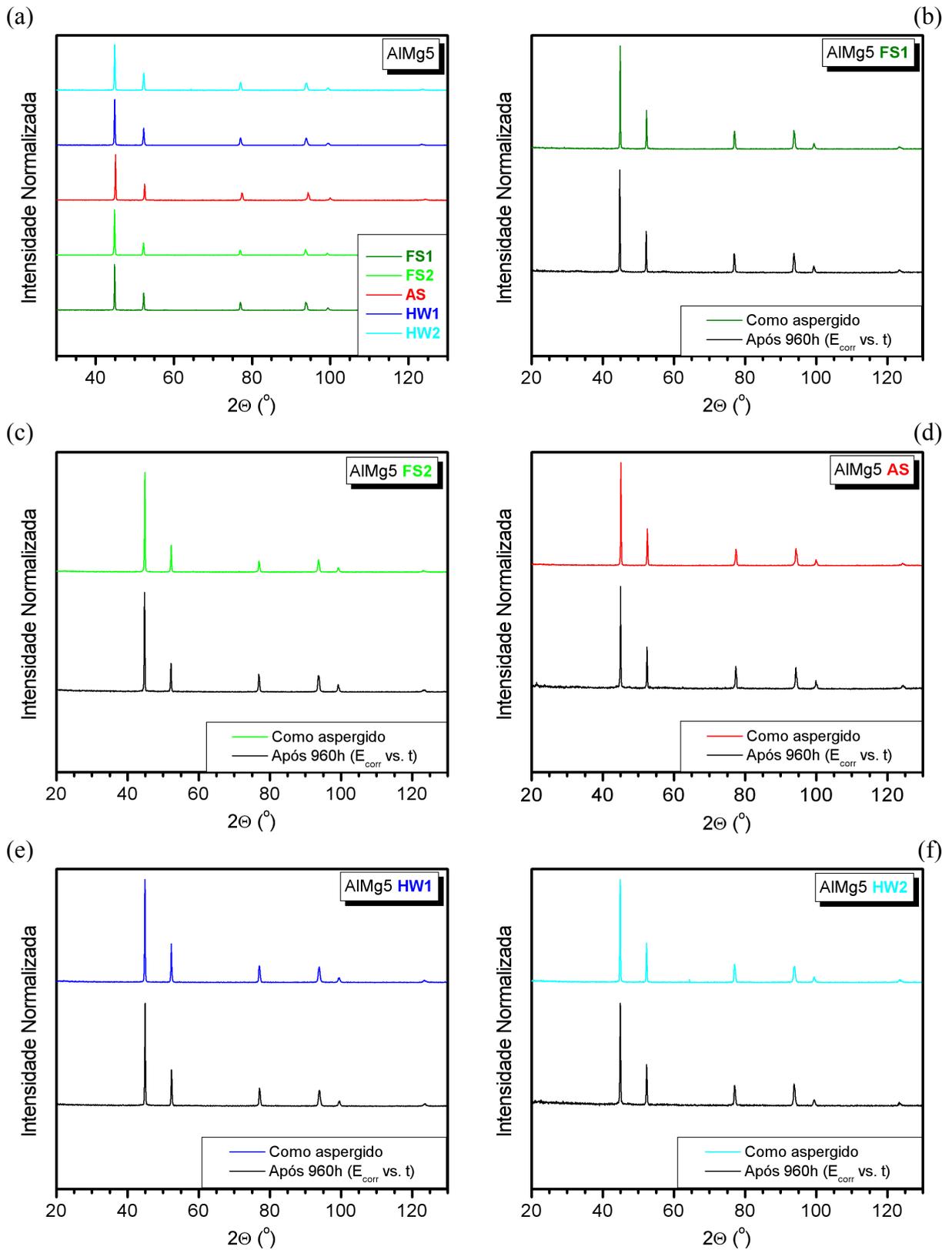


Figura 6.36 – Espectrogramas de difração de raios-X obtidos para revestimentos de AlMg5 nos estados “como aspergido” e após 960 horas de imersão. (a) Comparação entre processos; (b) FS1; (c) FS2; (d) AS; (e) HW1; (f) HW2.

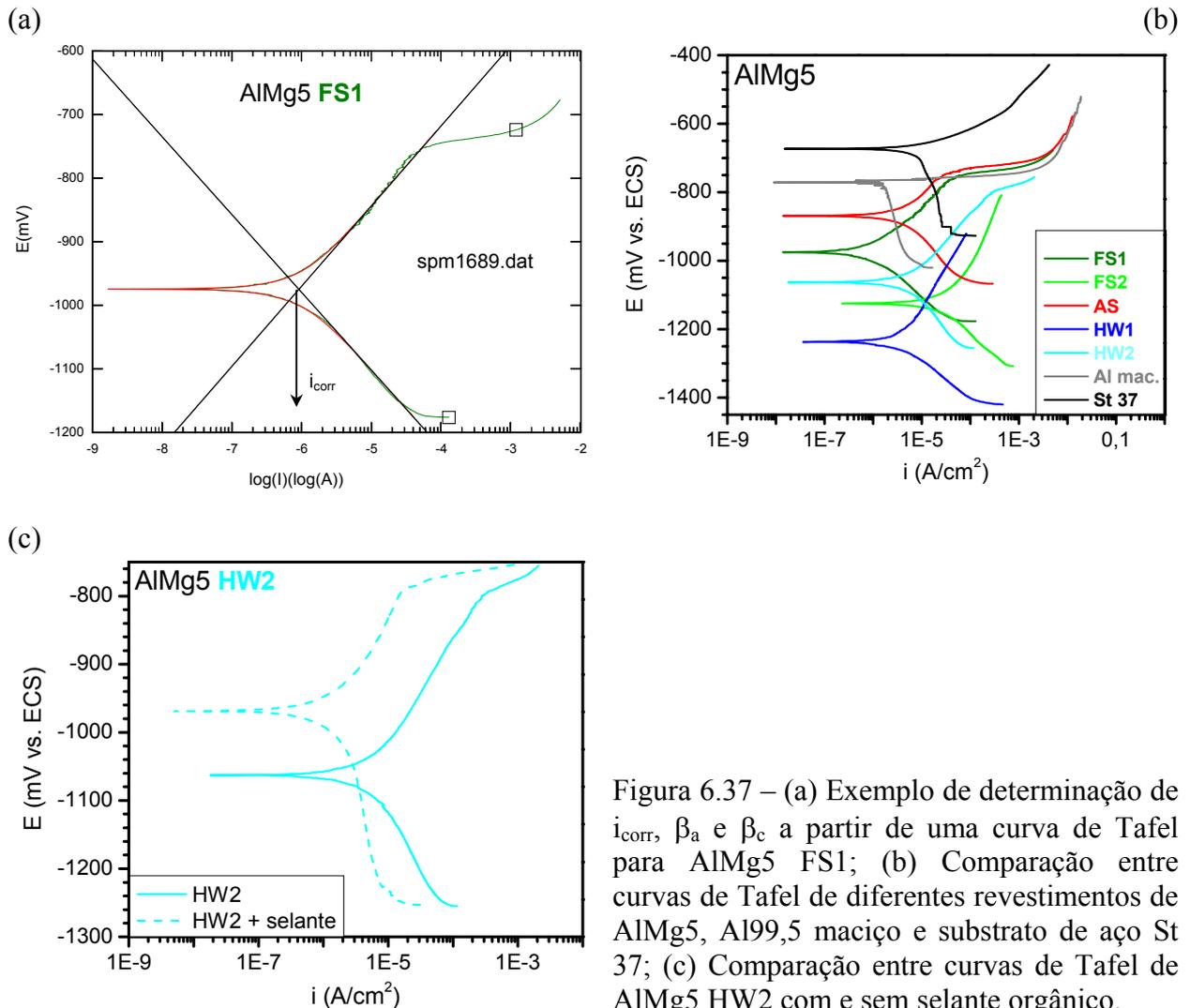


Figura 6.37 – (a) Exemplo de determinação de  $i_{corr}$ ,  $\beta_a$  e  $\beta_c$  a partir de uma curva de Tafel para AlMg5 FS1; (b) Comparação entre curvas de Tafel de diferentes revestimentos de AlMg5, Al99,5 maciço e substrato de aço St 37; (c) Comparação entre curvas de Tafel de AlMg5 HW2 com e sem selante orgânico.

Esta pode ter sido a razão do deslocamento da curva de FS2 para valores mais negativos, tendo-se em vista a sua microestrutura bastante diferente das demais e contendo um grande número de defeitos. O revestimento FS1 apresentou o menor valor de  $i_{corr}$  (1,1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), enquanto o maior ficou por conta de FS2 ( $i_{corr} = 19,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), conforme já era esperado em virtude de sua baixa resistência à polarização (Tab. 6.7). As diferenças nos valores de  $i_{corr}$  podem ser também visualizadas observando-se o posicionamento relativo das curvas na Fig. 6.37b.

Experimentos foram também realizados com corpos de prova do revestimento HW2 (escolhido aleatoriamente) que receberam a aplicação de um selante orgânico (ver descrição do mesmo na Subseção 5.4.3). Na comparação feita na Fig. 6.37c, verifica-se claramente que a curva de Tafel do revestimento selado apresenta tanto  $E_{(i=0)}$  mais positivo como  $i_{corr}$  significativamente menor, resultados estes esperados em função do isolamento do material do revestimento com relação ao eletrólito. De fato, os valores medidos passaram a ser -969 mV e

3,6  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , contra -1062 mV e 7,6  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  para o revestimento sem selante. Ensaio de  $R_p$  também indicaram 10,9  $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$ , contra os módicos 2,8  $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$  do revestimento sem selante (Tab. 6.7). Alguns aplicadores de revestimentos aspergidos termicamente recomendam, em alguns casos, o uso de um selante orgânico adicional, alegando que este não somente conferirá uma melhor aparência aos sistemas de proteção, mas também melhorará consideravelmente a resistência à corrosão<sup>13</sup> [97,203,239,240]. Esta opinião não é, todavia, unânime entre os fabricantes, pois alguns deles [241] entendem que a aplicação adicional de um selante pode inviabilizar economicamente o próprio sistema de proteção. De qualquer forma, o uso de selantes orgânicos sobre revestimentos com comportamento anódico em relação ao substrato é no mínimo questionável, tendo-se em vista que a interposição dos mesmos entre o revestimento e o meio corrosivo inibirá, certamente, a principal forma de proteção (proteção catódica pelo efeito de ânodo de sacrifício). Ou seja, é de se esperar que a presença do selante obstrua o fluxo de corrente iônica oriunda do cátodo em direção ao ânodo através do eletrólito (rever Fig. 3.1), impedindo uma adequada proteção catódica [102]. Somente a partir do momento em que a deterioração do revestimento orgânico se tornar suficientemente grande para permitir a permeação do meio corrosivo através dele, o mecanismo de proteção galvânica pode voltar a ser ativo.

#### d) Ensaio de Polarização Potenciodinâmica Anódica (PPA)

Curvas de PPA geradas após 1 hora de imersão para revestimentos de AlMg5 são apresentadas na Fig. 6.38. Inicialmente, a Fig. 6.38a compara o comportamento de curvas de PPA para os cinco revestimentos, AlMg3 maciço e aço St 37 (substrato). Observa-se que, neste caso em que a faixa de potenciais do ramo catódico é de apenas 25 mV, mantém-se – em termos de processo de aspersão – a ordem dos valores de potencial estabelecida após 1 hora de imersão (Fig. 6.35a):  $E_{\text{corr}}$  (aço St 37 > AlMg3 > AS > FS > HVCW). O gráfico mostra ainda que os revestimentos HW1 e HW2 desenvolveram as maiores faixas de potencial sobre as quais ocorreu passivação ( $\approx 350$  e  $280$  mV, respectivamente). Ao mesmo tempo, FS1 apresentou comportamento intermediário (faixa de  $\approx 120$  mV), enquanto AS e FS2 passivaram muito pouco. Já a curva de PPA do AlMg3 maciço não apresentou nenhum sinal de passivação nas condições do ensaio.

---

<sup>13</sup> Referindo-se principalmente a revestimentos de menor qualidade, quando a quantidade de discontinuidades microestruturais poderia ser parcialmente compensada pela presença do selante [150].

As Figs. 6.38b-d ilustram a influência exercida pelo tempo de imersão tanto sobre a curva de PPA como sobre o comportamento à passivação dos revestimentos AlMg5 FS1, AS e HW1, respectivamente. As curvas de PPA referentes a 1 hora de imersão são as mesmas já apresentadas na Fig. 6.38a (curvas contínuas).

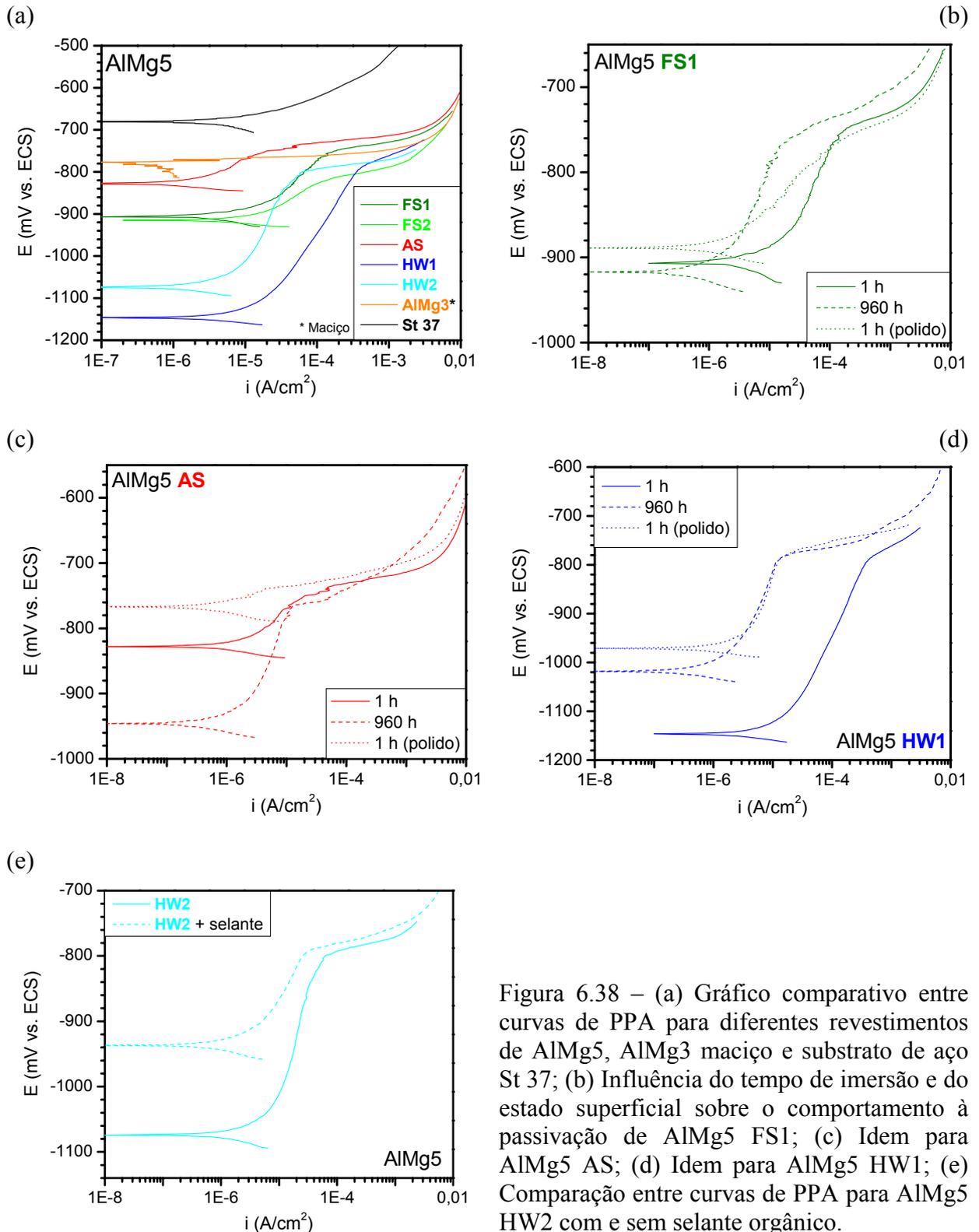


Figura 6.38 – (a) Gráfico comparativo entre curvas de PPA para diferentes revestimentos de AlMg5, AlMg3 maciço e substrato de aço St 37; (b) Influência do tempo de imersão e do estado superficial sobre o comportamento à passivação de AlMg5 FS1; (c) Idem para AlMg5 AS; (d) Idem para AlMg5 HW1; (e) Comparação entre curvas de PPA para AlMg5 HW2 com e sem selante orgânico.

A primeira observação a ser feita é que  $E_{\text{corr}}$  migrou para valores mais negativos no caso de FS1 e AS, enquanto para HW1  $E_{\text{corr}}$  migrou para um valor mais positivo, após 960 horas (curvas tracejadas). Adicionalmente, percebe-se que os potenciais de corrosão de FS1 após 1 e após 960 horas são muito parecidos, enquanto para AS e HW1 a diferença é superior a 100 mV. Nota-se ainda que a faixa de potenciais sobre a qual ocorreu passivação, para FS1, praticamente não variou de tamanho, mas por outro lado se deslocou para valores de  $i_{\text{corr}}$  menores, o que é um bom sinal. No caso de AS, houve uma ampliação de  $\approx 50$  para 150 mV, com leve deslocamento para valores menores de  $i_{\text{corr}}$ . Por outro lado, a faixa sobre a qual ocorreu passivação referente a HW1 diminuiu de  $\approx 350$  para 200 mV, mas em compensação se deslocou para uma região de valores de  $i_{\text{corr}}$  substancialmente menor.

Portanto, para os três revestimentos ensaiados houve diminuição de  $i_{\text{corr}}$  com o aumento do tempo de imersão, e a intensidade com que isso ocorreu está em boa consonância com o aumento gradativo dos valores de  $R_p$  correspondentes (Tab. 6.7 e Fig. 6.35d). Em outras palavras, a diminuição de  $i_{\text{corr}}$  (e o deslocamento da faixa de potenciais de passivação) foi mais significativa para aqueles revestimentos que apresentaram um aumento de  $R_p$  mais marcante, entre 1 e 960 horas de imersão<sup>14</sup>. Essa maior dificuldade de passivação enfrentada por AS pode exercer influência sobre o fato de seu potencial de corrosão iniciar mais positivo do que o de FS1 (Fig. 6.35a) e, após algumas horas de imersão, se tornar mais negativo (Figs. 6.35b-c). Isto é, o efeito de seu menor teor de Mg remanescente (conforme já sugerido) acaba sendo sobrepujado pelo efeito de seu comportamento à passivação.

Também são incluídas, nos gráficos das Figs. 6.38b-d, curvas de PPA medidas sobre faces revestidas lixadas e polidas dos corpos de prova (curvas pontilhadas). Em comparação às curvas medidas sobre superfícies “como aspergidas” (curvas contínuas), a influência imediata desta alteração proposital na condição superficial foi um deslocamento de  $E_{\text{corr}}$  para valores mais positivos, nos três casos. Ocorreu também uma diminuição nas três faixas de passivação, associada a uma migração para valores menores de  $i_{\text{corr}}$ . Mesmo com a variação verificada nos valores de  $E_{\text{corr}}$ , a ordem de potenciais ficou mantida:  $E_{\text{corr}}$  (AS > FS1 > HW1).

Finalmente, a Fig. 6.38e estabelece uma comparação entre curvas de PPA para o revestimento AlMg5 HW2, ensaiado com e sem a aplicação de um selante orgânico. Os resultados obtidos ratificam as colocações já feitas para a Fig. 6.37c, podendo ainda ser enfatizado que houve deslocamento de  $E_{\text{corr}}$  para um valor bem mais positivo, bem como uma diminuição significativa na faixa de potenciais sobre a qual ocorreu passivação do material.

---

<sup>14</sup> AS: apenas dobrou, de 5,0 para 11,1  $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ; FS1: triplicou, de 6,6 para 20,6  $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ; HW1: decuplicou, passando de somente 1,5 para 16,1  $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ .

## e) Ensaio de Polarização Cíclica (PC)

Objetivando estimar a susceptibilidade à formação de pites de corrosão, um estudo envolvendo polarização cíclica (PC) foi realizado sobre alguns revestimentos de AlMg5 e é apresentado nos gráficos que compõem a Fig. 6.39, a seguir. As pequenas setas colocadas junto aos ramos de polarização anódica positivos e reversos indicam os sentidos de varredura do potencial. Sobre o gráfico da Fig. 6.39a (FS1) são alocadas ainda as variáveis e informações que podem ser extraídas deste ensaio [146,148]. Nas Figs. 6.39a-c, curvas obtidas para os revestimentos FS1, AS e HW1 são comparadas, respectivamente, à curva medida para AlMg3 maciço.

Para os três revestimentos, observa-se que o ramo de polarização anódica reverso forma um laço de histerese, sugerindo que houve a formação de pites sobre o ramo de polarização anódica positivo a partir do potencial  $E_{COL}$  [148]. Comparando-se os tamanhos dos laços de histerese nos gráficos das Figs. 6.39a-c, pode-se inferir que a tendência à formação de pites é a mesma para FS1 e HW1, porém maior para AS. Isso corrobora com o fato de que AlMg5 é menos susceptível a pites do que Al99,5 [196], tendo-se em vista os indícios de que muito pouco Mg tenha permanecido no revestimento AlMg5 AS após a aspensão. Além disso, nota-se que os laços de histerese formados são todos positivos, significando que o filme passivo criado na interface metal/eletrólito não consegue se auto-reparar durante o processo [136,146]. O fato de  $E_{REP}$  ter se tornado mais negativo do que  $E_{COL}$ , para os três revestimentos, é também um forte indicador da ocorrência de pites [148].

Por outro lado, enquanto para FS1  $E_{REP}$  mostrou-se mais positivo do que  $E_{(i=0)}$ , para HW1 e AS  $E_{REP}$  mostrou-se mais negativo do que  $E_{(i=0)}$ . Acredita-se então que, no primeiro caso, os pites formados não continuarão a crescer, podendo isso vir a ocorrer no segundo caso, com maior probabilidade para AS [167]. Para AlMg3 maciço, percebe-se que  $E_{REP}$  tornou-se muito próximo de  $E_{(i=0)}$  e o laço de histerese praticamente inexistente. Adicionalmente, a densidade de corrente correspondente ao potencial de repassivação  $E_{REP}$  é similar àquela inicialmente verificada. Portanto, a susceptibilidade à formação de pites neste caso é pequena.

Complementando o estudo, foi verificada a influência da taxa de varredura de potenciais sobre o comportamento do revestimento AS (Fig. 6.39d). Observa-se que  $E_{(i=0)}$  ou o próprio  $E_{COR}$  migra para valores mais positivos, a densidade de corrente correspondente ao potencial de repassivação  $E_{REP}$  e o laço de histerese tornam-se maiores, quanto menor for a taxa de varredura. Considerando que a taxa de varredura adotada no ensaio deve ser escolhida visando permitir tempo suficiente para um completo carregamento elétrico na interface

metal/eletrólito [141], 5 mV/s podem, por exemplo, representar uma taxa excessiva e, com isso,  $E_{(i=0)}$  ser atingido prematuramente. Portanto,  $E_{(i=0)}$ ,  $E_{PAP}$ ,  $E_{COL}$  e  $E_{REP}$  não são propriedades intrínsecas de um sistema metal-eletrodo, pois suas magnitudes são dependentes da taxa de varredura [146], o que torna muito importante – para efeito de comparação – o emprego de uma taxa padrão (o mais lenta possível) em todos os ensaios. Este posicionamento relativo das curvas na Fig. 6.40b confirma a tendência já demonstrada na Fig. 6.13b, para o revestimento Al99,5 AS.

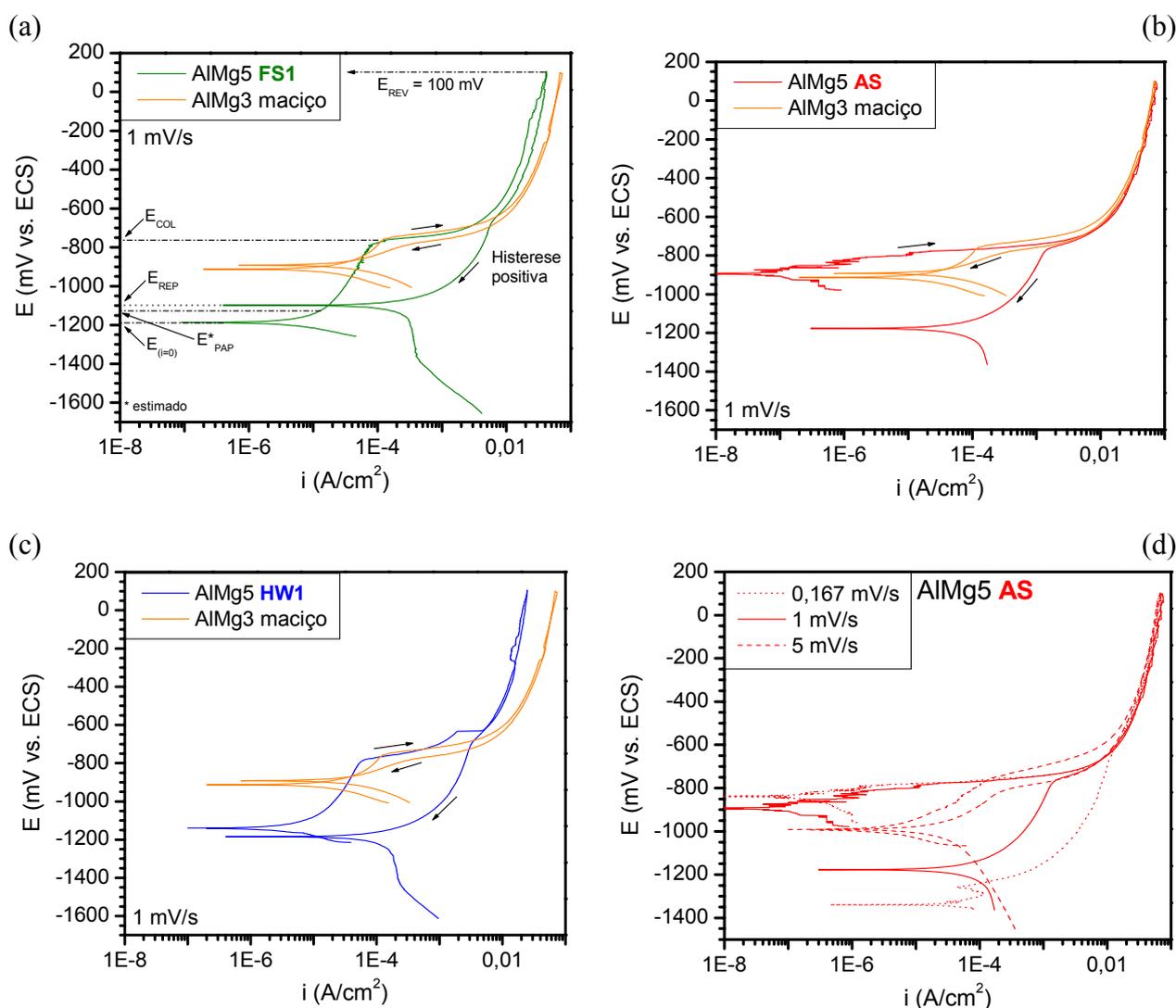


Figura 6.39 – Ensaio de polarização cíclica (PC) para revestimentos de AlMg5, em comparação ao AlMg3 maciço: (a) FS1; (b) AS; (c) HW1. (d) Influência da taxa de varredura sobre o comportamento do revestimento AS ( $E_{PAP}$  = potencial de passivação primária;  $E_{COL}$  = potencial de colapso<sup>15</sup>;  $E_{REV}$  = potencial de reversão;  $E_{REP}$  = potencial de repassivação<sup>16</sup>).

<sup>15</sup> Também chamado de potencial de pite ( $E_{PIT}$ ) [148].

<sup>16</sup> Também chamado de potencial de proteção ( $E_{PRO}$ ) [148].

## f) Ensaios de Amperometria de Resistência Nula (ARN)

A técnica de amperometria de resistência nula (ARN) permite avaliar o acoplamento e conseqüente situação de corrosão galvânica entre os revestimentos metálicos (ânodos) e o material do substrato (cátodo). O gráfico da Fig. 6.40a mostra a evolução das correntes galvânicas ( $I_g$ ) medidas ao longo do tempo para os diversos pares revestimento de AlMg5/substrato, enquanto o gráfico da Fig. 6.40b apresenta a monitoração dos potenciais galvânicos ( $E_g$ ) correspondentes. Valores médios de  $i_g$  após razoável estabilização (50-96 h) e de  $E_g$  medidos ao final dos ensaios encontram-se reunidos na Tab. 6.8.

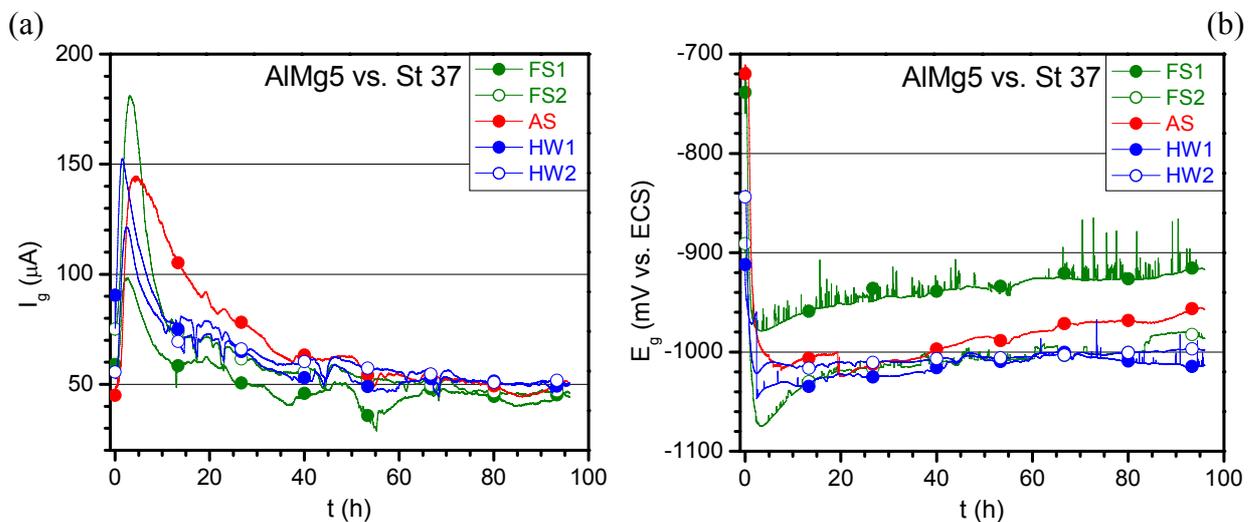


Figura 6.40 – (a) Correntes galvânicas dos diversos pares substrato/revestimento de AlMg5 em função do tempo (ensaios de ARN); (b) Potenciais galvânicos correspondentes.

Os resultados de  $i_g$  obtidos não indicam grandes diferenças entre os revestimentos de AlMg5, mas, se comparados àqueles dos revestimentos de Al99,5 (Subseção 6.1.2e), representam uma atividade galvânica mais elevada. AlMg5 FS1 foi o revestimento que experimentou a menor dissolução por atividade galvânica (menor  $i_g$ , igual a  $21,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Isso significa, na prática, um menor consumo de material na situação analisada (relação de áreas  $A_c/A_a = 1/1 = 2 \text{ cm}^2/2 \text{ cm}^2$ , simulando uma grande exposição do substrato) ou, em outras palavras, um efeito de proteção catódica mais eficiente. Apesar de seu elevado valor de  $i_{\text{corr}}$  medido nos ensaios de Tafel (Tab. 6.7), FS2 vem surpreendentemente em seguida, com  $24,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Os revestimentos HW1 e AS apresentaram valores próximos entre si ( $i_g = 25,1$  e  $25,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , respectivamente), invertendo suas posições com relação a  $i_{\text{corr}}$  (Tab. 6.7), ao mesmo tempo em que o revestimento HW2, assim como já havia ocorrido em termos de  $i_{\text{corr}}$ , desenvolveu o mais alto  $i_g$  ( $= 26,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Todas as curvas de corrente galvânica reunidas

na Fig. 6.40a apresentam, com maior ou menor intensidade, o chamado *blocking effect*, provocado pela formação de produtos de corrosão e conseqüente fechamento dos poros do revestimento, nas primeiras horas de imersão [159].

Tabela 6.8 – Resultados da caracterização eletroquímica (ensaios de ARN) para os diversos pares revestimento de AlMg5/substrato estudados.

Revestimento	Propriedade	$i_g$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) *	$E_g$ (mV vs. ECS) **
FS1		21,6	-917
FS2		24,3	-986
AS		25,6	-957
HW1		25,1	-1013
HW2		26,6	-998

\* Valores médios obtidos a partir de três ensaios (medidos após estabilização, entre 50 e 96h) – Fig. 6.40a;

\*\* Valores médios obtidos a partir de três ensaios (medidos após 96 h) – Fig. 6.40b.

A forma de apresentação dos potenciais dos pares galvânicos na Fig. 6.40b permite alguns comentários. Com destaque, observa-se que o potencial do revestimento AlMg5 FS1, também quando acoplado ao aço St 37, mantém-se mais positivo em relação aos demais. Além disso, flutuações periódicas no potencial podem ser vistas sobre a respectiva curva<sup>17</sup>, as quais são causadas, provavelmente, pela atuação de processos sucessivos de ruptura e repassivação que antecedem a incidência de corrosão localizada, tal como a formação de pites ou frestas [159,196].

Verifica-se ainda uma certa tendência<sup>18</sup> de localização dos potenciais relativos aos revestimentos que mais corroeram em posições mais afastadas daquela do potencial do substrato a ser protegido. Este fenômeno já havia sido detectado nos ensaios de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$  por 96 horas (Fig. 6.35b, por exemplo). Uma vez que se tratam de potenciais mistos medidos a partir do acoplamento galvânico com o material do substrato, os valores de  $E_g$  mostram-se menos negativos<sup>19</sup> do que aqueles de  $E_{\text{corr}}$  para o mesmo tempo de imersão, conforme ilustrado no gráfico da Fig. 6.41.

Micrografias óticas foram produzidas das áreas corroídas de todos os revestimentos ensaiados por ARN e aparecem agrupadas nas Figs. 6.29 a 6.33. O consumo galvânico de FS1 pode ser observado na Fig. 6.29c, quando o material parece ter sido mais afetado em determinadas regiões ao longo de sua espessura. Um detalhe ampliado da região superficial é

<sup>17</sup> Também presenciadas sobre a curva correspondente a HW1, porém com menor intensidade. Fenômeno já verificado para revestimentos de Al99,5 (Fig. 6.17b).

<sup>18</sup> Igualmente apresentada pelos revestimentos de Al99,5 (Fig. 6.17b).

<sup>19</sup> Com exceção de HW2, para o qual  $E_g$  e  $E_{\text{corr}}$  se mostraram, curiosamente, iguais (o que pode estar relacionado a sua microestrutura significativamente distinta das demais).

mostrado na Fig. 6.29d. Comparando-se as Figs. 6.29c e 6.29b, pode-se confirmar o maior ataque corrosivo na primeira delas, ocasionado pelo acoplamento galvânico com o aço St 37. Para o revestimento FS2 (Figs. 6.30c-d), o consumo galvânico aparece associado à falta de coesão entre as partículas lamelares ou “panquecas”, situação que provocou um alto grau de deterioração do material, a despeito de seu  $i_g$  relativamente baixo.

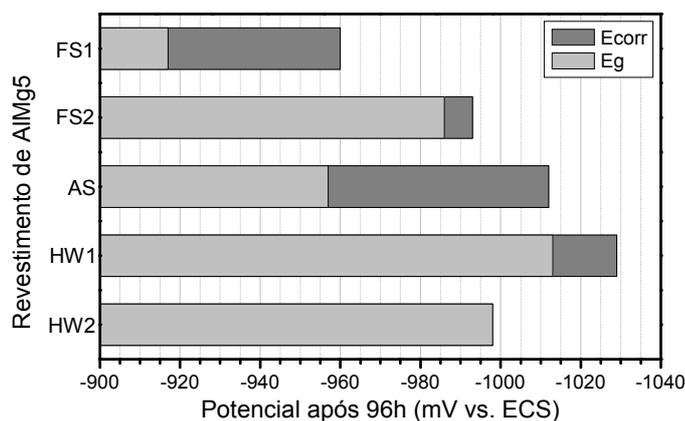


Figura 6.41 – Gráfico comparativo entre  $E_g$  e  $E_{corr}$  para revestimentos de AlMg5, cujos valores são referentes aos ensaios de ARN e  $E_{corr}$  vs.  $t$  com imersão por 96 horas.

No caso de AS, a elevada irregularidade superficial parece ter permitido que a ação galvânica provocasse até mesmo o desprendimento de porções do material, como aquele ilustrado na Fig. 6.31c. A importância da aplicação de uma resina protetora, logo após o ensaio e antes da preparação metalográfica, pode ser confirmada nesta micrografia, a qual preserva o estado original da superfície e garante uma interpretação correta das alterações microestruturais. Já na micrografia da Fig. 6.31d, a ação galvânica é demonstrada por uma oxidação generalizada nas interfaces entre as partículas lamelares, bem como pela corrosão localizada junto a ninhos de porosidade pré-existent, gerando grandes defeitos.

As micrografias das Figs. 6.32d-e referem-se ao revestimento HW1 após o ensaio de ARN. No primeiro caso, observa-se nitidamente que a ação galvânica ocorre principalmente em regiões localizadas na superfície. Portanto, o mecanismo de ataque é o mesmo verificado durante o ensaio de  $E_{corr}$  vs.  $t$  (Fig. 6.32b), mas com um consumo bem maior de material. Um mecanismo análogo a este já fora identificado para Al99,5 HW1 (Figs. 6.5e-f), também de boa compacticidade. No segundo caso, identificou-se uma determinada posição no revestimento em que o efeito da corrosão galvânica foi suficiente para gerar grandes fissuras paralelas à interface com o substrato. Essas fissuras parecem ter se formado exatamente nas regiões divisórias das camadas que formam o revestimento (identificadas com os números 1-4, sobre a micrografia), hipótese que é reforçada tendo-se em vista que HW1 foi depositado

em quatro passes (ver Tab. I.2 do Apêndice I). Portanto, assim como citado na literatura [39], uma boa adesão entre as lamelas de um revestimento aspergido é de fundamental importância para um bom desempenho à corrosão. Por fim, a micrografia da Fig. 6.33c confirma que HW2 sofreu uma ação galvânica bem maior, se comparado a HW1. Nota-se um consumo de material não mais limitado a áreas na superfície, mas sim avançando para o interior do revestimento. De qualquer modo, o detalhe ampliado na Fig. 6.33d também mostra o mecanismo de ataque em áreas superficiais.

### 6.2.3 – Correlações entre Características Microestruturais, Propriedades Mecânicas e o Comportamento à Corrosão

Da mesma forma como foi feito para revestimentos de Al99,5, variações do comportamento à corrosão<sup>20</sup> após diferentes tempos de imersão foram comparadas para revestimentos de AlMg5, considerando características microestruturais e propriedades mecânicas inicialmente medidas (Tab. 6.6). Assim sendo, a análise se inicia com a Fig. 6.42 apresentando gráficos que correlacionam o teor de oxigênio e a porosidade com o potencial de corrosão e a resistência à polarização.

Uma observação sobre o gráfico da Fig. 6.42a indica influência do teor de oxigênio sobre  $E_{\text{corr}}$  apenas no início do período de imersão. Se desconsiderado o ponto referente ao revestimento FS2 aspergido com  $H_2$  (0,06%), pode-se inferir um aumento de  $E_{\text{corr}}$  com o aumento do teor de  $O_2$ . Para tempos maiores os valores de  $E_{\text{corr}}$  migram para uma faixa intermediária, com comportamentos bastante parecidos. Já no caso de  $R_p$  (Fig. 6.42b) verifica-se um comportamento proporcional para os três tempos de imersão, ou seja, uma majoração de  $R_p$  para teores crescentes de  $O_2$  quando considerados os revestimentos aspergidos por processos a chama (FS1, FS2, HW1 e HW2). Se incluído AS (1,4%), a análise indica que há um limite no percentual de  $O_2$  a partir do qual  $R_p$  começa a cair.

Em relação à porosidade (Fig. 6.42c), a influência desta sobre  $E_{\text{corr}}$  se dá mais fortemente após 1 hora de imersão, quando potenciais mais positivos correspondem a revestimentos mais porosos. Para tempos mais longos os comportamentos se aproximam, com leve tendência de  $E_{\text{corr}}$  se tornar mais positivo para valores intermediários de porosidade, sobre a faixa de 3 a 18% estudada. Valores otimizados de  $R_p$  parecem corresponder também a valores intermediários de porosidade (5-10%), independentemente do tempo de imersão (Fig. 6.42d). Fica igualmente patente que  $R_p$  mantém-se baixo quando os revestimentos são excessivamente porosos (caso de AS com 14% e FS2 com 18%).

---

<sup>20</sup> Considerados neste caso o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e a resistência à polarização ( $R_p$ ).

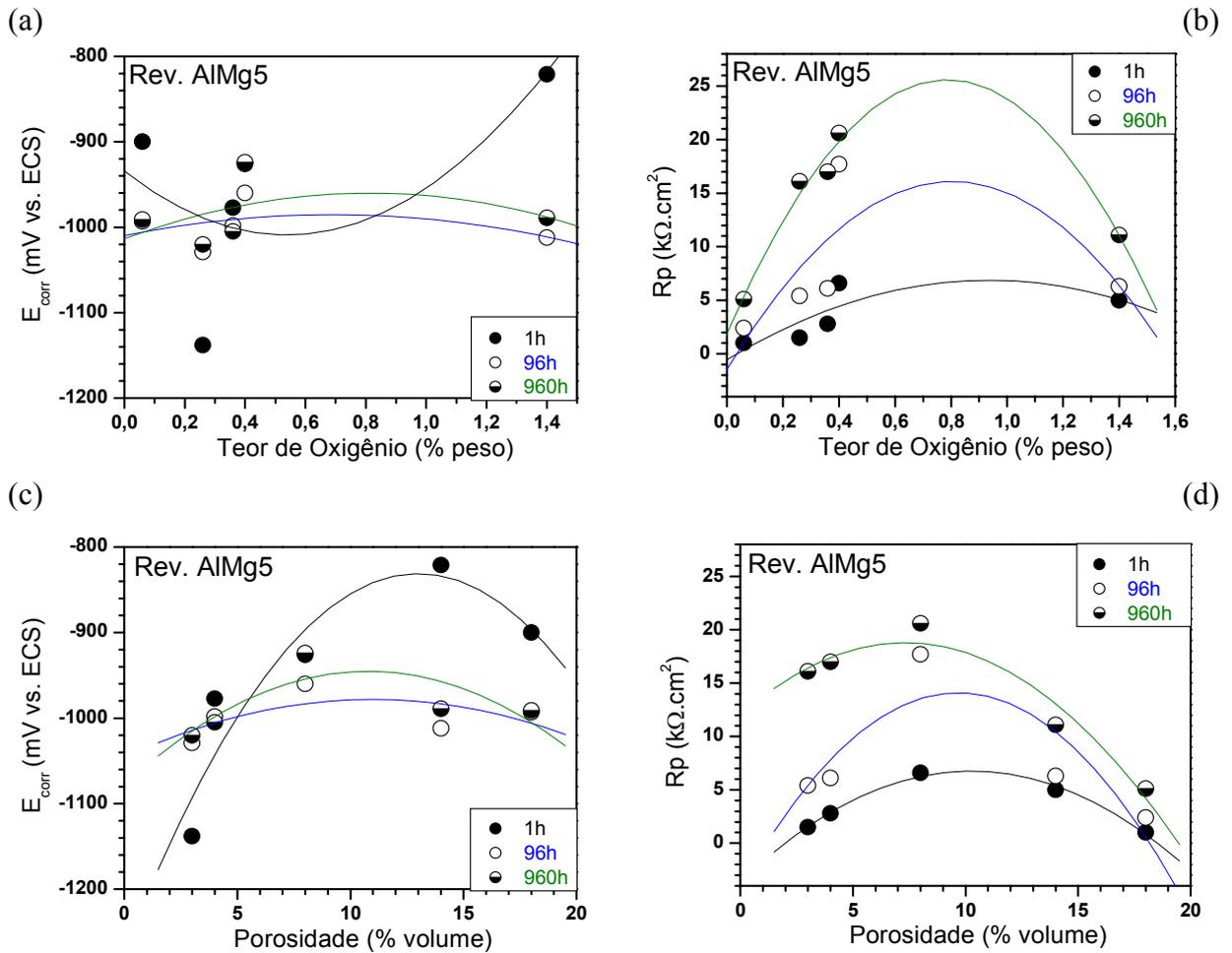


Figura 6.42 – Variações de  $E_{corr}$  e  $R_p$  em função do teor de oxigênio (a, b) e da porosidade (c, d) de revestimentos de AlMg5, determinadas após diferentes tempos de imersão.

A influência da espessura e da rugosidade sobre  $E_{corr}$  e  $R_p$  para revestimentos de AlMg5 é mostrada na Fig. 6.43. No caso da primeira, verifica-se na Fig. 6.43a tendência do potencial se tornar mais negativo para revestimentos com espessuras intermediárias, principalmente após 1 hora de imersão. Por sua vez,  $R_p$  parece ser maior para revestimentos menos espessos (Fig. 6.43b), estabilizando-se a partir de um certo valor de espessura ( $\approx 350 \mu m$ , para a faixa estudada). Este comportamento ocorre para os três tempos de imersão. Na Fig. 6.43c,  $E_{corr}$  mostra-se sensível ao aumento de rugosidade, tornando-se mais positivo até atingir um valor máximo, caindo levemente em seguida (1 hora de imersão) – mesmo considerando um possível sombreamento entre FS1 e AS (ver faixas de valores na Tab. 6.6). Para maiores tempos de imersão, as curvas se aproximam e a influência da rugosidade inicial diminui (mantendo-se a tendência de  $E_{corr}$  mais positivo para  $\approx 20 \mu m$ ). Os maiores valores de  $R_p$  são também obtidos, nos primeiros dias de imersão, para valores intermediários de rugosidade (Fig. 6.43d). Após 960 horas, revestimentos com rugosidade menor também passaram a apresentar valores de  $R_p$  relativamente maiores.

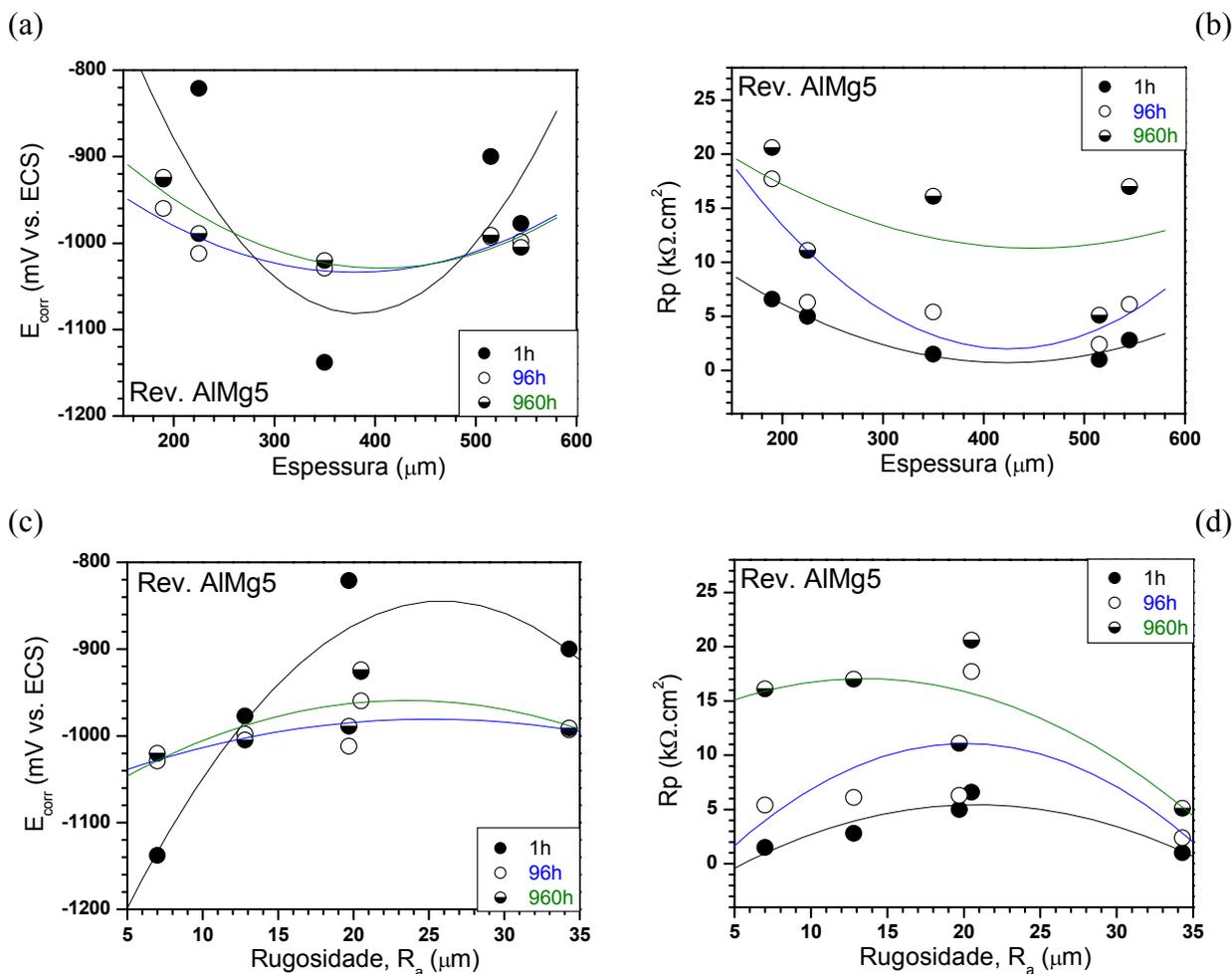


Figura 6.43 – Variações de  $E_{\text{corr}}$  e  $R_p$  em função da espessura (a, b) e da rugosidade (c, d) de revestimentos de AlMg5, determinadas após diferentes tempos de imersão.

Por fim, a Fig. 6.44 apresenta a correlação entre dureza e aderência ao substrato com o potencial de corrosão e a resistência à polarização. Observa-se na Fig. 6.44a uma tendência de queda de  $E_{\text{corr}}$  quanto mais duro o revestimento, no início da imersão. Neste caso, porém, deve-se proceder à análise com algum cuidado. Apesar dos valores médios de dureza dos revestimentos aspergidos por processos a chama estarem localizados na faixa de 72 a 86 HV0.1, a variância dos mesmos é relativamente grande (Tab. 6.6). Isso provoca a situação hipotética na qual eles podem se tornar estatisticamente iguais sobre uma determinada faixa. Mesmo assim, destaca-se no gráfico a diferença entre revestimentos aspergidos a chama e a arco, com a dureza de AS ficando alocada no patamar das durezas dos revestimentos de Al99,5, fazendo com que o seu potencial de corrosão se tornasse mais positivo. Para tempos maiores de imersão as curvas de variação se tornam próximas entre si, sem que a influência da dureza inicial possa ainda ser sentida. Aparentemente, a dureza inicial não exerce influência significativa sobre  $R_p$  nos primeiros dias de imersão (Fig. 6.44b). Para 960 horas detectou-se tendência de aumento de  $R_p$  para revestimentos inicialmente mais duros. A evolução de  $E_{\text{corr}}$

com a aderência (Fig. 6.44c) é muito parecida com aquela verificada para a espessura (Fig. 6.43a). Ocorre tendência global do potencial se tornar mais negativo sobre uma faixa intermediária de valores de aderência, notadamente após 1 hora de imersão.  $R_p$ , por outro lado, torna-se claramente maior quanto maior a aderência, nas três situações analisadas.

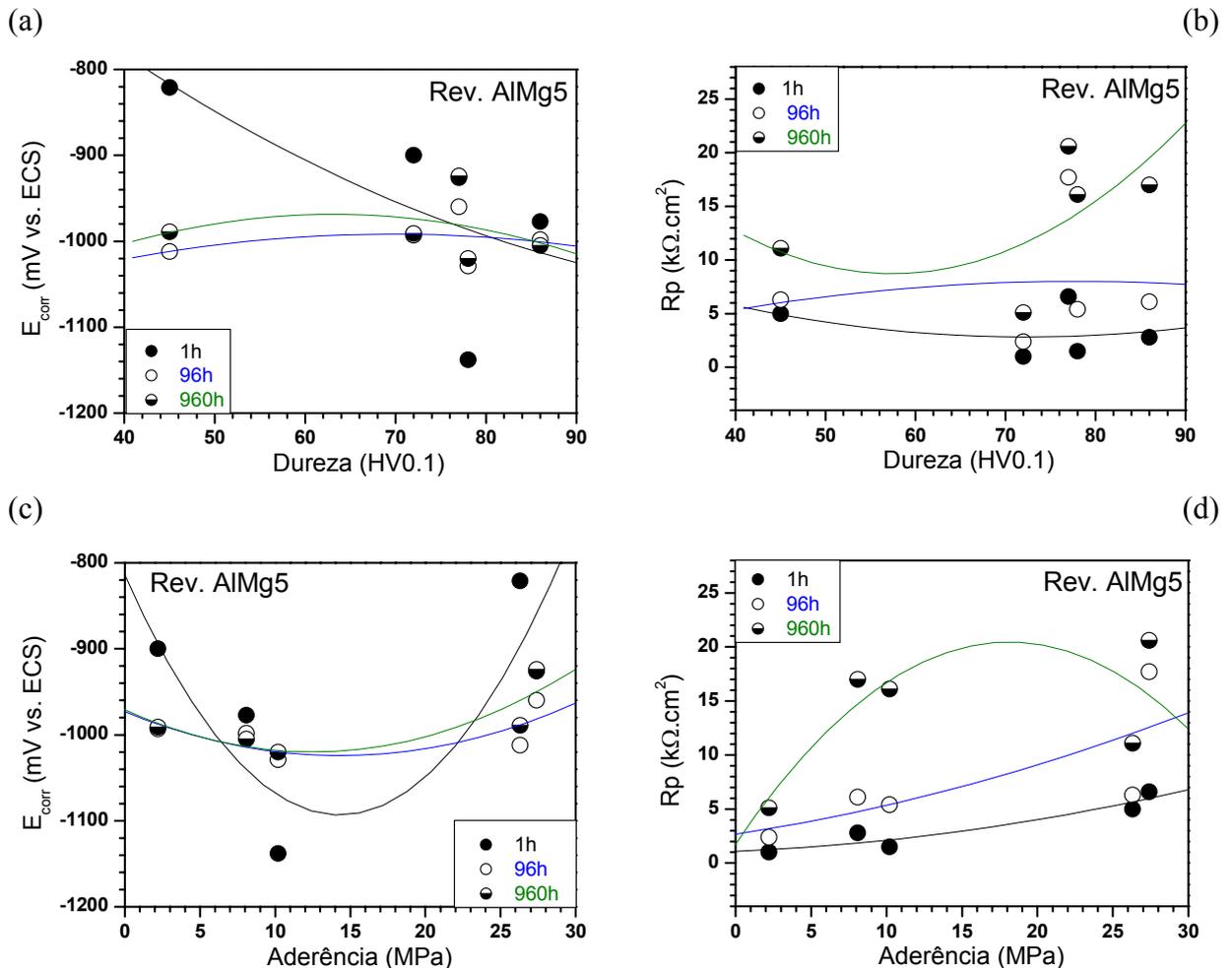
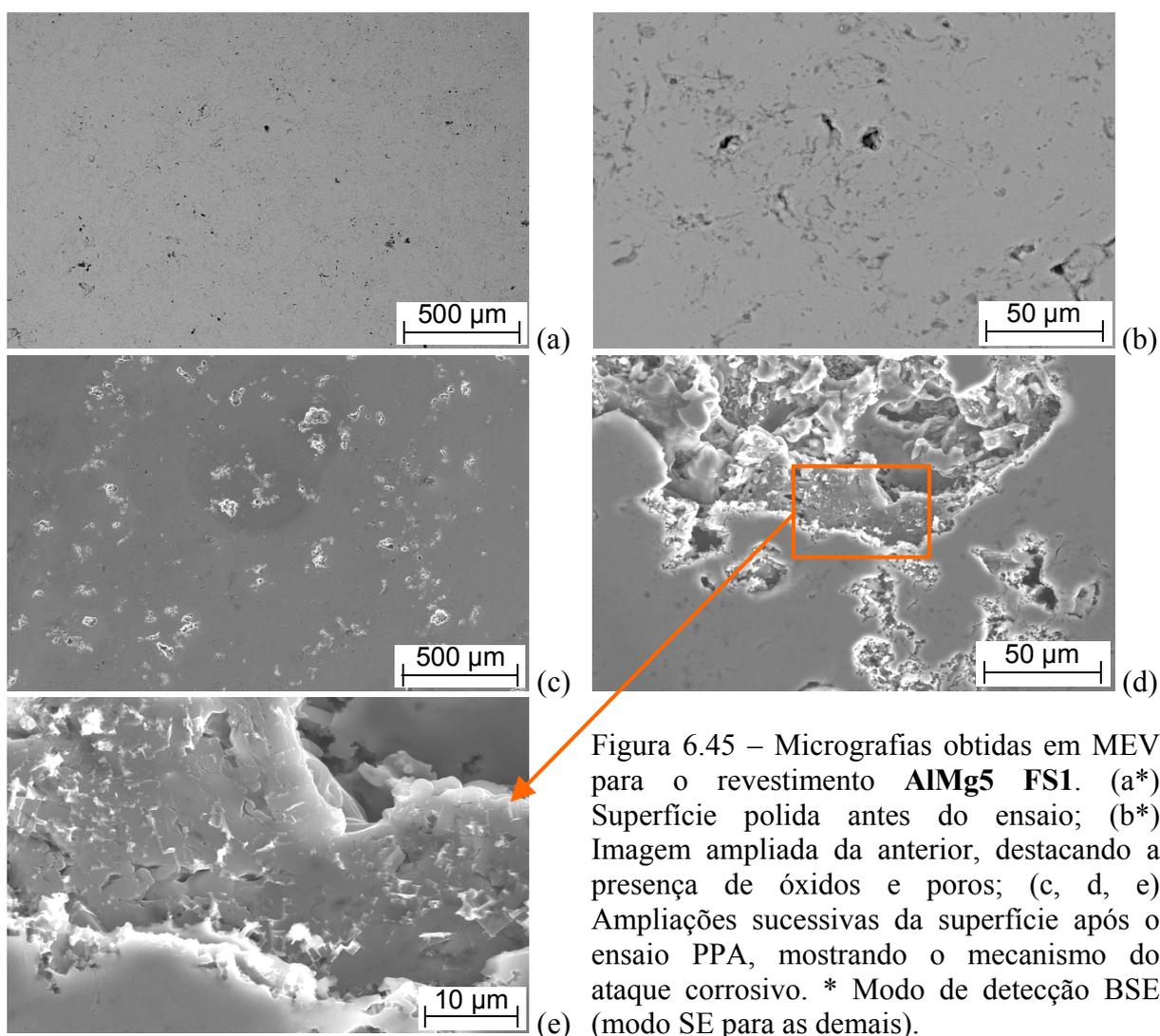


Figura 6.44 – Variações de  $E_{corr}$  e  $R_p$  em função da dureza (a, b) e da aderência (c, d) de revestimentos de AlMg5, determinadas após diferentes tempos de imersão.

Análises detalhadas de alguns revestimentos de AlMg5 foram também realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), cujo objetivo foi auxiliar na interpretação da relação existente entre microestrutura e comportamento à corrosão. Diversas micrografias foram produzidas a partir de superfícies polidas dos revestimentos, tanto antes como depois destes terem sido submetidos a ensaios específicos de polarização potenciodinâmica anódica (PPA). Os parâmetros diferenciados adotados para esses ensaios encontram-se descritos na Subseção 5.4.3b e as curvas resultantes foram apresentadas nos gráficos da Fig. 6.38b-d.

As Figs. 6.45a-b apresentam imagens ampliadas sucessivas da superfície do revestimento AlMg5 FS1, antes do ensaio. A primeira mostra uma visão geral da superfície polida e a segunda destaca uma região com concentração de óxidos e poros. Por sua vez, a Fig. 6.45c corresponde à visão geral da superfície polida após o ensaio de PPA. Quando comparada à Fig. 6.45a, observa-se que o ataque corrosivo tem início em pontos localizados ao longo de toda a superfície, sendo que imagens ampliadas a partir desta (Figs. 6.45d-e) claramente mostram que este ataque atinge diferentes camadas do revestimento. Análises realizadas por EDS sobre a superfície da Fig. 6.45a indicaram um teor remanescente de 4,2 % em peso de Mg neste revestimento (incluído, para comparação, na Tab. 6.9).



Uma micrografia da superfície polida do revestimento AlMg5 AS foi também obtida antes do ensaio de PPA e é exibida na Fig. 6.46a. A Fig. 6.46b fornece uma ampliação desta, onde se percebe que, mesmo antes do ataque corrosivo, a concentração de óxidos e poros é

bem maior do que aquela presente em FS1 (Fig. 6.45b), corroborando com a micrografia ótica da Fig. 6.31a e com os dados correspondentes na Tab. 6.6.

Tabela 6.9 – Análises semiquantitativas da composição química de revestimentos de AlMg5 realizadas com microsonda EDS.

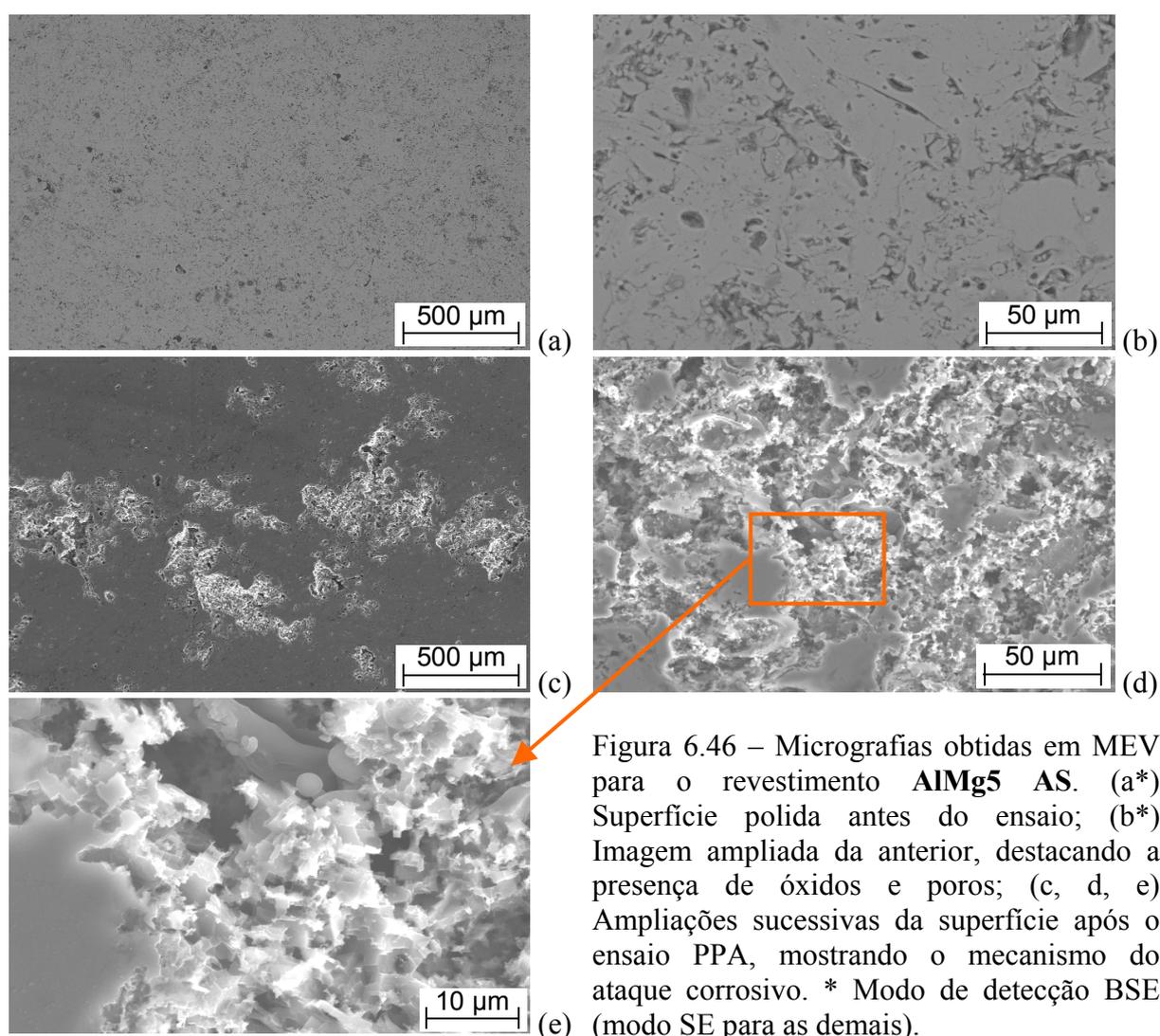
Composição (% peso)	Mg	O	Na	Cl	Al
FS1					
Região não corroída	4,2	--	--	--	Bal.
AS					
Região não corroída	0,7	--	--	--	Bal.
HW1					
Ponto 1*	4,8	--	--	--	Bal.
Região 2*	4,5	--	--	--	Bal.
Região não corroída**	4,9	--	--	--	Bal.
Região corroída***	4,0	--	--	--	Bal.
HW2					
Região não corroída	4,4	--	--	--	Bal.

\* Indicados sobre a Fig. 6.47c; \*\* Área sobre a Fig. 6.47a; \*\*\* Área sobre a Fig. 6.47d.

A imagem mostrada na Fig. 6.46c refere-se à região superficial do revestimento AS que foi submetida ao ensaio de PPA. Comparando-a com a imagem da Fig. 6.45c (FS1) de mesma ampliação, constata-se que o ataque corrosivo em AS ocorre de forma bem mais intensa, nas mesmas condições de ensaio. Ao invés de pontos bem localizados sobre a superfície, áreas maiores parecem ser ao mesmo tempo afetadas. Este resultado confirma observações anteriores baseadas nas micrografias óticas das Figs. 6.31b-d, onde um ataque mais pronunciado já havia sido detectado. De fato, se verificadas as imagens ampliadas sucessivamente nas Figs. 6.46d-e, alterações bastante significativas ocasionadas pela ação do eletrólito tornam-se ainda mais evidentes. Análises realizadas por EDS sobre a superfície da Fig. 6.46a indicaram um teor remanescente de apenas 0,7 % em peso de Mg neste revestimento (Tab. 6.9). Ou seja, este resultado reforça suposições já feitas de que a temperatura relativamente elevada do processo de aspensão térmica a arco elétrico causa forte depleção de Mg da liga. Justifica-se, portanto, a queda drástica de dureza indicada na Tab. 6.6 (migrando para o patamar de dureza dos revestimentos de Al99,5), assim como o potencial de corrosão mais positivo em relação aos potenciais dos revestimentos aspergidos por outros processos (FS e HVCW), para tempos de imersão de 1 hora (Fig. 6.35a).

As Figs. 6.47a-c apresentam micrografias em ampliações sucessivas da superfície polida do revestimento AlMg5 HW1, antes do ensaio de PPA. Como previsto, observa-se nas duas primeiras uma morfologia bem mais refinada do que nas anteriores (Figs. 6.45a-b para

FS1 e Figs. 6.46a-b para AS), decorrente dos próprios parâmetros diferenciados do processo de aspersão de alta velocidade (Tab. I.2 do Apêndice I). Na Fig. 6.47c são identificados uns pontos e uma região sobre os quais foram realizadas análises de EDS, cujos resultados são incluídos na Tab. 6.9 (4,8 e 4,5% em peso de Mg, respectivamente). Para este revestimento, foram também estimadas as composições de uma região mais ampla não corroída (área sobre a Fig. 6.47a) e de uma região corroída (área sobre a Fig. 6.47d), quando os teores de Mg detectados foram de 4,9 e 4,0% em peso, respectivamente. Esta pequena diferença sugere que há efetivamente empobrecimento em Mg (mais reativo do que o Al) em função de reações com o eletrólito, mas também indica um processo de corrosão mais brando para HW1. Realmente, comparando-se agora a Fig. 6.47d com suas correspondentes Figs. 6.45c (FS1) e 6.46c (AS), nota-se com clareza um ataque corrosivo bem menos intenso na superfície, cujo mecanismo é detalhado nas Figs. 6.47e-f. Observações anteriores baseadas nas micrografias óticas das Figs. 6.32b-d já haviam ressaltado que o ataque sobre HW1 limita-se a pequenas regiões concentradas em sua na superfície.



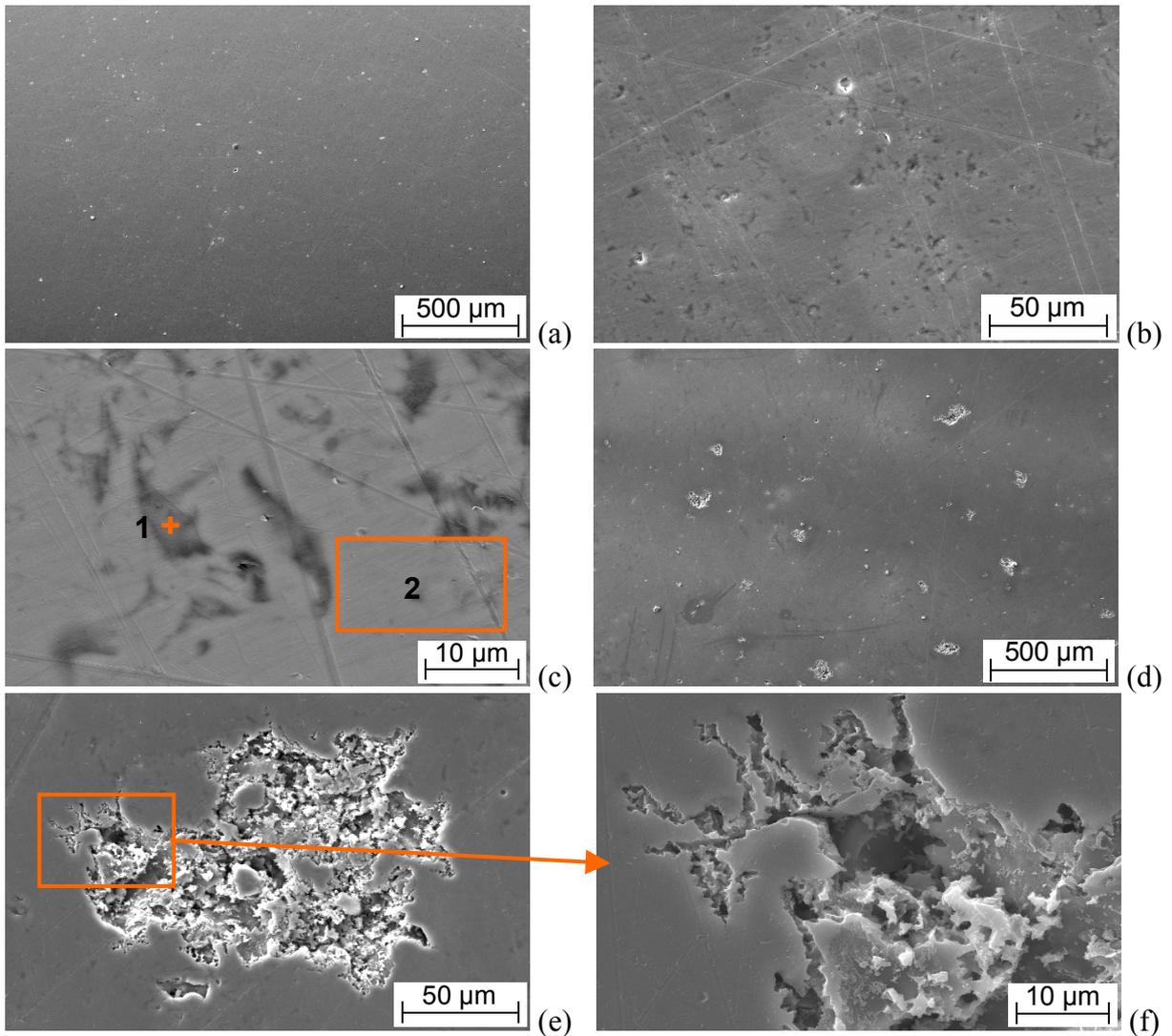


Figura 6.47 – Micrografias obtidas em MEV para o revestimento **AlMg5 HW1**. (a) Superfície polida antes do ensaio; (b, c\*) Ampliações sucessivas de (a), destacando a presença de óxidos, poros e indicações de análises por EDS (Tab. 6.9); (d, e, f) Ampliações sucessivas da superfície após o ensaio PPA, mostrando o mecanismo do ataque corrosivo. \*Modo de detecção BSE (para as demais, modo SE).

As diferentes respostas à ação do eletrólito oferecidas pelos três revestimentos estudados mostram boa correlação com as curvas de polarização potenciodinâmica anódica (PPA) das Figs. 6.38b-d (superfícies polidas). Neste caso, o revestimento com maior capacidade de passivação (isto é, HW1) exhibe, sobre a mesma superfície exposta, menor quantidade de área atacada pelo eletrólito. Em seguida, vem FS1, com capacidade de passivação e grau de ataque intermediários. Por último, aparece AS, com praticamente nenhuma faixa de passivação e uma grande quantidade de área atacada pelo eletrólito.

A fim de comparar revestimentos aspergidos pelo mesmo processo, análises de EDS foram também efetuadas sobre uma área não corroída de HW2, sendo detectado um teor

remanescente de 4,4% em peso de Mg (Tab. 6.9). Uma possível razão para este percentual se apresentar inferior ao do revestimento HW1 (4,9%) pode estar baseada na temperatura da chama do gás de combustão utilizado para a aspersão térmica. Se consultada a Tab. I.2 do Apêndice I, verifica-se que HW1 foi aspergido com propano ( $T = 2828^{\circ}\text{C}$ )<sup>21</sup> enquanto HW2 foi aspergido com etileno ( $T = 2924^{\circ}\text{C}$ )<sup>21</sup>. Os diferentes teores de Mg medidos foram então relacionados aos respectivos potenciais de corrosão (após 1 hora de imersão, Tab. 6.6) conforme mostra a Fig. 6.48, a seguir.

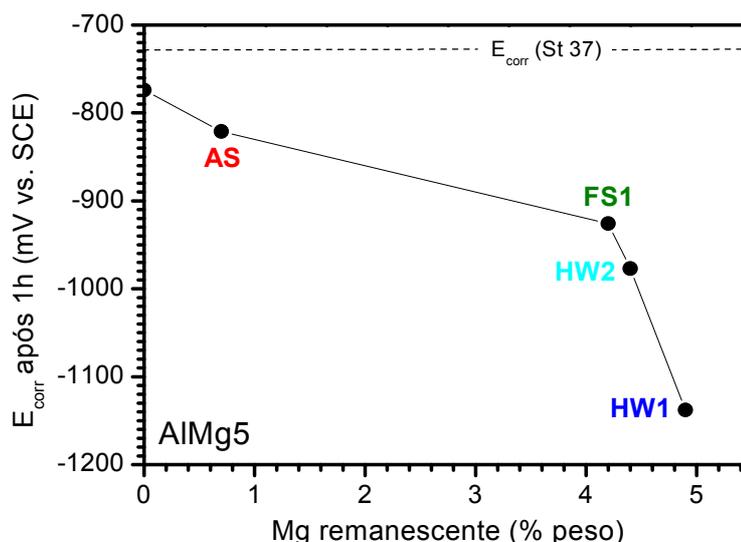


Figura 6.48 – Influência do teor de magnésio remanescente (análises de EDS) sobre o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) de revestimentos de AlMg5 após 1 h de imersão.

O gráfico confirma a tendência do potencial se tornar mais negativo quanto maior for o teor de magnésio remanescente no revestimento, ou seja, de aumentar o efeito de ânodo de sacrifício em relação ao aço St 37. Todavia, verificou-se neste trabalho que esta tendência só ocorre nas primeiras horas de imersão do eletrodo de trabalho (revestimento) no eletrólito. Acredita-se que para tempos maiores a ação do eletrólito provoca alterações importantes na superfície em contato que, por sua vez, modificam a morfologia local e também o teor de Mg presente. Desta forma, não se entendeu como apropriado procurar estabelecer a mesma correlação para, por exemplo, 96 e 960 horas, tempos estes adotados em alguns ensaios eletroquímicos. Baldwin et al. [196], entretanto, verificaram a relação existente entre o potencial médio de corrosão – determinado em uma solução de NaCl 0,6 mol/l durante 200 horas de imersão – e o teor de Mg em revestimentos finos de Al-Mg depositados pela técnica de “magnetron sputtering”. Neste caso, ensaiaram uma faixa bem maior de teores (0 a 55%

<sup>21</sup> Temperatura máxima da chama, segundo [17].

em peso de Mg), obtendo a mesma tendência de queda do potencial com relação ao potencial do aço do substrato.

#### 6.2.4 – Comportamento à Corrosão em Câmara de Névoa Salina

As Figs. II.5 a II.7 do Apêndice II mostram diversas fotografias das faces revestidas dos corpos de prova AlMg5 FS1, AS e HW1, respectivamente. As imagens relativas ao estado “como aspergido” já foram discutidas na Subseção 6.2.1. As demais imagens comparam os estados superficiais de cada um deles antes e depois da exposição à névoa salina por 800 horas. Foram ensaiados tanto corpos de prova intactos quanto corpos de prova contendo furos usinados passantes através do revestimento (1, 3 e 6 mm de diâmetro), com o intuito de simular condições de exposição do substrato como a que foi mostrada na Fig. 4.2b.

No caso dos corpos de prova sem furos, o revestimento HW1 foi o que primeiro passou a apresentar alterações significativas, com o surgimento de pequenas bolhas em toda a extensão da área exposta, detectadas a partir da segunda inspeção ( $\approx$  48 horas de ensaio). Problema semelhante já havia sido observado para o revestimento Al99,5 HW1 (Subseção 6.1.4). Para os outros dois revestimentos de AlMg5, observou-se apenas um escurecimento relativamente homogêneo da superfície, mais pronunciado em FS1. Dentre os revestimentos contendo furos, mais uma vez HW1 foi o único a apresentar a formação de bolhas, todavia a partir da quarta inspeção ( $\approx$  96 horas).

Diferentemente dos revestimentos de Al99,5, as três imagens ampliadas da região dos furos dos revestimentos de AlMg5 (Figs. II.5 a II.7) indicam o aparecimento de pequenas quantidades de corrosão vermelha ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hidratado, proveniente do substrato), associadas aos furos de 6 mm. Comparativamente, portanto, esses revestimentos não foram capazes de prover proteção total contra o ataque e corrosão do aço do substrato, durante as 800 horas de ensaio, devido ao esgotamento da capacidade de proteção galvânica [150,243]. Pode-se perceber também que a quantidade de produtos de corrosão branca gerada sobre a superfície do revestimento AS é maior do que nas demais, inclusive preenchendo total e parcialmente os furos de 1 e 3 mm de diâmetro, respectivamente. Produtos de corrosão gelatinosos foram também encontrados. Esta situação corrobora com os estudos de microscopia eletrônica de varredura (Subseção 6.2.3) realizados sobre corpos de prova submetidos a ensaios de PPA, onde a atividade eletroquímica já havia se mostrado bem mais pronunciada para este revestimento (Figs. 6.46c-e).

Tal fato advém da atuação de uma corrente de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ) elevada no sistema, a qual provoca um maior consumo de material como anodo de sacrifício (lembrando que esta corrente elevada já fora medida nos ensaios de ARN e indicada na Tab. 6.8). Cavalcanti *et al.* [159] observaram comportamento análogo a este, ao compararem diferentes revestimentos de Al e AlMg5, também aspergidos por processos a arco elétrico. Adicionalmente, tanto o revestimento FS1 como o AS apresentaram a formação de pites nas regiões circunvizinhas aos furos. A tendência ao surgimento de pites para AS já havia sido identificada em ensaios de polarização cíclica (Subseção 6.2.2e). Comparando-se as imagens dos corpos de prova com e sem furos, nota-se claramente que a exposição proposital do substrato provocou uma maior grau de atividade galvânica, evidenciada pela maior quantidade de produtos de corrosão gerada. Baldwin *et al.* [196] também realizaram ensaios em câmara de névoa salina com revestimentos finos de AlMg, de diferentes composições, detectando a formação de pites para aqueles contendo baixos teores de Mg (como é caso de AS). Ao mesmo tempo, observaram a formação de produtos de corrosão gelatinosos semelhantes aos aqui encontrados.

A Fig. 6.49 ilustra, de forma gráfica, a variação do índice de qualidade relativo dos revestimentos ao longo das 800 horas de ensaio. Observa-se um comportamento similar com respeito a FS1 e AS, enquanto o índice bem inferior (4) creditado ao revestimento HW1, nas duas situações, deve-se principalmente ao mesmo ter sido susceptível ao surgimento de bolhas.

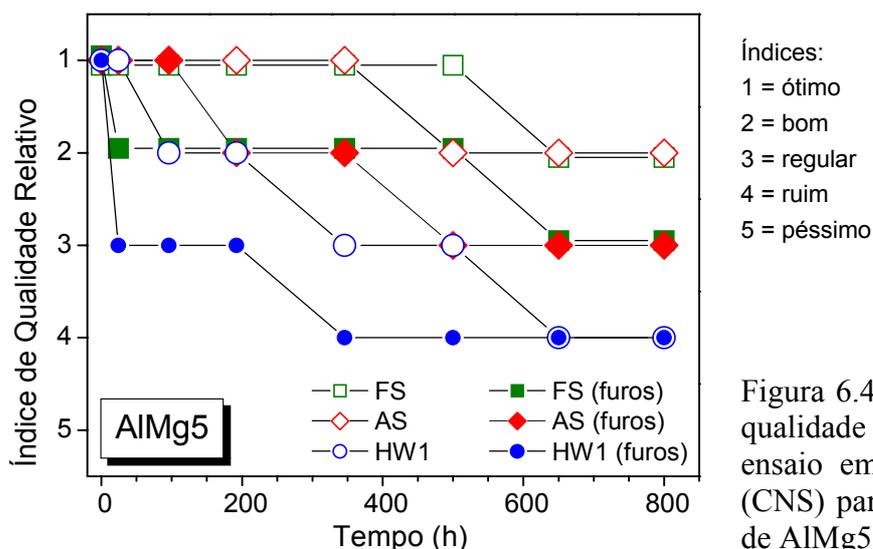


Figura 6.49 – Variação do índice de qualidade relativo ao longo do ensaio em câmara de névoa salina (CNS) para diferentes revestimentos de AlMg5.

A ação da exposição prolongada à névoa salina sobre as microestruturas é mostrada nas micrografias da Fig. 6.50, obtidas a partir de seções transversais dos corpos de prova cuidadosamente preparadas.

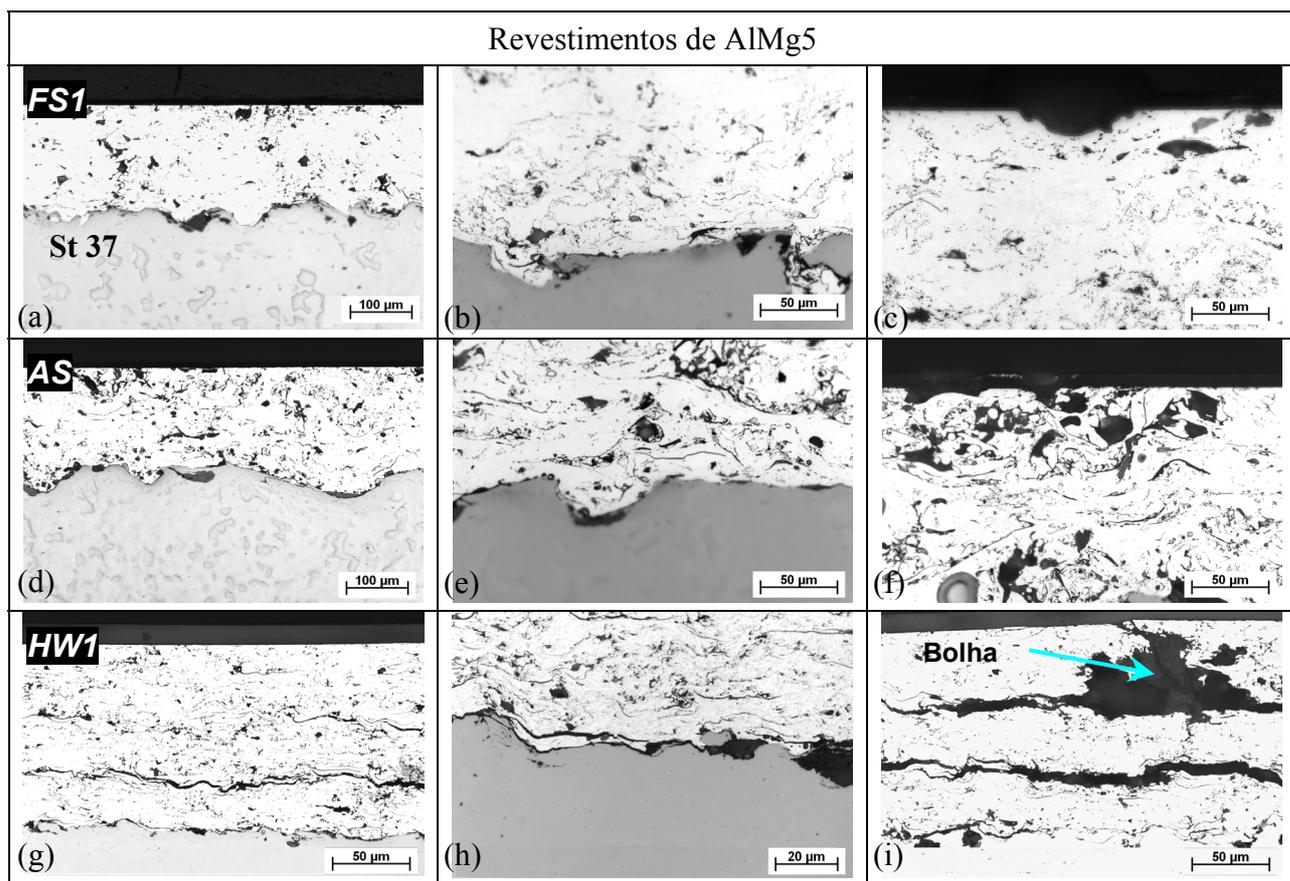


Figura 6.50 – Seções transversais (micrografias óticas) de revestimentos de AlMg5 após o ensaio em câmara de névoa salina: (a, d, g) Visão geral comparativa; (b, e, h) Detalhe da região da interface com o substrato; (c, f, i) Detalhe da região superficial.

As Figs. 6.50a, 6.50d e 6.50g demonstram que as diferentes espessuras e graus de rugosidade superficial dos revestimentos foram razoavelmente uniformizados através do lixamento seguido de polimento descritos na Subseção 5.4.4. As imagens da interface indicam que o ataque corrosivo é mais pronunciado para AS (Fig. 6.50e) do que para FS1 e HW1 (Figs. 6.50b e 6.50h, respectivamente). Analisando-se a região superficial dos revestimentos FS1 e AS (Figs. 6.50c e 6.50f), esta constatação torna-se ainda mais clara. Por sua vez, a Fig. 6.50i mostra uma região do revestimento HW1 que sofreu severo ataque localizado na interface, provocando decoesão lamelar longitudinal em grandes áreas do mesmo e culminando com a geração de uma bolha superficial. Interessante observar que este fenômeno ocorre justamente nas regiões fronteiriças das diversas camadas que formam o revestimento, cuja quantidade é função direta do número de passes empregado durante a sua deposição. O mesmo comportamento já fora observado para este mesmo revestimento quando submetido ao ensaio de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$  e  $R_p$  por 960 horas (rever micrografia da Fig. 6.32c).

## 6.3 – Revestimentos de ZnAl15

### 6.3.1 – Caracterização Microestrutural e Propriedades dos Revestimentos

A Tab. 6.10 compara características microestruturais e propriedades mecânicas apresentadas pelos diferentes revestimentos de ZnAl15, cujos parâmetros de aspersão térmica correspondentes encontram-se descritos na Tab. I.3 do Apêndice I.

Tabela 6.10 – Resultados da caracterização microestrutural e propriedades mecânicas determinadas para os diversos revestimentos de ZnAl15 estudados.

Revestimento	FS	AS1	AS2	HW
Espessura ( $\mu\text{m}$ )	265 $\pm$ 35	340 $\pm$ 40	655 $\pm$ 25	560 $\pm$ 20
Teor de Oxigênio (% peso)	0,10 $\pm$ 0,01	0,20 $\pm$ 0,02	0,22 $\pm$ 0,01	0,21 $\pm$ 0,01
Porosidade* (% vol.)	6	6	12	7
Rugosidade, $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	16,7 $\pm$ 8,5	10,1 $\pm$ 5,4	13,3 $\pm$ 2,5	9,0 $\pm$ 0,3
Dureza (HV0.1)	34 $\pm$ 2	31 $\pm$ 4	36 $\pm$ 6	34 $\pm$ 2
Aderência* (MPa)	14,8	10,6	7,0	23,7

\* Valores médios.

Micrografias óticas obtidas a partir de seções transversais representativas desses revestimentos são exibidas nas Figs. 6.51 a 6.54. Os itens “a” de cada figura permitem comparar as microestruturas geradas pelos diferentes processos de aspersão térmica empregados (estado “como aspergido”). Por sua vez, as demais micrografias mostram essas microestruturas após a realização de ensaios de imersão e eletroquímicos, as quais serão reportadas nas Subseções subseqüentes. Portanto, uma comparação visual direta das transformações pode ser feita, auxiliando na compreensão dos mecanismos de corrosão atuantes em cada caso.

Observa-se na Tab. 6.10 que, mesmo para revestimentos de ZnAl15 com espessuras diferentes, os teores de oxigênio variaram muito pouco em relação ao tipo de processo de aspersão térmica empregado. Com exceção de FS que absorveu 0,1%, os demais apresentaram valores em torno de 0,2%. No tocante à porosidade, a mesma situação foi constatada, pois, apesar de AS2 mostrar-se 12% poroso, os demais apresentaram valores em torno de 6%. Entretanto, em comparação aos revestimentos de Al99,5 (Tab. 6.1) e AlMg5 (Tab. 6.6), constata-se de forma geral uma porosidade significativamente mais elevada. A maior porosidade relativa de AS2 pode ser comprovada observando-se a Fig. 6.53a. Quanto à rugosidade superficial, os valores variaram de 9,0 (HW) a 16,9  $\mu\text{m}$  (FS). Como ilustração, as

superfícies relativamente menos rugosas de AS1 e HW podem ser verificadas nas Figs. 6.52a e 6.54a, respectivamente, bem como por intermédio das fotografias de topo mostradas nas Figs. II.9 e II.10 do Apêndice II. Por sua vez, a dureza dos revestimentos de ZnAl15 (31-36 HV0.1) localizou-se em um patamar levemente inferior com relação à dureza dos revestimentos Al99,5 (37-43 HV0.1). Entre si, entretanto, não houve variação significativa e os valores podem ser considerados similares.

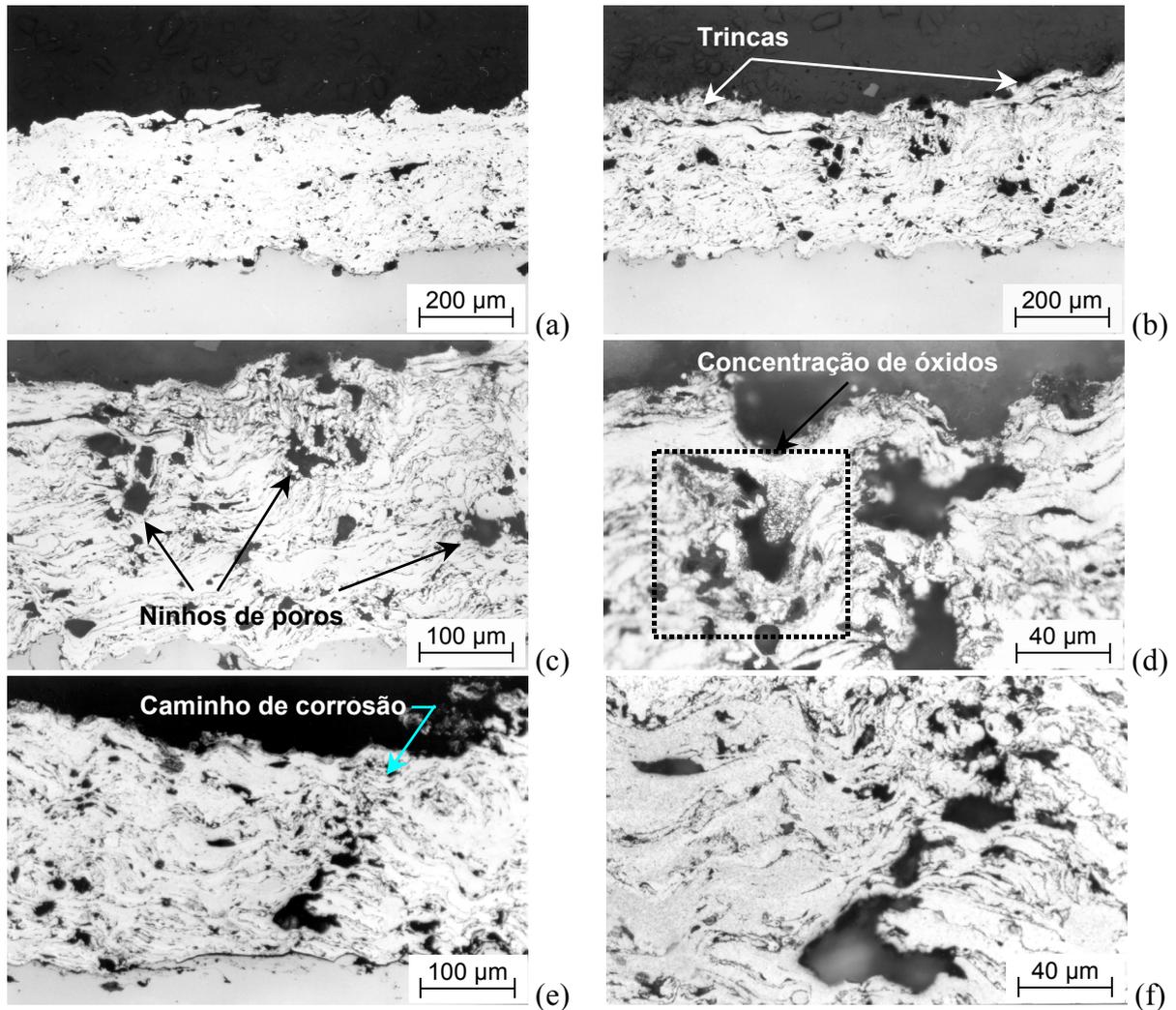


Figura 6.51 – Micrografias óticas de seções transversais do revestimento **ZnAl15 FS**. (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b) Após ensaio de  $E_{corr}$  vs.  $t$  e  $R_p$  por 960 horas; (c) Detalhe ampliado da anterior; (d) Detalhe ampliado da região superficial; (e) Após ensaio de ARN / 96 horas; (f) Detalhe ampliado da anterior.

Com respeito à aderência, os valores atingidos pelos revestimentos se mostraram distintos. Enquanto HW chegou a resistir praticamente 24 MPa no ensaio de tração, AS2 resistiu apenas 7 MPa e os revestimentos FS e AS1 apresentaram aderências intermediárias (em torno de 11 e 15 MPa, respectivamente). Comparativamente, deve ser ressaltado que

tanto para Al99,5 como para AlMg5, a deposição de revestimentos via diferentes processos de aspersão refletiu em características microestruturais e propriedades bem mais diferenciadas.

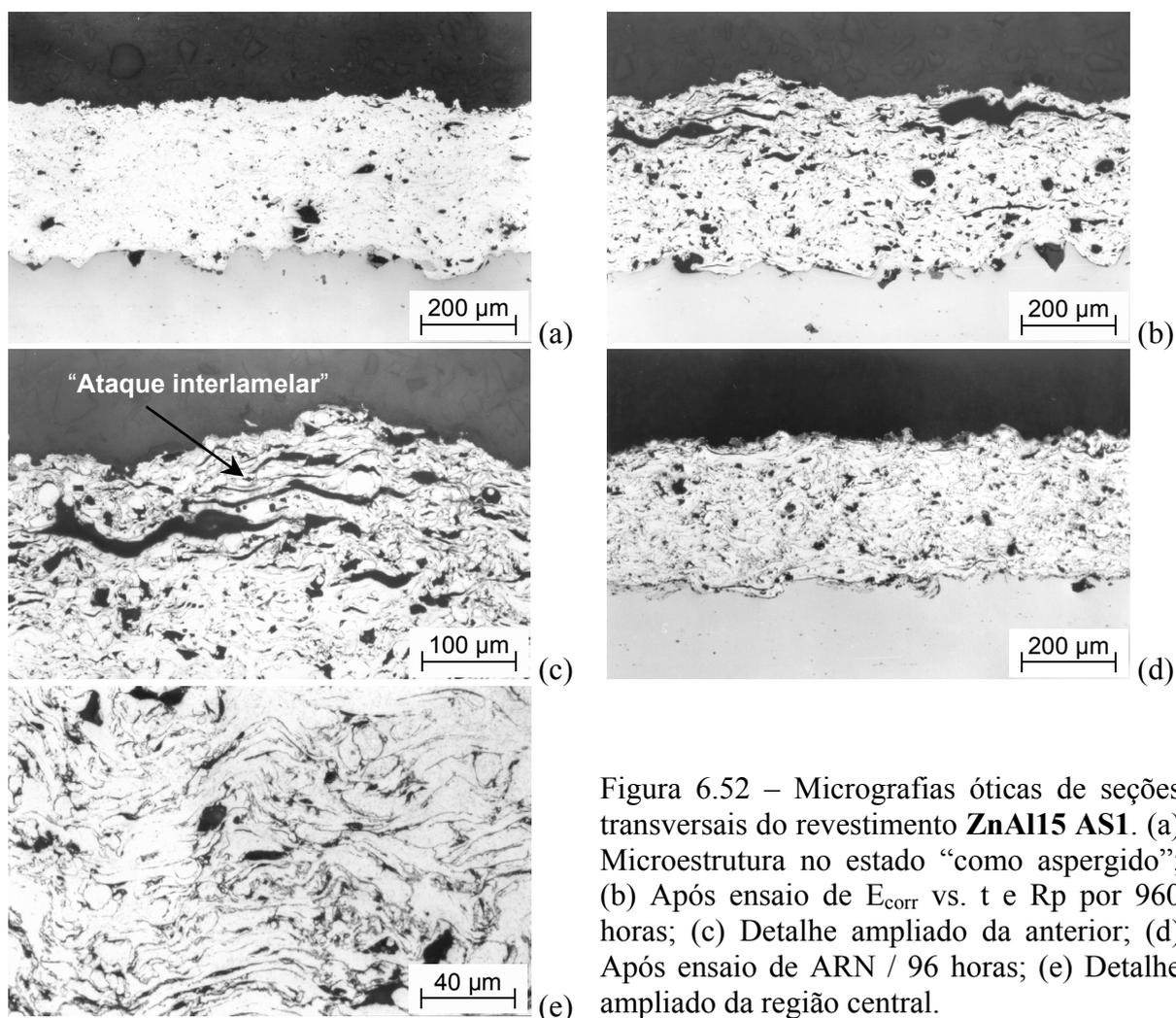


Figura 6.52 – Micrografias óticas de seções transversais do revestimento **ZnAl15 AS1**. (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b) Após ensaio de  $E_{corr}$  vs.  $t$  e  $R_p$  por 960 horas; (c) Detalhe ampliado da anterior; (d) Após ensaio de ARN / 96 horas; (e) Detalhe ampliado da região central.

### 6.3.2 – Caracterização Eletroquímica

#### a) Ensaios de Monitoração do Potencial de Corrosão ( $E_{corr}$ vs. $t$ )

Na Fig. 6.55 são apresentados gráficos contendo curvas de ensaios  $E_{corr}$  vs.  $t$  para revestimentos de ZnAl15 e Zn maciço, ao longo de diferentes tempos de imersão. Observa-se na Fig. 6.55a (correspondente a 1 hora) que uma estabilização bastante razoável de todos os potenciais monitorados ocorreu rapidamente, necessitando para isso, em média, pouco mais de 30 min. Tal comportamento contrasta, por exemplo, com aquele verificado para revestimentos de Al99,5 (Fig. 6.8a), que necessitaram de mais tempo. Novamente, os potenciais de todos os revestimentos se mostraram mais negativos do que o do material maciço, mesmo sendo Zn puro (com  $E_{corr}$  teoricamente mais negativo do que o da liga

contendo 15% de Al). Ou seja, também para ZnAl15, as respostas eletroquímicas dos materiais são substancialmente modificadas pelas alterações microestruturais provenientes das condições impostas pelos processos de aspersão térmica. O posicionamento das curvas no gráfico indica ainda comportamentos muito parecidos para os potenciais de FS e HW (aspergidos a chama), notadamente mais positivos do que aqueles desenvolvidos pelos revestimentos aspergidos a arco elétrico. A Tab. 6.11 contém os resultados de  $E_{\text{corr}}$  medidos após 1 hora de imersão.

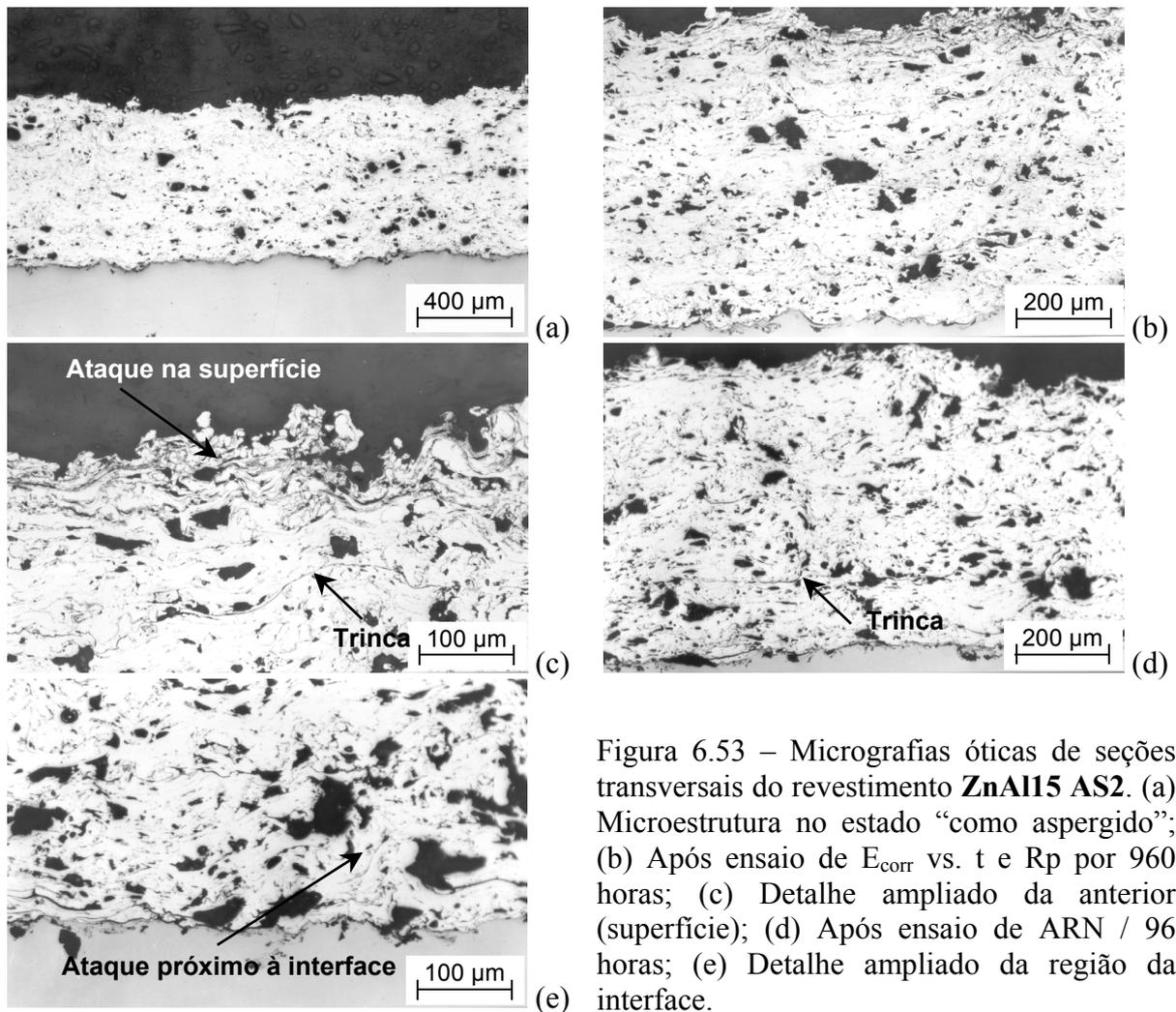


Figura 6.53 – Micrografias óticas de seções transversais do revestimento **ZnAl15 AS2**. (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b) Após ensaio de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$  e  $R_p$  por 960 horas; (c) Detalhe ampliado da anterior (superfície); (d) Após ensaio de ARN / 96 horas; (e) Detalhe ampliado da região da interface.

Ensaio de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$  de média duração (96 horas ou 4 dias) foram também realizados e são apresentados na Fig. 6.55b. Nas horas iniciais seguintes à imersão,  $E_{\text{corr}}$  para Zn maciço oscilou um pouco, mas logo voltou a apresentar boa estabilidade mantendo um valor mais positivo com relação aos potenciais dos revestimentos (-1014 mV vs. ECS, ao final do ensaio). Comportamento parecido apresentou HW1, enquanto os potenciais de FS, AS1 e AS2 migraram para valores mais positivos durante as primeiras 20 horas de imersão. A partir daí, todos revestimentos apresentaram potenciais relativamente estáveis e muito próximos,

conforme pode ser confirmado sobre a figura e consultando os dados de  $E_{\text{corr}}$  correspondentes na Tab. 6.11.

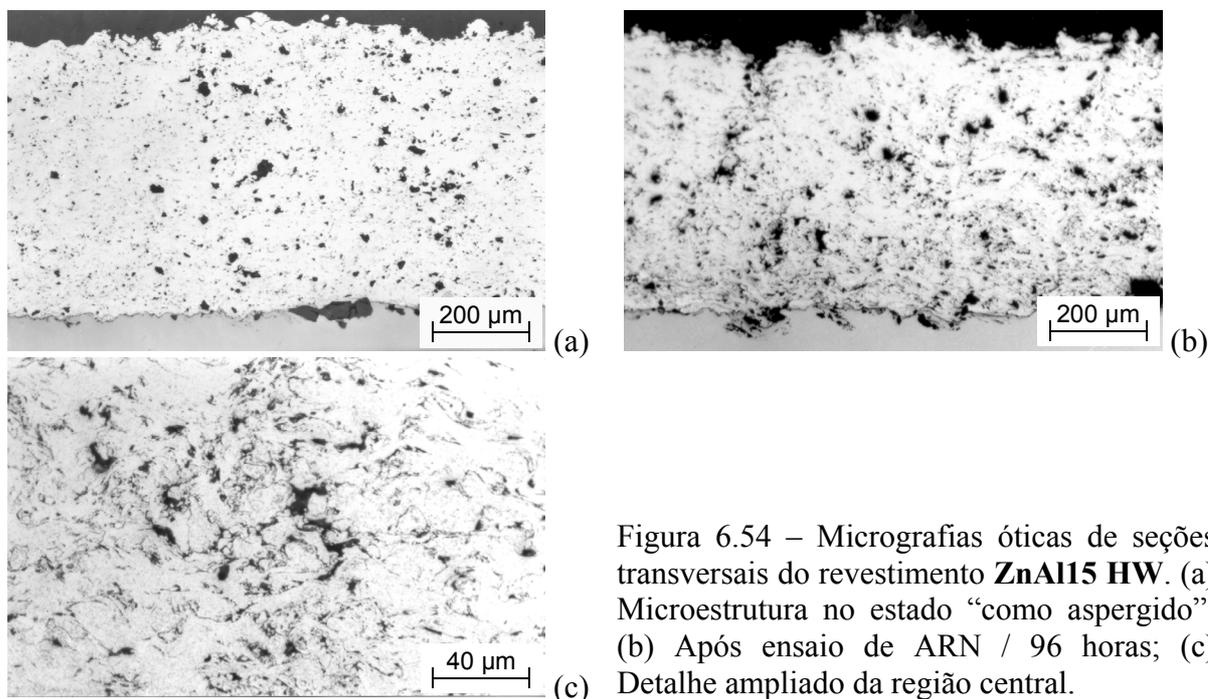


Figura 6.54 – Micrografias óticas de seções transversais do revestimento **ZnAl15 HW**. (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b) Após ensaio de ARN / 96 horas; (c) Detalhe ampliado da região central.

Ensaio de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$  de longa duração (960 horas ou 40 dias) foram realizados com três dos revestimentos estudados (FS, AS1 e AS2) e são mostrados na Fig. 6.55c. Os resultados indicam que no intervalo entre 96 e 960 horas os potenciais permanecem praticamente estáveis, migrando levemente para valores mais positivos (variação na faixa de 30 a 40 mV). Os valores de  $E_{\text{corr}}$  medidos após o término dos ensaios são apresentados na Tab. 6.11. Dados da literatura [190,191,193] referentes a experimentos equivalentes confirmam esses valores próximos a -1000 mV para revestimentos de ZnAl. À luz dos resultados das Figs. 6.55a e 6.55b, supõe-se que o revestimento HW1 (que não participou dos ensaios de 960 horas) desenvolveria, provavelmente, um potencial de corrosão similar aos demais. O que se nota então é que os potenciais de corrosão dos revestimentos de ZnAl15, independentemente do processo de aspersão, evoluem de forma muito parecida, significando, por conseguinte, efeitos equivalentes de proteção catódica do substrato.

Logo após a desmontagem das células de corrosão utilizadas nos ensaios de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$  por 960 horas e  $R_p$ , as regiões dos revestimentos que ficaram em contato com o eletrólito foram borrifadas com água destilada e álcool, secadas com jato de ar quente e depois fotografadas em um estereomicroscópio<sup>22</sup>. As imagens obtidas são apresentadas na Fig. 6.56, em duas ampliações. Pode-se perceber uma quantidade relativamente grande de produtos de

<sup>22</sup> Antes de serem analisadas por difratometria de raios-X e preparadas metalograficamente.

corrosão sobre os revestimentos, sendo comparativamente maior para FS, depois para AS1. Além disso, estes produtos mostram-se “granulados” e aparentando baixa aderência à superfície.

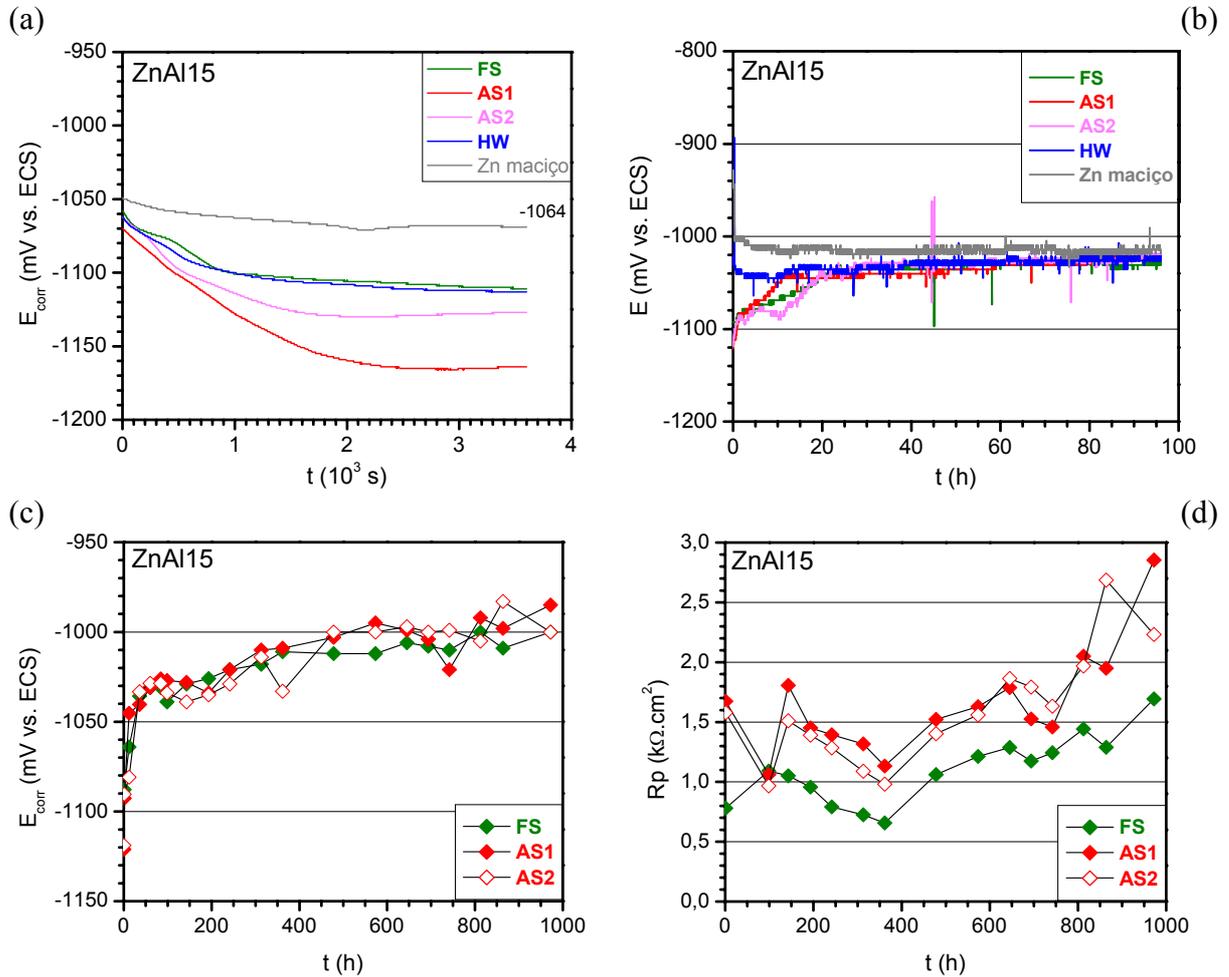


Figura 6.55 – (a) Curvas de monitoração do potencial de corrosão ( $E_{corr}$  vs.  $t$ ) para revestimentos de ZnAl15 ao longo de diferentes tempos de imersão: (a) 1 h; (b) 96 h; (c) 960 h. (d) Valores de resistência à polarização ( $R_p$ ) correspondentes.

Tabela 6.11 – Resultados da caracterização eletroquímica (ensaios de  $E_{corr}$  vs.  $t$ ,  $R_p$  e  $CT$ ) para os diversos revestimentos de ZnAl15 estudados.

Propriedade	$E_{corr}$ (mV vs. ECS)			$R_p$ ( $k\Omega.cm^2$ )*			$i_{corr}$ ** ( $\mu A/cm^2$ )	$\beta_a$ ** (mV/dec)	$\beta_c$ ** (mV/dec)	
	Revestimento	1h	96h	960h	1h	96h				960h
FS		-1112	-1026	-1000	0,5	0,8	1,7	19,8	80,1	326,7
AS1		-1164	-1021	-985	1,2	1,7	2,9	6,8	78,6	86,2
AS2		-1127	-1024	-1000	1,4	1,6	2,2	7,2	73,0	157,3
HW		-1115	-1021	---	1,6	2,0	---	7,0	71,8	237,1

\* Medidos na faixa de  $-10\text{ mV} \leq E_{corr} \leq 10\text{ mV}$ ; \*\* Valores obtidos de curvas de Tafel.

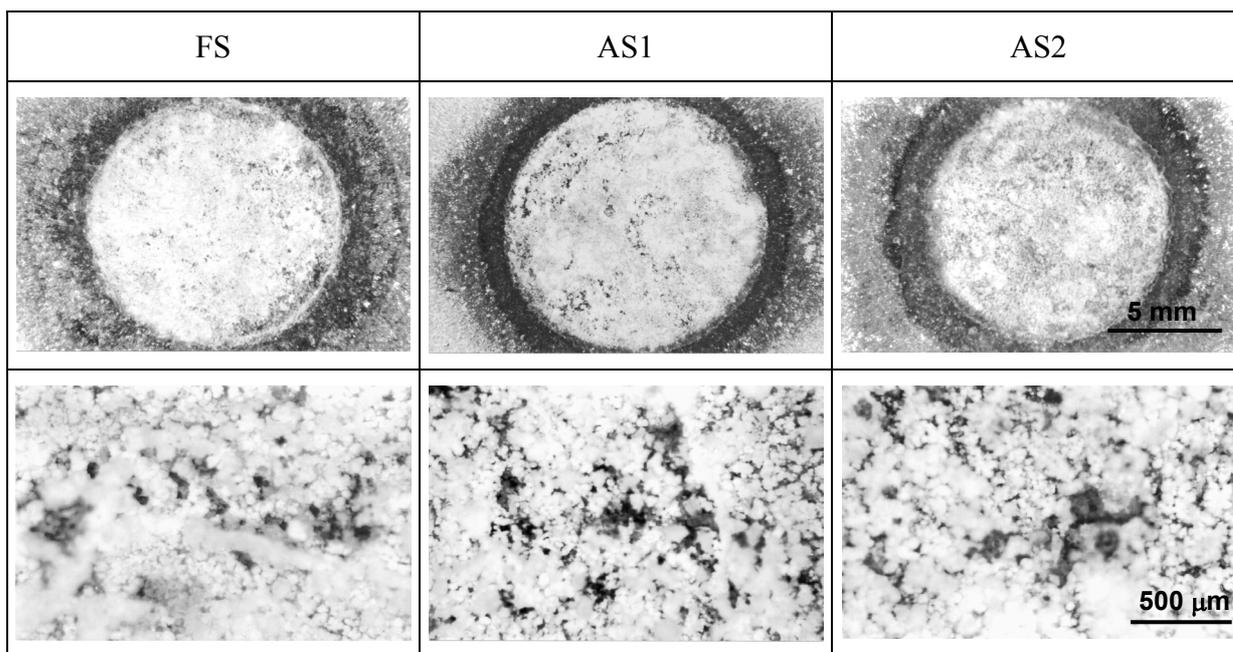


Figura 6.56 – Fotografias (estereomicroscopia) das regiões corroídas de revestimentos de ZnAl15 após os ensaios de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$  / 960 h e Rp.

Micrografias óticas obtidas após esses ensaios foram apresentadas nas Figs. 6.51-54. No caso de FS, nota-se um ataque localizado relativamente severo, evidenciado pela presença de ninhos de porosidade totalmente corroídos e, conseqüentemente, ampliados (Fig. 6.51c). Além disso, formou-se uma rede interligada de óxidos generalizada nas interfaces das partículas, ao longo de toda a estrutura lamelar. Algumas trincas passaram a ser também visíveis na região superficial (Fig. 6.51b). O detalhe ampliado na Fig. 6.51d permite sugerir que nas regiões ricas em óxidos é que o ataque corrosivo é mais intenso, facilitado pela presença de poros que surgem em virtude destes óxidos [102].

Para AS1, observa-se uma morfologia de ataque diferente (Figs. 6.52b-c), representada por um ataque interlamelar de camadas do revestimento, a partir do contato com o eletrólito na região superficial. Houve também um aumento significativo no número e tamanho dos poros, com a formação adicional de uma rede interligada de óxidos ao longo das lamelas. Com base em observações da morfologia de ataque do revestimento AS2 (Figs. 6.53b-c), semelhante àquele verificado para AS1, porém menos intenso, propõe-se um mecanismo de corrosão baseado em “desfolhamento” lamelar. Devido à elevada porosidade, o eletrólito consegue penetrar até camadas mais profundas em direção ao substrato, sendo provavelmente o causador de trincas paralelas à interface (visíveis sobre as micrografias, ver setas), bem como do aumento de volume de ninhos de porosidade pré-existentes.

## b) Ensaio de Resistência à Polarização ( $R_p$ )

Valores de  $R_p$  medidos para os revestimentos de ZnAl15 depois de diferentes tempos de imersão são também incluídos na Tab. 6.11. De forma complementar, o gráfico da Fig. 6.55d mostra graficamente a evolução de  $R_p$  para três dos revestimentos, monitorada conjuntamente aos ensaios de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$  (Fig. 6.55c). Quando comparados os dados da tabela, torna-se claro que a resistência à polarização dos revestimentos de ZnAl15 é bastante pequena e sofre um aumento insipiente ao longo do tempo de imersão (atingindo apenas 2 e cerca de 3  $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , após 96 e 960 horas, respectivamente). Até quando foi medido, HW1 impôs a maior resistência à polarização dentre os revestimentos.

Comparativamente, Zn maciço apresentou uma  $R_p$  de 1,3  $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  após 96 horas de imersão. As curvas do gráfico mostram, adicionalmente, que  $R_p$  para AS1 e AS2 evolui sobre valores muito próximos, sempre proporcionais e um pouco maiores do que os de FS. Enquanto os produtos de corrosão gerados pelo alumínio tendem a selar a porosidade do revestimento, auxiliando assim no tempo de vida em serviço, os produtos de corrosão gerados pelo zinco, por ser mais ativo anodicamente (ver série galvânica na Fig. 3.6b), não são aderentes e por isso se tornam altamente solúveis em água do mar, sendo facilmente dissolvidos [188,202]. Esse comportamento pode explicar o fato de  $R_p$  para os revestimentos de ZnAl15 manter-se baixa e variar muito pouco com o tempo de imersão, ao contrário do que ocorreu marcadamente tanto com Al99,5 (Fig. 6.10e) como com AlMg5 (Fig. 6.35d).

Os revestimentos ZnAl15 FS, AS1 e AS2 foram também analisados por difratometria de raios-X, tanto no estado inicial quanto após os ensaios de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$  e  $R_p$  por 960 horas. Por não ter participado desses ensaios de longa duração, HW foi analisado apenas no estado inicial (como aspergido). Os resultados são apresentados nos espectrogramas da Fig. 6.57. Assim como ocorreu para Al99,5 e AlMg5, a comparação inicial da Fig. 6.57a não mostra variações significativas em função dos diferentes processos de aspersão térmica empregados (revestimentos “como aspergidos”). Em todos os casos, foram detectadas as fases Zn e Al (cujos picos não estão diferenciados sobre os vários espectrogramas, em virtude da grande diversidade de fases). Entretanto, para os espectrogramas obtidos após os ensaios esta técnica foi capaz de identificar uma série de novos produtos de corrosão. Sobre FS (Fig. 6.57b), foram identificados além de Zn, ZnO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , duas composições de óxido misto ( $\text{Zn}_4\text{Al}_{22}\text{O}_{37}$  e  $\text{Zn}_3\text{Al}_{94}\text{O}_{144}$ ) e um clorato misto ( $\text{Na}_2\text{Al}(\text{ClO}_4)_5$ ).

Sobre AS1 (Fig. 6.57c), puderam ser detectados Zn, Al, ZnO, hidreto de alumínio ( $\text{AlH}_3$ ) além do mesmo clorato misto. Para AS2 (Fig. 6.57d), as fases identificadas foram Zn,

ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e, novamente, o clorato misto (Na<sub>2</sub>Al(ClO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>). Interessante que Al ainda metálico apareceu em apenas um dos revestimentos, enquanto o clorato misto de Al e Na esteve presente em todos eles. Devido ao maior número de produtos de corrosão gerados, o espectrograma de FS é o que apresenta o maior número de picos, além de serem de maior intensidade. Como se pode notar, a maior atividade eletroquímica e interação com o eletrólito dos revestimentos de ZnAl15 propiciou a geração de uma quantidade relativa bem maior de produtos de corrosão, o que facilitou a detecção via difratometria.

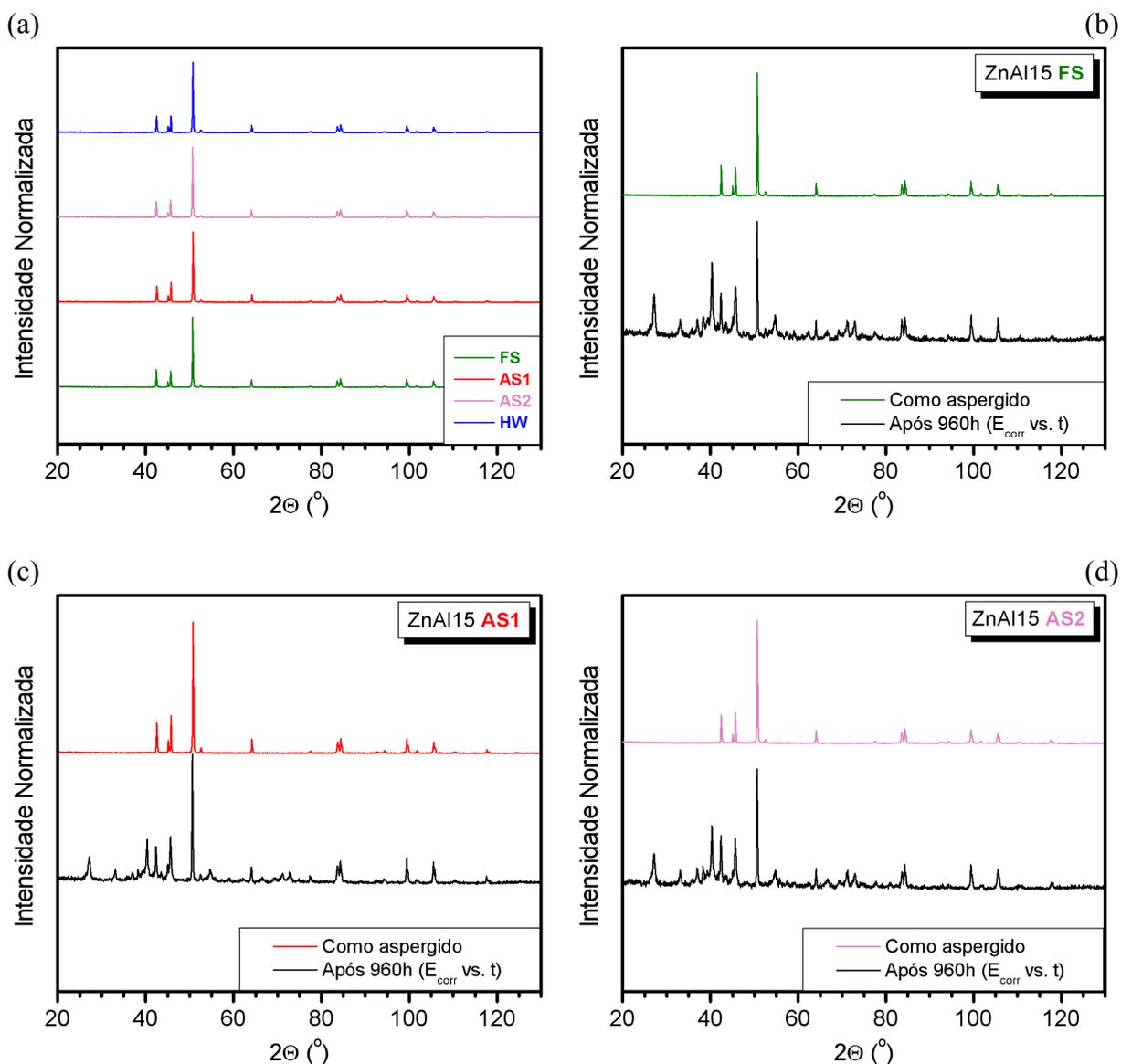


Figura 6.57 – Espectrogramas de difração de raios-X obtidos para revestimentos de ZnAl15, nos estados “como aspergido” e após 960 horas de imersão. (a) Comparação entre processos; (b) FS; (c) AS1; (d) AS2.

## c) Curvas de Tafel (CT)

Resultados da determinação de curvas de Tafel ( $i_{\text{corr}}$ ,  $\beta_a$  e  $\beta_c$ ) para revestimentos de ZnAl15 foram inseridos na Tab. 6.11 e são também representados pelos gráficos da Fig. 6.58. A Fig. 6.58a compara em um mesmo gráfico as curvas de Tafel dos quatro revestimentos, construídas após 1 hora de imersão (estabilização de  $E_{\text{corr}}$ ) e ensaio de Rp. A forma dos ramos catódicos das curvas parece indicar que, para os revestimentos aspergidos por processos a chama (FS e HW), o processo de polarização é predominantemente controlado por difusão [1,131,135,146], levando-se em consideração que a densidade de corrente ( $i$ ) referente ao ramo catódico tende a se tornar razoavelmente constante a  $\approx -50$  mV de  $E_{(i=0)}$ . Tal fenômeno pode também ser constatado através dos valores relativamente altos de  $\beta_c$  na Tab. 6.11.

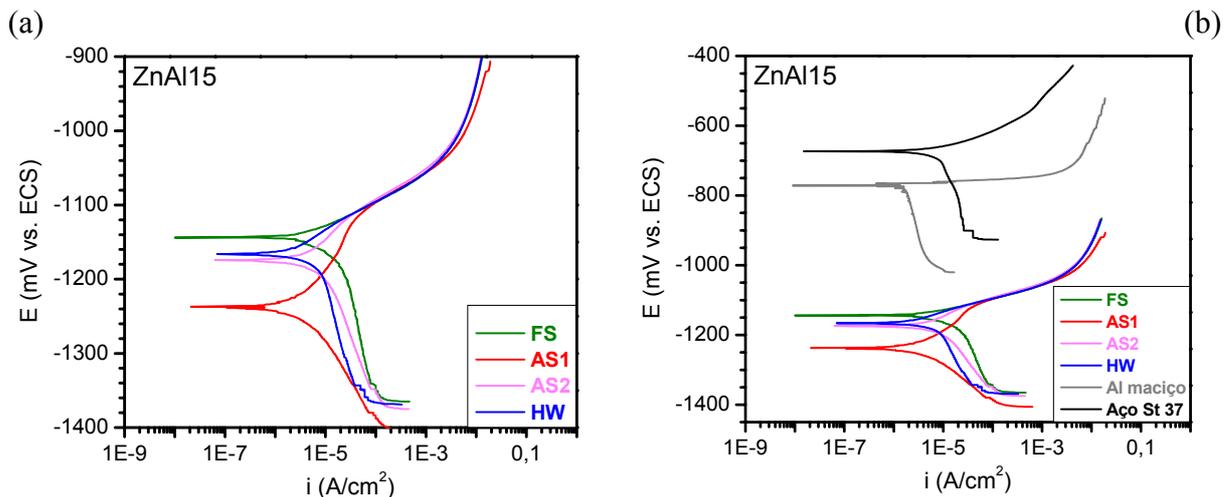


Figura 6.58 – Curvas de Tafel (CT) para revestimentos de ZnAl15 obtidas após 1 h de imersão. (a) Gráfico comparativo entre os revestimentos; (b) Comparação com as curvas de Al maciço e aço St 37 (substrato).

Por outro lado, para o revestimento AS1 o controle do processo de polarização parece ocorrer por ativação (ambos os ramos se tornam lineares a aproximadamente 50 mV a partir de  $E_{(i=0)}$ , conforme pode também ser comprovado pelos valores parecidos de  $\beta_a$  e  $\beta_c$  na Tab. 6.11). Nota-se, neste caso, que a densidade de corrente  $i$  se eleva com o aumento do potencial para ambos os ramos anódico e catódico da curva de Tafel. Finalmente, a reação catódica de AS2 mostra um grau de polarização intermediário, sugerindo algum desvio de um processo puramente controlado por ativação ou por difusão [196].

Na Fig. 6.58b as curvas dos revestimentos são posicionadas em relação às curvas de Al99,5 maciço e do material do substrato (St 37), mostrando faixas de potenciais de

polarização bem mais negativas, como seria de se esperar. Observando-se a ordem de potenciais, verifica-se que a seqüência inicial apresentada na Fig. 6.55a foi mantida (tendo AS1 como o de potencial menos nobre). Segundo dados da Tab. 6.11, AS1 apresentou o menor valor de  $i_{\text{corr}}$  ( $6,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), enquanto o maior ficou por conta de FS ( $i_{\text{corr}} = 19,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Mesmo apresentando a menor  $R_p$ , este valor tão mais elevado para FS chega a ser surpreendente. Ilustrando, a Fig. 6.59 mostra uma morfologia típica de corrosão uniforme (superfície escurecida, lado esquerdo) provocada por um ensaio de Tafel sobre um corpo de prova ZnAl15 FS.

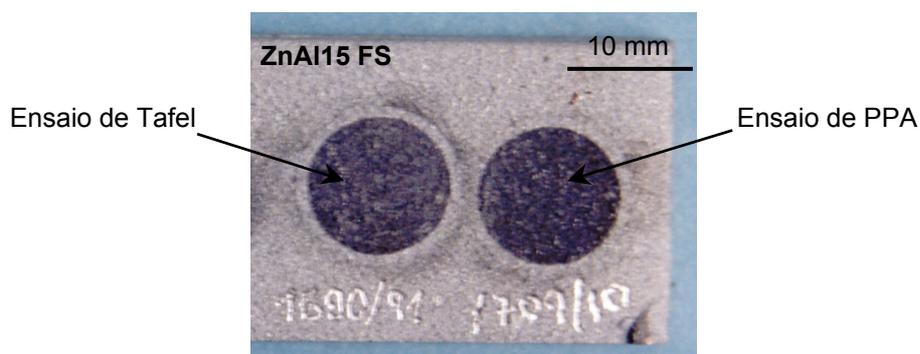


Figura 6.59 – Marcas de corrosão sobre um corpo de prova ZnAl15 FS após ensaios de polarização.

#### d) Ensaios de Polarização Potenciodinâmica Anódica (PPA)

Curvas de polarização potenciodinâmica anódica (PPA) obtidas após 1 hora de imersão para revestimentos de ZnAl15 são apresentadas na Fig. 6.60. Inicialmente, a Fig. 6.60a compara o comportamento de curvas de PPA para os quatro revestimentos. Nota-se que os potenciais de corrosão dos revestimentos aspergidos por processos a chama (FS e HW), que desenvolveram curvas de PPA bastante similares, mantêm-se relativamente mais positivos do que os dos revestimentos aspergidos a arco elétrico (AS1 e AS2). Destaque ainda para o revestimento AS1 que mostra um  $E_{\text{corr}}$  notadamente mais negativo ( $\approx -1165 \text{ mV}$ ) e uma pequena faixa de potenciais sobre a qual ocorreu passivação ( $\approx 70 \text{ mV}$ ). A curva de PPA de AS2 exhibe também alguma tendência para passivação, o que não ocorreu para FS e HW.

Concordando com o comportamento geral dos outros revestimentos anódicos estudados, os revestimentos de ZnAl15 desenvolveram potenciais mais negativos do que os potenciais do material maciço (até mesmo do que o Zn, no caso) e do aço St 37. Esta comparação é feita na Fig. 6.60b, onde pode ser visto ainda que a curva de PPA do Zn maciço

não apresentou nenhum sinal de passivação nas condições do ensaio. Assim como para o ensaio de Tafel, na Fig. 6.59 é mostrada uma morfologia típica de corrosão uniforme (superfície escurecida), provocada por um ensaio PPA sobre um corpo de prova ZnAl15 FS.

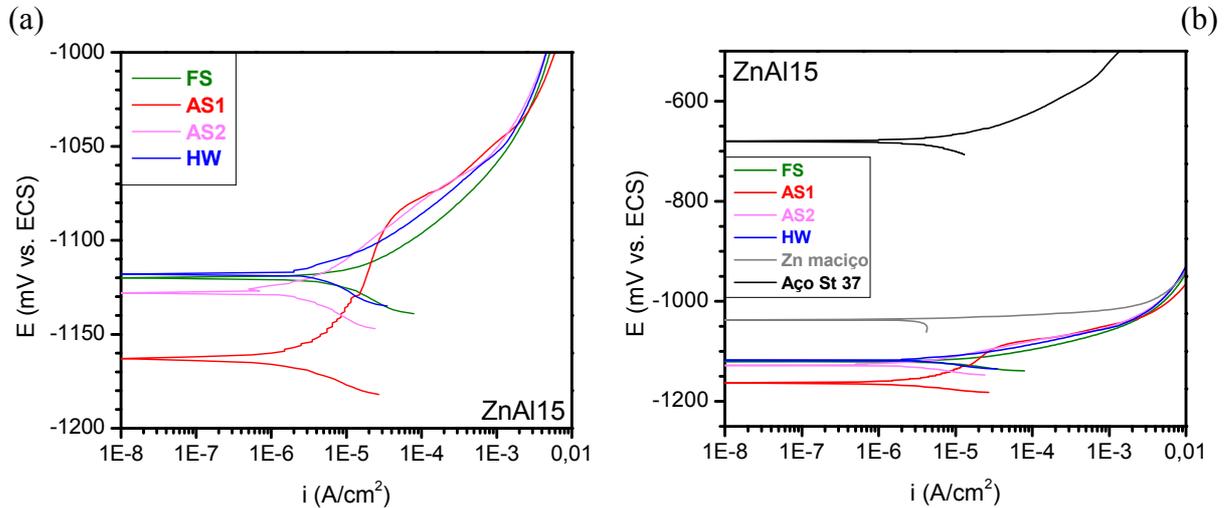


Figura 6.60 – Curvas de polarização potenciodinâmica anódica (PPA) para revestimentos de ZnAl15 obtidas após 1 h de imersão. (a) Gráfico comparativo entre os revestimentos; (b) Comparação com as curvas de Zn maciço e aço St 37 (substrato).

#### f) Ensaios de Amperometria de Resistência Nula (ARN)

O gráfico da Fig. 6.61a mostra a evolução das correntes galvânicas ( $I_g$ ) medidas ao longo do tempo para os diversos pares revestimento de ZnAl15/substrato, enquanto o gráfico da Fig. 6.61b apresenta a monitoração dos potenciais galvânicos ( $E_g$ ) correspondentes. Ao mesmo tempo, valores médios de  $i_g^{23}$  após razoável estabilização (50-96 h) e de  $E_g$  medidos ao final dos ensaios são apresentados na Tab. 6.12.

Os resultados de  $i_g$  obtidos não indicaram grandes diferenças entre os revestimentos de ZnAl15. Se comparados àqueles dos revestimentos de Al99,5 (Tab. 6.3) e dos revestimentos de AlMg5 (Tab. 6.8), representam uma atividade galvânica intermediária, situação que corresponde bem às posições relativas ocupadas por Al, Zn e Mg em termos de atividade eletroquímica<sup>24</sup> [1,141]. ZnAl15 HW foi o revestimento que experimentou a menor dissolução por atividade galvânica (menor  $i_g$  médio, igual a  $20,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Isso significa, na prática, um menor consumo de material na situação analisada (relação de áreas  $A_c/A_a = 1/1 = 2 \text{ cm}^2/2 \text{ cm}^2$ , simulando um processo de corrosão avançado, já com grande exposição do substrato) ou,

<sup>23</sup>  $i_g = I_g/A$  ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

<sup>24</sup> Ver também as séries eletroquímicas em água do mar (Fig. 3.6b).

em outras palavras, um efeito de proteção catódica mais eficiente. AS1 aparece em seguida, com  $21,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Apesar de seu elevado valor de  $i_{\text{corr}}$  obtido nos ensaios de Tafel (Tab. 6.11), FS desenvolveu uma  $i_g$  levemente menor do que a medida para AS2 ( $22,1$  contra  $22,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , respectivamente).

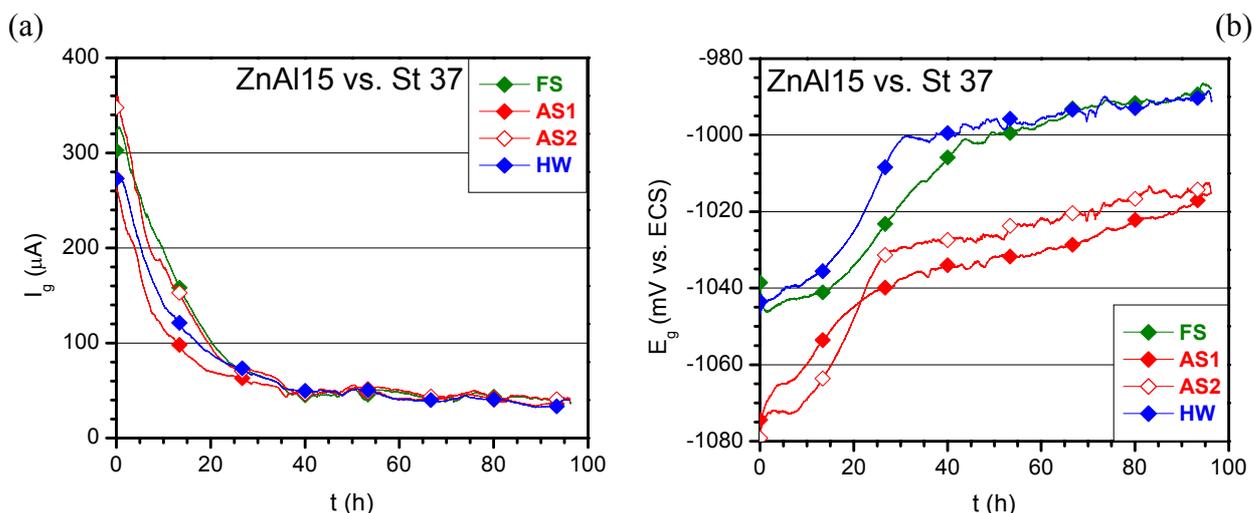


Figura 6.61 – (a) Curvas das correntes galvânicas ( $I_g$ ) geradas ao longo do tempo para diferentes pares revestimento/substrato durante ensaios de amperometria de resistência nula (ARN); (b) Curvas dos potenciais galvânicos ( $E_g$ ) correspondentes.

Tabela 6.12 – Resultados da caracterização eletroquímica (ensaios de ARN) para os diversos revestimentos de ZnAl15 estudados.

Revestimento	Propriedade	$i_g$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) *	$E_g$ (mV vs. ECS) **
FS		22,1	-988
AS1		21,2	-1015
AS2		22,7	-1014
HW		20,3	-998

\* Valores médios obtidos a partir de três ensaios (medidos após estabilização, entre 50 e 96h) – Fig. 6.61a;

\*\* Valores médios obtidos a partir de três ensaios (medidos após 96 h) – Fig. 6.61b.

Nota-se também, na Fig. 6.61a, que devido à maior atividade anódica do Zn, as correntes galvânicas ( $I_g$ ) dos revestimentos de ZnAl15 acoplados ao aço St 37 apresentam inicialmente valores bem elevados (entre 260 e 360  $\mu\text{A}$ ), os quais caíram em seguida para valores bem menores e se estabilizaram. Neste caso, o *blocking effect* verificado para revestimentos a base de Al (Al99,5 e AlMg5) não ocorreu, provavelmente por causa da lixiviação dos produtos de corrosão contendo Zn [188], ou então porque permanecem fracamente aderidos na superfície (como mostrado nas fotografias ampliadas da Fig. 6.56).

As curvas de potenciais dos pares galvânicos são comparadas na Fig. 6.61b. Interessantemente, os potenciais dos revestimentos HW e FS mantiveram a característica de serem mais positivos do que os potenciais dos revestimentos AS1 e AS2, ficando a ordem entre eles mantida com relação a ensaios anteriores. Além disso, os potenciais migraram novamente (como na Fig. 6.55b) para valores em torno de 50 mV mais positivos, convergindo aos pares para valores muito similares, distantes entre si não mais do que 20-25 mV. Para ZnAl15, não foram observadas flutuações no potencial com a mesma intensidade daquelas presentes em AlMg5 FS1 e HW1 (Fig. 6.40b), podendo indicar uma menor susceptibilidade deste material à ação de processos corrosivos localizados, tais como a formação de pites e frestas [196]. Uma vez que se tratam de potenciais mistos medidos a partir do acoplamento galvânico com o material do substrato, os valores de  $E_g$  mostraram-se mais positivos do que aqueles de  $E_{corr}$  para o mesmo tempo de imersão de 96 horas (comparar valores de  $E_g$  na Tab. 6.12 com os de  $E_{corr}$  na Tab. 6.11).

Micrografias óticas foram produzidas das áreas corroídas de todos os revestimentos ensaiados por ARN e são exibidas nas Figs. 6.51 a 6.54. Inicialmente, o efeito do acoplamento galvânico sobre FS pode ser verificado nas Figs. 6.51 e-f. Observa-se na primeira que, em princípio, ocorreu diminuição da espessura em determinadas regiões do revestimento, bem como a criação de “caminhos de corrosão” partindo da superfície em direção à interface com o eletrólito. No detalhe ampliado, percebe-se que a possibilidade de acesso do eletrólito por estes caminhos facilita a sua ação sobre as interfaces das partículas lamelares, criando uma rede interligada de óxidos que se torna bem visível na micrografia.

Para AS1 (Fig. 6.52d-e), o consumo galvânico parece estar baseado na ampliação do número e do tamanho de poros pré-existent, sem que o efeito de “desfolhamento” das camadas causado pelos ensaios de  $E_{corr}$  vs.  $t + R_p$  por 960 horas tenha sido observado. Além da ampliação da porosidade, ocorreu também um ataque preferencial ao longo dos contornos das partículas lamelares aspergidas (ver detalhe ampliado na Fig. 6.52e). O ataque corrosivo sobre a microestrutura de AS2 (Fig. 6.53d-e) mostrou-se praticamente o mesmo verificado após o ensaio de  $E_{corr}$  vs.  $t + R_p$  por 960 horas, com a ampliação de uma rede interligada de pequenos e grandes poros (principalmente nas regiões próximas à interface, Fig. 6.53e), além do aparecimento de trincas entre as lamelas.

Finalmente, as Figs. 6.54b-c mostram também um ataque preferencial ao longo dos contornos das partículas lamelares de HW, porém relativamente menos agressivo do que nos demais. Observa-se, assim, uma morfologia de ataque predominantemente uniforme ao longo da extensão do revestimento, o que advém, provavelmente, de sua microestrutura mais

refinada, associada a uma menor rugosidade e maior aderência ao substrato (rever dados na Tab. 6.10). Não se nota, por exemplo, um aumento significativo da porosidade pré-existente nem tampouco o surgimento de grandes defeitos, tais como amplos caminhos preferenciais de corrosão e “desfolhamento” do material. Ademais, provavelmente em virtude de sua porosidade relativamente alta (apesar de aspergido por HVCW), não se verificou um ataque preferencial em regiões localizadas na superfície, tal como para revestimentos de Al99,5 e AlMg5 menos porosos aspergidos por HVCW.

### 6.3.3 – Influência da Microestrutura no Comportamento à Corrosão

Alguns revestimentos de ZnAl15 foram também analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), ambas técnicas com habilidade em fornecer informações complementares importantes, auxiliando sobremaneira no estudo de fenômenos superficiais que estão ocorrendo na interface metal/eletrólito [195]. Para isso, várias micrografias foram produzidas a partir de superfícies polidas dos revestimentos, tanto antes como depois destes terem sido submetidos a ensaios específicos de polarização potenciodinâmica anódica (PPA). Os parâmetros diferenciados adotados para esses ensaios encontram-se descritos na Subseção 5.4.3b e as curvas resultantes são similares àquelas do gráfico da Fig. 6.60a.

As Figs. 6.62a-b exibem imagens ampliadas sucessivas da superfície do revestimento ZnAl15 FS, antes do ensaio, apresentando uma visão geral e destacando a microestrutura polifásica do material, respectivamente. A interpretação desta microestrutura será feita com o auxílio do diagrama de fase Al-Zn mostrado na Fig. 6.63, que é um sistema eutético envolvendo uma reação monotetóide e uma região com ausência de miscibilidade no estado sólido [243]. Ou seja, a solução sólida Al (CFC) apresenta uma faixa entendida de homogeneidade que é interrompida a baixas temperaturas por um campo de imiscibilidade. Essa solução sólida (SS) CFC é denominada de Al- $\alpha$  no lado rico em alumínio e de Al- $\alpha'$  no lado rico em zinco, com relação ao campo. A reação eutética ( $L \leftrightarrow Al-\alpha' + Zn$ ) ocorre a 94,0% em peso de Zn e 381°C, enquanto a reação monotetóide ( $Al-\alpha' \leftrightarrow Al-\alpha + Zn$ ) ocorre a 77,7% em peso de zinco e 277°C.

Análises de EDS foram então realizadas sobre esse revestimento e os resultados são mostrados na Tab. 6.13. As regiões “não corroída (NC)” e “localmente corroída (LC)” referem-se às áreas mostradas nas Figs. 6.62a e 6.62c, respectivamente, enquanto os dois pontos medidos são indicados sobre a Fig. 6.62b. Deve ser inicialmente ressaltado, contudo,

que a técnica EDS tem ação limitada do ponto de vista quantitativo e, por isso, foi utilizada para uma análise com enfoque bem mais qualitativo nas comparações.

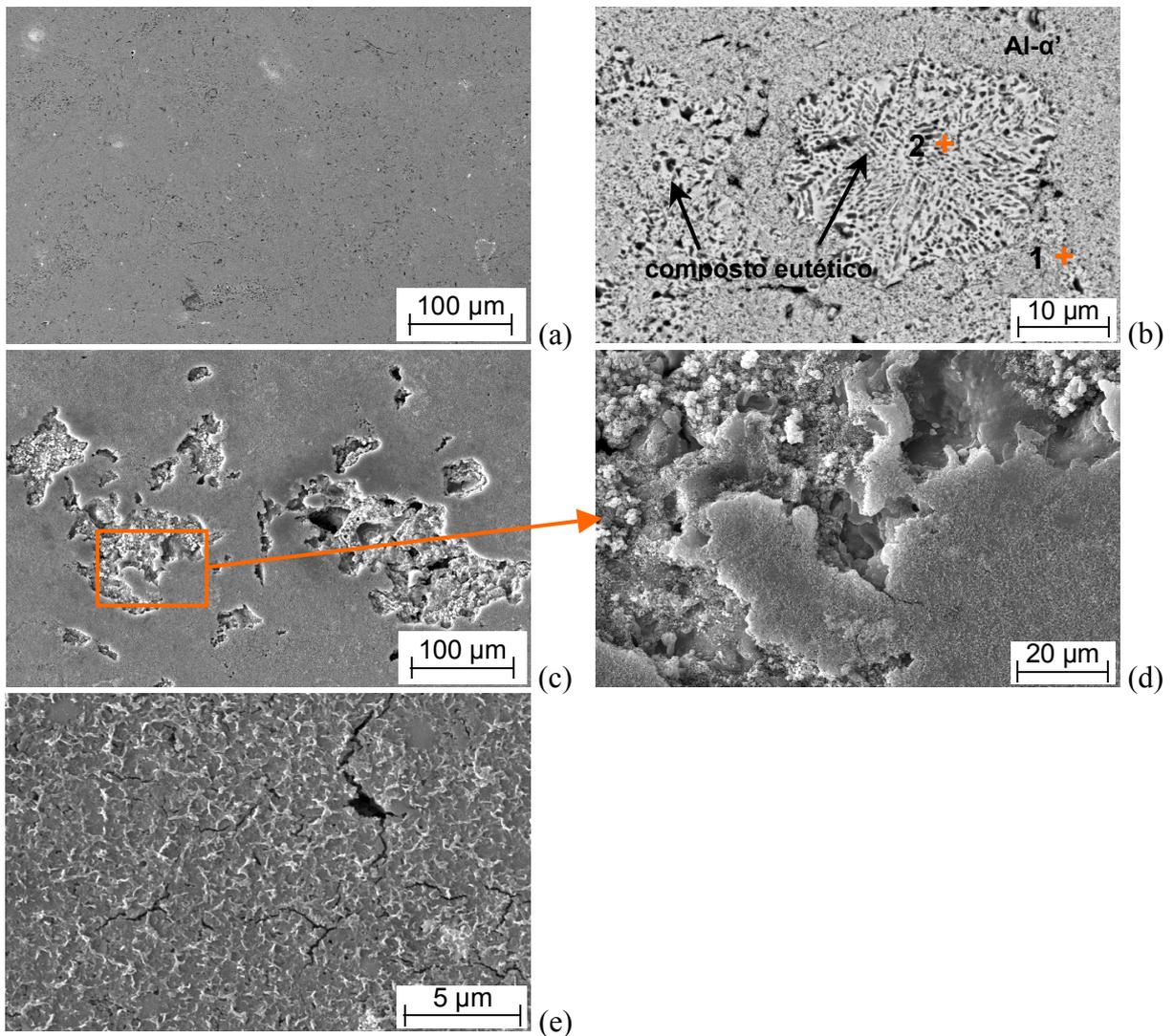


Figura 6.62 – Micrografias obtidas em MEV para o revestimento **ZnAl15 FS**. (a) Superfície polida antes do ensaio; (b\*) Imagem ampliada da anterior, destacando a estrutura polifásica do material e indicando os pontos de análise por microsonda EDS; (c) Superfície após o ensaio PPA, mostrando o ataque corrosivo; (d) Detalhe ampliado de (c); (e) Morfologia da superfície corroída. \* Modo de detecção BSE (modo SE para as demais). SS = solução sólida.

O maior teor de alumínio medido sobre a região corroída, atingindo mais que o dobro do valor sobre a área não corroída, por exemplo, deve-se provavelmente ao efeito indireto da fração de zinco perdida com a corrosão seletiva do mesmo (por ser mais reativo). Neste caso, observa-se uma grande majoração no teor de oxigênio, além da presença de sódio e cloro residuais. As medições pontuais 1 e 2 indicam que o composto supostamente eutético é mais pobre em Al do que a outra fase, o que torna possível que esta última seja uma solução sólida do tipo Al- $\alpha'$ . Observando-se a morfologia da microestrutura resultante (Fig. 6.62b), acredita-

se que as altas taxas de resfriamento impostas ao material após o processo de aspersão térmica [77] inibiram, para ZnAl15, a ocorrência completa da reação monotetóide da forma como prevista no diagrama de equilíbrio. Permaneceriam assim, em estado metaestável, supostamente o composto eutético formado a temperaturas mais elevadas e uma solução sólida rica em zinco (Al- $\alpha'$ ).

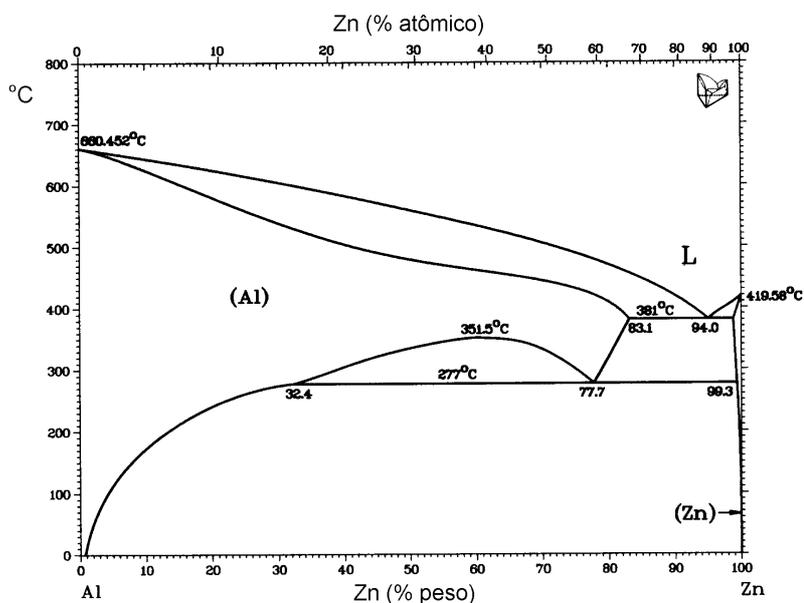


Figura 6.63 – Diagrama de fases Al-Zn. Adaptado de [243].

Tabela 6.13 – Análises de composição química do revestimento ZnAl15 FS, obtidas por microsonda EDS.

Composição (% peso)	Al	O	Na	Cl	Zn
Região não corroída (NC)	23,3	1,5	--	--	Bal.
Região localmente corroída (LC)	52,9	22,2	2,9	0,5	Bal.
Ponto 1*	24,4	1,3	--	--	Bal.
Ponto 2*	16,6	2,5	--	--	Bal.

\* Indicados sobre a Figura 6.62b.

As Figs. 6.62c-d mostram ampliações sucessivas do estado superficial de ZnAl15 FS depois do ensaio de PPA, onde o mecanismo de corrosão pode ser observado (a primeira delas deve ser comparada à Fig. 6.62a, de mesma ampliação). A Fig. 6.62e, com grande ampliação, exhibe a morfologia de uma região corroída no ensaio, onde se pode perceber um ataque bem mais agressivo se comparado àqueles sofridos por Al99,5 e AlMg5.

As Figs. 6.64a-b apresentam imagens ampliadas sucessivas da superfície do revestimento ZnAl15 HW, antes do ensaio. Assim como mostrado para FS, a primeira delas fornece uma visão geral e a segunda revela a microestrutura polifásica do material.

Novamente, a presença de um composto supostamente eutético foi registrada, com morfologia mais refinada em relação ao anterior.

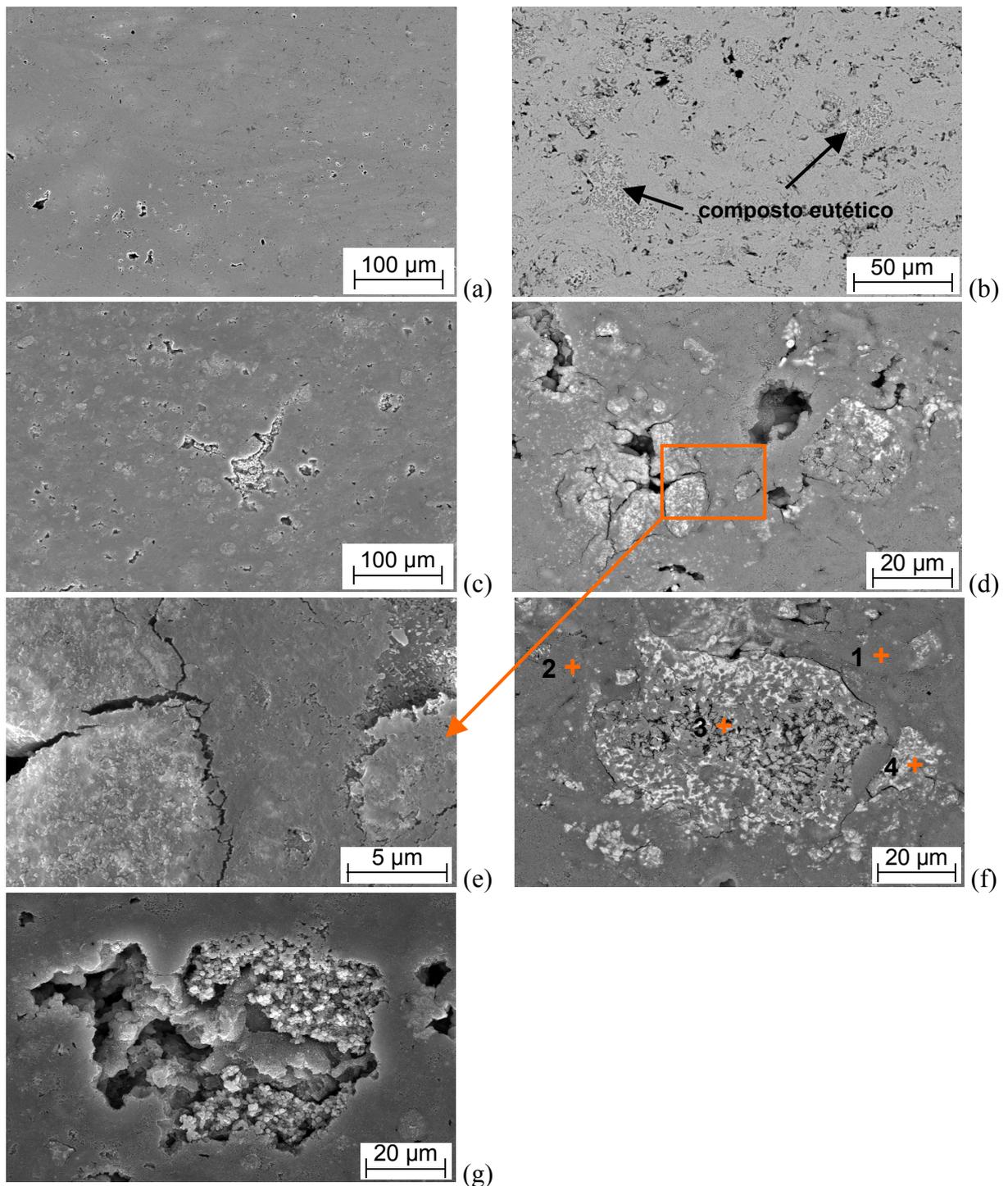


Figura 6.64 – Micrografias obtidas em MEV para o revestimento **ZnAl15 HW**. (a) Superfície polida antes do ensaio; (b\*) Imagem ampliada da anterior, destacando a estrutura polifásica do material; (c) Superfície após o ensaio PPA, com visão geral do ataque corrosivo; (d\*) Imagem mostrando a natureza seletiva deste ataque; (e) Detalhe ampliado da anterior; (f\*) Estágio inicial do ataque preferencial sobre o composto eutético, com indicação dos pontos de análise por microsonda EDS; (g) Estágio posterior. \* Modo de detecção BSE (modo SE para as demais).

A Fig. 6.64c corresponde à primeira imagem (Fig. 6.64a) depois da realização do ensaio, mostrando que o ataque corrosivo, neste caso, foi mais brando do que o ocorrido para o revestimento FS (Fig. 6.62c). Tal constatação corrobora com resultados anteriores de microscopia ótica (rever Fig. 6.54). Na seqüência, as Figs. 6.64d-g apresentam imagens sucessivas mais ampliadas do processo corrosivo. O objetivo do uso de um ensaio de PPA com uma faixa de polarização limitada foi exatamente o de tentar mostrar os estágios iniciais do ataque corrosivo ao material, identificando o mecanismo atuante. Assim sendo, conseguiu-se verificar o início do ataque diretamente relacionado à presença da fase eutética, mais reativa do que o restante do material (regiões esbranquiçadas sobre as micrografias). Segundo esta lógica, a região mostrada na Fig. 6.62g seria exatamente um desses compostos eutéticos (como o da Fig. 6.62f) já em estado mais avançado de corrosão.

Na Tab. 6.14 são comparados resultados de análises de EDS realizadas sobre o revestimento HW. As regiões “não corroída (NC)” e “localmente corroída (LC)” referem-se às áreas mostradas nas Figs. 6.64a e 6.64c, respectivamente, enquanto os diversos pontos medidos são indicados sobre as Figs. 6.64f. Da mesma forma como para FS, o teor de Al medido sobre a região corroída apresenta-se muito superior àquele da área não corroída, revelando mais uma vez que uma fração considerável de Zn foi perdida com a corrosão seletiva do mesmo, na região superficial em contato com o eletrólito. Acompanha um grande aumento no teor de oxigênio, além da presença de sódio e cloro residuais (ressalte-se que os valores correspondentes nas Tabelas 6.13 e 6.14, neste caso, estão bastante próximos). As medições pontuais (1-4) sobre uma região corroída revelam composições variáveis envolvendo Al, O, Na, Cl e Zn, as quais estariam relacionadas aos compostos revelados por difratometria de raios-X (reportados na Subseção 6.3.2b). Nota-se que a perda de zinco junto ao composto eutético (pontos 3-4) é maior, assim como os teores de oxigênio e sódio.

Tabela 6.14 – Análises de composição química do revestimento ZnAl15 HW, obtidas por microsonda EDS.

Composição (% peso)	Al	O	Na	Cl	Zn
Região não corroída (NC)	22,8	3,4	--	--	Bal.
Região localmente corroída (LC)	56,5	25,3	2,7	0,4	Bal.
Ponto 1*	47,3	6,2	5,2	0,1	Bal.
Ponto 2*	56,1	10,9	4,1	0,1	Bal.
Ponto 3*	59,9	24,8	--	0,6	Bal.
Ponto 4*	63,1	21,4	--	0,4	Bal.

\* Indicados sobre a Figura 6.64f.

Os resultados desta Subseção mostraram que o composto eutético, presente aparentemente em ambos os revestimentos estudados com diferentes quantidades relativas, sofre ataque corrosivo preferencial. Portanto, processos de aspensão térmica cujos parâmetros propiciem uma maior formação deste composto conduzirão a revestimentos de ZnAl15 que, em princípio, apresentarão menor resistência à corrosão. Kain *et al.* [191] reportaram o comportamento à corrosão de revestimentos de Zn-Al e Al-Zn de diferentes composições, após 34 anos de exposição contínua em ambiente marinho, mostrando que a maior resistência estava associada a revestimentos com alto teor de Al. Resultados neste sentido foram também obtidos por outros pesquisadores [190,195,199,200,203]. Observa-se no diagrama da Fig. 6.63 que, de fato, revestimentos mais ricos em Al tendem a apresentar uma quantidade relativa menor do composto eutético, cuja reação encontra-se no lado rico em Zn.

#### 6.3.4 – Comportamento à Corrosão em Câmara de Névoa Salina

As Figs. I.8 a I.10 do Apêndice II mostram fotografias das faces revestidas dos corpos de prova de ZnAl15 FS, AS1 e HW, respectivamente. As imagens identificadas como no estado “como aspergido” já foram comentadas na Subseção 6.3.1. As imagens seguintes correspondem aos corpos de prova após preparação metalográfica e proteção com resina orgânica, comparando os estados superficiais antes e depois de terem sido expostos à névoa salina por 800 horas. Observa-se que, aparentemente, todos os revestimentos exerceram bem a função de proteção catódica. Não há indícios de corrosão vermelha sobre as superfícies expostas, apenas quantidades variáveis de produtos de corrosão esbranquiçados. A maior quantidade presente sobre FS (Fig. I.8) corrobora com os resultados das análises de difratometria de raios-X (Subseção 6.3.2b), quando para este um maior número de produtos de corrosão foi detectado. Em seguida aparece HW, que mostra os produtos mais concentrados sobre certas regiões, enquanto AS1 contém uma camada mais fina de produtos predominantemente em um dos lados do corpo de prova. É interessante ser ressaltado que este revestimento foi o que apresentou a maior resistência à polarização dentre os ensaiados. O escurecimento superficial pronunciado verificado nos três casos é característico do zinco quando em contato com meios corrosivos, tendo já sido observado em todas as áreas dos revestimentos que ficaram em contato com o eletrólito durante ensaios eletroquímicos (rever a Fig. 6.59, por exemplo). Na classificação do índice de qualidade relativo (Fig. 6.65), os revestimentos de ZnAl15 obtiveram índices 1 (ótimo) ou 2 (bom) ao final do ensaio. Isso se

deve ao fato de não ter aparecido bolhas<sup>25</sup>, empolamento ou corrosão vermelha, dentre outros possíveis sinais de falha.

O efeito da ação da névoa salina sobre a microestrutura do revestimento FS é mostrado nas micrografias óticas da Fig. 6.66, a seguir. Se, por um lado, a região da interface (Fig. 6.66b) parece ter sido pouco afetada, por outro lado, pode-se perceber que o mecanismo de ataque corrosivo baseou-se na formação, a partir da superfície do revestimento (Fig. 6.66c), de uma rede interligada de filmes óxidos interlamelares ao longo do depósito aspergido. Este tipo de ataque já havia sido observado nas micrografias das Figs. 6.51b-c.

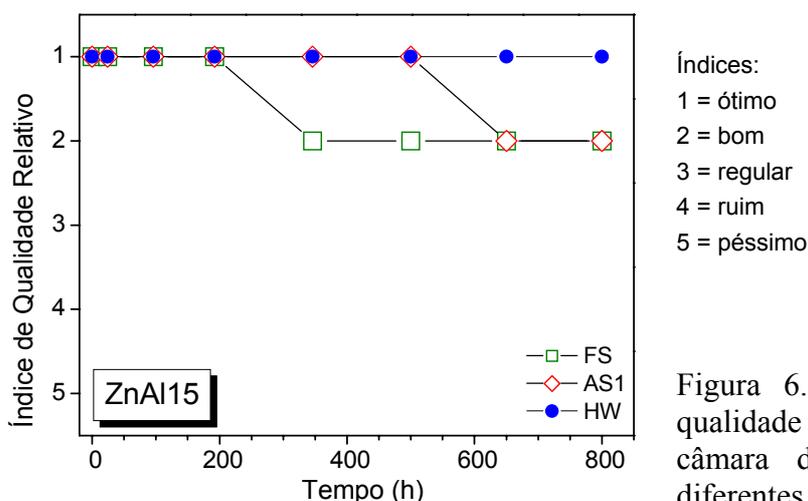


Figura 6.65 – Variação do índice de qualidade relativo ao longo do ensaio em câmara de névoa salina (CNS) para diferentes corpos de prova de ZnAl15.

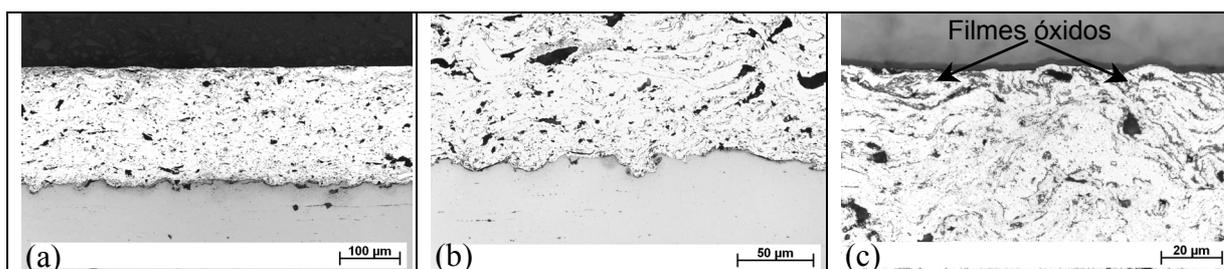


Figura 6.66 – Seções transversais (micrografias óticas) do revestimento ZnAl15 FS após o ensaio em câmara de névoa salina: (a) Visão geral; (b) Detalhe da região da interface revestimento/substrato; (c) Detalhe da região superficial.

<sup>25</sup> Com exceção de uma bolha sob a resina protetora do revestimento AS1 (Fig. I.9 do Apêndice I).

## 6.4 – Revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C

### 6.4.1 – Caracterização Microestrutural e Propriedades dos Revestimentos

A Tab. 6.15 compara valores de características microestruturais e de propriedades mecânicas apresentadas pelos diferentes revestimentos de Al99,5 + W<sub>2</sub>C, cujos parâmetros de aspersão térmica correspondentes encontram-se descritos na Tab. I.4 do Apêndice I. Deve ser ressaltado, neste caso, que a dureza foi medida na microescala HV0,3<sup>26</sup> (em virtude da presença das partículas duras) e que, adicionalmente, resultados dos ensaios de resistência ao desgaste por abrasão foram incluídos.

Tabela 6.15 – Resultados da caracterização microestrutural e propriedades mecânicas determinadas para os diversos revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C estudados.

Revestimento	FS	AS	HW1	HW2	HW3
Espessura (µm)	965 ±55	1350 ±50	390 ±15	285 ±5	370 ±10
Teor de Oxigênio (% peso)	0,23 ±0,02	2,27 ±0,16	0,75 ±0,03	0,50 ±0,03	0,55 ±0,01
Porosidade* (% vol.)	2	6	1	4	2
Rugosidade, R <sub>a</sub> (µm)	37,2 ±8,5	36,8 ±5,4	11,7 ±2,5	12,0 ±0,3	12,6 ±0,6
Dureza (HV0,3)	56 ±5	111 ±17	75 ±3	65 ±4	73 ±5
Aderência* (MPa)	15,5	< 5	16,5	15,0	17,2
Desgaste* (mg/1200DS)	55,9	30,0	53,3	49,1	51,4

\* Valores médios.

Na seqüência, as Figs. 6.67-68 contêm gráficos que correlacionam os dados apresentados na tabela acima, auxiliando na análise dos mesmos. Se por um lado a espessura e o teor de oxigênio absorvido dependem dos parâmetros de processo escolhidos, por outro lado eles influenciam diretamente nas demais características e propriedades. Apesar da sinergia existente [36], os gráficos analisam separadamente diferentes variáveis em diversas combinações, as quais se autocomplementam. A Fig. 6.67, por exemplo, trata do papel exercido pelo teor de oxigênio sobre porosidade, rugosidade, dureza, aderência ao substrato e desgaste (perda de massa). Enquanto isso, a Fig. 6.68 verifica algumas outras relações importantes para a compreensão dessas variáveis, baseadas na espessura e na dureza dos revestimentos. Estudos paralelos mostraram que a variação de porosidade entre os revestimentos não exerceu influência relevante sobre outras características e propriedades.

<sup>26</sup> As 10 indentações para cada amostra foram executadas sobre a matriz metálica endurecida [8].

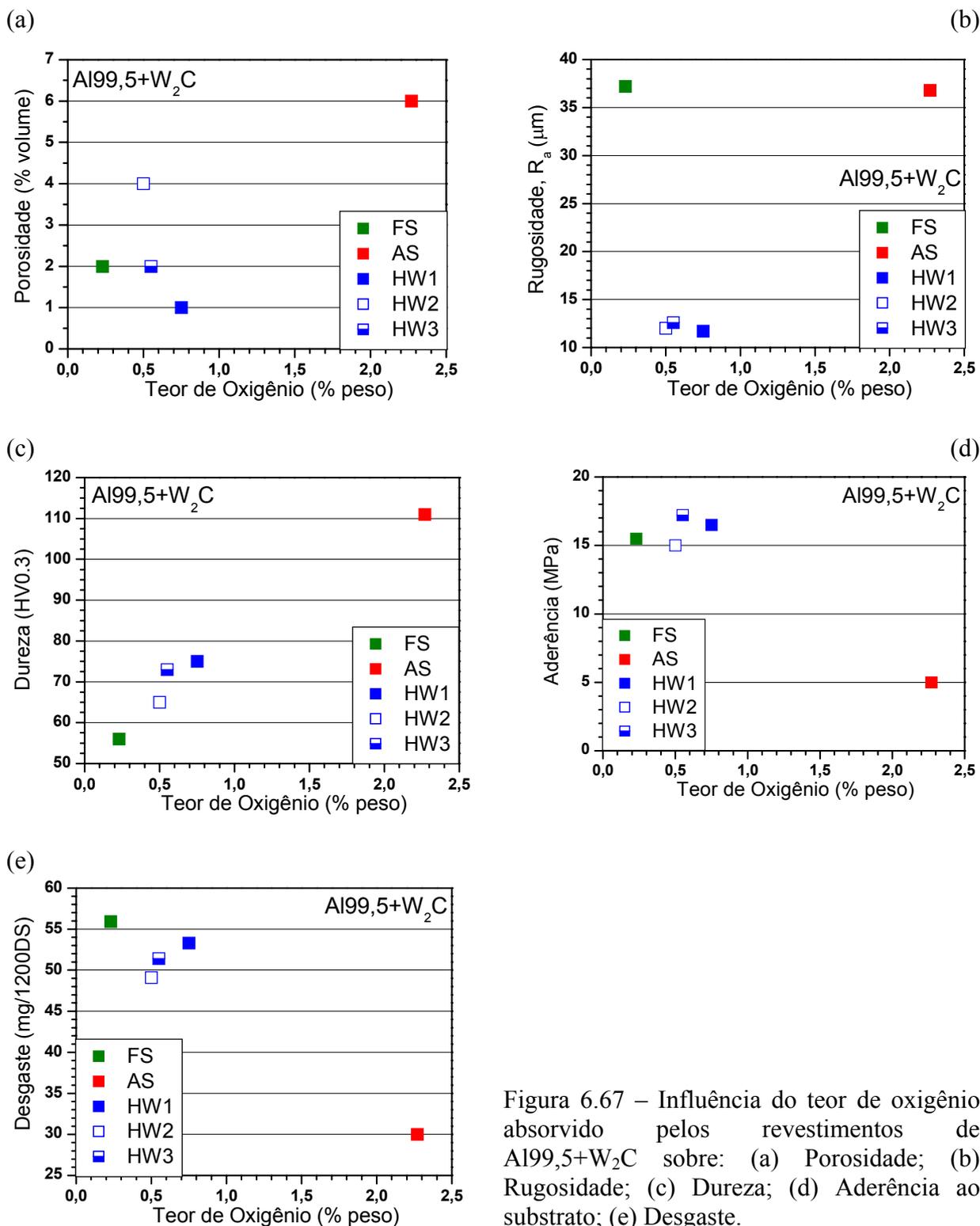


Figura 6.67 – Influência do teor de oxigênio absorvido pelos revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C sobre: (a) Porosidade; (b) Rugosidade; (c) Dureza; (d) Aderência ao substrato; (e) Desgaste.

Micrografias óticas de seções transversais típicas dos revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C, no estado “como aspergado”, são exibidas nas posições “a” das Figs. 6.69-73. As demais micrografias que compõem as figuras correspondem a diversas situações após a realização de ensaios eletroquímicos (os quais serão reportados em Subseções subsequentes), tendo sido agregadas com o intuito de facilitar a comparação visual direta das mesmas.

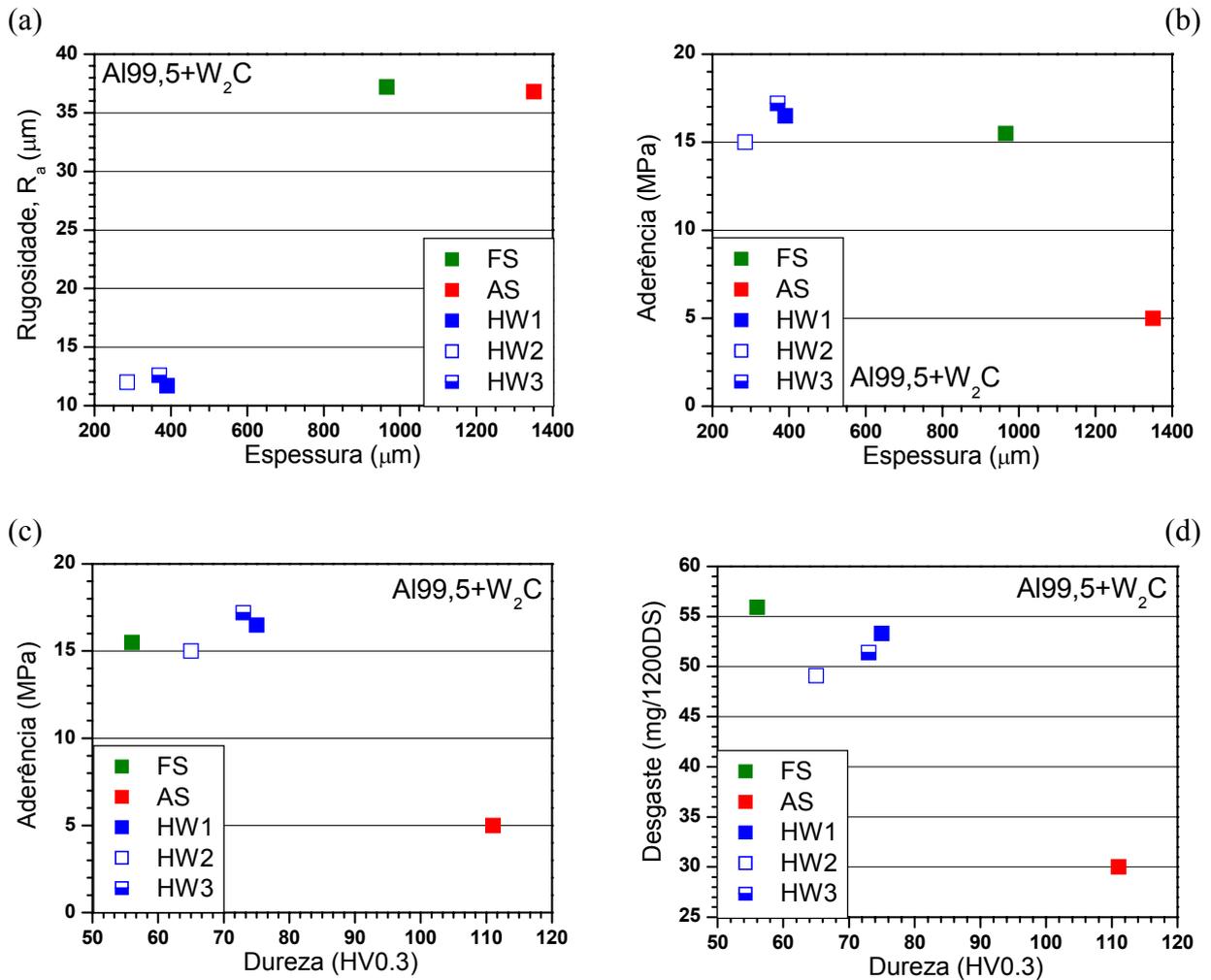


Figura 6.68 – (a, b) Variação da rugosidade e da aderência ao substrato em função da espessura do revestimento de Al99,5+W<sub>2</sub>C; (c, d) Variação da aderência ao substrato e do desgaste em função da dureza.

Surpreendentemente, o teor de oxigênio presente no revestimento FS (apenas 0,23%) ficou abaixo de todos os teores medidos para os revestimentos aspergidos pelo processo HVCW (na faixa de 0,50 a 0,75%) – Tab. 6.15. O percentual 10% maior presente em HW3, comparativamente a HW2, deve-se muito provavelmente à maior distância de aspersão empregada (Tab. I.4 do Apêndice I), única variação existente entre os respectivos parâmetros. O revestimento AS, por sua vez, apresentou um teor cerca de 3-4 vezes maior. A quantidade de oxigênio absorvida durante o processo de aspersão é influenciada por vários fatores, tais como o sobreaquecimento do material de aspersão (elevado, no caso do arco elétrico), o tempo de permanência em contato com a chama e a razão superfície específica/volume das partículas (partículas de pequeno tamanho) [164]. Esses diferentes teores de oxigênio incidem em diferentes quantidades relativas de óxidos na microestrutura, conforme podem ser comparadas nas micrografias correspondentes.

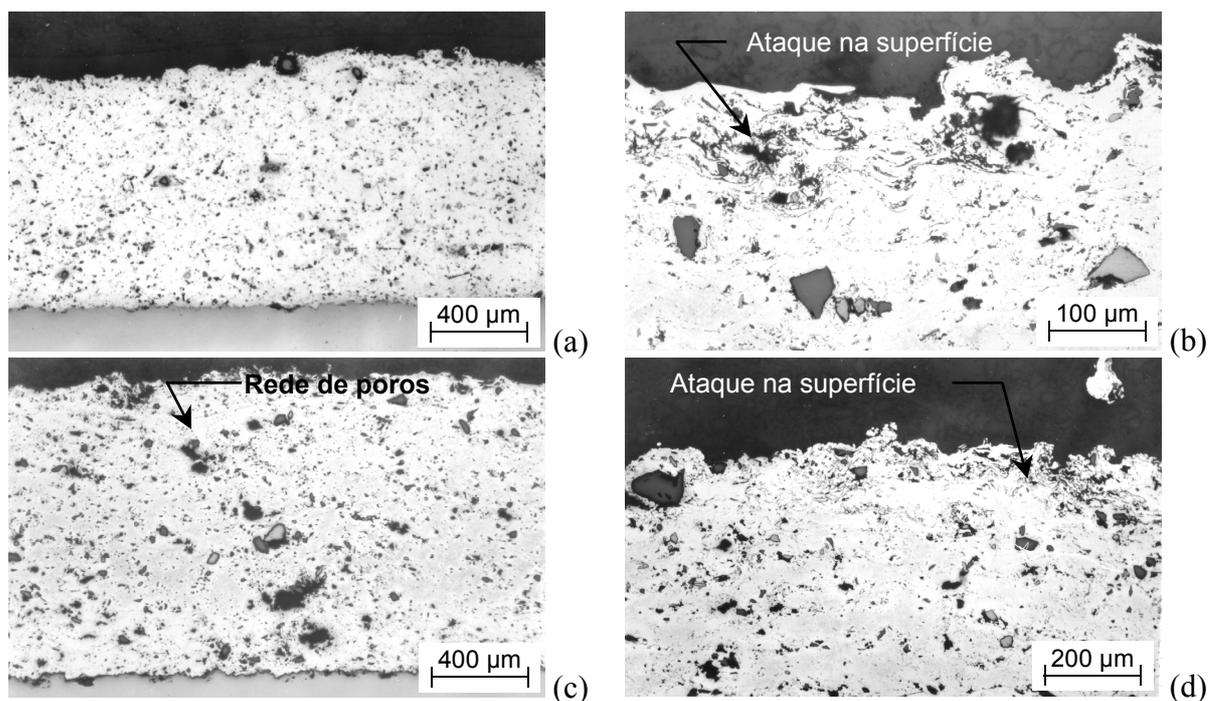


Figura 6.69 – Micrografias óticas de seções transversais do revestimento  $Al+W_2C$  FS. (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b) Após ensaio de  $E_{corr}$  vs.  $t$  e  $R_p$  por 960 horas; (c, d) Após ensaio de ARN conduzido durante 96 horas.

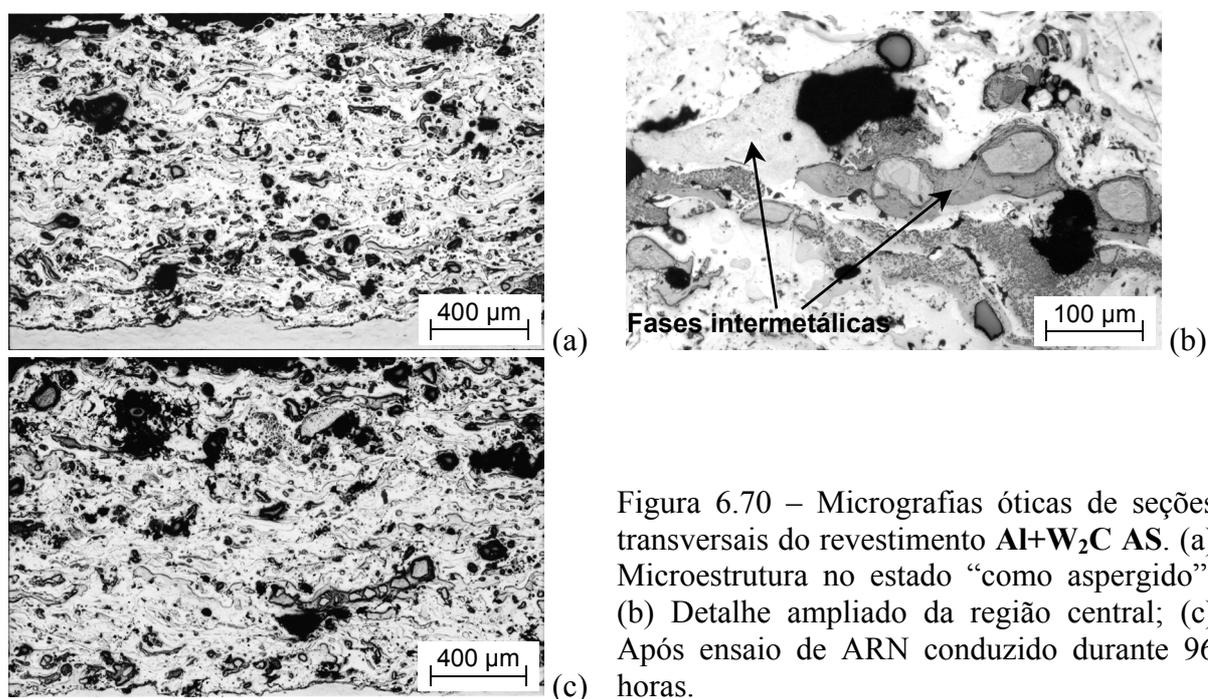


Figura 6.70 – Micrografias óticas de seções transversais do revestimento  $Al+W_2C$  AS. (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b) Detalhe ampliado da região central; (c) Após ensaio de ARN conduzido durante 96 horas.

Com base na Fig. 6.67a, percebe-se que, de forma geral, a porosidade tornou-se maior com o aumento de oxigênio. Entretanto, se considerados apenas os revestimentos HW1, HW2 e HW3, ocorreria uma pequena queda. A primeira vista, há relação entre elevada oxidação das partículas e elevada porosidade, de acordo como já discutido na Subseção 6.1.1, mas o

aumento da porosidade pode também ser causado por um aquecimento insuficiente do material de alimentação, baixa energia cinética durante o impacto contra o substrato e, em decorrência disso, deposição de partículas demasiadamente grandes [164]. A porosidade de Al99,5+W<sub>2</sub>C AS mostrou-se de novo a mais elevada (como ocorrera para Al99,5 e AlMg5), porém a diferença em relação aos demais ficou bem menor. Tal fato pode ter relação com a presença de fases intermetálicas na microestrutura, formadas em decorrência da elevada temperatura do arco elétrico, as quais auxiliariam, neste caso, em uma maior densificação da microestrutura. Essas fases serão assunto de diversas discussões ao longo deste Capítulo.

Já o efeito do teor de oxigênio sobre a rugosidade superficial de HW1, HW2 e HW3 parece ter sido quase inexistente (Fig. 6.67b): os valores obtidos praticamente não variaram (todos ficaram incluídos na mesma faixa de variação total, Tab. 6.15). Por outro lado, os elevados valores de FS e AS foram diretamente influenciados pelos próprios parâmetros desses processos convencionais. É interessante ainda notar que as rugosidades de FS e AS se tornaram bastante similares, atingindo um valor três vezes maior ( $\approx 37 \mu\text{m}$ ) do que qualquer um dos outros três ( $\approx 12 \mu\text{m}$ ). Ademais, a pequena rugosidade dos revestimentos HVCW pode ser comprovada nas pequenas faixas de variação de cada uma das espessuras (Tab. 6.15), bem como nas próprias micrografias das Figs. 6.71-73. Essas superfícies mais regulares indicam que o processo HVCW consegue atomizar o arame a gotículas mais finas, as quais, impulsionadas pelas altas velocidades envolvidas, conseguem formar lamelas mais planas sobre o substrato e camadas subseqüentes [18].

A variação da dureza com o teor de oxigênio não deixa dúvidas de sua dependência direta (Fig. 6.67c). Destaque para a dureza do revestimento AS (Tab. 6.15), a qual é muito superior às obtidas para os demais (o dobro do valor de FS, por exemplo). Um valor relativamente tão alto quanto 111 HV0.3 pode ter sido efeito do somatório de duas causas: teor de oxigênio também bastante elevado (conforme o gráfico) mais a dissolução seguida de reprecipitação de fases intermetálicas duras na matriz metálica. Desconsiderando o ponto referente a esse revestimento no gráfico da Fig. 6.67d, pode-se inferir que a quantidade de oxigênio não exerceu influência significativa nos valores de aderência dos quatro revestimentos aspergidos por processos a chama (análise válida para a faixa de teores correspondentes). A baixa aderência de AS advém principalmente de sua elevada espessura, conforme será visto mais adiante.

Finalmente, percebe-se na Fig. 6.67e a tendência esperada de menor desgaste quanto maior o teor de oxigênio, decorrente indiretamente da maior dureza relacionada (Fig. 6.68d). A variação restrita aos revestimentos HVCW, que poderia levar a uma conclusão antagônica a

esta, pode ser desconsiderada com base nas faixas de variação de valores medidas (Tab. 6.15). Os ensaios de resistência ao desgaste realizados sobre revestimentos de  $Al_{99,5}W_2C$  indicam, desta forma, vantagens significativas do revestimento AS com respeito aos outros métodos de aspersão. Tanto FS como os demais revestimentos HVCW tiveram perdas de massa ( $\approx 49$ -56 mg) que ficaram próximas do dobro da perda experimentada por FS (30,0 mg). Esta situação mostra boa correlação com os dados de dureza e podem, portanto, igualmente ser justificada pelo processo de dissolução seguida de reprecipitação de fases duras na matriz metálica (visíveis na micrografia da Fig. 6.70b). Análises em MEV com o auxílio de microsonda EDS serão futuramente utilizadas na discussão da composição dessas fases (Subseção 6.4.3).

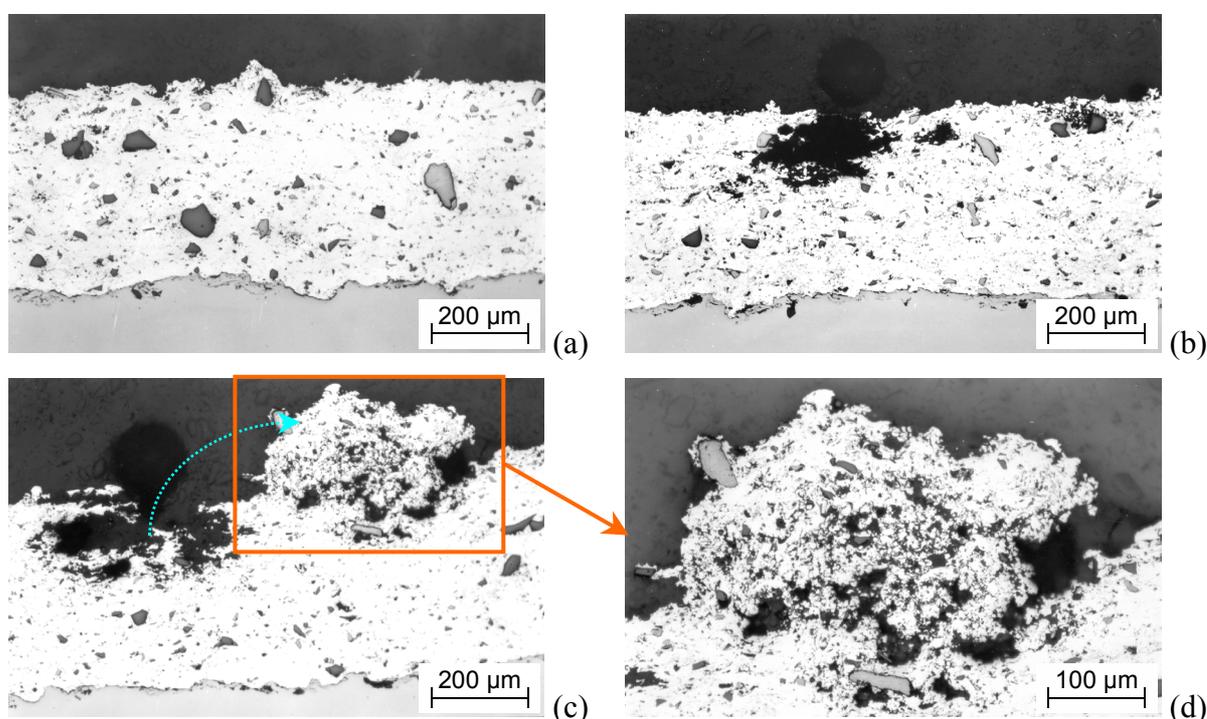
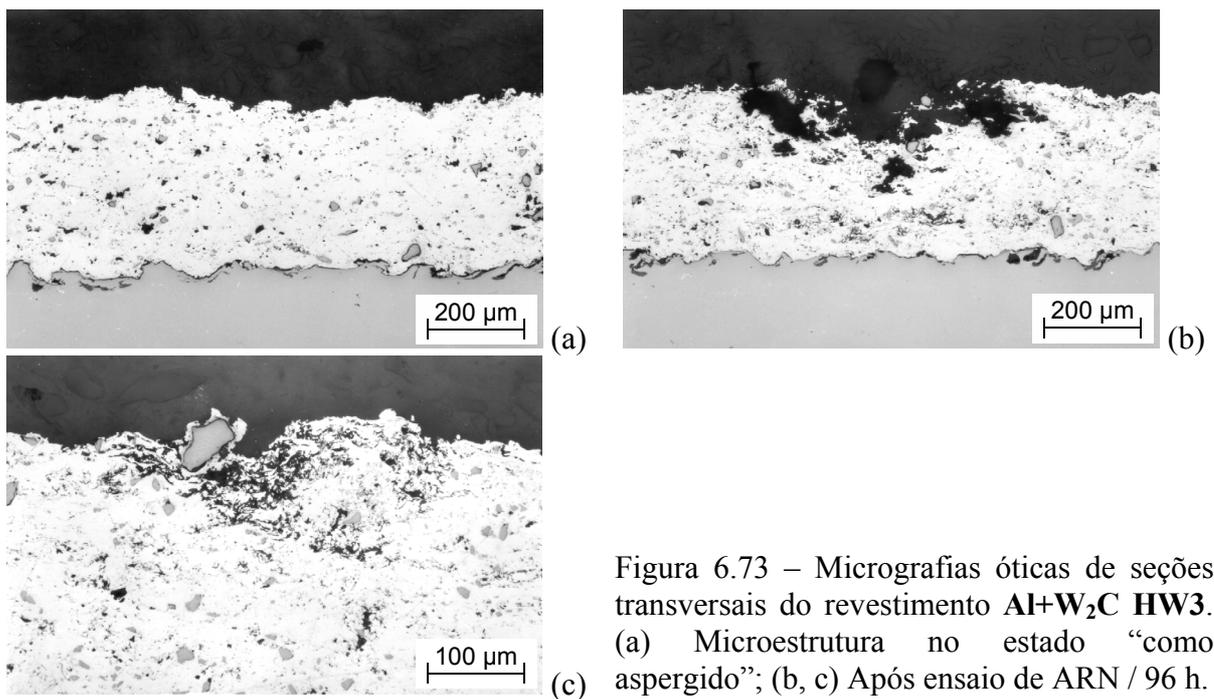
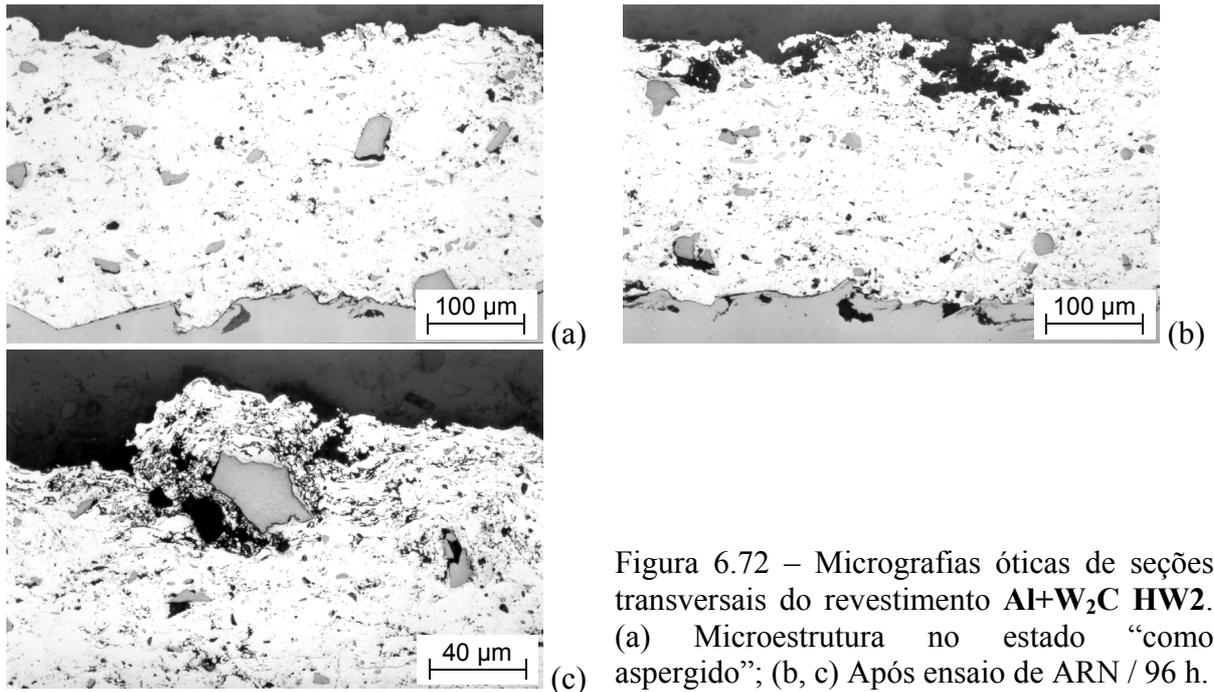


Figura 6.71 – Micrografias óticas de seções transversais do revestimento  $Al+W_2C$  HW1. (a) Microestrutura no estado “como aspergido”; (b) Após ensaio de  $E_{corr}$  vs.  $t$  e  $R_p$  por 960 horas; (c) Após ensaio de ARN conduzido durante 96 horas; (d) Detalhe ampliado da anterior.

A Fig. 6.68a e a Tab. 6.15 mostram que há pouca influência da variação da espessura dos revestimentos HVCW (285 a 390  $\mu m$ ) sobre a rugosidade superficial gerada (11,7-12,6  $\mu m$ ), não respectivamente. Novamente, os elevados valores de FS e AS devem ser creditados aos próprios parâmetros adotados nesses processos convencionais. Segundo a Fig. 6.68b, a variação de espessura dos revestimentos HVCW também não causa grande distinção nos valores de aderência (15,0-17,2 MPa). O próprio revestimento FS, de quase 1000  $\mu m$  de espessura, apresentou valor dentro desta faixa (15,5 MPa). Somente o revestimento AS, ainda

mais espesso, teve a aderência bastante prejudicada (5,0 MPa). Este valor relativamente baixo obtido advém, possivelmente, do acúmulo de tensões residuais de contração, geradas em função da elevada espessura [122]. Deve ser observado, entretanto, que em todos os ensaios de aderência realizados, a ruptura ocorreu nas interfaces revestimento/substrato. Ou seja, o revestimento AS em si apresenta uma resistência muito maior, com pouca influência da oxidação das camadas individuais aspergidas.



No âmbito da faixa de durezas apresentada pelos revestimentos aspergidos a chama (56-75 HV0.3), sua variação parece ter tido pouca influência sobre a aderência (Fig. 6.68c). Permanece a indagação, todavia, sobre qual a parcela do efeito da elevada dureza e maior fragilidade – associada à parcela do efeito da elevada espessura – que leva o revestimento AS a apresentar tão baixa aderência. Já o gráfico da Fig. 6.68d pode ser abordado com as mesmas colocações já feitas anteriormente na Fig. 6.67e, tendo-se em vista que foi constatada linearidade entre dureza e teor de oxigênio (Fig. 6.67c). Visando complementar a caracterização microestrutural dos cinco revestimentos estudados, micrografias de seções transversais dos mesmos foram produzidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), as quais encontram-se reunidas na Fig. 6.74.

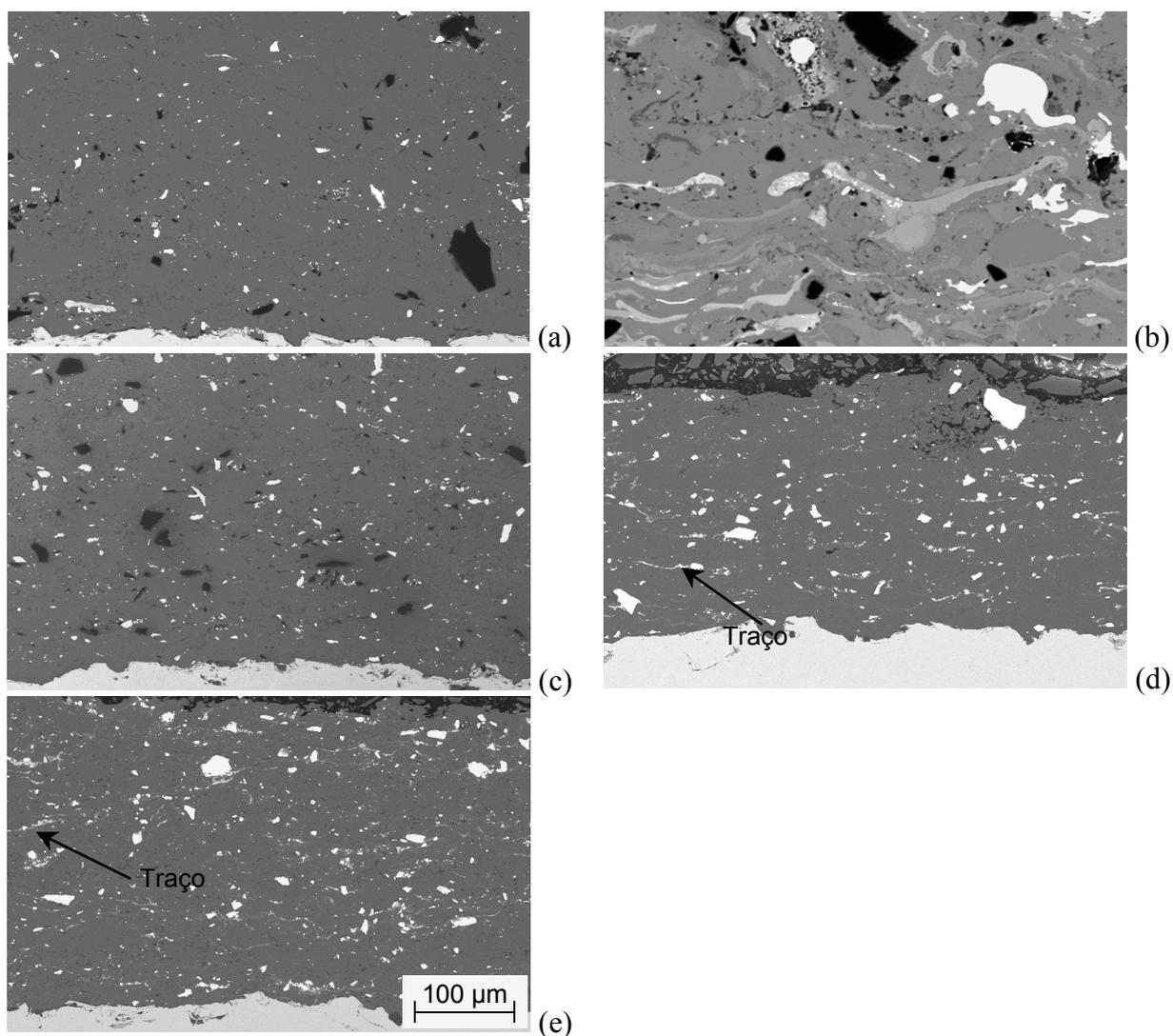


Figura 6.74 – Micrografias típicas dos cinco revestimentos de Al<sub>99,5</sub>W<sub>2</sub>C estudados (MEV, modo de detecção BSE<sup>27</sup>): (a) FS; (b) AS; (c) HW1; (d) HW2; (e) HW3.

<sup>27</sup> BSE = *Back Scattering Electrons* (elétrons retro-espalhados).

Analisando-se as imagens, informações adicionais quanto às características microestruturais podem ser extraídas. Torna-se visível, devido à inexistência de partículas escuras, que o arame de alimentação tubular (ver Fig. 6.77, a seguir) utilizado na aspersão dos revestimentos HW2 e HW3 não continha, em sua carga, partículas duras adicionais às partículas de carboneto de tungstênio, como foi o caso dos três primeiros. Por outro lado, este arame continha partículas deste carboneto (partículas claras) com uma maior distribuição de tamanho do que para FS e HW1. Verifica-se ainda que os revestimentos HW2 e HW3 desenvolveram microestruturas bastante semelhantes, só se diferenciando entre si na espessura. Com relação aos demais, eles apresentam ainda “traços” ou “riscas” adicionais em algumas regiões interlamelares. A quantidade relativa de carbonetos de tungstênio aparenta ser menor e mais refinada em FS do que nos demais. Em contrapartida, a distribuição de tamanho das partículas duras adicionais (assim como em AS) é maior do que nos revestimentos HVCW. As fases intermetálicas presentes em AS são também facilmente distinguíveis (diferentes colorações de cinza). Novas análises baseadas em imagens eletrônicas serão feitas para os revestimentos FS, AS e HW1 na Subseção 6.4.4, mais adiante.

#### 6.4.2 – Caracterização Eletroquímica

##### a) Ensaios de Monitoração do Potencial de Corrosão ( $E_{\text{corr}}$ vs. t)

Ensaios de  $E_{\text{corr}}$  vs. t envolvendo revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C foram conduzidos durante diferentes tempos de imersão. Os resultados, depois de transformados em gráficos, são comparados na Fig. 6.75. No primeiro caso (Fig. 6.75a), pode-se notar que o potencial de corrosão do revestimento AS demonstrou estabilidade desde o início, com valor e comportamento semelhantes àqueles do Al99,5 maciço. Ao mesmo tempo, os potenciais de FS e HW1 oscilaram durante os primeiros 40 min, convergindo então para valores próximos e mais estáveis.  $E_{\text{corr}}$  para HW2 também oscilou no início e depois foi se tornando gradativamente mais negativo, não conseguindo se estabilizar como os outros três. A variação máxima encontrada entre os valores de  $E_{\text{corr}}$  medidos ao final de 1 hora foi de 32 mV, entre AS e HW2 (mais negativo). Esses potenciais encontram-se reunidos na Tab. 6.16, enquanto o potencial de Al99,5 maciço foi medido ao final de 1 hora como -774 mV.

Os mesmos revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C, juntamente com Al99,5 maciço e aço St 37, foram também ensaiados por um tempo mais longo (96 horas), quando os resultados mostraram variações no posicionamento dos potenciais de corrosão (Fig. 6.75b e Tab. 6.16).

O potencial  $E_{\text{corr}}$  para AS continuou com boa estabilidade, tornando-se um pouco mais negativo nas primeiras horas e depois se recuperando lentamente até próximo a 50 horas, assumindo um valor em torno de -785 mV e mantendo-se assim até o final do ensaio. Em contrapartida, os potenciais dos outros três revestimentos aspergidos a chama migraram com grande rapidez para valores mais negativos, já a partir das primeiras horas de imersão, chegando a atingir de -960 a -1000 mV ao final de apenas 5 horas. Já Al99,5 maciço precisou de cerca de 25 horas para chegar aos mesmos -960 mV.

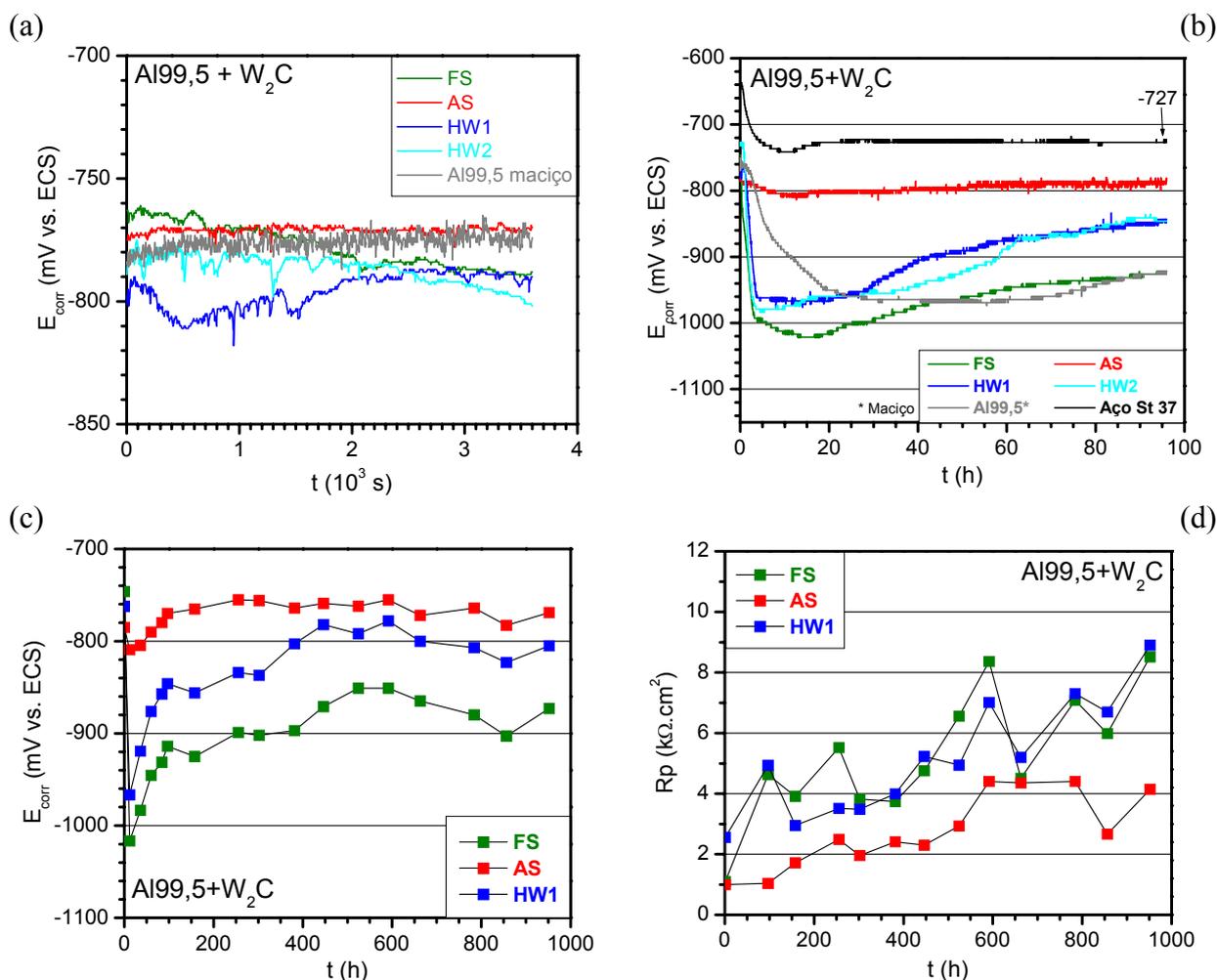


Figura 6.75 – Curvas de monitoração do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$  vs  $t$ ) para revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C ao longo de diferentes tempos de imersão: (a) 1 h; (b) 96 h; (c) 960 h. (d) Valores de resistência à polarização ( $R_p$ ) correspondentes.

Em seguida, após tempos variáveis de relativa estabilização, todos eles foram se tornando gradativamente mais positivos. Como fora sugerido na Subseção 6.1.2 para Al99,5, a queda de  $E_{\text{corr}}$  seguida de posterior estabilização pode estar relacionada à formação de uma camada de hidróxido de Al porosa sobre a superfície do metal ou à ruptura de um filme óxido

fino pré-existente sobre a superfície [146,190]. O aumento de  $E_{\text{corr}}$  passa a ocorrer, teoricamente, a partir do momento em que o filme passivo protetor, após ter se formado, consegue se tornar suficientemente espesso para inibir o comportamento ativo do metal. Observa-se no gráfico que o potencial de Al99,5 maciço manteve-se estável por um tempo bem maior, após ter atingido o patamar mais negativo. Os potenciais de HW1 e HW2 exibiram comportamentos muito parecidos<sup>28</sup>, tornando-se cerca de 80 mV mais positivos do que o  $E_{\text{corr}}$  de FS. Este, por sua vez, assumiu curiosamente o mesmo valor de  $E_{\text{corr}}$  do Al99,5 maciço (-922 mV). Destaca-se ainda no gráfico a proximidade entre os potenciais de AS e do aço St 37, o qual se estabilizou depois de aproximadamente 15 horas. De qualquer maneira,  $E_{\text{corr}}$  para o aço St 37 continuou mais nobre do que aqueles medidos para todos os revestimentos. O fato dos potenciais de corrosão de todos os revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C terem se tornado mais positivos do que o potencial do Al99,5 maciço, indica que o efeito da presença de partículas e fases mais nobres na microestrutura acabou sobrepujando a tendência de queda do potencial, verificada para todos os outros materiais de revestimento estudados, com relação aos respectivos materiais maciços.

Tabela 6.16 – Resultados da caracterização eletroquímica (ensaios de  $E_{\text{corr}}$  vs. t, Rp e CT) para diversos revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C estudados.

Propriedade Revestimento	$E_{\text{corr}}$ (mV vs. ECS)			Rp (k $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )*			$i_{\text{corr}}$ ** ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$ ** (mV/dec)	$\beta_c$ ** (mV/dec)
	1h	96h	960h	1h	96h	960h			
FS	-788	-922	-873	1,1	4,6	8,5	9,7	58,7	165,5
AS	-770	-785	-769	1,0	1,0	4,1	12,1	75,0	204,2
HW1	-790	-843	-805	2,6	4,9	8,9	6,3	192,7	109,6
HW2	-802	-846	---	---	6,7	---	---	---	---

\* Medidos na faixa de  $-10 \text{ mV} \leq E_{\text{corr}} \leq 10 \text{ mV}$ ; \*\* Valores obtidos de curvas de Tafel.

Ensaios de  $E_{\text{corr}}$  vs. t de longa duração (960 horas ou 40 dias) foram complementarmente realizados com os revestimentos FS, AS e HW1, cujas curvas são apresentadas na Fig. 6.75c e valores finais incluídos na Tab. 6.16. A diferença final máxima entre os potenciais se estabeleceu para AS e FS, ficando em torno de 100 mV. Como se vê, o potencial mais negativo em relação ao potencial do aço a ser protegido foi demonstrado por FS (-873 mV), significando, a princípio, um efeito de ânodo de sacrifício mais efetivo. Devido à presença de carbonetos de tungstênio na microestrutura, valores de  $E_{\text{corr}}$  para todos

<sup>28</sup> O que denota uma boa confiabilidade do ensaio eletroquímico, pois mostra uma correlação coerente entre os resultados apontados e as características microestruturais e propriedades de ambos os revestimentos, também muito parecidas (Tab. 6.15).

os revestimentos de Al<sub>99,5</sub>W<sub>2</sub>C tornaram-se claramente mais positivos, se comparados aos potenciais desenvolvidos pelos revestimentos de Al<sub>99,5</sub> (Fig. 6.9b) e AlMg5 (Fig. 6.35c).

Valores de pH da solução de teste das três células de corrosão foram medidos após 525 horas e no final do ensaio (lembrando que o pH da solução 1 mol/l de NaCl recém-preparada havia sido determinado como 6,5±0,2). Os valores encontrados foram: 6,77 e 6,78 / 6,26 e 6,04 / 7,29 e 7,44, respectivamente para FS, AS e HW1. Ou seja, enquanto as soluções de FS e HW1 se tornaram mais básicas, a solução de AS acabou se tornando mais ácida.

A despeito de  $E_{\text{corr}}$  para AS ter se localizado mais próximo do potencial do aço St 37 (-769 contra -727 mV), ele continuou demonstrando grande estabilidade até o final do ensaio. Um comportamento estável como este pode representar uma forma prática e rápida de se produzir um controle eficiente da corrosão do revestimento. Como o mesmo não ocorreu para os outros dois, pode-se inferir que tal comportamento seria justificado pela presença adicional de fases intermetálicas mais nobres em contato com o eletrólito, as quais compensariam a natureza ativa do alumínio. Estas fases aparecem nas micrografias das Figs. 6.70b e 6.74b e serão tema de diversas outras discussões, na seqüência. Relembrando ainda conceitos de eletroquímica (Seção 3.3), supõe-se que o tempo necessário para que a chamada dupla camada elétrica (DCE) – formada na interface do revestimento Al+W<sub>2</sub>C AS com o eletrólito – consiga se estabilizar é bem menor do que o tempo requerido pelos outros revestimentos.

Micrografias óticas obtidas após este ensaio foram apresentadas nas Figs. 6.69 e 6.71 da Subseção anterior, respectivamente para FS e HW1 (o revestimento AS acabou não sendo fotografado após este ensaio). Em comparação às micrografias respectivas no estado “como aspergido” (posição “a” nas mesmas figuras), percebe-se que, em ambos os casos, a ação do eletrólito se limitou a regiões próximas da superfície. Sobre FS o ataque parece não ter sido muito intenso (Fig. 6.69b), ficando restrito à formação de uma pequena rede de filmes óxidos ao redor das primeiras lamelas. Para HW1 (Fig. 6.71b) o efeito ficou evidenciado pelo ataque concentrado e posterior arrancamento de partes do material.

#### b) Ensaio de Resistência à Polarização ( $R_p$ )

Acompanhando os ensaios de monitoração do potencial de corrosão, a resistência à polarização ( $R_p$ ) de revestimentos de Al<sub>99,5</sub>W<sub>2</sub>C foi determinada ao final dos tempos respectivos de imersão. A Tab. 6.16 reúne os valores medidos após 1, 96 e 960 horas e, adicionalmente, a evolução de  $R_p$  para os revestimentos FS, AS e HW1 é mostrada graficamente na Fig. 6.75d. No âmbito dos dados da tabela, constata-se que houve um

aumento de  $R_p$  ao longo do tempo, porém em muito menor escala do que o aumento verificado para revestimentos de Al99,5 (Tab. 6.2) ou AlMg5 (Tab. 6.7). Os valores de  $R_p$  para os revestimentos aspergidos por processos a chama (FS e HW1) foram alternando posições e aumentando gradativamente, de forma muito parecida entre si. Ao final, atingiram 8,5 e 8,9  $k\Omega.cm^2$ , respectivamente. O gráfico mostra também que o valor de  $R_p$  para AS não aumentou na mesma proporção, tendo, inclusive, permanecido inalterado durante as primeiras 96 horas ( $\approx 1,0 k\Omega.cm^2$ ). Em seguida, assumiu um patamar em torno de 2,5  $k\Omega.cm^2$  a partir de 250 horas, mantendo-se assim até 450 horas, quando voltou a subir até aproximadamente 4,5  $k\Omega.cm^2$  após 600 horas, valor este medido ao final do ensaio.

Comparando-se o desempenho dos revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C com aquele dos revestimentos de Al99,5, presume-se que a existência de um certo percentual de partículas com potenciais individuais mais nobres (carbonetos de tungstênio) poderia provocar, quando na presença do eletrólito, a formação de pequenos sítios de corrosão galvânica (“micro-pilhas”). Tal situação contribuiria para inibir um eficiente processo de passivação (desenvolvimento do filme óxido passivante contínuo, comum ao Al), responsável pela limitação das taxas de reação de eletrodo na superfície [103]. Corrobora com esta suposição o fato de AS conter em sua microestrutura fases intermetálicas adicionais (Figs. 6.70b e 6.74b), também mais nobres do que a matriz de Al, o que explicaria o seu desempenho ainda pior no tocante a resistência à polarização. Com o intuito de se tentar identificar fases presentes, os revestimentos Al99,5+W<sub>2</sub>C FS, AS e HW1 foram também analisados por difratometria de raios-X, tanto no estado “como aspergido” como após os ensaios de  $E_{corr}$  vs.  $t$  e  $R_p$  por 960 horas. Os resultados são apresentados nos espectrogramas da Fig. 6.76.

O primeiro gráfico (Fig. 6.76a) mostra poucas variações em função dos diferentes processos de aspersão térmica empregados (revestimentos “como aspergidos”). Nos três casos foram identificadas as fases Al, W<sub>2</sub>C, WC e AlB<sub>2</sub> (esta última não indicada sobre o espectrograma). A quantidade de W<sub>2</sub>C no revestimento AS apresentou-se menor do que nos revestimentos aspergidos a chama (notar pequenos picos adicionais para FS e HW1). A formação deste boreto de alumínio deve ter ocorrido durante o processo de aspersão térmica, sugerindo a existência de algum composto contendo boro como aditivo no arame tubular utilizado na aspersão do revestimento. De fato, a composição química fornecida na Tab. 5.1 indicou o teor de 8% de B no material e uma análise microscópica realizada sobre uma seção transversal do arame usado para FS, AS e HW1 mostra que há dois tipos de partículas duras (Fig. 6.77). No detalhe ampliado da Fig. 6.77b, verifica-se que a partícula clara é composta de duas fases. Em princípio, tratar-se-ia de um carboneto misto, onde a fase de tonalidade mais

escura seria WC e a de tonalidade mais clara,  $W_2C$ . A partícula mais escura, por sua vez, seria um carboneto de boro. Análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram então realizadas e confirmaram esta abordagem, conforme serão apresentadas em Subseção subsequente deste Capítulo. Constata-se, desta forma, que o arame empregado na fabricação dos corpos de prova desses três revestimentos de  $Al_{99,5}+W_2C$  continha, na verdade, uma composição mais variada do que esta.

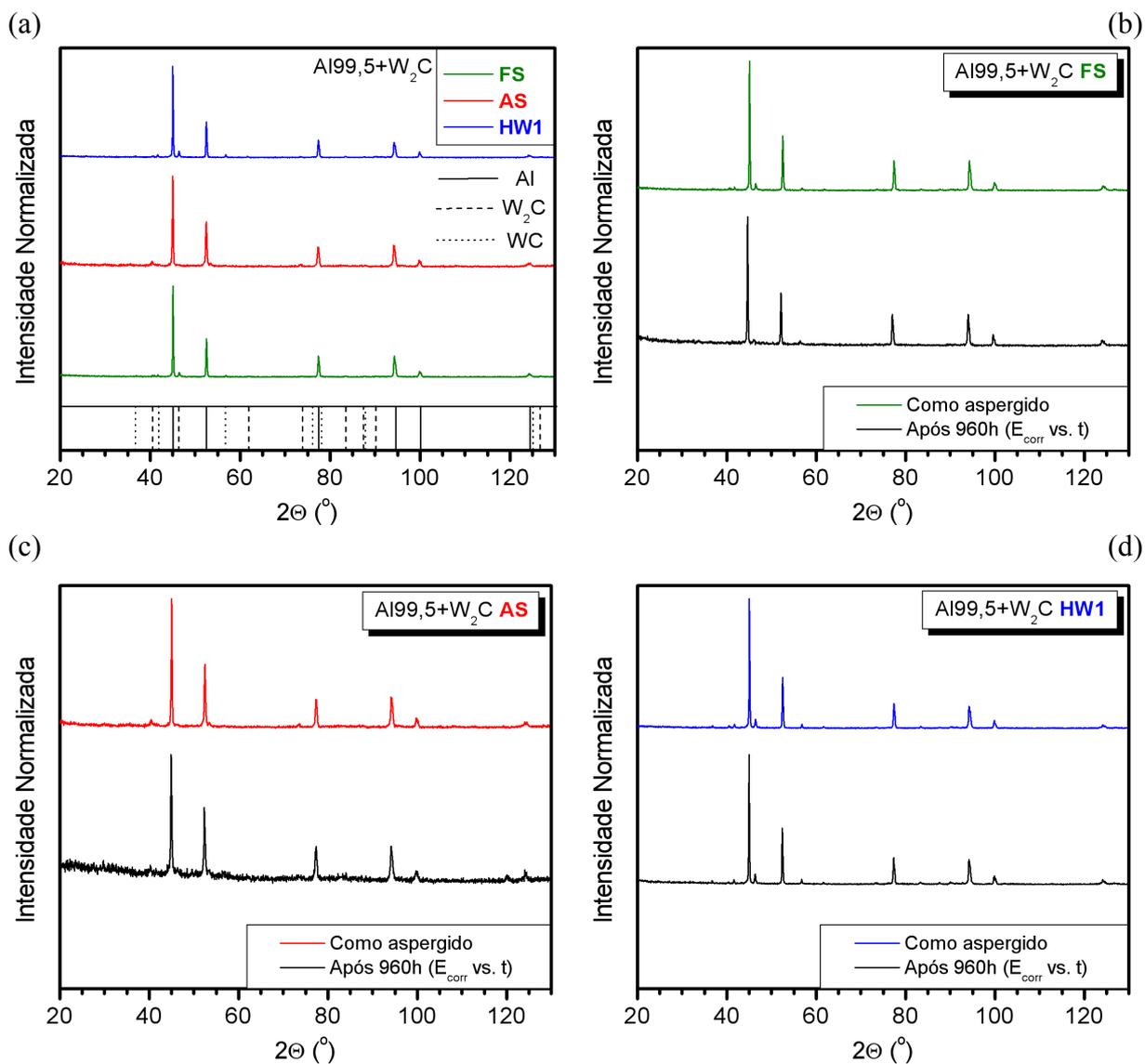


Figura 6.76 – Espectrogramas de difração de raios-X obtidos para revestimentos de  $Al_{99,5}+W_2C$ , nos estados “como aspergido” e após 960 horas de imersão. (a) Comparação entre processos; (b) FS; (c) AS; (d) HW1.

Sobre os espectrogramas de FS e HW1 obtidos após os ensaios de corrosão, observam-se poucas alterações significativas. Já no caso de AS são claramente visíveis grandes perturbações, provavelmente conseguindo agora identificar a presença de fases intermetálicas

adicionais, as quais se sobressaíram em virtude da corrosão seletiva da matriz de Al. Em termos de fases identificadas, entretanto, o equipamento não conseguiu detectar interações com Na e Cl, como ocorreu com revestimentos de ZnAl15. Tanto para Al99,5+W<sub>2</sub>C FS, AS como HW1, as fases encontradas foram Al, W<sub>2</sub>C e WC, com AlB<sub>2</sub> curiosamente não mais aparecendo. A Fig. 6.78 correlaciona a resistência à polarização com o potencial de corrosão dos revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C, determinados para os três tempos de imersão estudados. Nos três casos o gráfico indica a tendência de que R<sub>p</sub> seja maior para valores de E<sub>corr</sub> localizados na faixa de -850 a -800 mV, aproximadamente.

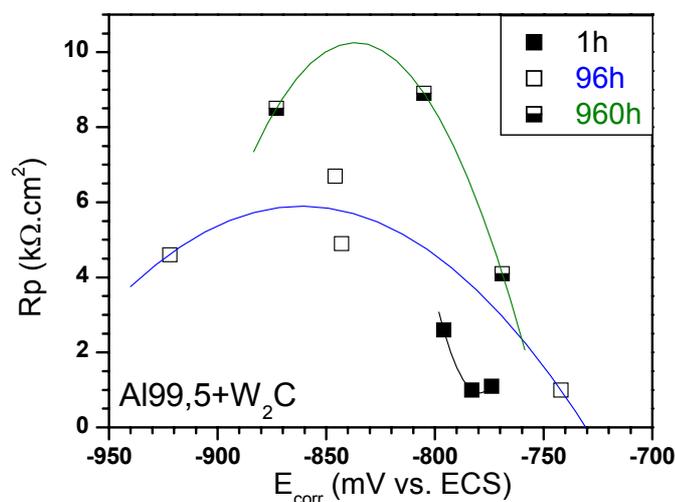
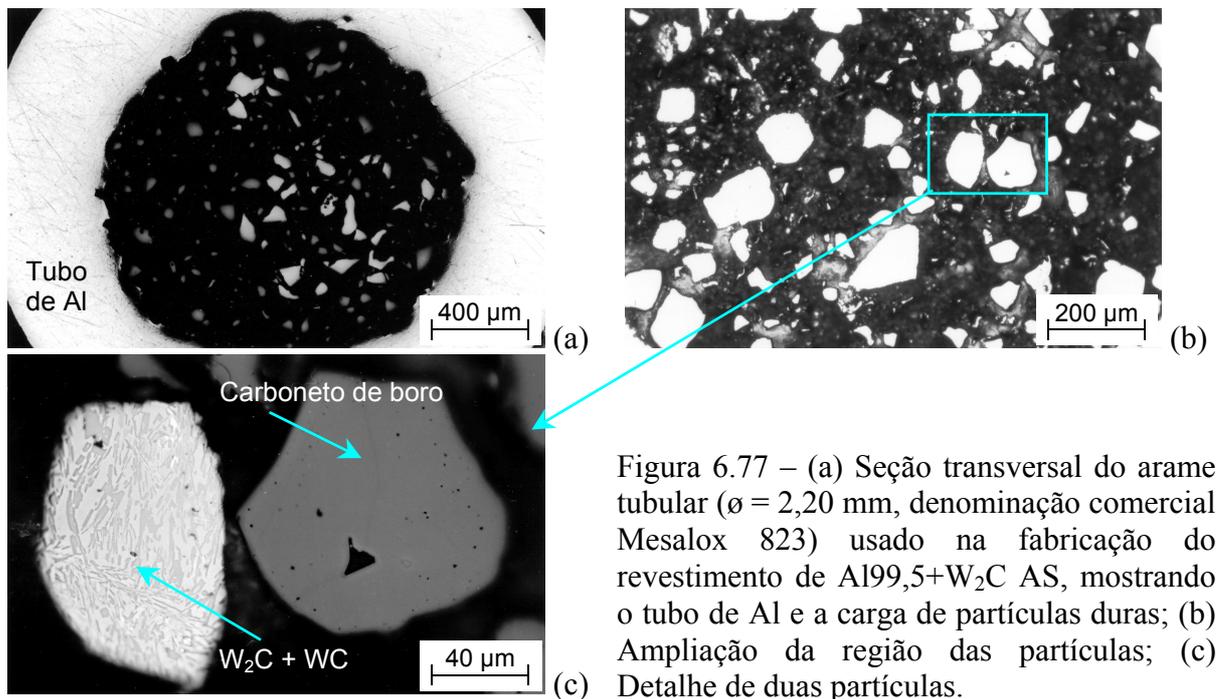


Figura 6.78 – Correlação entre R<sub>p</sub> e E<sub>corr</sub> após diferentes tempos de imersão para revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C.

## c) Curvas de Tafel (CT)

Os resultados de ensaios de Tafel para revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C são comparados por intermédio do gráfico da Fig. 6.79, o qual contém curvas determinadas para três dos revestimentos e também para Al99,5 maciço e aço St 37. Resultados da corrente de corrosão medida bem como das constantes de Tafel são incluídos na Tab. 6.16. O formato do ramo catódico da curva de HW1 sugere um controle do processo de polarização por ativação [1,130,131,135,146]. Para FS e AS, as respectivas reações catódicas mostram um grau de polarização intermediário, identificando algum desvio de um processo puramente controlado por ativação ou por difusão [196]. Esses diferentes comportamentos podem ser comparados também através das inclinações dos ramos catódicos e anódicos, indicadas pelas respectivas constantes  $\beta_a$  e  $\beta_c$  na Tab. 6.16. Observa-se ainda que houve mudanças no posicionamento dos valores de  $E_{(i=0)}$  com respeito aos respectivos valores de  $E_{\text{corr}}$  medidos após 1 hora (Fig. 6.75a). Essas alterações devem-se, provavelmente, à magnitude da faixa de potenciais do ramo catódico utilizada na curva de Tafel, a qual pode ter sido suficiente para alterar as características galvânicas da superfície do material [146,148,232]. Segundo dados da tabela, HW1 apresentou uma  $i_{\text{corr}}$  média de  $6,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , valor este que corresponde à metade da  $i_{\text{corr}}$  medida para AS ( $12,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) e a cerca de dois terços do valor de  $i_{\text{corr}}$  de FS ( $9,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

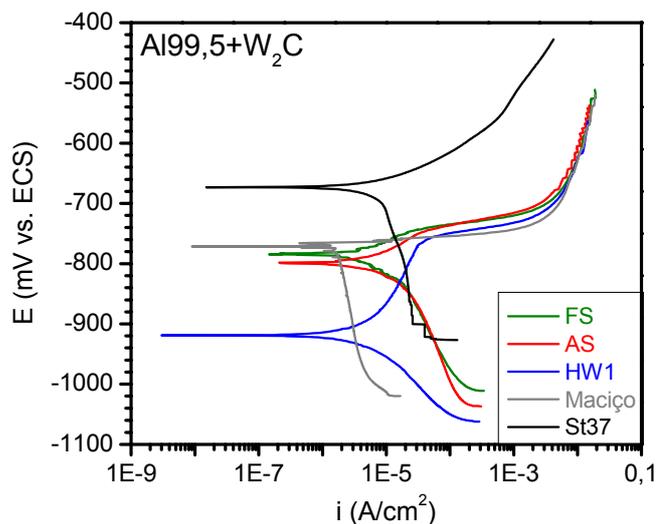


Figura 6.79 – Comparação entre curvas de Tafel de diferentes revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C, Al99,5 maciço e substrato de aço St 37.

Um estudo envolvendo ensaios de Tafel (precedidos por ensaios de  $R_p^{29}$ ) foi realizado com o revestimento FS, aproveitando sua espessura relativamente grande e a presença de partículas embebidas com potencial mais nobre. O objetivo foi determinar qual a influência

<sup>29</sup> Sempre realizado após um período de estabilização de 1 hora (ensaio preliminar de  $E_{\text{corr}}$  vs. t).

destas sobre algumas de suas características eletroquímicas. Inicialmente, uma peça medindo aproximadamente 18x18 mm foi cuidadosamente cortada de um dos corpos de prova e embutida em resina de cura a frio, a fim de protegê-la e facilitar o seu manuseio posterior. Depois de sofrer procedimento de limpeza adequado, a amostra foi ensaiada no estado “como aspergido” ( $e_{\text{média}} = 965 \mu\text{m}$ ). Em seguida, a mesma amostra foi sendo sucessivamente lixada<sup>30</sup> com papel abrasivo de grana 1000, objetivando reduzir gradativamente a espessura do revestimento. A variação sucessiva da espessura foi acompanhada com medições feitas com um micrômetro. Após cada etapa de lixamento, novos ensaios foram sendo conduzidos, gerando os resultados que são apresentados nos gráficos da Fig. 6.80, a seguir.

As quinze curvas de Tafel geradas são apresentadas em um mesmo gráfico na Fig. 6.80a. Observa-se que somente as curvas que se formaram em torno de potenciais  $E_{(i=0)}$  mais negativos<sup>31</sup> apresentaram uma pequena faixa de passivação, tornando-se esta gradativamente menor a medida que  $E_{(i=0)}$  foi migrando para valores mais positivos. Para permitir a identificação de cada curva, o gráfico foi expandido na região de interesse e é mostrado na Fig. 6.80b, sendo as posições relacionadas às respectivas espessuras apresentadas na tabela fornecida. A Fig. 6.80c mostra que a  $R_p$  tende a aumentar com a diminuição da espessura até aproximadamente 300  $\mu\text{m}$ , caindo depois para espessuras menores.

Interessantemente, as posições intermediárias (8 e 10) onde os valores de  $R_p$  se mostraram baixos correspondem exatamente aos potenciais mais positivos indicados sobre a Fig. 6.80b. Tal comportamento pode estar relacionado a uma maior quantidade relativa de partículas com potencial mais nobre (carbonetos) que ficou exposta ao eletrólito, nestas seções da amostra. Ressalte-se, todavia, que com o aumento do tempo de imersão dos revestimentos (Fig. 6.75d) e, conseqüentemente, da quantidade de produtos de corrosão depositada na superfície do revestimento anódico, este efeito da espessura sobre  $R_p$  deve deixar de existir.

No gráfico da Fig. 6.80d os valores de  $E_{(i=0)}$  obtidos nos ensaios de  $R_p$  e de Tafel são comparados aos valores respectivos de  $E_{\text{corr}}$  medidos imediatamente antes do início dos mesmos. De início, pode ser notado que  $E_{(i=0)}$  não varia com relação a  $E_{\text{corr}}$  nos ensaios de  $R_p$ , até porque este ensaio é bastante rápido (dura 5 minutos para os parâmetros estabelecidos). Já os valores de  $E_{(i=0)}$  obtidos de Tafel apresentaram quase sempre um deslocamento proporcional para valores um pouco mais negativos, com relação a  $E_{\text{corr}}$ .

---

<sup>30</sup> Após o lixamento, a amostra foi sempre limpa com água destilada e banho ultrassônico com álcool + secagem com jato de ar quente.

<sup>31</sup> Provavelmente, relacionadas a seções do revestimento contendo uma quantidade maior de Al, relativamente ao percentual de partículas de carbonetos expostas ao eletrólito.

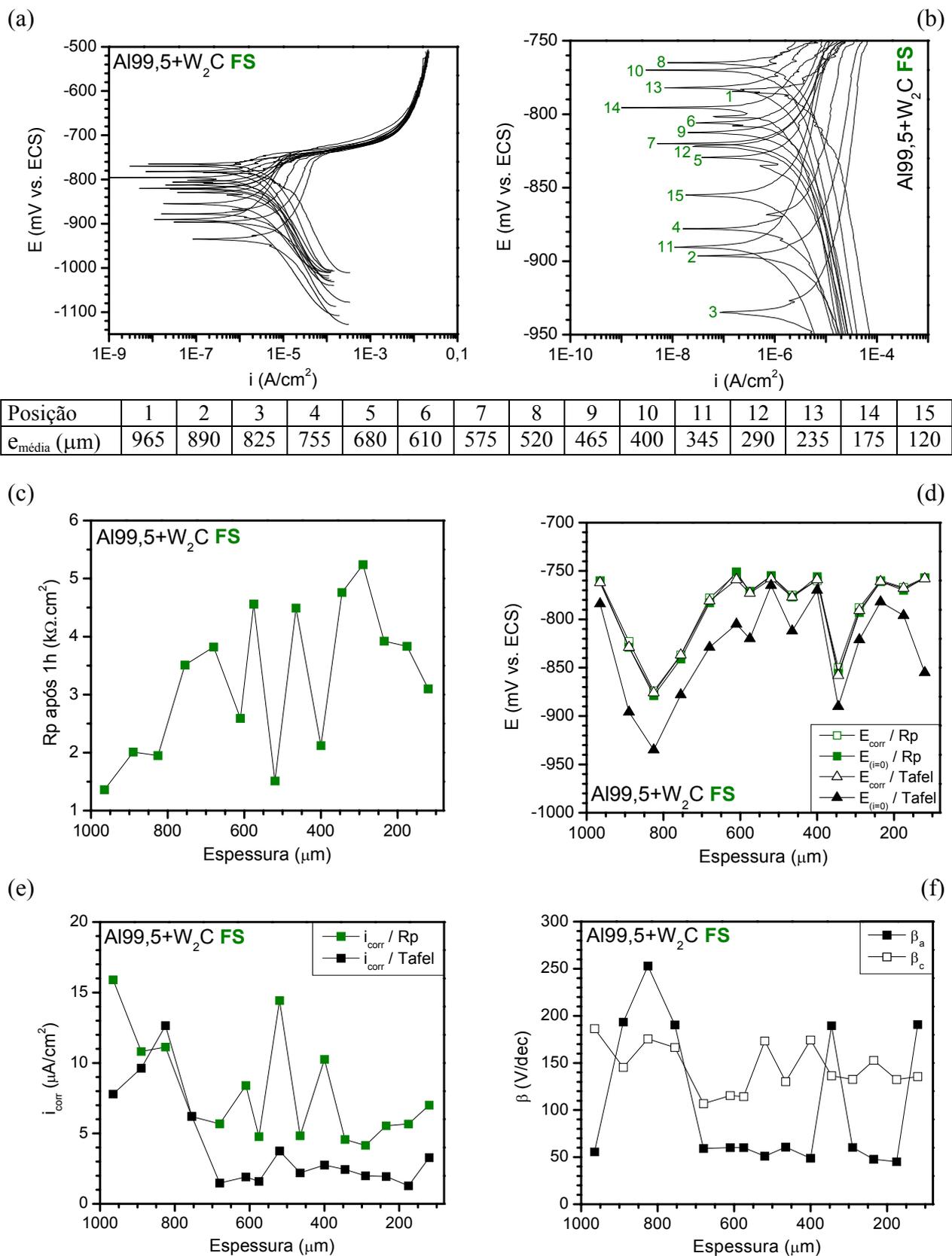


Figura 6.80 – Influência da espessura sobre características eletroquímicas do revestimento Al99,5+W<sub>2</sub>C FS, medidas com base em ensaios de Rp e Tafel. (a) Distribuição das curvas de Tafel obtidas; (b) Localização dessas curvas em função das diferentes espessuras; (c) Variação de Rp; (d) Variação de  $E_{\text{corr}}$  e  $E_{(i=0)}$  referentes a Rp e Tafel; (e) Variação de  $i_{\text{corr}}$  medida via Rp e via Tafel; (f) Variação das constantes de Tafel ( $\beta_a$  e  $\beta_c$ ).

Este deslocamento mostrado na Fig. 6.80d indica, mais uma vez, que por causa da faixa de potenciais relativamente ampla do ramo catódico da curva de Tafel ( $-250 \text{ mV} \leq E_{\text{corr}}$ ), alterações das características galvânicas podem ter ocorrido na interface com o eletrólito [146,148,232]. Além disso, para 11 das 15 diferentes espessuras, aleatoriamente distribuídas, os potenciais de corrosão ficaram localizados entre  $-750$  e  $-790$  mV, aproximadamente. Isso leva a se supor que o potencial de corrosão do revestimento Al99,5+W<sub>2</sub>C FS não sofreu influência significativa da espessura (dentro da faixa estudada). Os valores de potencial mais negativos medidos para determinadas espessuras podem estar relacionados, por sua vez, a seções do revestimento relativamente pobres em partículas mais nobres (note-se que os potenciais, nestas posições, se aproximam daqueles dos revestimentos de Al99,5).

A Fig. 6.80e compara as variações de  $i_{\text{corr}}$  medidas via ensaios de Rp e via ensaios de Tafel. Como se sabe, o uso de uma faixa muito maior de potenciais no caso de Tafel faz com que os valores extraídos deste ensaio sejam mais confiáveis [132,136,146]. A despeito disso, observa-se uma boa proporcionalidade entre os dois grupos de valores medidos, com Rp fornecendo densidades de corrente quase sempre mais elevadas. Comparando-se com a curva de valores de Rp da Fig. 6.80c, obviamente que estas densidades de corrente são inversamente proporcionais (lembrar Equação 3.13). Levando-se agora em conta as medidas de  $i_{\text{corr}}$  via Tafel, verifica-se que após valores relativamente mais elevados para espessuras maiores, ocorre boa estabilização sobre uma ampla faixa (680 a 175  $\mu\text{m}$ ). Decorrente disso, comportamento semelhante é exibido pelas constantes de Tafel ( $\beta_a$  e  $\beta_c$ ) na Fig. 6.80f (perceba-se que os maiores valores de  $\beta_a$  correspondem justamente às curvas 2, 3, 4, 11 e 15, com sinais de passivação – Fig. 6.80b). A tendência de aumento gradativo de  $i_{\text{corr}}$  observada para as menores espessuras avaliadas pode já representar a influência do material do substrato (lembrando que para espessuras médias menores do que 200  $\mu\text{m}$  aumenta a probabilidade da presença de porosidade passante [99]).

#### d) Ensaios de Polarização Potenciodinâmica Anódica (PPA)

Curvas de PPA obtidas após 1 hora de imersão para revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C são comparadas, na Fig. 6.81a, a curvas correspondentes de Al99,5 maciço e aço St 37. Apenas para HW1 há tendência de início de passivação, enquanto as curvas de FS e AS se mostraram muito parecidas. Pode-se perceber também que os três revestimentos polarizaram para valores de  $i_{\text{corr}}$  maiores do que para Al99,5 maciço, sendo a corrente gerada em HW1 a menor delas (confirmando medições de Tafel – Tab. 6.16). Por outro lado, os potenciais de corrosão desses

revestimentos se apresentaram nesse ensaio levemente mais positivos do que o potencial do Al99,5 maciço, ao contrário dos resultados de Tafel (Fig. 6.79).

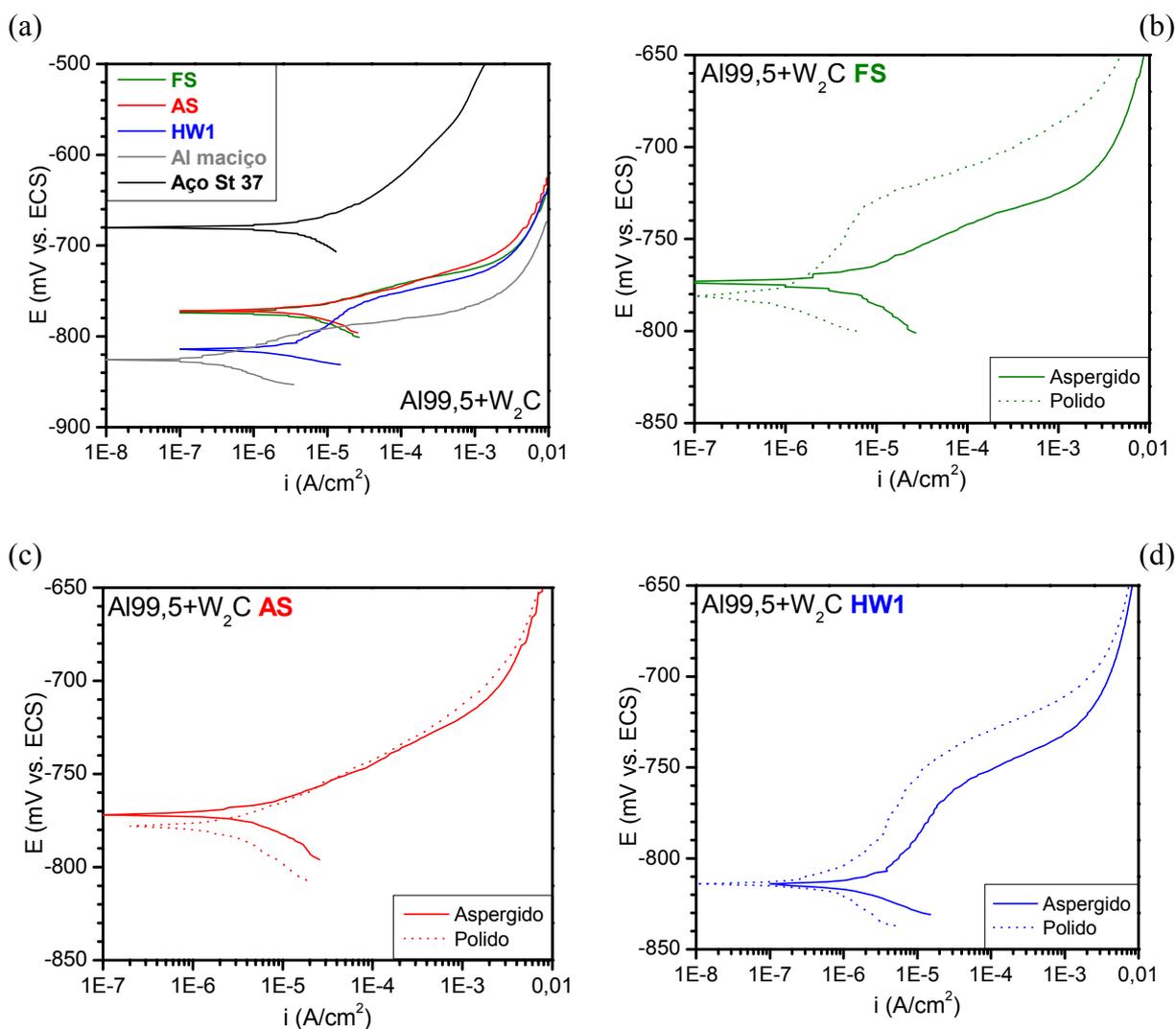


Figura 6.81 – (a) Gráfico comparativo entre curvas de PPA para diferentes revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C, Al99,5 maciço e substrato de aço St 37; (b) Influência do estado superficial sobre o comportamento à passivação de Al99,5+W<sub>2</sub>C FS; (c) Idem para Al99,5+W<sub>2</sub>C AS; (d) Idem para Al99,5+W<sub>2</sub>C HW1.

Os gráficos das Figs. 6.81b-d comparam curvas de PPA obtidas para os mesmos revestimentos em dois estados no tocante ao acabamento da superfície: “como aspergido” (curvas contínuas) e lixado e polido (curvas pontilhadas). O efeito desta alteração proposital na condição superficial foi um pequeno deslocamento de  $E_{\text{corr}}$  para valores mais negativos, no caso de FS e AS, ao mesmo tempo em que para HW1 não houve alteração. Ocorreu também uma diminuição nas densidades de corrente, com pequena ampliação nas faixas de potenciais de passivação de FS e HW1.

## f) Ensaios de Amperometria de Resistência Nula (ARN)

Os resultados dos ensaios de amperometria de resistência nula (ARN) aos quais foram submetidos os revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C são apresentados na Fig. 6.82. Primeiramente, o gráfico da Fig. 6.82a compara a evolução das correntes galvânicas ( $I_g$ ) medidas ao longo do tempo para os diversos pares substrato/revestimento, enquanto o gráfico da Fig. 6.82b mostra as curvas correspondentes de monitoração dos potenciais galvânicos ( $E_g$ ) gerados. Os resultados numéricos obtidos a partir destes ensaios (valores médios de  $i_g$ <sup>32</sup> e finais de  $E_g$ ) são apresentados na Tab. 6.17.

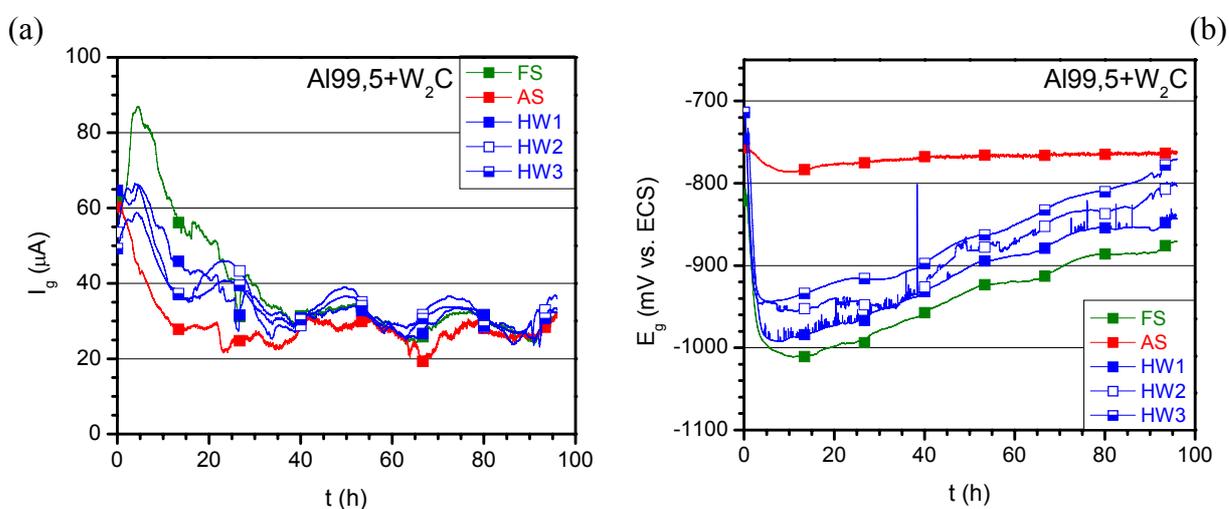


Figura 6.82 – (a) Curvas das correntes galvânicas ( $I_g$ ) geradas ao longo do tempo para diferentes pares substrato/revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C (ensaios de ARN); (b) Curvas dos potenciais galvânicos ( $E_g$ ) correspondentes.

Tabela 6.17 – Resultados da caracterização eletroquímica (ensaios de ARN) para os diversos revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C estudados.

Revestimento	Propriedade	$i_g$ (μA/cm <sup>2</sup> ) *	$E_g$ (mV vs. ECS) **
FS		14,6	-871
AS		13,4	-763
HW1		15,0	-843
HW2		15,6	-803
HW3		15,3	-771

\* Valores médios obtidos a partir de três ensaios (medidos após estabilização, entre 50 e 96h) – Fig. 6.82a;

\*\* Valores médios obtidos a partir de três ensaios (medidos após 96 h) – Fig. 6.82b.

Os valores de  $i_g$  obtidos indicaram serem os revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C, dentre todos os estudados, os que tiveram a menor atividade galvânica (comparar valores da Tab.

<sup>32</sup>  $i_g = I_g/A$  (μA/cm<sup>2</sup>).

6.17 com aqueles das Tabelas 6.3, 6.8 e 6.12). Este comportamento pode ser justificado tendo-se em vista a presença de um certo percentual de partículas com potencial mais nobre na microestrutura, que participam do par galvânico e ficam em contato com o eletrólito. Dentro deste mesmo raciocínio, a presença adicional de fases intermetálicas mais nobres no revestimento AS pode ser a razão para este ter exibido a menor dissolução por atividade galvânica (menor  $i_g$  médio, igual a  $13,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) dentre os cinco revestimentos. Isso significa, na prática, um menor consumo de material na situação analisada (relação de áreas  $A_c/A_a = 1/1 = 2 \text{ cm}^2/2 \text{ cm}^2$ , simulando um processo de corrosão avançado, já com grande exposição do substrato). Em outras palavras, o efeito de proteção catódica deste revestimento é mais eficiente. Em seguida, apareceu FS ( $14,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) e, com os valores mais elevados de  $i_g$ , os três revestimentos aspergidos pelo processo de alta velocidade HVCW.

Percebe-se também, na Fig. 6.82a, que o *blocking effect* já verificado para revestimentos a base de Al (Al99,5 e AlMg5) ocorreu de forma significativa apenas para FS. Este revestimento foi também o que apresentou potencial galvânico  $E_g$  (Fig. 6.82b) mais negativo. O gráfico mostra ainda que a ordem e o comportamento dos potenciais exibidos pelos revestimentos, quando da medição dos potenciais em circuito aberto (Fig. 6.75b), foram mantidos após o acoplamento galvânico com o aço St 37. A estabilidade com respeito ao revestimento AS se manteve, o que é bastante interessante no sentido de se ter um bom controle de sua taxa de corrosão ao longo do tempo. Flutuações freqüentes no potencial puderam ser novamente observadas (ver curvas dos revestimentos HW1 e HW3), cuja causa pode ser atribuída à ocorrência de processos de ruptura e repassivação que antecedem a incidência de corrosão localizada, como, por exemplo, ataque por pites [159,196].

Uma vez que se tratam de potenciais mistos, os valores de  $E_g$  mostraram-se mais positivos<sup>33</sup> do que aqueles de  $E_{\text{corr}}$  para o mesmo tempo de imersão (comparar valores de  $E_g$  da Tab. 6.17 com os de  $E_{\text{corr}}$  da Tab. 6.16, para 96 horas de imersão). Ressalte-se ainda que os resultados obtidos para os revestimentos HW1, HW2 e HW3 aparecem agrupados tanto em termos de  $i_g$  como  $E_g$ . Considerando-se que estes três revestimentos apresentaram características microestruturais e propriedades bem parecidas (Tab. 6.15 e micrografias), pode-se inferir que o ensaio de ARN revelou-se confiável para identificar, de forma coerente, respostas eletroquímicas distintas proporcionadas pelos três diferentes processos de aspersão.

Micrografias óticas foram produzidas a partir das áreas corroídas de todos os revestimentos ensaiados por ARN, tendo já sido incluídas nas Figs. 6.69 a 6.73. O ataque galvânico sobre FS pode ser observado nas Figs. 6.69c-d. Na primeira delas, localizou-se uma

---

<sup>33</sup> Curiosamente,  $E_{\text{corr}}$  e  $E_g$  para HW1 apresentaram o mesmo valor depois de 96 horas.

região do revestimento onde, aparentemente, formou-se uma rede de poros ao longo da espessura. Fora isso, o revestimento parece ter sido pouco afetado. No detalhe ampliado da segunda, o que se pode observar é apenas um ataque não muito severo na superfície. Sobre AS, parece ter havido um ataque mais pronunciado somente junto a ninhos de porosidade pré-existentes (Fig. 6.70c). Para os três revestimentos HVCW (Figs. 6.71c-d, 6.72b-c e 6.73b-c), o consumo galvânico parece estar sempre associado a um ataque concentrado em regiões bem delimitadas e próximas à superfície, seguido-se um arrancamento de pequenas porções do material. Adicionalmente, percebe-se nas micrografias das Figs. 6.71d, 6.72c e 6.73c que este processo causa não somente a extração de partes da matriz de Al, mas também de partículas de carbonetos. Finalmente, pode-se dizer que para estes revestimentos, relativamente densos, não foi detectada a formação de uma rede interligada de óxidos ao longo das interfaces entre as partículas lamelares, da forma como ocorreu para outros materiais de revestimento.

#### **6.4.3 – Correlações entre Características Microestruturais, Propriedades Mecânicas e o Comportamento à Corrosão**

No início desta Subseção, alguns indicadores do comportamento à corrosão (valores de  $E_{\text{corr}}$  e  $R_p$ ) de revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C foram correlacionados às características microestruturais e propriedades mecânicas inicialmente medidas (Tab. 6.15). Para isso, os diferentes tempos de imersão estudados foram considerados na elaboração de diversos gráficos, os quais são apresentados nas Figs. 6.83 e 6.84. Com o intuito de se visualizar possíveis tendências, foram traçadas curvas polinomiais de segunda ordem com o auxílio do software OriginPro 6.1, a partir dos conjuntos de pontos obtidos para cada revestimento. Os valores de rugosidade e de aderência não foram incluídos na análise, tendo-se em vista que os mesmos acabaram ficando concentrados em apenas dois patamares bastante distintos, o que desencorajou quaisquer análises (ver faixas de valores na Tab. 6.15). Ressalte-se ainda que os revestimentos HW2 e HW3 não participaram de todos os ensaios. A primeira figura, a seguir, trata da influência do teor de oxigênio e da porosidade.

Os resultados da Fig. 6.83a sugerem que, em princípio, o teor de oxigênio presente exerce pouca influência sobre  $E_{\text{corr}}$ , para um curto tempo de imersão. A medida em que o material vai permanecendo imerso, porém, estabelece-se uma tendência clara de que  $E_{\text{corr}}$  torna-se mais positivo para teores crescentes de oxigênio. Nota-se que isso ocorre já após 96 horas de imersão, não havendo mais alterações significativas neste comportamento até pelo menos 960 horas (tempo máximo do ensaio). No que diz respeito a  $R_p$  (Fig. 6.83b) verifica-se um comportamento proporcional para os três tempos de imersão, ou seja, ocorre sempre uma

pequena majoração de  $R_p$  para teores crescentes de  $O_2$ , quando considerados apenas os revestimentos aspergidos por processos a chama (FS, HW1 e HW2). Com a inclusão de AS (2,3%), a análise indicaria que há um limite no percentual de  $O_2$  a partir do qual  $R_p$  começa a cair ( $\approx 1,0\%$ ). Entretanto, precisariam ser analisados revestimentos com teores intermediários de oxigênio para se ter mais certeza sobre o posicionamento da curva neste intervalo.

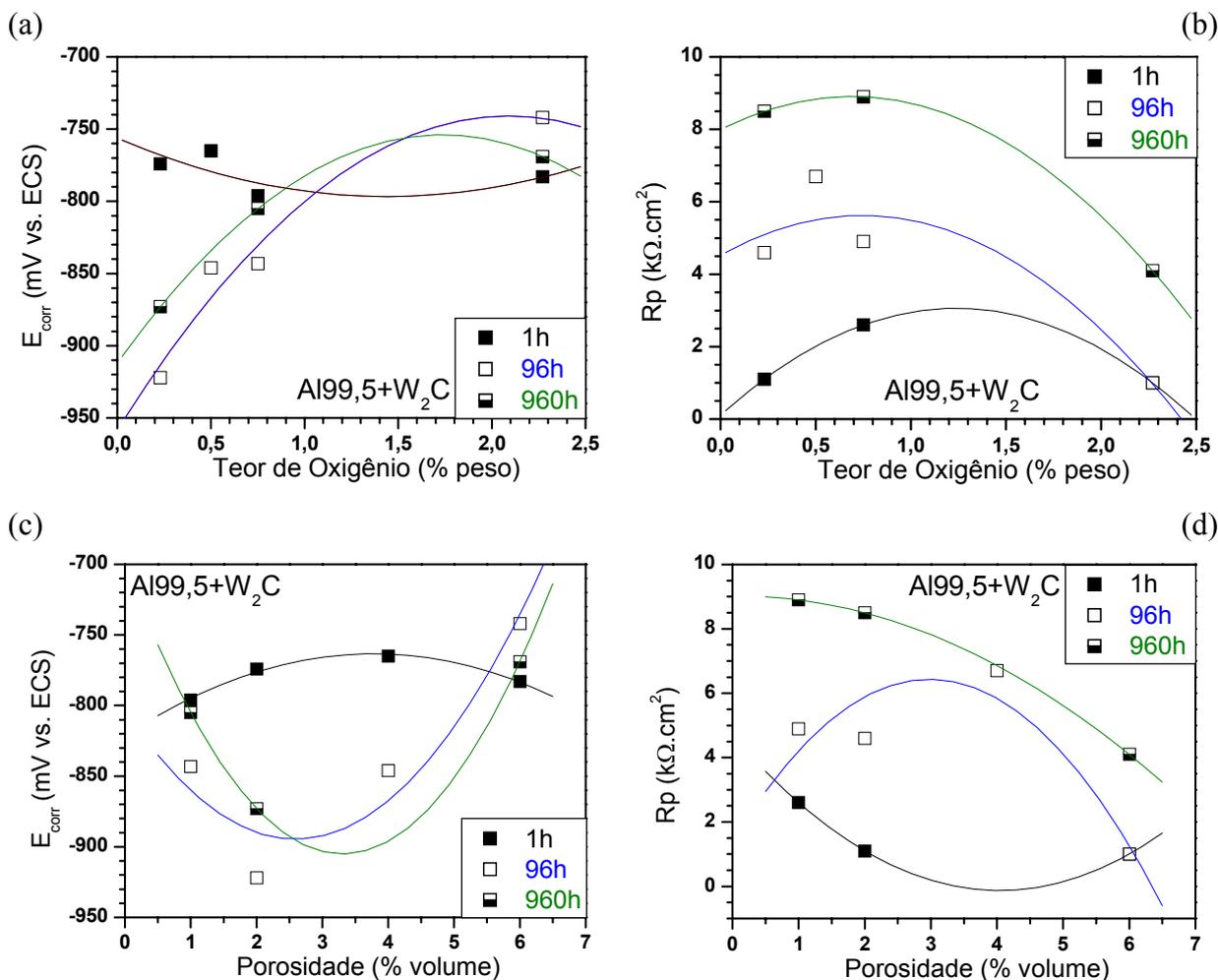


Figura 6.83 – Variações de  $E_{corr}$  e  $R_p$  em função do teor de oxigênio (a, b) e da porosidade (c, d) de revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C, determinadas após diferentes tempos de imersão.

Em relação à porosidade (Fig. 6.83c), a influência desta sobre  $E_{corr}$  aparenta ser pequena após 1 hora de imersão, com leve tendência de valores mais positivos para porosidades intermediárias (3-4%, aproximadamente). Por outro lado, tempos mais longos (96 e 960 horas) provocam uma inversão nesta tendência, quando para esta faixa de porosidade  $E_{corr}$  passa a ter valores mais negativos. As curvas do gráfico da Fig. 6.83d exibem o mesmo comportamento, independentemente do tempo de imersão:  $R_p$  tende a ser maior quanto menos poroso for o revestimento. A influência da espessura e da dureza dos revestimentos sobre  $E_{corr}$  e  $R_p$  é mostrada na Fig. 6.84, a seguir.

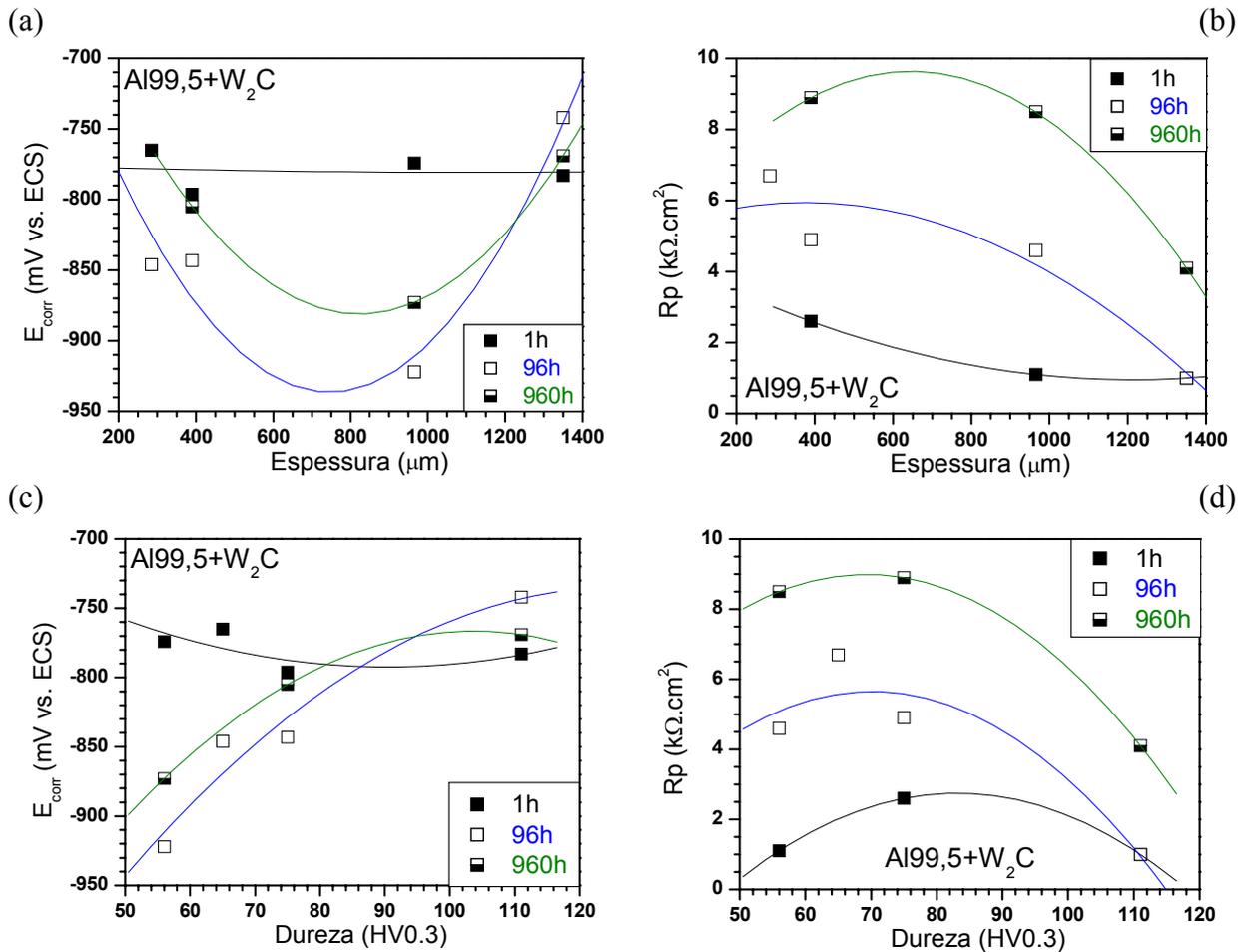


Figura 6.84 – Variações de  $E_{\text{corr}}$  e  $R_p$  em função da espessura (a, b) e da dureza (c, d) de revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C, determinadas após diferentes tempos de imersão.

Verifica-se na Fig. 6.84a que a variação da espessura dentro da faixa de valores estudada não é responsável por alterações significativas em  $E_{\text{corr}}$ , pelo menos para tempos curtos de imersão (corroborando com dados da Fig. 6.80d). Tal constatação é importante, tendo-se em vista que ao longo deste trabalho de tese foram ensaiados, por diferentes técnicas eletroquímicas, revestimentos com espessuras diferentes. A migração do potencial de FS ( $e = 965 \mu\text{m}$ ) para valores mais negativos fez com que as curvas referentes a 96 e 960 horas passassem a mostrar outra tendência ( $E_{\text{corr}}$  mais negativo para espessuras intermediárias). Como se trata de apenas um ponto em cada caso, ensaios com outros revestimentos de espessuras intermediárias seriam antes recomendados.

Por sua vez,  $R_p$  apresenta-se mais alta para revestimentos menos espessos e cai gradativamente a medida que a espessura aumenta, conforme pode ser observado no gráfico da Fig. 6.84b. Este comportamento ocorre para os três tempos de imersão. As tendências de variação de  $E_{\text{corr}}$  e  $R_p$  com a dureza dos revestimentos mostradas nas Figs. 6.84c e 6.84d

apresentam comportamentos análogos àqueles das Figs. 6.83a e 6.83b, respectivamente. Tal fato não surpreende, levando-se em conta a linearidade encontrada entre dureza e teor de oxigênio, já exibida na Fig. 6.67c.

Assim como para os demais materiais estudados, análises cuidadosas de alguns dos revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C foram também realizadas via microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), com a intenção de auxiliar na interpretação da relação existente entre microestrutura, resistência ao desgaste e comportamento à corrosão. Micrografias representativas foram produzidas a partir de superfícies polidas dos revestimentos, tanto antes como depois da condução de ensaios específicos de polarização potenciodinâmica anódica (PPA), cujos parâmetros diferenciados adotados foram descritos na Subseção 5.4.3b. Desta forma, nas Figs. 6.85 a 6.87 são apresentadas seqüências de micrografias para os revestimentos Al99,5+W<sub>2</sub>C FS, AS e HW1, respectivamente. Para uma melhor compreensão das peculiaridades de cada um, as três figuras serão discutidas em conjunto. Acompanham essas figuras as Tabelas 6.18-20, as quais reúnem dados das medições de composição química semiquantitativas realizadas com microsonda EDS.

Uma avaliação das micrografias no estado “como aspergido” (posições “a”), por exemplo, possibilita distinguir a morfologia mais refinada do revestimento HW1. A razão para isso poderia ser atribuída à cominuição de parte das partículas duras ou então a uma insuficiente molhabilidade e incorporação de partículas grandes, durante a formação do revestimento [164]. Outras análises precisariam ser realizadas, no entanto, para se levantar a verdadeira causa. De qualquer modo, os valores não muito distantes de dureza e muito parecidos de resistência ao desgaste para FS e HW1 (rever Tab. 6.15) indicam quantidades similares de fases duras.

A presença de um maior número de poros e outros defeitos advindos do processo de aspersão pode ser observada sobre AS. Ampliações em modo de detecção BSE<sup>34</sup> (posições “b”, nas três figuras) expõem outras diferenças muito importantes. Mais uma vez fica evidenciado, observando-se a micrografia da Fig. 6.86b, que o processo a arco elétrico promove a formação de fases intermetálicas adicionais na microestrutura do revestimento, cuja força motriz estaria relacionada ao maior calor disponibilizado no processo. Essas fases não foram encontradas nas microestruturas correspondentes de FS (Fig. 6.85b) e HW1 (Fig. 6.87b)<sup>35</sup>. Por outro lado, os dados da Tab. 6.18 (revestimento FS) indicam uma majoração nos

---

<sup>34</sup> BSE = *Back Scattering Electrons* (elétrons retro-espalhados).

<sup>35</sup> Bem como de HW2 (Fig. 6.74d) e HW3 (Fig. 6.74e), na Subseção 6.4.1.

teores de boro e carbono medidos, como seria de se esperar para elementos leves intersticiais. Todavia, a ausência de tungstênio em medições pontuais sobre a matriz significa que, provavelmente, não houve reações de dissolução e reprecipitação significativas de novas fases intermetálicas, envolvendo este elemento e o Al da matriz.

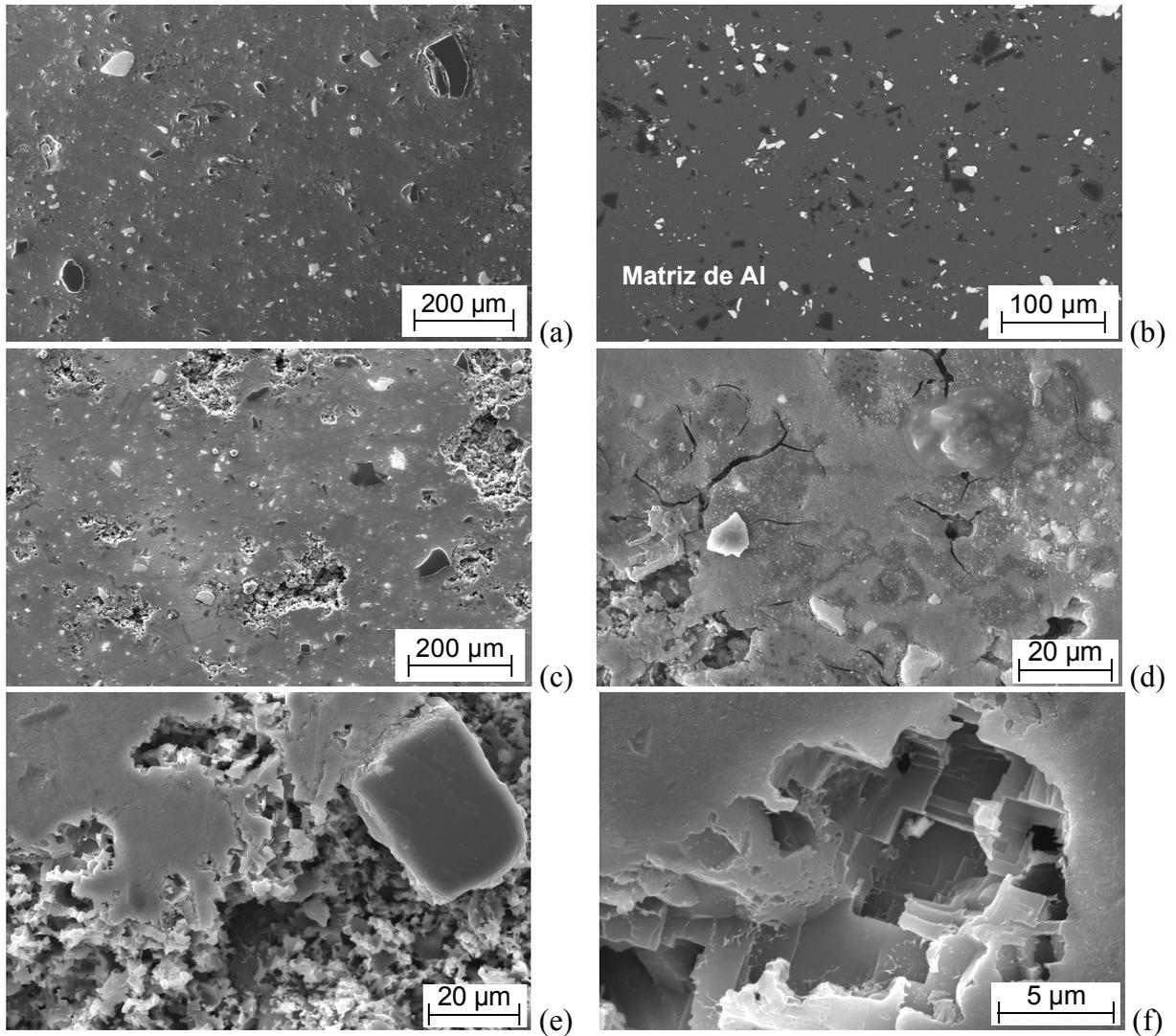


Figura 6.85 – Micrografias obtidas em MEV para o revestimento Al99,5+W<sub>2</sub>C FS. (a, b\*) Imagens da superfície polida antes do ensaio; (c, d, e, f) Ampliações sucessivas da superfície após o ensaio PPA, mostrando o mecanismo de ataque corrosivo. \* Modo de detecção BSE (modo SE para as demais).

Tabela 6.18 – Análises semiquantitativas da composição química do revestimento Al99,5+W<sub>2</sub>C FS realizadas com microsonda EDS.

Composição (% peso)	W	C	B	Al
Região ampla* (500x)	1,7	8,6	24,6	Bal.
Ponto sobre a matriz** (5000x)	0,0	18,1	13,6	Bal.

\* Média de três medições sobre grandes áreas não corroídas representativas da amostra;

\*\* Média de três medições em pontos diferentes.

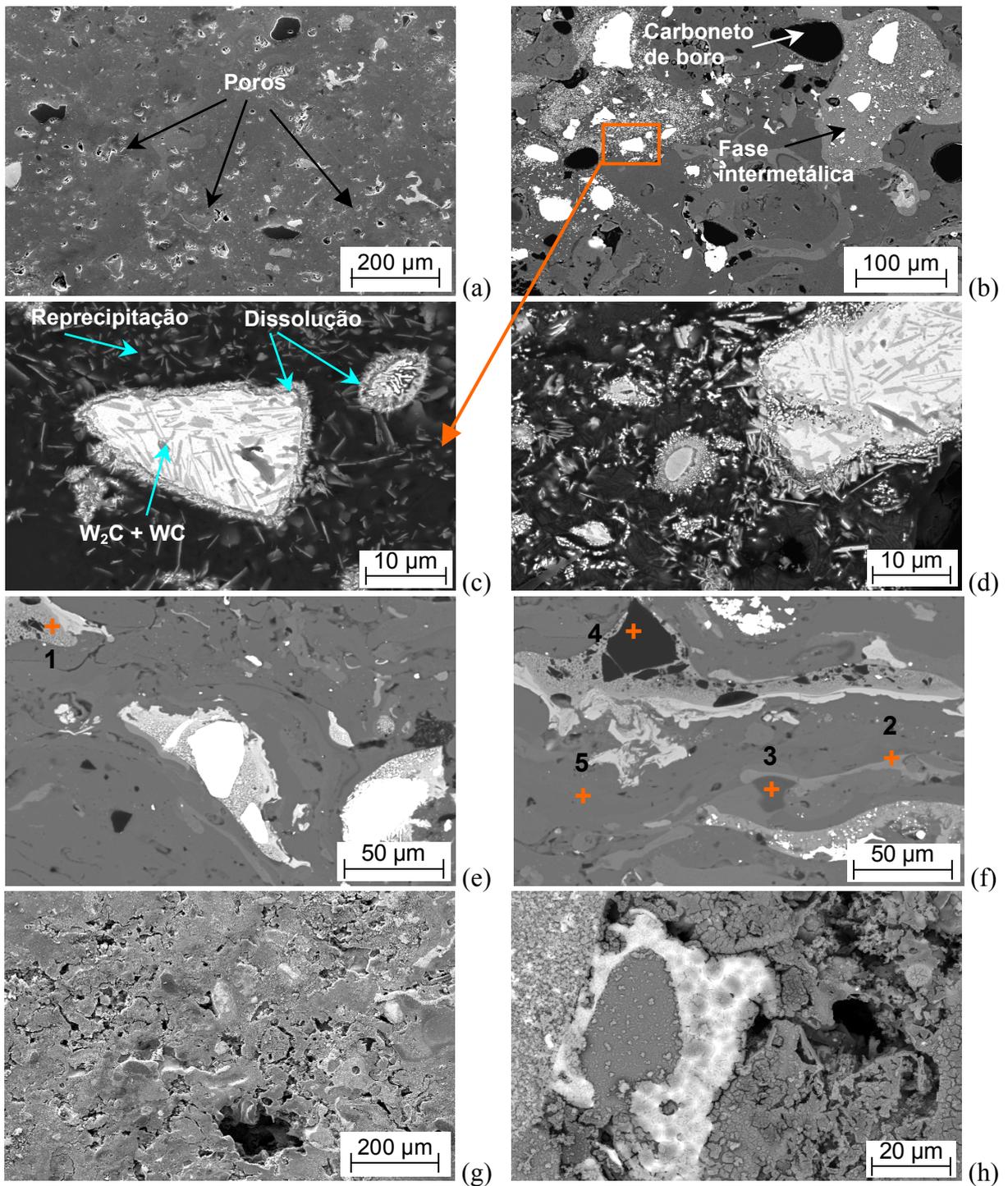


Figura 6.86 – Micrografias obtidas em MEV para o revestimento **Al<sub>99,5</sub>+W<sub>2</sub>C AS**. (a\*) Superfície polida antes do ensaio; (b) Imagem ampliada da anterior, destacando a presença de fases intermetálicas; (c) Detalhe ampliado de (b), mostrando o processo de dissolução e reprecipitação a partir das partículas de carboneto; (d) Idem à anterior; (e, f) Micrografias identificando pontos de análises por EDS; (g\*,h) Ampliações sucessivas da superfície após o ensaio PPA, mostrando o mecanismo do ataque corrosivo. \* Modo de detecção SE (modo BSE para as demais).

Adicionalmente à matriz de alumínio e partículas de W<sub>2</sub>C (partículas claras) previstas, os três revestimentos (FS, AS e HW1) contêm outras partículas escuras, fornecidas na forma

de aditivo junto à carga do arame tubular de alimentação. Medições de EDS (ponto “4” na Tab. 6.19 e indicado sobre a Fig. 6.86f) sugerem tratar-se de um carboneto de boro (provavelmente BC<sub>2</sub>). Por outro lado, uma ampliação maior da microestrutura (Figs. 6.86c-d) possibilita confirmar que as partículas de carboneto são constituídas, mais precisamente, de duas fases, as quais foram determinadas por análises de EDS como sendo W<sub>2</sub>C e WC (cinza claro e cinza escuro, respectivamente<sup>36</sup>). Torna-se igualmente visível, a partir desta imagem, que ocorre dissolução seguida de reprecipitação a partir da superfície das partículas de carboneto. Sobre as Figs. 6.86e-f são indicados outros pontos de medição por EDS, cujos valores são também apresentadas na Tab. 6.19. Os pontos 1 a 3 representam, portanto, diferentes fases intermetálicas metaestáveis a base de W-C-Al e B-C-Al. A composição do ponto 5 medido sobre a matriz é semelhante àquele determinado para FS na Tab. 6.18, enquanto os teores de W e C neste revestimento (AS) são significativamente maiores do que em FS e HW1.

Tabela 6.19 – Análises semiquantitativas da composição química do revestimento Al99,5+W<sub>2</sub>C AS realizadas com microsonda EDS.

Composição (% peso)	W	C	B	Al
Região ampla* (500x)	3,8	13,5	24,2	Bal.
Ponto 1 <sup>a</sup>	14,1	15,3	28,0	Bal.
Ponto 2 <sup>b</sup>	6,9	15,4	35,3	Bal.
Ponto 3 <sup>b</sup>	1,4	23,6	30,6	Bal.
Ponto 4 <sup>b</sup>	0,1	39,0	58,4	Bal.
Ponto 5 sobre a matriz <sup>b</sup>	0,2	13,4	15,7	Bal.

\* Média de três medições sobre grandes áreas não corroídas representativas da amostra;

<sup>a</sup> Indicado sobre a Fig. 6.86d (Média de três medições em pontos diferentes, com 5000x de aumento);

<sup>b</sup> Indicados sobre a Fig. 6.86f (Média de três medições em pontos diferentes, com 5000x de aumento).

Com respeito às micrografias obtidas após os ensaios de PPA, diferentes comportamentos à corrosão puderam ser detectados. Tanto FS (Fig. 6.85c) como HW1 (Fig. 6.87c) exibiram um ataque mais concentrado sobre regiões distintas da superfície. Embora contendo um teor mais alto de porosidade (6% - Tab. 6.15), a imagem tomada da superfície de AS (Fig. 6.86g-h) mostra um mecanismo de ataque mais uniforme. Este comportamento é normalmente desejável para facilitar o estabelecimento de um procedimento de controle do processo corrosivo. Ensaio de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$  (Fig. 6. 75) já realizados haviam indicado este

<sup>36</sup> O tom mais claro de W<sub>2</sub>C deve-se ao fato deste ser mais rico em W (elemento de alta densidade) do que WC, associado ao modo de detecção BSE utilizado. Por esta mesma razão, a matriz de alumínio mostra-se escurecida e as partículas contendo boro (elemento leve) aparecem quase negras nas imagens.

comportamento estável, o que é bastante positivo em termos da confiabilidade do método de ensaio. Esses variados níveis de ataque corrosivo podem ser satisfatoriamente relacionados com as curvas de PPA que os originaram, incluídas nos gráficos da Fig. 6.81b-d.

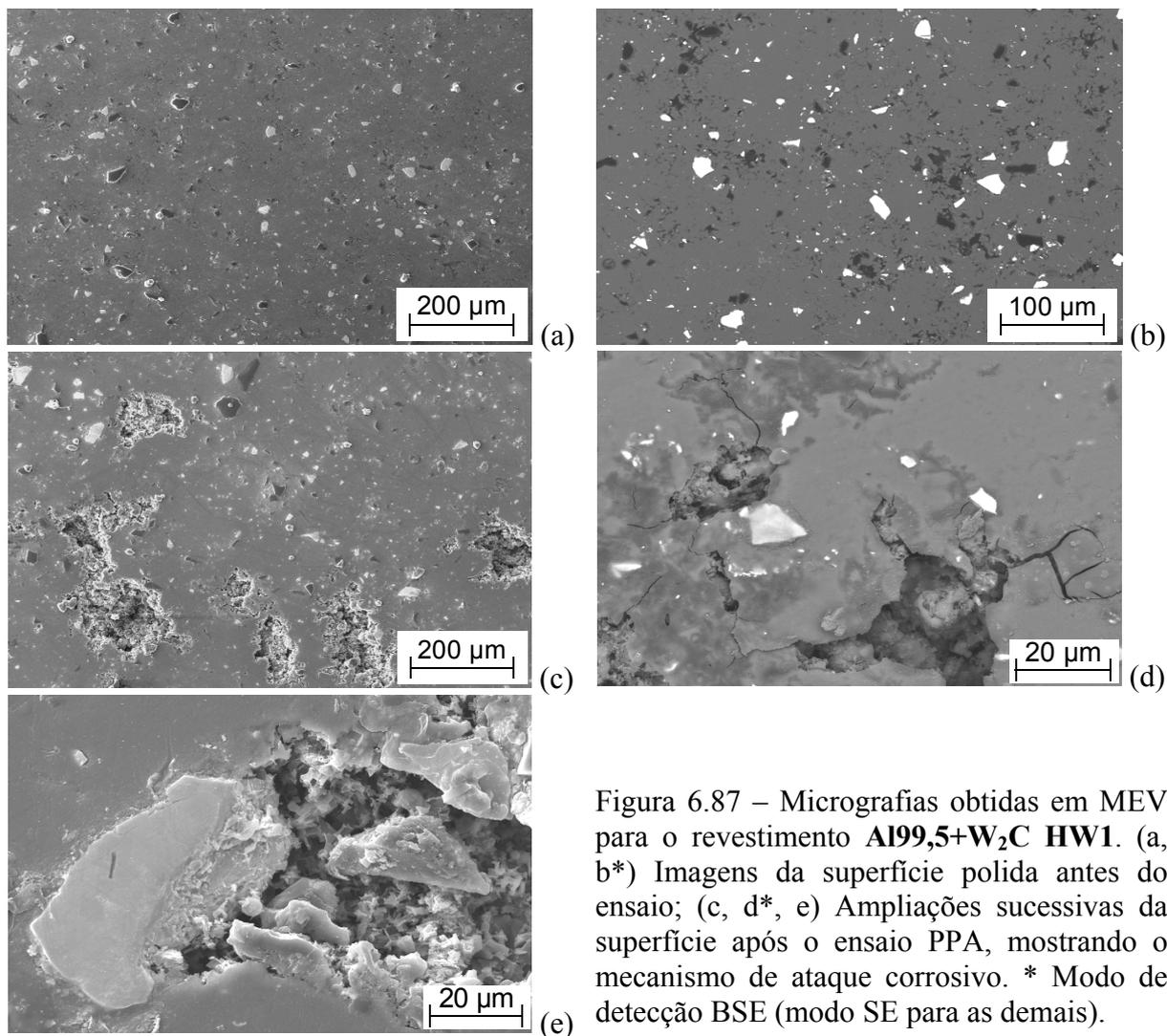


Figura 6.87 – Micrografias obtidas em MEV para o revestimento **Al99,5+W<sub>2</sub>C HW1**. (a, b\*) Imagens da superfície polida antes do ensaio; (c, d\*, e) Ampliações sucessivas da superfície após o ensaio PPA, mostrando o mecanismo de ataque corrosivo. \* Modo de detecção BSE (modo SE para as demais).

As demais micrografias incluídas nas figuras procuram ilustrar os mecanismos de corrosão atuantes em cada caso. Por exemplo, nota-se nas Figs. 6.85d-f (FS) que o ataque provavelmente ocorre na seguinte seqüência: enfraquecimento em regiões mais susceptíveis, trincamento do material nestas regiões, dissolução e arrancamento do mesmo. Processo similar é mostrado para HW1 (Figs. 6.87d-e).

Diversas análises de EDS foram realizadas também sobre os revestimento HW1, HW2 e HW3, sendo reunidas na Tab. 6.20. Observa-se que, para HW2 e HW3 que não foram aspergidos com arame contendo compostos ricos em boro, os teores de W detectados na região ampla são substancialmente maiores, em comparação a HW1 (ao mesmo tempo, os teores de C e B se mostraram bem mais reduzidos). A composição da partícula clara indica

tratar-se de carboneto de tungstênio, enquanto a da partícula escura indica ser carboneto de boro (provavelmente BC<sub>2</sub>). Curiosamente, o ponto medido sobre a matriz de HW1 acusou um elevadíssimo teor de C, enquanto para HW2 os valores foram comparáveis àqueles medidos para FS (Tab. 6.18) e AS (Tab. 6.19).

Tabela 6.20 – Análises semiquantitativas da composição química dos revestimentos Al99,5+W<sub>2</sub>C HW1, HW2 e HW3 realizadas com microsonda EDS.

Composição (% peso)	W	C	B	Al
HW1				
Região ampla* (500x)	1,9	26,4	30,7	Bal.
Partícula clara <sup>a</sup>	35,7	55,3	8,8	Bal.
Partícula escura <sup>b</sup>	---	63,4	36,6	Bal.
Ponto sobre a matriz**	0,2	64,7	6,8	Bal.
HW2				
Região ampla* (500x)	4,8	8,3	16,6	Bal.
Ponto sobre “traços” <sup>c</sup>	5,4	19,9	12,4	Bal.
Ponto sobre a matriz**	0,4	14,1	14,8	Bal.
HW3				
Região ampla* (500x)	3,7	8,7	15,6	Bal.

Média de três medições: \* sobre grandes áreas não corroídas representativas da amostra; <sup>a,b</sup> em pontos diferentes, com 5000x de aumento; <sup>c</sup> realizadas sobre “traços” diferentes – Fig. 6.74d, com 5000x de aumento; \*\* em pontos diferentes, com 5000x de aumento.

Finalmente, a Tab. 6.21 compara valores de dureza e de perda de massa<sup>37</sup> para alguns materiais [61]. Nota-se que todos eles demonstram resistências ao desgaste significativamente menores se comparadas a qualquer um dos revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C estudados (30-56 mg/1200DS, Tab. 6.15). Mesmo medições feitas sobre diversas ligas de Al endurecidas por precipitação (Ex. Al – 0,05%Si, 0,1%Fe, 1,7% Cu, 2,5% Mn, 5,8% Zn), projetadas para resistirem ao desgaste, acusaram valores na faixa de 70 a 80 mg/1200DS [61]. Em uma comparação direta com o aço 316L, a vantagem pró Al99,5+W<sub>2</sub>C, que oferece proteção catódica ao aço carbono, torna-se ainda maior se considerada uma “resistência ao desgaste específica”, uma vez que a densidade do primeiro fica em torno de 8 g/cm<sup>3</sup> e a do segundo<sup>38</sup> em torno de 4 g/cm<sup>3</sup>. Pode-se inferir, portanto, que a excelente resistência ao desgaste do revestimento Al99,5+W<sub>2</sub>C AS está diretamente relacionada à presença exclusiva de fases

<sup>37</sup> Valores determinados por meio do mesmo ensaio de desgaste (Norma JIS H 8615) adotado neste trabalho.

<sup>38</sup> Considerando 30% em peso de partículas de W<sub>2</sub>C ( $\rho = 17,44 \text{ g/cm}^3$ ) embebidas na matriz de Al ( $\rho = 2,7 \text{ g/cm}^3$ ).

intermetálicas, além das próprias partículas de carbonetos, responsáveis também pela ótima resistência ao desgaste dos revestimentos aspergidos a chama (FS e HVCW).

Tabela 6.21 – Propriedades de revestimentos em comparação a materiais maciços [61].

Material	Dureza (HV0.3)		Perda de massa (mg/1200DS)	
	Revestimento	Material de referência	Revestimento	Chapas endurecidas por deformação
<b>Al</b>	35-45*	77 (chapa laminada de Al99,5 / 35%)	100-120*	124,3
<b>Aço 316L</b>	220-480*	280 (implante médico)	105-120*	88,7
<b>Cu</b>	140-160**	120 (chapa laminada / 85%)	280**	255,4
<b>Liga MCrAlY</b>	660-680**	---	104**	---

\* Aspergidos pelo processo HVCW; \*\* Aspergidos pelo processo a frio (CS).

#### 6.4.4 – Comportamento à Corrosão em Câmara de Névoa Salina

As Figs. II.11 e II.12 do Apêndice II apresentam fotografias das faces revestidas dos corpos de prova de Al99,5+W<sub>2</sub>C FS e HW1, respectivamente. Comentários sobre as imagens identificadas como no estado “como aspergido” já foram feitos na Subseção 6.4.1. As imagens seguintes correspondem aos corpos de prova após preparação metalográfica e proteção com resina orgânica, comparando os estados superficiais antes e depois de terem sido expostos à névoa salina por 800 horas. Aparentemente, ambos os revestimentos exerceram bem a função como ânodo de sacrifício, não havendo indícios de corrosão vermelha sobre as superfícies expostas. Enquanto o revestimento FS apresentou uma maior quantidade relativa de produtos de corrosão branca (Fig. II.11), algumas bolhas surgiram sob a resina protetora de um corpo de prova HW1 (Fig. II.12). É interessante ser ressaltado que este revestimento foi o que demonstrou a maior resistência à polarização dentre os ensaiados (Tab. 6.16). Na classificação do índice de qualidade relativo (Fig. 6.85), os revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C obtiveram índice 2 (bom) ao final do ensaio. Os critérios considerados nesta avaliação já foram citados na Subseção 6.1.4 referente a revestimentos de Al99,5.

O efeito da ação da névoa salina sobre a microestrutura do revestimento FS<sup>39</sup> é mostrado nas micrografias óticas da Fig. 6.86. Observa-se na Fig. 6.86a que o ataque corrosivo foi mais intenso em certas regiões específicas da superfície, onde partes do revestimento foram destruídas (forma análoga de ataque foi também encontrada após o ensaio

<sup>39</sup> Este revestimento foi escolhido para a análise microscópica em virtude de ter apresentado maior quantidade de corrosão branca.

de PPA, visando análises em MEV – Fig. 6.82c). Por outro lado, as regiões da interface (Fig. 6.86b) e central (Fig. 6.86c) do revestimento não mostraram sinais de grande interação com a névoa salina. Adicionalmente, não foi detectada a formação de uma rede interligada de filmes óxidos interlamelares, como no caso de revestimentos de ZnAl15, por exemplo.

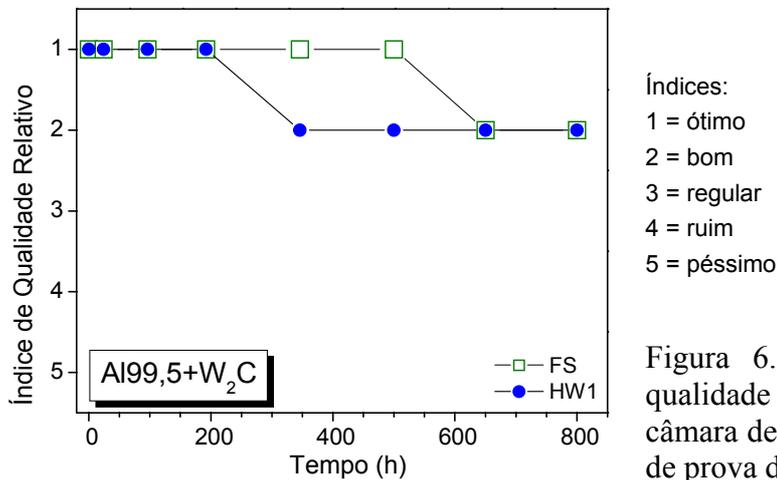


Figura 6.88 – Variação do índice de qualidade relativo ao longo do ensaio em câmara de névoa salina (CNS) para corpos de prova de Al99,5+W<sub>2</sub>C.

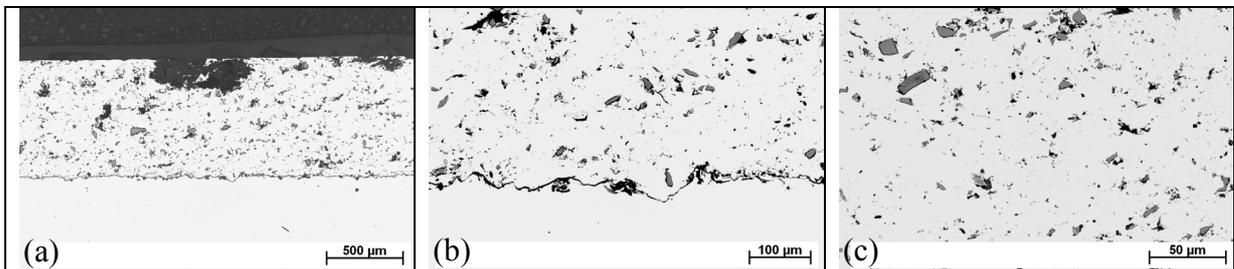


Figura 6.89 – Seções transversais (micrografias óticas) do revestimento Al99,5+W<sub>2</sub>C FS após o ensaio em câmara de névoa salina: (a) Visão geral, mostrando ataque na região superficial; (b) Detalhe da região da interface revestimento/substrato; (c) Detalhe ampliado da região central.

## 6.5 – Aspectos Gerais dos Revestimentos Anódicos

As velocidades notadamente mais elevadas impostas às partículas aspergidas pelo processo HVCW implicam na geração de uma maior energia cinética no sistema, antes do impacto com o substrato e camadas subseqüentes. Tal situação não somente possibilita um maior aplainamento das partículas, com conseqüente surgimento de porosidade menor e mais fechada, mas também provoca uma redução substancial do tempo de permanência no interior da chama e do “tempo de vôo” em direção ao substrato, o que implica diretamente em uma menor exposição ao oxigênio. Portanto, o processo HVCW mostrou-se o mais indicado para a aspersão de materiais muito sensíveis à oxidação, ou que contenham elementos que vaporizam facilmente em altas temperaturas, como é o caso de ZnAl15 e AlMg5. Na aspersão deste último material por FS ou AS, quantidades significativas de Mg são oxidadas ou vaporizam em contato com a chama ou arco elétrico, o que faz com que os respectivos revestimentos passem a não garantir mais o comportamento à corrosão necessário em aplicações que requeiram AlMg5.

Os teores mais elevados de óxidos encontrados nos diferentes revestimentos aspergidos pelo processo AS podem ser atribuídos às temperaturas significativamente mais altas de operação, em comparação aos processos a chama. Da mesma forma, a porosidade correspondente mais elevada reflete um efeito direto do próprio teor de oxigênio absorvido, pois, quanto mais oxidadas, menos dúcteis se tornam as partículas quando do impacto sobre o substrato e camadas consecutivas. Um maior grau de porosidade pode também ser conseqüência do impacto de partículas relativamente maiores contra o substrato, as quais, não tendo a mesma capacidade de se aplainarem tanto como as partículas menores, acabam impedindo uma densificação maior da estrutura lamelar durante a deposição das camadas.

Ensaio de monitoração do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$  vs. t), conduzidos em diferentes tempos de imersão, mostraram que os materiais de revestimento na forma aspergida se comportam, sob o prisma do comportamento eletroquímico, de uma forma bastante diferente daquela do material maciço correspondente. Tal situação advém da nova morfologia adquirida, baseada na estrutura lamelar típica que contém alterações microestruturais significativas. Particularmente, o potencial do revestimento Al99,5+W<sub>2</sub>C AS se manteve relativamente estável ao longo de todo o período de imersão, apesar de mais positivo. Uma resposta eletroquímica como esta facilita a adoção de procedimentos rápidos e eficientes de monitoração e controle da taxa de corrosão do revestimento. Além disso, ao se usar arames tubulares contendo cargas de partículas duras como material de alimentação, cuja função é

aumentar a resistência ao desgaste, espera-se que o máximo possível dessas partículas possa ficar incorporado à matriz metálica do revestimento. Em comparação a FS e HVCW, o processo AS demonstrou ser mais adequado para essa finalidade, tendo-se em vista as temperaturas significativamente mais altas e velocidades mais baixas envolvidas, condições de operação que propiciam a solubilização e reprecipitação de fases intermetálicas duras, gerando desta forma revestimentos com durezas bem mais elevadas e, conseqüentemente, notáveis resistências ao desgaste. A presença destas fases adicionais mais nobres na microestrutura, em contato com o eletrólito e compensando a natureza ativa do alumínio, é que justifica, portanto, o potencial mais positivo e também mais estável dos revestimentos Al<sub>99,5</sub>+W<sub>2</sub>C AS. Análises em microscopia eletrônica de varredura mostraram que, decorrente desta estabilidade, o processo de ataque corrosivo na superfície do revestimento foi do tipo uniforme, também favorável do ponto de vista de controle.

Ensaio de resistência à polarização ( $R_p$ ) mostraram que esta aumenta, em menor ou maior grau, ao longo do tempo de imersão no eletrólito para todos os revestimentos estudados. Especificamente, Al<sub>99,5</sub> parece necessitar de uma quantidade mínima de oxigênio dissolvido para sustentar um mecanismo de passivação (desenvolvimento e espessamento de um filme óxido contínuo) em meios altamente corrosivos. Ao mesmo tempo, revestimentos aspergidos por AS contêm teores ainda maiores de oxigênio, porém um possível mecanismo de proteção contra a corrosão pode, neste caso, ter sido contrabalançado pela elevada porosidade presente na microestrutura. No caso de Al<sub>99,5</sub>+W<sub>2</sub>C, acredita-se que a coexistência da matriz de Al com partículas e fases com potenciais mais nobres, todas em contato com o mesmo eletrólito, pode provocar a formação de pequenos sítios de corrosão galvânica, o que contribuiria para inibir um eficiente processo de passivação responsável pela limitação das taxas de reação de eletrodo na superfície. Enquanto os produtos de corrosão gerados pelo alumínio tendem a selar a porosidade do revestimento, os produtos de corrosão gerados pelo zinco, por este ser bastante ativo anodicamente, são altamente solúveis em água do mar, sendo facilmente dissolvidos ou, então, não conseguem permanecer fortemente aderidos aos revestimentos de ZnAl<sub>15</sub>. Tal fato explicaria os baixos valores de  $R_p$  obtidos.

Os ensaios com curvas de Tafel (CT) mostraram que o controle do processo de polarização, baseado no formato do ramo catódico da curva, pode ocorrer tanto por ativação como por difusão, dependendo das características de cada revestimento. Um experimento realizado utilizando um dos revestimentos de Al<sub>99,5</sub>+W<sub>2</sub>C demonstrou que a variação da espessura de um revestimento anódico com relação ao substrato, na faixa aproximada de 200 a 700  $\mu\text{m}$  (valores usuais), não exerce influência significativa sobre o potencial e a densidade

de corrente de corrosão do mesmo. Ensaios de polarização potenciodinâmica anódica (PPA) específicos realizados com revestimentos de Al99,5 e AlMg5 mostraram que a capacidade de passivação dos mesmos aumenta consideravelmente com o tempo de imersão. Revestimentos Al99,5 FS, por exemplo, tiveram a faixa de potenciais de passivação mais do que duplicada no período entre 1 e 960 horas (resultado que corrobora com os elevados valores de  $R_p$  apresentados).

Os ensaios de amperometria de resistência nula (ARN) confirmaram que os potenciais  $E_g$  gerados pelos pares galvânicos revestimento/substrato tornam-se menos negativos em comparação aos respectivos potenciais de corrosão ( $E_{corr}$ ) dos revestimentos. Além disso, ambos os potenciais se mantiveram na mesma ordem com relação aos processos, o que denota uma boa reprodutibilidade do método. Ensaios preliminares realizados com Al99,5 maciço e com um dos revestimentos de Al99,5 (FS) demonstraram claramente que, uma vez formado o par galvânico, a corrente galvânica ( $I_g$ ) estabelecida aumenta proporcionalmente com a área exposta do cátodo (substrato), mas não se altera com o aumento da área exposta do ânodo (revestimento) – experimentos realizados até relações de área  $A_a/A_c = 1/4$  e  $4/1$ , simulando situações de corrosão já em estágio avançado, com grande exposição do substrato. Esses ensaios mostraram também que quanto maior a relação  $A_a/A_c$ , tanto mais negativo se tornou  $E_g$ . Cabe ainda ser ressaltado que a deterioração da microestrutura dos revestimentos de ZnAl15 (principalmente FS e AS) foi bem mais intensa do que nos demais, a base de Al, ratificando a maior atividade eletroquímica associada a materiais contendo Zn. Estudos realizados com o auxílio de microscopia eletrônica de varredura indicaram que a maior taxa de corrosão desses revestimentos é diretamente proporcional à presença de fases ricas em Zn na microestrutura, principalmente quando formando um composto eutético previsto no diagrama de fases Al-Zn.

Os ensaios de corrosão em câmara de névoa salina mostraram-se bastante úteis na confirmação e complementação dos resultados de caracterização eletroquímica. Permitiram, por exemplo, comparar o efeito de proteção catódica dos revestimentos de Al99,5 e AlMg5 contendo furos usinados para exposição proposital dos respectivos substratos de aço St 37. Neste caso, os revestimentos de Al99,5 se comportaram melhor do que os revestimentos de AlMg5, pois indícios de corrosão vermelha proveniente do substrato só foram encontrados junto aos furos dos corpos de prova deste último. Este resultado sugere que os teores de magnésio remanescentes nos revestimentos de AlMg5 não foram suficientes para melhorar a eficiência da proteção catódica. Esses ensaios confirmaram ainda, através de diferentes quantidades de produtos de corrosão gerados, que revestimentos de mesmo material, porém

aspergidos por processos diferentes, podem ter comportamentos bastante distintos em termos de consumo galvânico. Adicionalmente, alguns revestimentos produzidos pelo processo HVCW e, por isso, contendo menos poros e óxidos na microestrutura, mostraram-se susceptíveis à formação de bolhas pela ação da névoa salina. Como os revestimentos mais porosos não apresentaram esse problema, conclui-se que revestimentos anódicos cuja função seja de proteção em ambientes marinhos agressivos, deve conter um mínimo de porosidade para permitir a acomodação de parte dos produtos de corrosão formados.

A Tabela 6.22 apresenta uma classificação hierárquica dos processos de aspersão térmica para cada tipo de revestimento anódico estudado, baseada nos resultados dos diversos ensaios. Para cada caso, são comparados três processos (apresentados na ordem do melhor para o pior resultado), sendo que os escolhidos encontram-se destacados em negrito.

Tabela 6.22 – Classificação hierárquica dos processos de aspersão térmica empregados na deposição dos revestimentos anódicos.

<b>Material / Ensaio</b>	<b>E<sub>corr</sub> vs. t</b>	<b>R<sub>p</sub></b>	<b>Tafel</b>	<b>PPA</b>	<b>ARN</b>	<b>CNS</b>
<b>Al99,5</b>	<b>FS</b>	<b>FS</b>	HVCW	<b>FS</b>	HVCW	<b>FS</b>
	AS	HVCW	AS	AS	<b>FS</b>	AS
	HVCW	AS	<b>FS</b>	HVCW	AS	HVCW
<b>AlMg5</b>	<b>HVCW</b>	FS	FS	<b>HVCW</b>	<b>HVCW</b>	FS
	AS	<b>HVCW</b>	<b>HVCW</b>	FS	AS	AS
	FS	AS	AS	AS	FS	<b>HVCW</b>
<b>ZnAl15</b>	<b>HVCW</b>	<b>HVCW</b>	<b>HVCW</b>	AS	<b>HVCW</b>	<b>HVCW</b>
	FS	AS	AS	<b>HVCW</b>	AS	FS
	AS	FS	FS	FS	FS	AS
<b>Al99,5+W<sub>2</sub>C</b>	<b>AS</b>	HVCW	HVCW	HVCW	<b>AS</b>	<b>AS</b>
	FS	FS	FS	<b>AS</b>	FS	HVCW
	HVCW	<b>AS</b>	<b>AS</b>	FS	HVCW	FS



## 7. Resultados e Discussão – *Revestimentos Catódicos em relação ao Substrato*

### 7.1 – Revestimentos de Aço Inoxidável X46Cr 13

O objetivo deste primeiro estudo, envolvendo revestimentos catódicos, foi verificar a potencialidade do processo de aspersão a chama de alta velocidade com arame (HVCW) na aplicação de revestimentos de aço inoxidável X46Cr 13, através da comparação entre diferentes sistemas e parâmetros de aspersão. Revestimentos aspergidos por processos convencionais (FS e AS) foram também testados, permitindo uma comparação adicional entre processos. O efeito das condições de aspersão foi analisado com base nas características microestruturais e propriedades obtidas, bem como no comportamento à corrosão em solução marinha sintética.

Os parâmetros de aspersão para os respectivos sistemas e diferentes corpos de prova analisados são sumarizados na Tab. I.5 do Apêndice I. Os métodos de caracterização microestrutural e eletroquímica, bem como de análise realizadas sobre os revestimentos aqueles descritos detalhadamente no Capítulo 5. Os valores obtidos a partir da caracterização microestrutural e de propriedades mecânicas, para os diferentes revestimentos estudados, são mostrados e comparados na Tab. 7.1. Verifica-se que os conjuntos de parâmetros adotados para cada corpo de prova levaram a revestimentos com espessuras médias não muito diferentes entre si (variação máxima de 60  $\mu\text{m}$ ), facilitando a análise subsequente das outras características e propriedades.

Tabela 7.1 – Resultados da caracterização microestrutural e de propriedades (aço X46Cr 13).

Corpo de Prova	FS	AS	HW1	HW2	HW3	HW4
Espessura ( $\mu\text{m}$ )	270 $\pm$ 15	288 $\pm$ 18	245 $\pm$ 20	305 $\pm$ 35	300 $\pm$ 30	303 $\pm$ 13
Oxigênio (% peso)	1,87 $\pm$ 0,02	4,26 $\pm$ 0,10	8,55 $\pm$ 0,28	11,38 $\pm$ 0,19	2,10 $\pm$ 0,01	4,52 $\pm$ 0,12
Porosidade* (% vol.)	3,5	4,0	2,0	3,0	3,0	3,0
Rugosidade, $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	14,4 $\pm$ 0,8	14,7 $\pm$ 1,2	13,4 $\pm$ 1,3	9,6 $\pm$ 1,5	13,9 $\pm$ 2,8	11,7 $\pm$ 1,3
Dureza (HV0.3)	392 $\pm$ 42	315 $\pm$ 38	570 $\pm$ 39	387 $\pm$ 53	387 $\pm$ 31	446 $\pm$ 20
Aderência (MPa)	56,8 $\pm$ 3,6	40,1 $\pm$ 2,2	76,9 $\pm$ 8,8	34,7 $\pm$ 4,9	29,7 $\pm$ 3,1	39,6 $\pm$ 2,4
Desgaste* <sup>+</sup>	104,6	111,3	91,0	119,0	104,2	94,6

\* Valores médios; <sup>+</sup> (mg/1200DS).

Os teores de oxigênio absorvidos variaram significativamente (de 1,9 a 11,4 % em peso, aproximadamente). No caso do corpo de prova HW2, por exemplo, a maior razão oxigênio/propano empregada (Tab. I.5) foi um dos fatores que provocou o elevado teor de oxigênio absorvido (11,38%) – situação relacionada à fonte de oxidação ① da Fig. 2.6 (pág. 13, [16]). Contribuíram também uma maior distância de aspersão (215 mm) – situação relacionada à fonte de oxidação ② da Fig. 2.6, uma alta vazão de ar comprimido (603 l/min) e a operação adicional de resfriamento desse corpo de prova com ar/CO<sub>2</sub> – situação relacionada à fonte de oxidação ③ da mesma figura.

A maior velocidade imposta às partículas pelo processo HVCW fez com que a porosidade dos respectivos revestimentos se apresentasse levemente menor do que a dos revestimentos AS e FS. Todavia, tratam-se de valores médios e, por isso, a diferença não pode ser considerada significativa. Da mesma forma, as medidas de rugosidade indicaram valores bastante parecidos para a maioria dos revestimentos. A menor rugosidade média do revestimento HW2 (9,6 μm) deveu-se, possivelmente, à maior distância de aspersão empregada (215 mm, Tab. I.5). Neste mesmo sentido, o revestimento HW4, que também foi aspergido a uma maior distância (220 mm), apresentou a segunda menor rugosidade (11,7 μm). Fotografias tiradas das faces revestidas de corpos de prova representativos dos revestimentos “como aspergidos” (Figs. II.13-16 do Apêndice II) permitem comparar, *in loco*, essas diferentes rugosidades.

Os gráficos apresentados nas Figs. 7.1a-b apresentam a influência do teor de oxigênio sobre as três propriedades mecânicas medidas, para os quatro revestimentos de aço X46Cr 13 aspergidos pelo processo HVCW. Adicionalmente, a Fig. 7.1c mostra a relação existente entre o desgaste e a dureza e a Fig. 7.1d apresenta a influência da espessura dos revestimentos sobre a aderência ao substrato. Observa-se que o teor do revestimento HW1 (8,55%, Tab. 4.2) localiza-se na mesma região onde dureza, resistência ao desgaste e aderência ao substrato exibem valores otimizados. O baixo teor presente no revestimento HW3 (2,10%) parece ter sido insuficiente para dotá-lo de propriedades mecânicas adequadas (conteúdo insuficiente de óxidos na microestrutura), enquanto o elevado teor de oxigênio do revestimento HW2 (11,38%) mostrou-se excessivo para a manutenção de sua integridade mecânica [213].

Curiosamente, a dureza medida para esses dois revestimentos acusou o mesmo valor (387 HV0.3, Tab. 4.2). O revestimento AS mostrou a menor dureza entre todos (315 HV0.3), o que pode estar relacionado a uma maior presença de defeitos na microestrutura (principalmente trincas). Outro fator de influência pode ter sido a temperatura de operação do processo AS, consideravelmente mais alta do que a dos processos a chama, o que provocaria

uma perda maior de elementos de liga (principalmente Cr) durante a deposição do revestimento [17,55]. Por sua vez, a Fig. 7.1c ratifica o comportamento esperado da perda de massa (em virtude do desgaste abrasivo) diminuir para revestimentos gradativamente mais duros. Da mesma forma, observa-se na Fig. 7.1d que um aumento na espessura (mesmo na pequena faixa de aproximadamente 60  $\mu\text{m}$ ) causou uma diminuição proporcional nos valores de aderência ao substrato [122]. A seguir, os gráficos de barras da Fig. 7.2 comparam o potencial de corrosão em circuito aberto ( $E_{\text{corr}}$ ) e a resistência à polarização ( $R_p$ ), após 1 e 96 horas de imersão no eletrólito (água marinha sintética)<sup>1</sup>. São incluídos resultados de todos os revestimentos estudados, do aço X46Cr 13 maciço (arame de alimentação), do aço do substrato (St 37) e também dos revestimentos HW3 e HW4 ensaiados após terem sido “desplacados” do substrato (eliminação do contato entre eles).

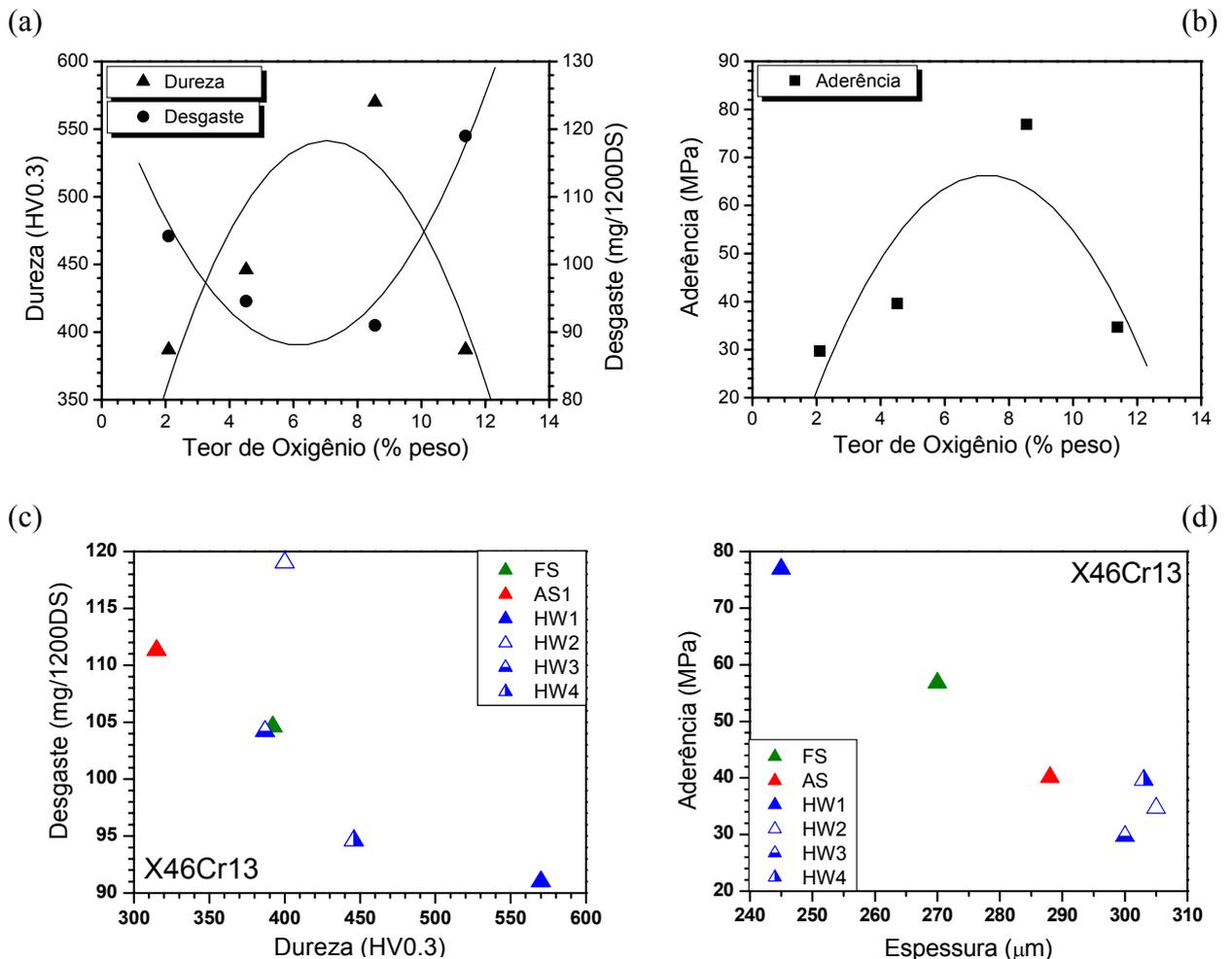


Figura 7.1 – Influência do teor de oxigênio sobre a dureza e resistência ao desgaste (a) e sobre a aderência (b) dos revestimentos de aço X46Cr 13 aspergidos pelo processo HVCW. (c) Relação entre desgaste e dureza; (d) Relação entre aderência ao substrato e espessura.

<sup>1</sup> Solução 1 mol/l de NaCl em água destilada.

Os potenciais do arame e de todos os revestimentos X46Cr 13 apresentaram-se menos negativos do que o potencial do aço St 37, confirmando a maior nobreza eletroquímica do aço inoxidável (Fig. 7.2a) [71]. Para os valores medidos após 1 hora de imersão, os potenciais dos revestimentos, em quaisquer das condições, mostraram-se mais negativos do que o potencial do arame maciço. Ou seja, ocorreu uma perda do poder protetor por barreira do material, durante o processo de aspersão térmica [58]. Observa-se também que os potenciais do arame e dos revestimentos (exceto HW3/D e HW4/D) tornaram-se mais negativos ao longo das 96 horas de imersão. Dentre esses revestimentos, HW1 foi o que se manteve “mais positivo” (mais distante do potencial do substrato). Ao mesmo tempo, os potenciais dos dois revestimentos que foram deslocados do substrato (HW3/D e HW4/D) migraram para valores mais positivos, para o primeiro deles até mesmo com relação ao potencial do arame. Esse comportamento indica que ambos podem ter sofrido processo de passivação (Seção 3.5) durante a imersão no eletrólito. O potencial  $E_{\text{corr}}$  do revestimento FS, após ter se tornado mais negativo ao longo do teste, retornou, após as 96 horas, ao valor medido inicialmente.

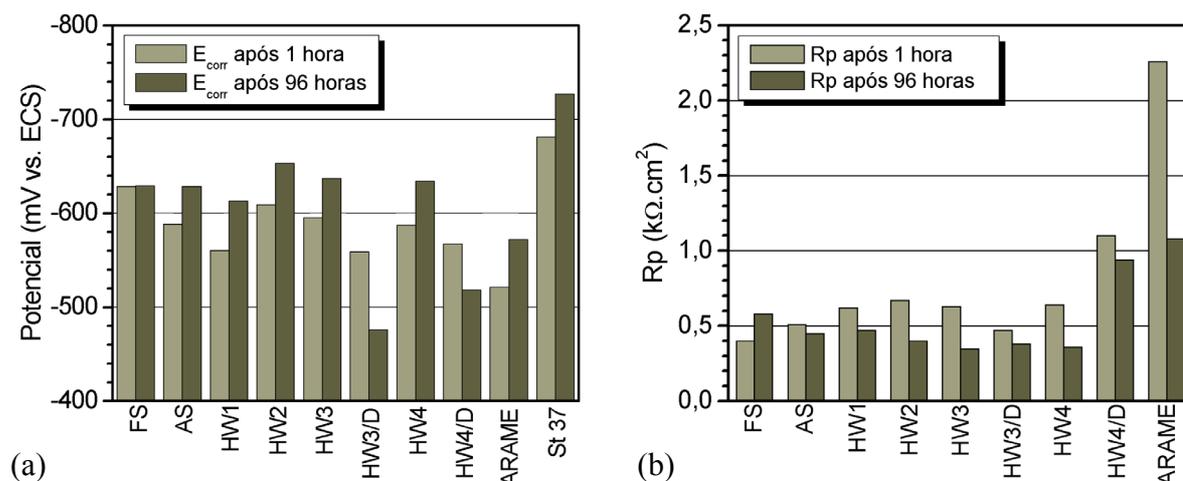


Figura 7.2 – (a) Valores de  $E_{\text{corr}}$  alcançados pelos diversos revestimentos de aço X46Cr 13, arame de alimentação e substrato, após 1 e 96 horas de imersão; (b) Valores de  $R_p$  correspondentes. HW3/D e HW4/D representam os revestimentos ensaiados após “deslocamento” do substrato.

Independentemente do tipo de processo, constata-se na Fig. 7.2b que o material na forma aspergida apresentou  $R_p$  sempre menor do que o material original na forma maciça (aramé). A geração de defeitos microestruturais durante o processo de deposição é, possivelmente, a causa para esta perda significativa de  $R_p$  [168]. Com exceção de FS, todos os demais experimentaram uma diminuição da  $R_p$  (e conseqüente aumento da corrente de corrosão,  $I_{\text{corr}}$ ) ao longo do tempo. A  $R_p$  de HW4/D ficou muito próxima do valor atingido

pelo arame ( $\approx 1 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ), enquanto a  $R_p$  de HW4 tornou-se muito parecida àquela apresentada pelos demais revestimentos. Isso sugere que acabou havendo contato do eletrólito com o substrato (através dos defeitos no revestimento), interferindo neste último valor de  $R_p$  medido. Curiosamente, a mesma diferença não foi observada entre HW3/D e HW3.

Micrografias óticas dos seis revestimentos estudados, nas condições “como aspergido” e após as 96 horas do ensaio de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$ , são comparadas na Fig. 7.3. Percebe-se claramente que a escolha de diferentes parâmetros de processo (indicados na Tab. I.5 do Apêndice I) provoca mudanças significativas na microestrutura dos revestimentos, confirmando a grande variação de resultados mostrados na Tab. 7.1.

Os diferentes teores de oxigênio, por exemplo, refletiram diretamente na quantidade relativa de óxidos formados (fase cinza), conforme mostrado nas micrografias das Figs. 7.3e, 7.3f, 7.3c e 7.3d (contendo, nesta ordem, quantidades crescentes de oxigênio). Nas duas primeiras fica evidenciada também a estrutura lamelar (sobreposição de “panquecas”) típica das camadas de revestimentos aspergidos. O sistema HVw 2000 parece ter gerado, portanto, microestruturas menos refinadas do que o sistema W 1000, para este material de aspersion (ao contrário do encontrado na literatura para o aço 316L [18]). As micrografias das Figs. 7.3a’, 7.3b’, 7.3e’ e 7.3f’, obtidas após os ensaios, evidenciam ataque corrosivo severo do substrato, na interface deste com o revestimento mais nobre. Esse ataque aparentemente não ocorreu para HW1 (Fig. 7.3c’). Apesar da Fig. 7.3d mostrar uma região de grande concentração de poros, desde a superfície do revestimento HW2 até o substrato, o ataque na interface parece ter ocorrido em menor intensidade (Fig. 7.3d’).

Complementando os ensaios eletroquímicos cujos resultados foram comparados na Fig. 7.2, a Fig. 7.4 reúne curvas de polarização potenciodinâmica anódica (PPA) medidas para os seis revestimentos, arame e substrato. Observa-se na Fig. 7.4a que todos os revestimentos apresentaram  $E_{\text{corr}}$  mais negativo do que o aço X46Cr 13 na forma maciça. Esses resultados, condizentes com as informações fornecidas pela Fig. 7.2, refletem mais uma vez as alterações microestruturais importantes mostradas na Fig. 7.3.

Dentre todos os revestimentos, HW1 apresentou  $E_{\text{corr}}$  ( $\approx -575 \text{ mV}$ ) mais distante daquele do substrato de aço St 37 ( $\approx -685 \text{ mV}$ ) e mais próximo do potencial do arame ( $\approx -525 \text{ mV}$ ). Tal comportamento representa uma maior capacidade relativa de proteção por blindagem/mecanismo de barreira (Subseção 4.1.1) [128], enquanto que, em contrapartida, o  $E_{\text{corr}}$  mais negativo foi apresentado pelo revestimento FS ( $\approx -630 \text{ mV}$ ). Nenhum dos revestimentos demonstrou capacidade clara de passivação (somente HW1 e AS, ao lado do arame, esboçaram pequena tendência a esse fenômeno).

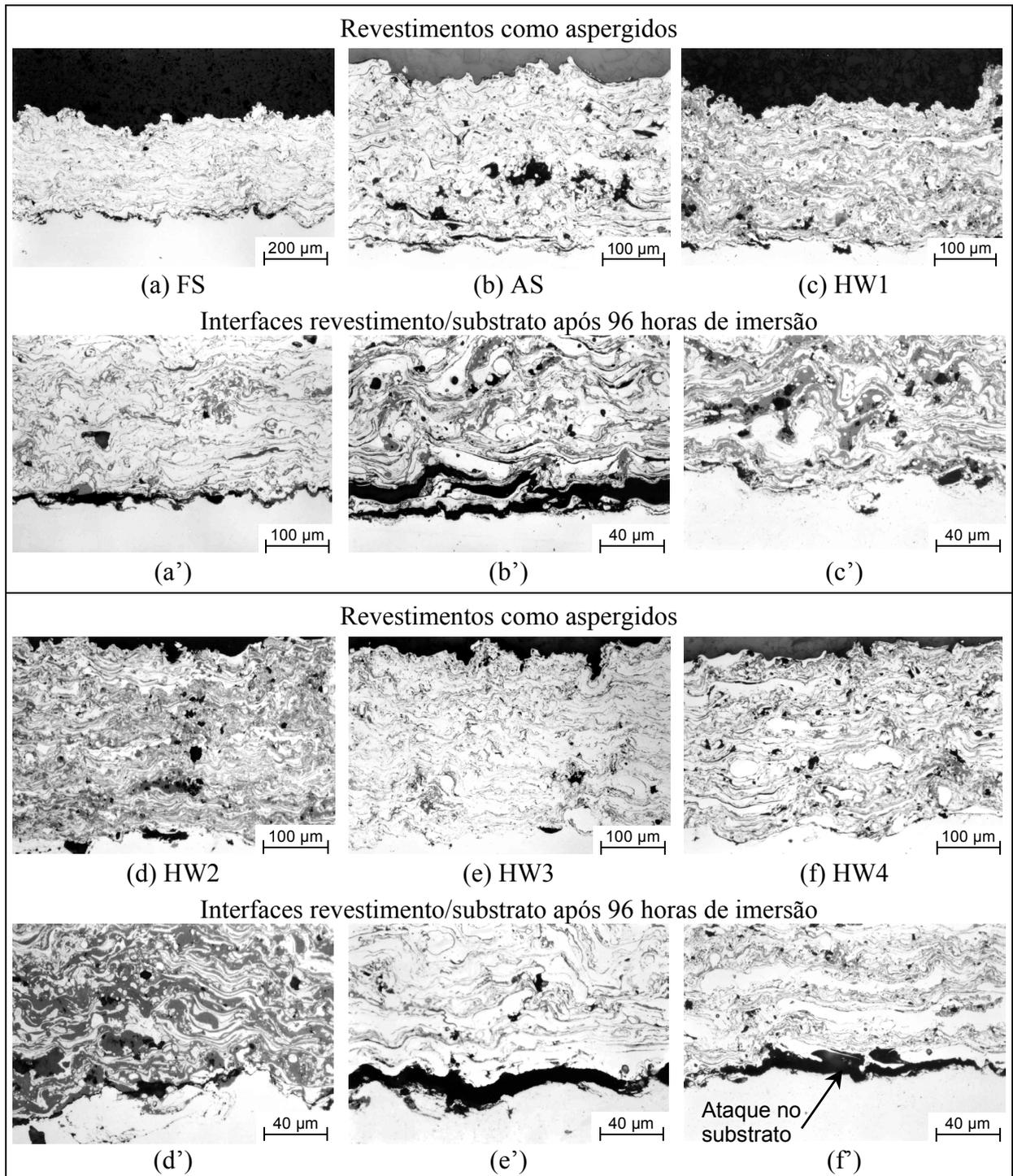


Figura 7.3 – Micrografias óticas dos seis revestimentos de aço X46Cr 13 estudados, antes (a-f) e depois (a'-f') de terem sido submetidos ao ensaio de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$ , durante 96 horas.

A Fig. 7.4b inclui curvas dos revestimentos HW3 e HW4 após terem sido deslocados do substrato (indicadas por HW3/D e HW4/D). Uma vez eliminada a condição de contato com o substrato, ambos apresentaram  $E_{\text{corr}}$  mais positivos e próximos ao  $E_{\text{corr}}$  do arame, assim como alguma tendência à passivação. Portanto, pode-se inferir que os potenciais de HW3 e HW4 medidos são, na verdade, potenciais de corrosão mistos (entre revestimento e substrato).

Esta constatação confirma que o eletrólito realmente atinge o substrato, permeando-se através dos defeitos microestruturais, conforme já ilustrado nas micrografias das Figs. 7.3e' e 7.3f'. A mesma situação deve ter ocorrido para FS, AS e também HW2. O comportamento do potencial de HW1, descrito acima, justificaria a ausência de ataque corrosivo (Fig. 7.3c').

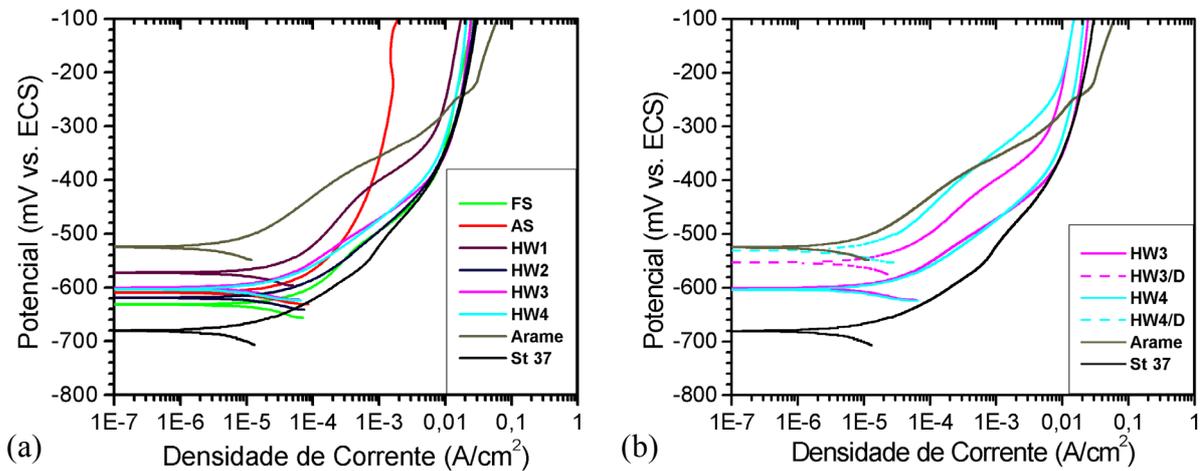


Figura 7.4 – (a) Comparação entre curvas PPA para os revestimentos, arame (X46Cr 13 maciço) e substrato (aço St 37). (b) Deslocamento positivo de  $E_{\text{corr}}$  ocorrido para HW3/D e HW4/D.

Os resultados apresentados até então apontaram o revestimento HW1 como o mais indicado tanto para proteção contra corrosão como contra desgaste por abrasão. Uma vez selecionado, esse revestimento foi também analisado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o objetivo de se avaliar os possíveis mecanismos de corrosão reinantes. As micrografias da Fig. 7.5 exibem a superfície deste material antes (a) e após ensaios de polarização potenciodinâmica anódica (b-f).

Inicialmente, a Fig. 7.5a confirma a pequena porosidade existente, medida como 2% em volume (Tab. 7.1). Com base na micrografia apresentada na Fig. 7.3c', essa porosidade não é interconectada, pois não permitiu que o eletrólito alcançasse o substrato ao longo das 96 horas de imersão. Uma visão geral da superfície corroída (Fig. 7.5b) sugere que o ataque do eletrólito é mais intenso em determinadas regiões da superfície (corrosão localizada), normalmente associado a defeitos pré-existentes [145]. A imagem ampliada da Fig. 7.5c revela, claramente, que esse ataque localizado é bastante profundo, atingindo diversas camadas sobrepostas que formam o revestimento. As Figs. 7.5d e 7.5e (mesma posição) focalizam um produto de corrosão formado sobre a superfície, nos modos de detecção SE (*Secondary Electrons*) e BSE (*Back-Scattering Electrons*), proporcionando uma maior profundidade de foco e um melhor contraste de fases, respectivamente. São indicados sobre a

Fig. 7.5e os pontos de medição de composição química por EDS (espectroscopia de energia dispersiva), cujos valores podem ser comparados na Tab. 7.2, a seguir. Finalmente, a maior ampliação da Fig. 7.5f permite observar a morfologia característica da superfície corroída. Nota-se então, com base nesta e na Fig. 7.5d, que o ataque corrosivo ocorre preferencialmente na interface óxido/fase metálica, assim como sugerido na literatura [198].

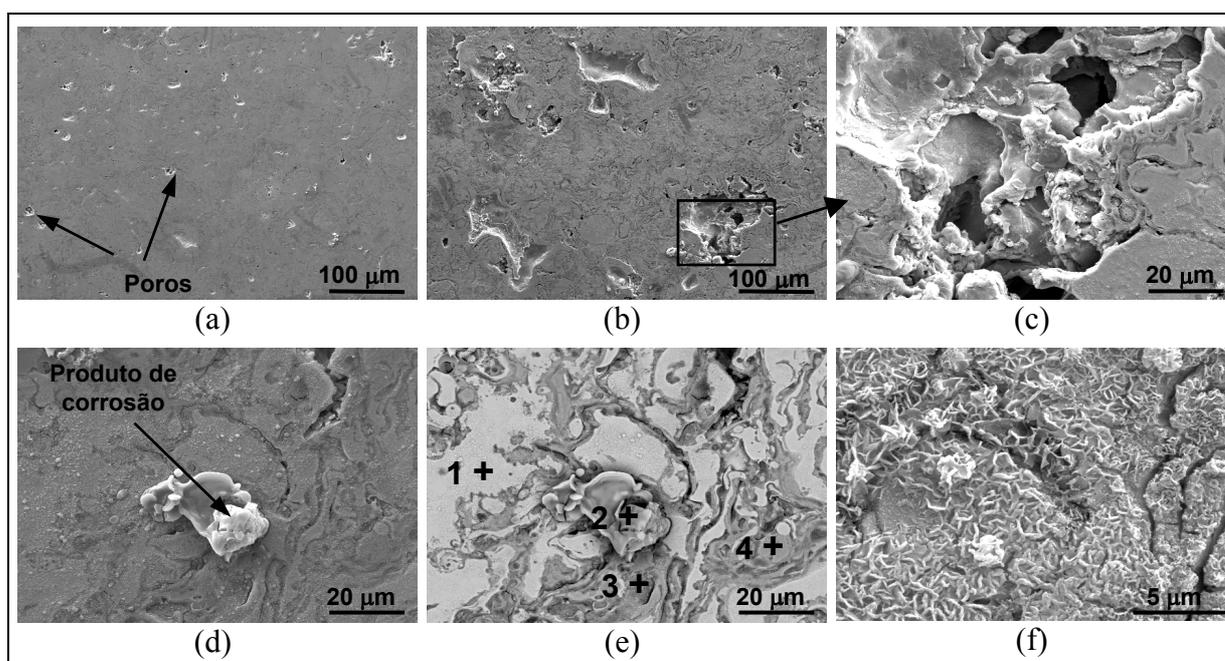


Figura 7.5 – Micrografias obtidas em MEV para o revestimento HW1. (a) Superfície “como aspergida”; (b) Superfície corroída, após ensaio de PPA; (c) Detalhe ampliado da anterior; (d) Produto de corrosão (imagem no modo SE); (e) Imagem anterior em modo BSE, com indicação dos pontos de análise por microsonda EDS; (f) Morfologia da superfície corroída.

Tabela 7.2 – Análises de composição química do revestimento HW1, obtidas por EDS.

Composição (% peso)	Cr	Si	Mn	O	Cl	Na	Fe
	12,6		0,2	10,9		--	Bal.
Região corroída**	16,5	1,3	0,2	21,9	0,5	--	Bal.
Ponto 1***	13,5	1,3	0,4	11,9	0,2	--	Bal.
Ponto 2***	3,4	0,7	0,1	41,0	4,2	0,2	Bal.
Ponto 3***	22,7	0,9	0,4	30,4	1,1	--	Bal.
Ponto 4***	17,2	0,8	--	39,2	0,2	--	Bal.

\* Área sobre a Fig. 7.5a; \*\* Área sobre a Fig. 7.5b; \*\*\* Pontos indicados sobre a superfície corroída da Fig. 7.5e.

Sabe-se que a técnica de EDS apresenta limitações quanto à medição de elementos “leves”, como é o caso de carbono e oxigênio. Para o primeiro, o teor não pôde ser medido em valores aceitáveis. Para o segundo, ocorreu uma majoração do valor atribuído na Tab. 7.2 (10,9%) em relação ao valor previamente medido (8,55%, Tab. 7.1). Esta discrepância não

inviabilizou, contudo, uma análise qualitativa dos resultados apresentados. O maior teor relativo de cromo da região corroída (área da Fig. 7.5b), com relação à não corroída (área da Fig. 7.5a), deve-se provavelmente ao efeito indireto da fração de ferro perdida com a sua corrosão seletiva. Nota-se ainda que o percentual de oxigênio dobrou na região corroída, enquanto os teores de silício e manganês permaneceram inalterados. Para as medições pontuais, o Ponto 1 incidiu sobre a fase metálica e a sua composição mostrou-se semelhante àquela medida para a região não corroída. O Ponto 2 localizou-se sobre o produto de corrosão analisado. Como esperado essa substância é rica em oxigênio e pobre em cromo, além de apresentar cloro e traços de sódio (tratando-se provavelmente de um hidróxido de ferro – ver Seção 3.2). Os Pontos 3 e 4 foram medidos sobre regiões escurecidas da microestrutura, enriquecidas em oxigênio, cromo e quantidades variáveis de cloro. Apesar do carbono não ter sido medido, tais percentuais sugerem tratar-se da coexistência de óxidos e carbonetos de cromo, não distinguíveis entre si na figura.

Finalmente, analisando-se todos os resultados até aqui apresentados, em conjunto, pode-se concluir que a qualidade dos revestimentos de aço inoxidável X46Cr 13 é bastante influenciada pelos parâmetros de aspersão adotados. Tal fato pode ser constatado pela grande variabilidade de características microestruturais, propriedades mecânicas e desempenho à corrosão obtida. O processo HVCW propiciou a deposição de um revestimento de melhor qualidade (HW1), quando comparado aos revestimentos aplicados por FS e AS, para as condições de aspersão térmica empregadas (Tab. I.5 do Apêndice I). Os distintos percentuais de oxigênio absorvidos permitiram identificar uma faixa de valores sobre a qual as propriedades mecânicas dos revestimentos puderam ser otimizadas. O teor de oxigênio presente no revestimento HW1 ficou localizado dentro dessa faixa.

As técnicas eletroquímicas empregadas (ensaios  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$ ,  $R_p$  e PPA) foram muito úteis para o estudo do comportamento à corrosão dos revestimentos. O revestimento HW1 foi o único a impedir, aparentemente, o ataque corrosivo do substrato na interface entre os dois (Fig. 7.3c'). Dentre os revestimentos estudados, foi o que apresentou o potencial de corrosão mais próximo daquele do material maciço (arame) e mais distante do potencial do substrato, significando um maior poder de proteção por blindagem. Todos os revestimentos “como aspergidos” demonstraram baixa resistência à polarização ( $R_p$ ) e ausência de passivação significativa no eletrólito estudado (água marinha sintética). Análises em MEV e por EDS realizadas sobre o revestimento HW1 auxiliaram na compreensão de possíveis mecanismos de corrosão reinantes para o aço X46Cr 13 aspergido.

Deve ser ressaltado, entretanto, que os demais revestimentos não se mostraram aptos a proteger o substrato. Ademais, o controle de parâmetros de processo não é tarefa simples e de fácil reprodutibilidade, o que torna o uso de revestimentos catódicos de aço X46Cr 13 bastante limitado para fins de proteção do aço carbono contra a corrosão em ambiente marinho.

Experimentos complementares em câmara de névoa salina (CNS) foram realizados com estes revestimentos, inclusive com parte dos corpos de prova recebendo uma aplicação adicional de selante orgânico. As Figs. II.13-16 do Apêndice II apresentam fotografias de alguns desses corpos, antes e depois de terem sido submetidos à nevoa por 500 horas. Neste caso, nenhum dos revestimentos foi capaz de resistir à agressividade do ensaio. Comparativamente, AS e HW1 selados se comportaram um pouco melhor, mas não o suficiente para deixarem de apresentar grandes quantidades de produtos de corrosão vermelha (ferrugem) sobre as faces expostas.

## 7.2 – Revestimentos de Aço Inoxidável 316L

Prosseguindo na verificação da potencialidade do processo HVCW na melhoria do desempenho à corrosão de revestimentos protetores catódicos, este segundo estudo tratou de correlacionar diferentes microestruturas a propriedades e características eletroquímicas de revestimentos de aço inoxidável 316L. Para fins de comparação, estes materiais foram aspergidos não somente pelo processo HVCW, mas também através de processos de aspersão a chama (FS) convencional e a chama de alta velocidade com pó (HVOF) [163].

Os parâmetros de aspersão para os respectivos sistemas são sumarizados na Tab. I.6 do Apêndice I. Por sua vez, os métodos de caracterização microestrutural e eletroquímica, bem como de análise realizadas sobre os revestimentos de aço 316L foram apresentados detalhadamente no Capítulo 5 deste trabalho de tese. A Tab. 7.3 compara valores das características microestruturais e de propriedades mecânicas inicialmente determinadas para os diferentes revestimentos estudados.

Tabela 7.3 – Resultados da caracterização microestrutural e propriedades mecânicas determinadas para os revestimentos de aço 316L.

Revestimento	FS	HV	HW1	HW2
Espessura ( $\mu\text{m}$ )	360 $\pm$ 20	385 $\pm$ 15	415 $\pm$ 15	285 $\pm$ 25
Teor de Oxigênio (% peso)	3,12 $\pm$ 0,32	1,93 $\pm$ 0,12	5,66 $\pm$ 0,28	6,97 $\pm$ 0,07
Porosidade* (% vol.)	1,0	2,0	0,5	0,7
Rugosidade, $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	15,6 $\pm$ 1,2	10,6 $\pm$ 1,3	11,4 $\pm$ 2,8	9,3 $\pm$ 1,2
Dureza (HV0.3)	206 $\pm$ 9	354 $\pm$ 25	282 $\pm$ 16	353 $\pm$ 43
Aderência (MPa)	42,0 $\pm$ 2,2	43,3 $\pm$ 8,8	38,4 $\pm$ 3,1	42,7 $\pm$ 2,2
Desgaste* (mg/1200DS)	107,8	NA	117,1	112,0

\* Valores médios; NA = Não avaliado.

Nota-se que a rugosidade superficial do revestimento aspergido convencionalmente (FS) é cerca de 50% maior do que nos demais, aspergidos com processos de alta velocidade. Fotografias tiradas das faces revestidas de corpos de prova representativos dos revestimentos “como aspergidos” (Figs. II.17-19 do Apêndice II) permitem verificar, *in loco*, essas diferentes rugosidades. Além disso, os valores de perda de massa (desgaste) medidos, apesar de relativamente próximos entre si, são mais do que o dobro em comparação àqueles demonstrados pelos revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C (Tab. 6.15), concordando bem com os valores apresentados na Tab. 6.21 [61]. Para a análise conjunta de alguns dos dados da Tab. 7.3, foram considerados também outros revestimentos de 316L que não participaram

diretamente do estudo comparativo global desta Seção (AS, HV2, HW3, HW4 e HW5; HV1  $\equiv$  HV da tabela), permitindo a construção dos gráficos mostrados da Fig. 7.6. No primeiro caso (Fig. 7.6a), a dependência da dureza com o teor de oxigênio não deixa dúvidas, sendo interessante observar os dois pontos referentes aos revestimentos aspergidos com HVOF (pó), os quais seguem a mesma tendência de aumento dos demais aspergidos por processos com arame, porém em um patamar mais elevado.

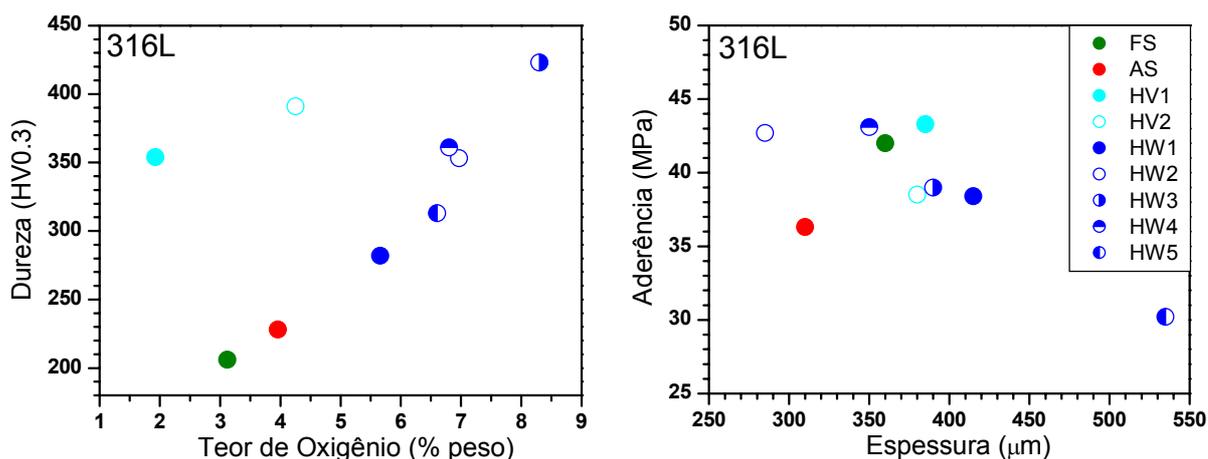


Figura 7.6 – Revestimentos de 316L depositados por diversos processos. (a) Influência do teor de oxigênio sobre a dureza; (b) Influência da espessura sobre a aderência ao substrato.

Percebe-se ainda que os revestimentos aspergidos com HVCW formam um grupo com durezas mais elevadas do que FS e AS, exatamente por terem absorvido mais oxigênio. Segundo Kreye [17], este grau de oxidação notadamente maior em comparação aos processos convencionais se justifica com base nas mais altas pressões de gases e velocidades envolvidas no processo HVCW. Neste caso, o material é pulverizado em gotículas/partículas significativamente menores e, conseqüentemente, a quantidade total de área superficial exposta ao oxigênio se torna muito maior. Por sua vez, a absorção no processo HVOF é menor, pois as partículas permanecem menos tempo junto à chama (as velocidades de operação são ainda maiores) e a temperatura na câmara é menor, permitindo que partículas de pó sejam aspergidas ainda no estado sólido ou semi-fundido. Na Fig. 7.6b o posicionamento dos pontos sugere uma diminuição da aderência a partir de um certo valor de espessura (observar isoladamente, por exemplo, os revestimentos depositados por HVCW). As razões para isso já foram explicadas ao longo deste trabalho, tendo relação com problemas crescentes de contração durante o resfriamento posterior após deposição sobre o substrato [120-122]. Para os revestimentos de mesma espessura aspergidos pelas três modalidades de processo a chama, verificaram-se aderências equivalentes.

Curvas de monitoração do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$ ) obtidas para os revestimentos de aço 316L sob diferentes condições são apresentadas na Fig. 7.7. Para auxiliar na interpretação dos resultados, são incluídas as curvas correspondentes ao aço 316L maciço, substrato de aço St 37 e de alguns dos revestimentos que foram deslocados do substrato após aspersão e/ou receberam a aplicação de um selante orgânico [239,240]. O deslocamento do revestimento permite eliminar possíveis influências do material do substrato, caso haja porosidade passante [245,247]. Depois de 96 horas de imersão, o potencial de corrosão do 316L maciço atingiu cerca de +170 mV, enquanto o potencial alcançado pelo aço St 37 foi de aproximadamente -730 mV (o qual se mostrou estável já após algumas horas de imersão). No caso do primeiro, verificou-se uma forte migração para valores mais positivos ao longo do ensaio, resultante provavelmente de um processo de passivação no meio [147,210,211,244]. Comparativamente, os potenciais obtidos para os revestimentos podem ser divididos em três grupos com comportamentos distintos.

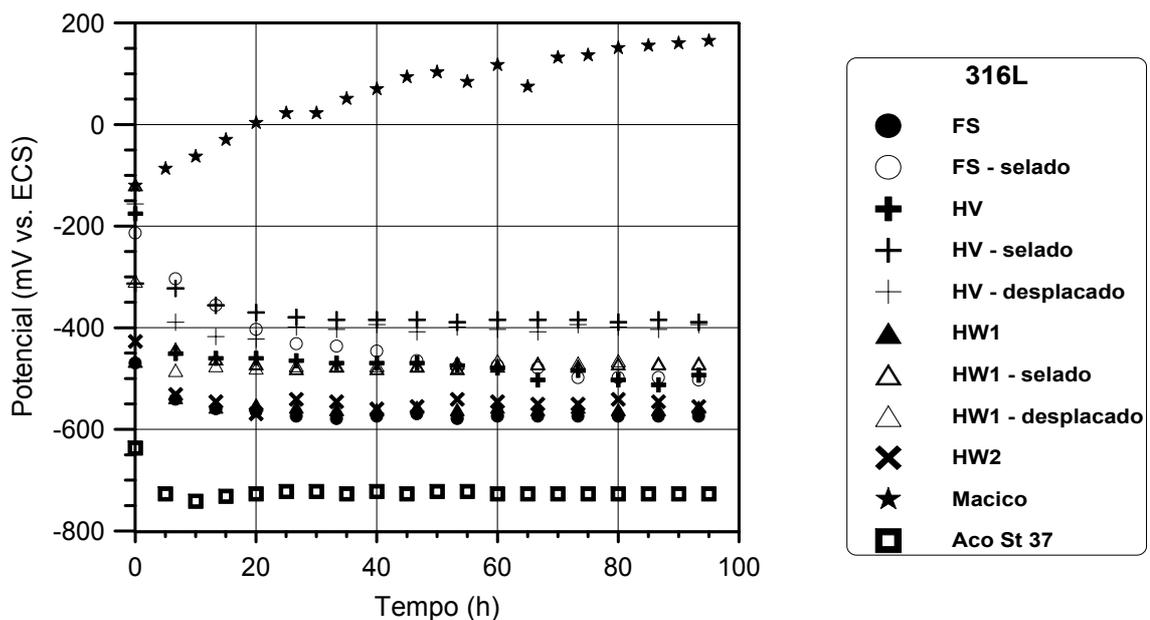


Figura 7.7 – Comparação entre curvas  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$  para diferentes revestimentos de aço 316L nos estados como aspergido, deslocado do substrato após aspersão e depois da aplicação de um selante orgânico. As curvas correspondentes do material maciço e do aço St 37 são também incluídas.

O primeiro deles (mais negativo) é formado pelos revestimentos “como aspergidos” FS, HW1 e HW2, com potenciais em torno de -550 mV após 96 horas de ensaio. O segundo grupo, formado pelos revestimentos FS (selado), HW1 (selado), HW1 (deslocado) e ainda HV como aspergido, apresentou potenciais em torno de -500 mV. Este último, aspergido com pó ao invés de arame, exibiu um  $E_{\text{corr}}$  relativamente mais positivo (semelhante aos potenciais

dos demais revestimentos, quando selados), indicando que as alterações microestruturais provocadas por este processo são proporcionalmente menores. Aliás, as próprias micrografias dos revestimentos – conforme expostas na Fig. 7.8, a seguir – corroboram com esta observação. Finalmente, um terceiro grupo ficou localizado junto ao potencial de -400 mV, formado por HV selado e HV deslocado do substrato. Este posicionamento comum encontrado para duas condições diferentes impostas ao revestimento (isolamento com o selante e perda de contato com o substrato, através do deslocamento) ratifica, mais uma vez, a influência da microestrutura (presença de imperfeições) sobre o comportamento à corrosão. Do potencial mais positivo para o mais negativo, tem-se: 316L HV, HW1, HW2 e FS.

Na Fig. 7.8 são comparadas seções transversais de revestimentos de 316L antes e após o ensaio de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$  por 96 horas. Neste caso, todos os revestimentos ensaiados apresentaram, em maior ou menor grau, algum sinal de ataque corrosivo sobre o substrato, na região da interface. A morfologia notadamente mais refinada do revestimento 316L HV, em comparação aos demais, pode ser igualmente observada. Neste quesito, os revestimentos produzidos pelo processo HVCW se localizaram entre HVOF e aquele aspergido convencionalmente (FS). Ainda com relação ao revestimento HV, partículas individuais depositadas no estado sólido ou semi-fundido podem ser visualizadas nas micrografias.

Confirma-se também a maior absorção de oxigênio durante a aspersão dos revestimentos pelo processo HVCW, evidenciada pela nítida maior presença de óxidos nas regiões interlamelares dos revestimentos HW1 e HW2 (fases acinzentadas). Para HW1, percebe-se na micrografia central a presença de uma região onde os defeitos parecem formar uma rede interligada, desde superfície até a interface, a qual possibilitaria o contato do eletrólito com o substrato, neste ponto. Grandes partículas embebidas no revestimento podem também ser observadas para este revestimento. Uma trinca pré-existente a partir da superfície do revestimento HV pôde ser detectada durante a análise microscópica e o seu efeito sobre o processo corrosivo é mostrado na Fig. 7.9. Nas micrografias sequenciais, nota-se claramente o caminho percorrido pelo eletrólito até atingir o material do substrato, atacando-o eletroquimicamente. Portanto, visualizou-se na prática o efeito associado a um revestimento catódico contendo um defeito, conforme pré-esquematizado na Fig. 4.2a.

Valores de  $E_{\text{corr}}$  e  $R_p$  (resistência à polarização) determinados para os revestimentos de 316L após 1 e 96 horas de imersão são comparados no gráfico de barras da Fig. 7.10. Dados referentes ao aço St 37 são também incluídos. A despeito das diferenças terem se mostrado pouco significativas, percebe-se que após 1 hora de imersão, apenas HV exhibe  $E_{\text{corr}}$  distintamente mais positivo se comparado ao potencial do substrato. Já após 96 horas, todos

os revestimentos apresentam potenciais semelhantes, provavelmente em função de processos de corrosão do substrato (como de fato foi mostrado na Fig. 7.8). Pode-se observar ainda que todos os valores de  $R_p$  se mantiveram abaixo de  $1,5 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , o que é coerente com o comportamento de  $E_{\text{corr}}$  decorrente da ação do eletrólito sobre o substrato.

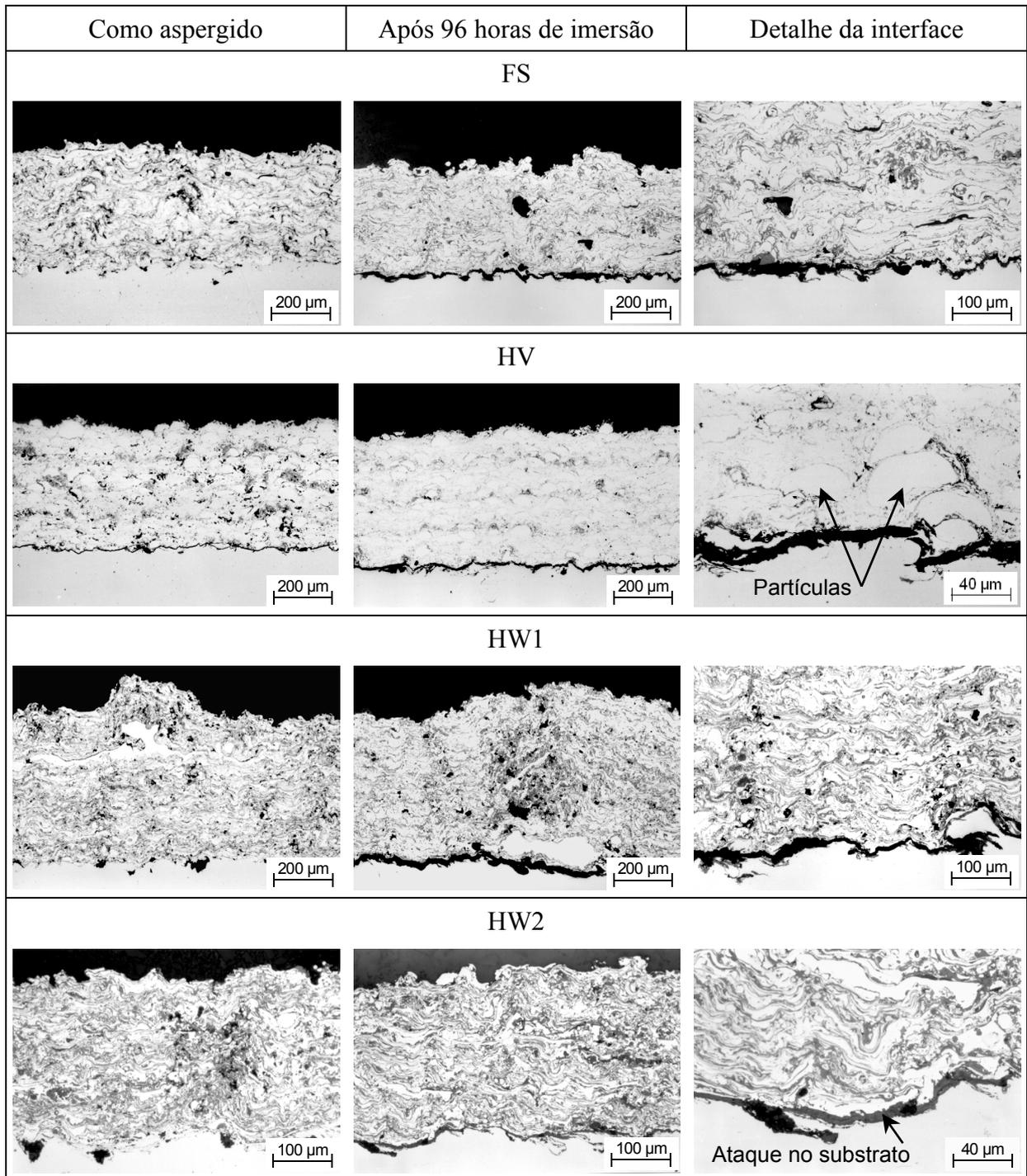


Figura 7.8 – Micrografias óticas dos revestimentos de 316L obtidas antes e após terem sido submetidas a ensaios de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$  por 96 h.

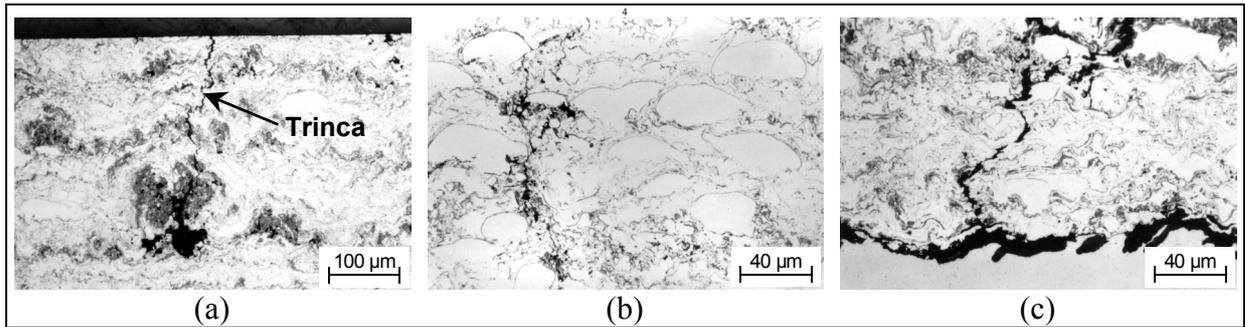


Figura 7.9 – Caminho do eletrólito até o substrato, facilitado pela presença de uma trinca gerada durante o resfriamento do revestimento após aspersão (316L aspergido pelo processo HVOF). (a) Superfície polida do revestimento; (b) Região central; (c) Região da interface, com ataque corrosivo sobre o substrato.

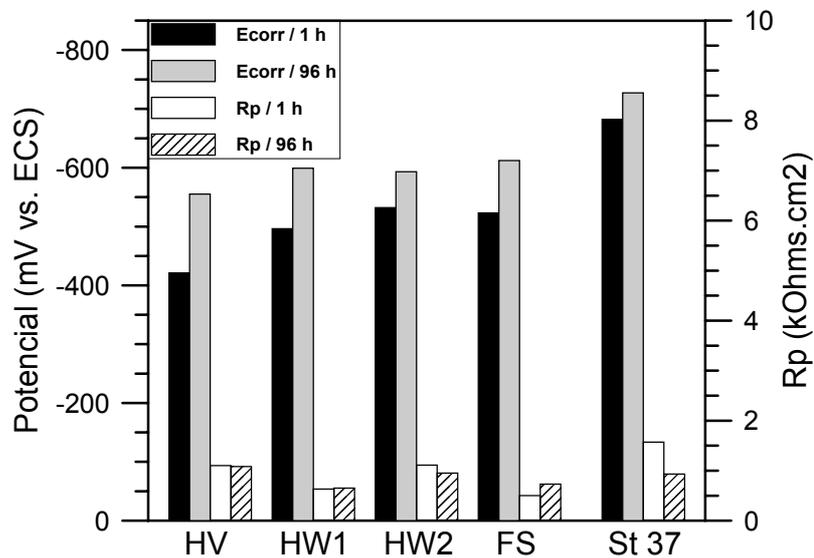


Figura 7.10 – Comparação entre valores de  $E_{corr}$  e  $R_p$  medidos para revestimentos de aço 316L após diferentes tempos de imersão no eletrólito.

Complementarmente, diversas curvas de polarização potenciodinâmica anódica (PPA) obtidas após 1 hora de imersão para os revestimentos de 316L são mostradas na Fig. 7.11. São comparados os comportamentos à corrosão nos estados como aspergido e selado. Para facilitar a interpretação dos resultados, curvas de 316L maciço e do aço St 37 são também incluídas. Todos os revestimentos, tanto no estado como aspergido quanto selado cobrem um amplo campo entre as curvas dos materiais maciços 316L e St 37, o que dificulta um pouco distinguir qualidades entre eles. Entretanto, a resistência à corrosão dos mesmos pode ser comparada separando-os novamente em diferentes grupos. Sob esta abordagem, a melhor proteção foi oferecida pelos revestimentos HV e FS selados, os quais mostraram os potenciais mais positivos e as correntes de corrosão mais baixas (grupo I). No grupo II, valores de  $E_{corr}$

mais negativos e de  $I_{\text{corr}}$  significativamente mais elevados foram exibidos por HV como aspergido e HW1 selado. Já no grupo III, ficaram reunidos FS, HW1 e HW2 como aspergidos. Ainda que os valores de  $E_{\text{corr}}$  destes revestimentos se mantiveram mais positivos do que o  $E_{\text{corr}}$  do aço St 37, os elevados valores de corrente indicam um severo ataque corrosivo (ratificando imagens na Fig. 7.8). Deve ser enfatizado, porém, que a taxa de corrosão (via corrente de corrosão) para os revestimentos cujos potenciais ficaram logo abaixo daquele do aço 316L maciço tornou-se, aproximadamente, uma ordem de grandeza menor do que aquela do material do substrato.

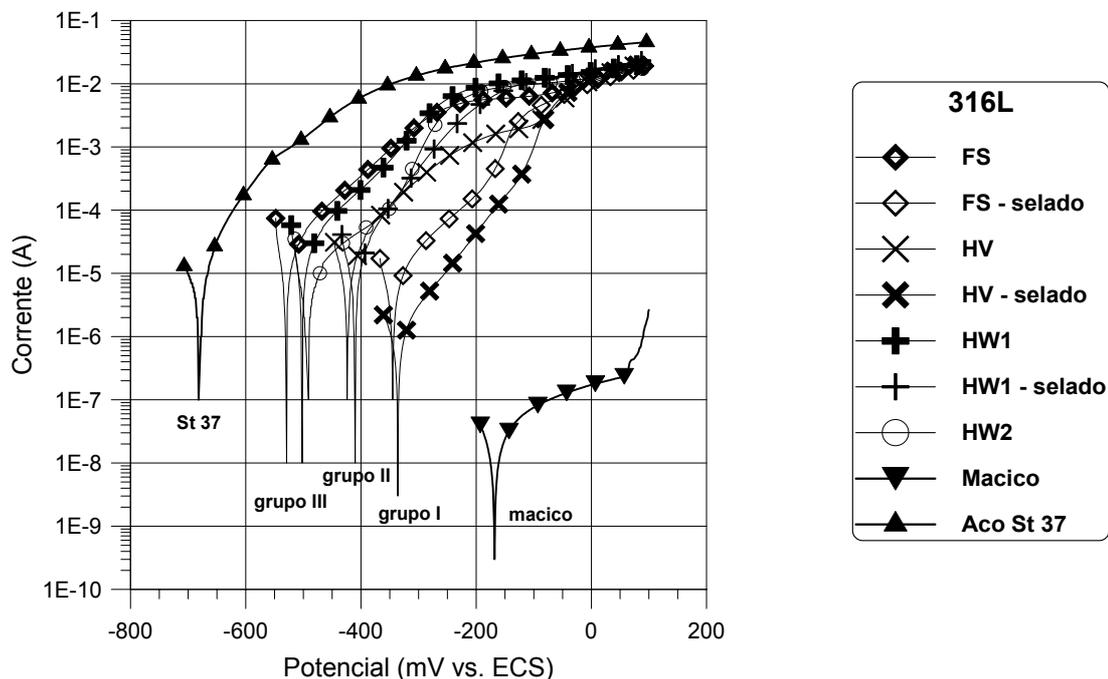


Figura 7.11 – Gráfico comparativo entre curvas de PPA para revestimentos de aço 316L sob diferentes condições (incluindo curvas do material maciço e do aço St 37).

Experimentos de confirmação foram realizados em câmara de névoa salina por 500 horas e os resultados são mostrados nas fotografias das Figs. II.17-19 do Apêndice II. Observa-se que nenhum dos revestimentos foi capaz de resistir à agressividade do ensaio, nem mesmo após aplicação do selante. O grau de deterioração mostrou-se semelhante para todos os revestimentos, com ou sem selante, apesar dos valores de porosidade relativamente baixos medidos sobre os mesmos (Tab. 7.3).

### 7.3 – Revestimentos de Hastelloy C-276

Um terceiro estudo de verificação da potencialidade do processo de aspersão térmica a chama de alta velocidade com arame (HVCW), visando à melhoria do comportamento à corrosão de revestimentos catódicos, foi realizado com revestimentos de Hastelloy C-276. Para permitir comparações entre processos, os revestimentos foram aspergidos também pelo processo convencional a arco elétrico (AS) e pelo processo a chama de alta velocidade com pó (HVOF). Os experimentos englobaram ainda alguns revestimentos que foram “desplacados” do substrato [245,247] e outros que receberam um selante orgânico [239,240], bem como corpos de prova do substrato de aço St 37. Os parâmetros de aspersão para os respectivos sistemas e diferentes corpos de prova analisados são apresentados na Tab. I.7 do Apêndice I. Por sua vez, os métodos de caracterização microestrutural e eletroquímica, bem como de análise realizadas sobre os revestimentos de Hastelloy C-276 são os mesmos apresentados detalhadamente no Capítulo 5 deste trabalho de tese. Inicialmente, a Tab. 7.4 compara valores das características microestruturais e propriedades mecânicas apresentadas pelos revestimentos diferentes revestimentos produzidos.

Tabela 7.4 – Resultados da caracterização microestrutural e propriedades mecânicas determinadas para os revestimentos de Hastelloy C-276 estudados.

Revestimento	AS	HV	HW1	HW2
Espessura ( $\mu\text{m}$ )	270 $\pm$ 30	335 $\pm$ 5	460 $\pm$ 20	315 $\pm$ 40
Teor de Oxigênio (% peso)	3,77 $\pm$ 0,11	4,54 $\pm$ 0,27	5,30 $\pm$ 0,05	1,77 $\pm$ 0,02
Porosidade* (% vol.)	6,0	0,2	0,1	0,1
Rugosidade, $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	16,8 $\pm$ 0,8	11,3 $\pm$ 1,2	9,2 $\pm$ 1,3	8,3 $\pm$ 1,5
Dureza (HV0.3)	307 $\pm$ 26	506 $\pm$ 64	383 $\pm$ 36	282 $\pm$ 20
Aderência (MPa)	41,5 $\pm$ 2,2	52,5 $\pm$ 2,2	44,0 $\pm$ 8,8	55,8 $\pm$ 4,9
Desgaste* (mg/1200DS)	110,4	NA	NA	127,10

\* Valores médios; NA = Não avaliado.

Neste caso, a rugosidade superficial do revestimento aspergido convencionalmente (AS) apresenta-se bem maior do que naqueles aspergidos com processos de alta velocidade (chegando a ser o dobro com relação ao revestimento HW2). Fotografias tiradas das faces revestidas de corpos de prova representativos dos revestimentos “como aspergidos” (Figs. II.20-23 do Apêndice II) permitem verificar, *in loco*, essas diferentes rugosidades. O maior valor de perda de massa (desgaste) detectado para HW2, em relação a AS, deve-se provavelmente ao seu teor de oxigênio significativamente menor (fazer analogia com o

gráfico da Fig. 7.1a). Destaca-se também o grau de porosidade muito maior gerado pelo processo AS, cujo efeito detrimental sobre o comportamento à corrosão poderá ser verificado mais adiante. Para a análise conjunta de outros dados da Tab. 7.4, foram considerados também outros dois revestimentos de Hastelloy C-276 que não participaram diretamente do estudo comparativo global desta Seção (HW3 e HW4), o que permitiu a construção dos gráficos mostrados da Fig. 7.12. No primeiro caso (Fig. 7.12a), a dependência da dureza com o teor de oxigênio é apresentada. Observa-se a mesma tendência esperada de aumento de dureza para revestimentos contendo mais óxidos na microestrutura. Assim como ocorrera com revestimentos de aço 316L (Fig. 7.6), o revestimento aspergido com HVOF (pó) mostrou-se proporcionalmente mais duro do que os demais. Conforme mencionado na Subseção 2.5.3, as características deste processo de alta velocidade propiciam revestimentos normalmente mais densos e compactos [9,15], daí sua maior dureza. O comportamento da perda de massa (desgaste) na Fig. 7.12b tem a mesma tendência demonstrada por outros revestimentos, sendo menor quanto maior o teor de oxigênio até certos limites. Infelizmente, ensaios de desgaste abrasivos acabaram não sendo conduzidos para HV e HW1.

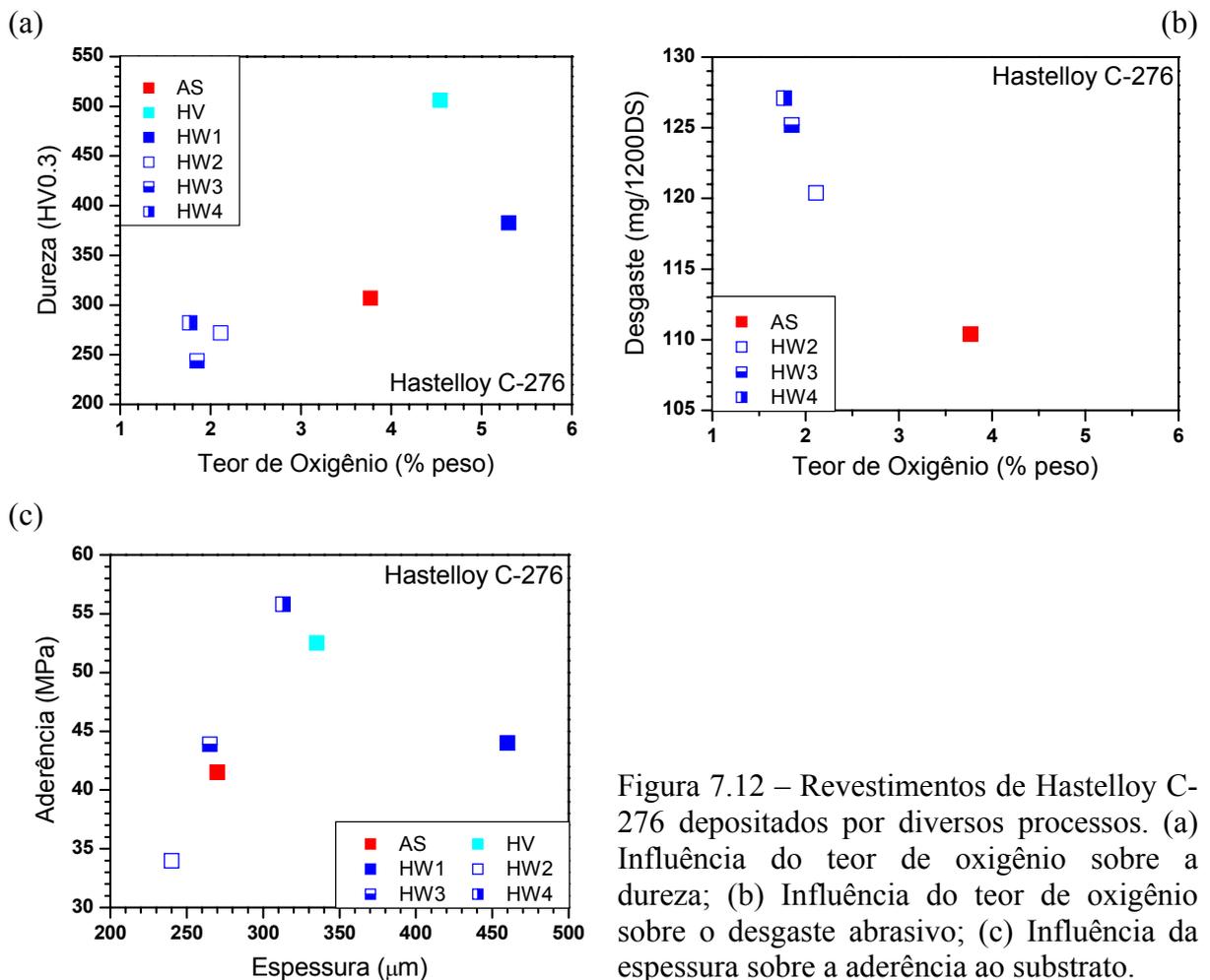


Figura 7.12 – Revestimentos de Hastelloy C-276 depositados por diversos processos. (a) Influência do teor de oxigênio sobre a dureza; (b) Influência do teor de oxigênio sobre o desgaste abrasivo; (c) Influência da espessura sobre a aderência ao substrato.

No caso da relação entre aderência e espessura, o gráfico da Fig. 7.12c apresenta um comportamento interessante. No âmbito da faixa de espessuras estudada (240–460  $\mu\text{m}$ ), a aderência inicialmente aumenta gradativamente em cerca de 25 MPa até espessuras próximas a 300  $\mu\text{m}$ , mostrando em seguida tendência de queda para espessuras maiores.

Curvas de monitoração do potencial de corrosão obtidas para os revestimentos de Hastelloy C-276 sob diferentes condições são apresentadas na Fig. 7.13. Para comparação, são incluídas as curvas de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$  correspondentes ao Hastelloy C-276 maciço, substrato de aço St 37 e de alguns dos revestimentos que foram deslocados do substrato após aspersão e/ou receberam a aplicação de um selante orgânico.

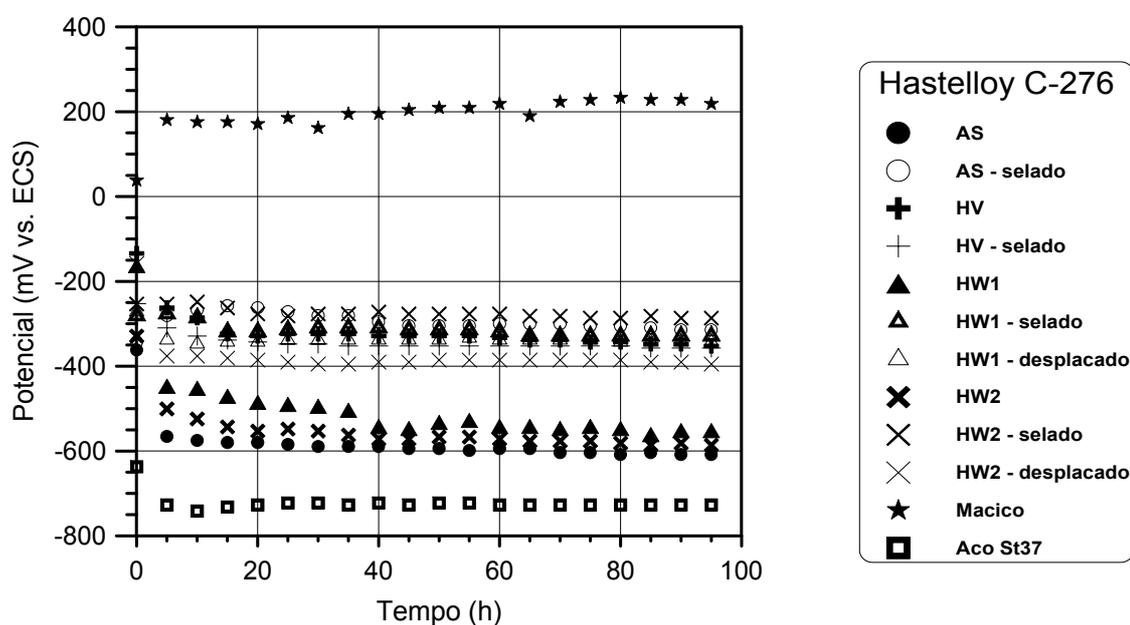


Figura 7.13 – Comparação entre curvas  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$  para diferentes revestimentos de Hastelloy C-276 nos estados como aspergido, deslocado do substrato após aspersão e depois da aplicação de um selante orgânico. As curvas correspondentes do material maciço e do aço St 37 são também incluídas.

Depois de 96 horas de imersão, o potencial de corrosão de Hastelloy C-276 maciço atingiu um valor próximo a +220 mV, enquanto o potencial alcançado pelo aço St 37 (substrato) foi de aproximadamente -730 mV. Ambos se mostraram relativamente estáveis desde as primeiras horas de imersão. As diferenças encontradas após 96 horas de imersão entre os potenciais dos revestimentos são mais significativas do que para 316L (Fig. 7.7), o que pode estar relacionado a uma maior quantidade de poros interconectados e trincas [209,212,246]. Para efeito de análise, os potenciais obtidos podem ser divididos em grupos distintos. No que diz respeito aos revestimentos de Hastelloy C-276 como aspergidos, os valores de  $E_{\text{corr}}$  de AS, HW1 e HW2 formaram um primeiro grupo (Fig. 7.13) e se

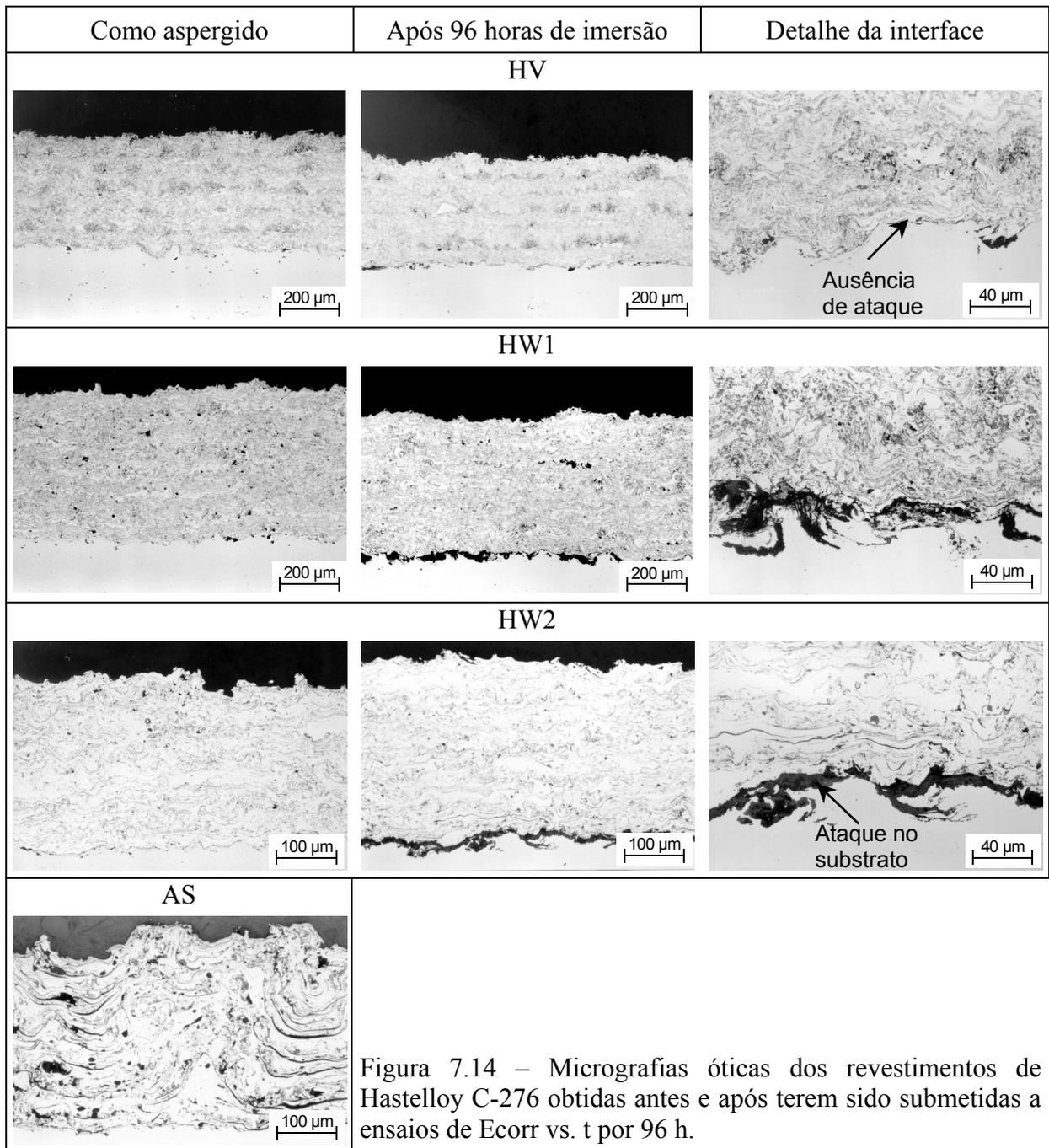
apresentaram significativamente mais negativos (na faixa de -550 a -600 mV), os quais podem significar potenciais mistos entre os revestimentos e seus substratos. Ratificando esta suposição, os revestimentos deslocados e selados mostraram potenciais semelhantes e mais positivos (na faixa aproximada de -300 a -400 mV), formando um segundo grupo. As diferenças significativas verificadas entre estes potenciais e aquele do material maciço correspondente advêm, provavelmente, das profundas alterações microestruturais promovidas no material pelos processos de aspersão térmica (Seção 2.1) [168]. Juntou-se a este segundo grupo o potencial do revestimento HV no estado como aspergido, sendo este fato uma boa indicação de que o mesmo pode ter se tornado denso o suficiente para impedir o contato do eletrólito com o substrato.

Para ilustrar melhor, a Fig. 7.14 compara seções transversais de revestimentos Hastelloy C-276 obtidas após aspersão e depois do ensaio de  $E_{\text{corr}}$  vs.  $t$  por 96 horas [163]. Observa-se que, enquanto HW1 e HW2 mostram sinais de ataque corrosivo sobre o substrato, este efeito não é verificado para HV, confirmando o comportamento mais nobre (similar àquele quando selado) de seu potencial mostrado no gráfico da Fig. 7.13. A morfologia notadamente mais refinada do revestimento HV, em comparação aos demais, pode também ser observada, principalmente quando comparada a AS. Neste quesito, os revestimentos produzidos pelo processo HVCW se localizaram em uma posição intermediária.

O gráfico de barras da Fig. 7.15 compara valores de  $E_{\text{corr}}$  e de  $R_p$  determinados para os revestimentos de Hastelloy C-276 após 1 e 96 horas de imersão. Dados referentes ao aço St 37 são também incluídos. Neste caso, as diferenças são mais significativas do que aquelas encontradas para 316L (Fig. 7.10). Uma diminuição moderada de -250 para -350 mV com o tempo de imersão foi verificada no potencial de corrosão de HV, acompanhada por um aumento do valor de  $R_p$  de 6 para 9  $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , fato que pode ser atribuído à formação de um filme superficial protetor [248]. No caso de HW1, HW2 e AS, valores de  $E_{\text{corr}}$  mais negativos estão relacionados a baixos valores de  $R_p$ , sendo que ambos sugerem a ocorrência de corrosão no substrato (como de fato foi mostrado nas micrografias da Fig. 7.14).

Diversas curvas de polarização potenciodinâmica anódica (PPA) obtidas após 1 hora de imersão para revestimentos de Hastelloy C-276 são mostradas na Fig. 7.16. São comparados os comportamentos à corrosão nos estados como aspergido, deslocado do substrato e/ou selado. Para facilitar a interpretação dos resultados, curvas de Hastelloy C-276 maciço e do aço St 37 são também incluídas. Com base no posicionamento relativo das curvas sobre o gráfico, grupos com comportamentos distintos foram formados, dos quais informações importantes podem ser extraídas. Enquanto os revestimentos HV, HV selado,

HW1 selado e HW2 selado exibiram valores de  $E_{\text{corr}}$  próximos ao do material maciço, somente HW2 selado pode ser comparado a este último em termos de  $I_{\text{corr}}$  (grupo I). Percebe-se também, com clareza, que todos os revestimentos sofreram diminuição em menor ou maior escala da capacidade de proteção via mecanismo de passivação, o qual se mostra bastante nítido sobre a curva do material maciço.



O próximo grupo de revestimentos resistentes à corrosão (grupo II) engloba HW1, HW2 e HW2 deslocado do substrato, os quais mostram potenciais mais negativos e correntes de corrosão mais altas. No entanto, os valores de  $I_{\text{corr}}$  para este grupo parecem formar uma

espécie de platô até a região do  $E_{\text{corr}}$  de Hastelloy C-276 maciço, sendo comparáveis ao potencial do próprio material do substrato (aço St 37). Ainda de acordo com este ensaio, o revestimento AS, mesmo depois de ter sido selado ou deslocado do substrato, oferece praticamente nenhuma proteção ao substrato, pois em ambos os casos os valores de  $E_{\text{corr}}$  e  $I_{\text{corr}}$  se mostraram bastante próximos dos valores correspondentes ao aço St 37 (grupo III, sobre o gráfico). Retornando à Fig. 7.14, pode-se inferir que isso se deve à microestrutura repleta de defeitos (porosidade = 6%, Tab. 7.4) produzida pelo processo a arco elétrico.

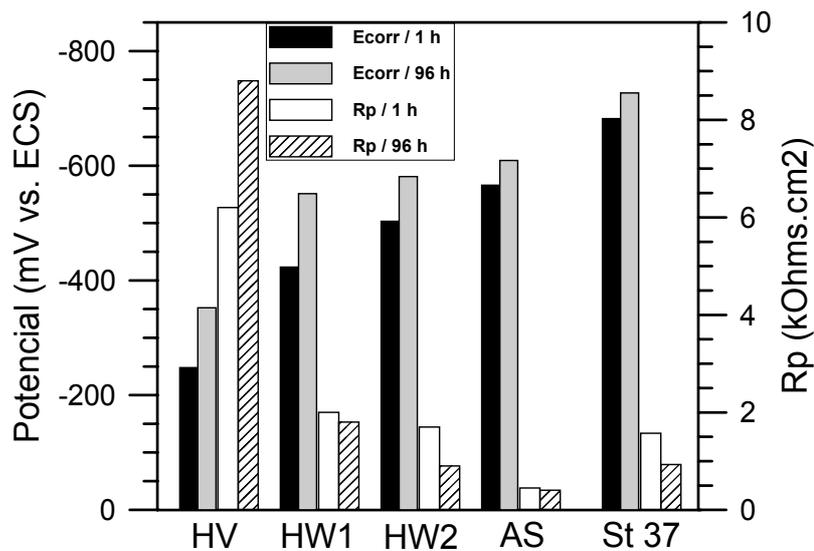


Figura 7.15 – Comparação entre valores de  $E_{\text{corr}}$  e  $R_p$  medidos para revestimentos de Hastelloy C-276 após diferentes tempos de imersão no eletrólito.

Também os revestimentos de Hastelloy C-276 foram ensaiados em câmara de névoa salina por 500 horas. Resultados comparativos dos estados superficiais antes e depois da ação da névoa são apresentados nas Figs. II.20-23 do Apêndice II. Seções transversais dos revestimentos foram igualmente preparadas a partir de corpos ensaiados, visando melhor entender e confirmar os diferentes comportamentos à corrosão (Fig. 7.17, na seqüência). Inicialmente, cabe ser lembrado que os ensaios em câmara de névoa salina (CNS) são ensaios bastante agressivos, o que faz com que os mesmos forneçam resultados apenas qualitativos, devendo ser, na medida do possível, acompanhados por outros ensaios de corrosão, como os eletroquímicos.

Em comparação aos ensaios realizados sobre revestimentos de aço X46Cr 13 e aço 316L, as diferentes resistências à corrosão tornam-se mais distinguíveis no caso de Hastelloy C-276. Observa-se, nas fotografias do Apêndice II, que a classificação da resistência à corrosão ficou sendo  $HV > HW > AS$ . Estes resultados ratificam os demais resultados

levantados ao longo desta Seção e confirmam, portanto, a aplicabilidade do ensaio de CNS. Nas imagens lá mostradas, fica constatado que somente o revestimento HV foi capaz de resistir totalmente à ação da névoa, apresentando o mesmo estado superficial seja “como aspergido” ou selado. Também as micrografias da seção transversal (Fig. 7.17) comprovam esta afirmação, pois não foram encontrados quaisquer sinais de ataque corrosivo sobre o substrato (apenas um pequeno ataque na região superficial).

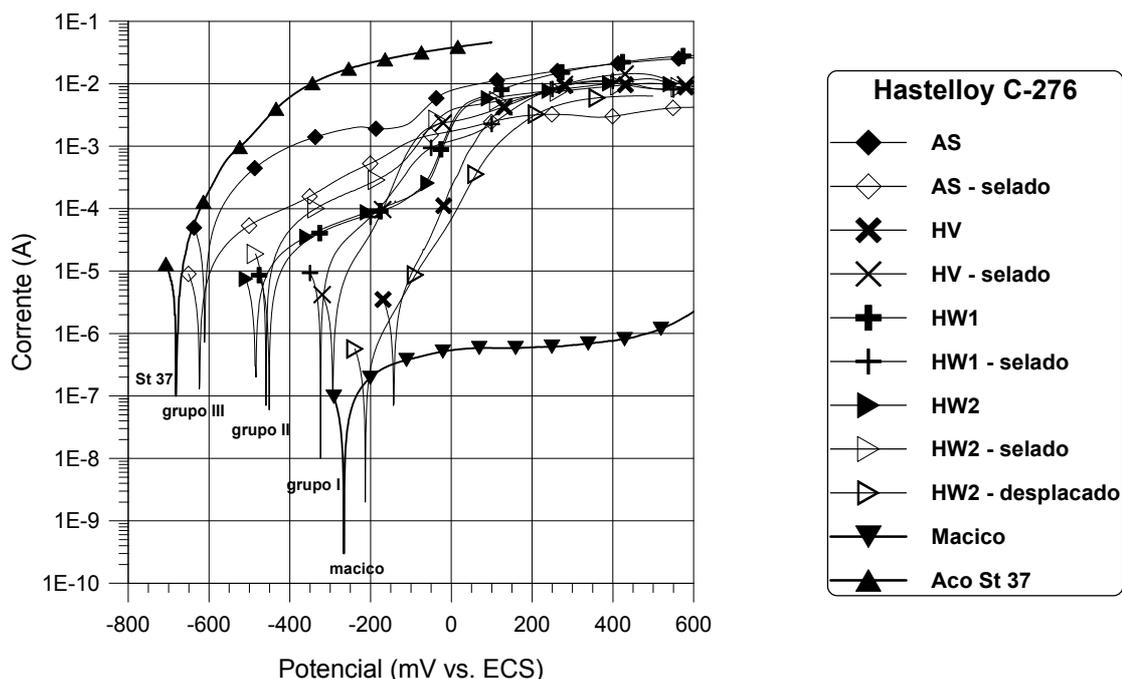


Figura 7.16 – Gráfico comparativo entre curvas de PPA para revestimentos de Hastelloy C-276 sob diferentes condições (incluindo curvas do material maciço e do aço St 37).

Por outro lado, ataques bem mais severos foram verificados nos revestimentos AS (como aspergido e selado), acompanhados por empolamento e completo deslocamento na interface, com grande quantidade de produtos de corrosão (ferrugem). Ataques na superfície, com o eletrólito permeando-se através dos defeitos deste revestimento foram também responsáveis pela extração de partes do material (ver micrografias correspondentes na Fig. 7.17). Já no caso dos revestimentos aspergidos por HVCW, houve empolamento parcial para HW1 como aspergido, não detectado quando selado ou para HW3. Apesar de uma quantidade considerável de ferrugem formada na interface, esses revestimentos se mantiveram aderidos ao substrato. Quanto ao ataque na superfície, observa-se uma região de HW3 onde parte das lamelas se desprenderam do restante do revestimento.

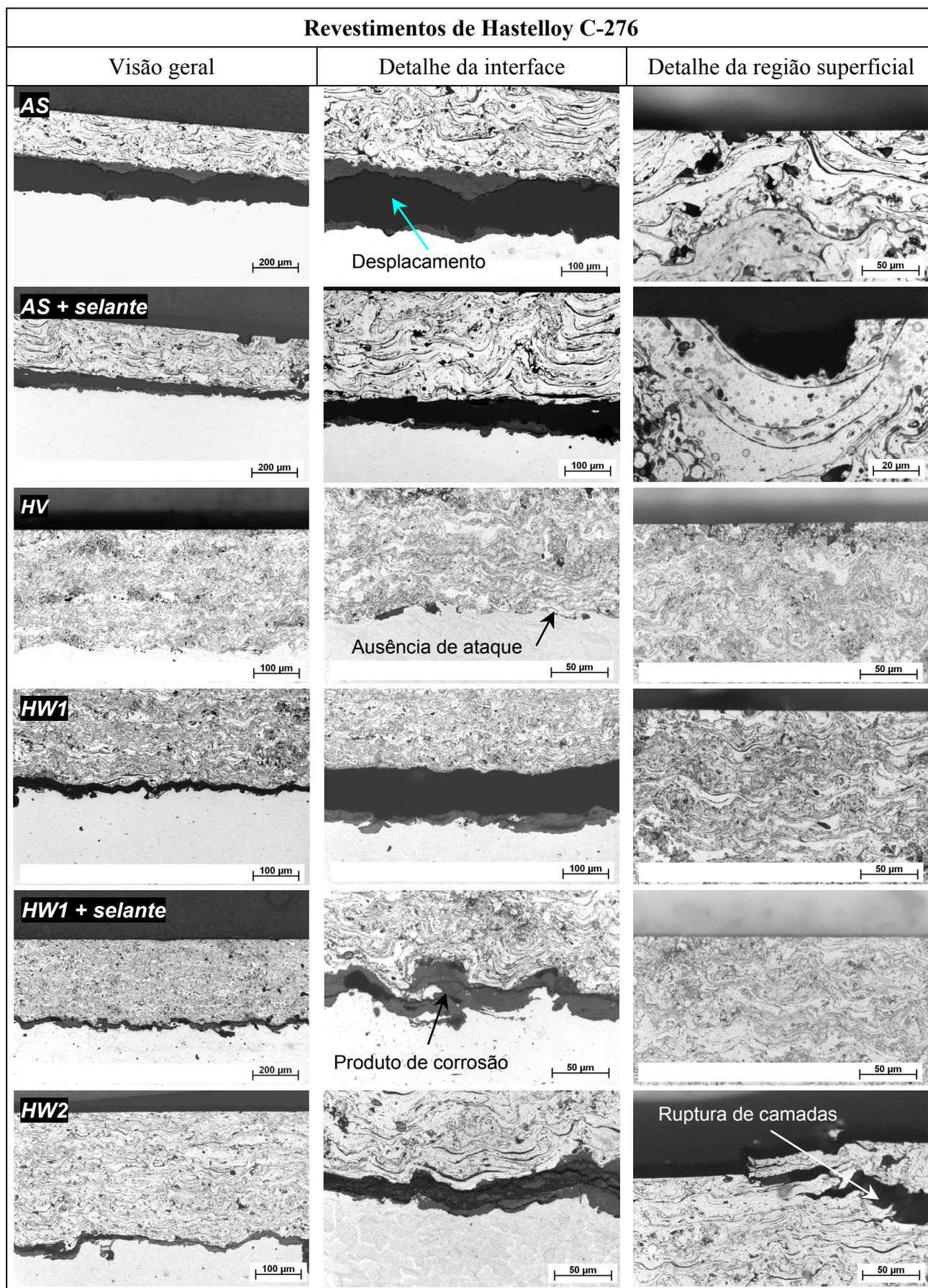


Figura 7.17 – Seções transversais representativas (micrografias óticas) de revestimentos de Hastelloy C-276 após o ensaio em câmara de névoa salina por 500 h.

## 7.4 – Aspectos Gerais dos Revestimentos Catódicos

A partir dos resultados apresentados para os três tipos de revestimentos catódicos estudados, pode-se concluir que a aplicação deste tipo de revestimento para a proteção contra a corrosão atmosférica marinha é limitada e, na maioria dos casos, requer o uso adicional de um selante orgânico para diminuir a quantidade de defeitos microestruturais. Da comparação realizada com revestimentos processados por variados sistemas de aspersão, diferenças relativas às condições de aspersão puderam ser reveladas.

Com o emprego de sistemas de alta velocidade, tais como HVCW e HVOF, microestruturas mais refinadas e com menos poros e trincas interconectados podem ser obtidas e, por causa disso, estes revestimentos oferecem uma melhor proteção contra a corrosão do que revestimentos produzidos por processos convencionais a chama e a arco. Contudo, todos os revestimentos aspergidos mostraram potenciais de corrosão significativamente menos nobres do que aqueles dos respectivos materiais maciços, comportamento que pode ser atribuído a variações composicionais durante o processo de deposição. Apesar do teor de oxigênio ter variado bastante para estes revestimentos (na faixa de 2 a 7%, aproximadamente) em função dos parâmetros de processo, tal característica teve pouca influência sobre os potenciais de corrosão dos revestimentos quando selados ou deslocados do substrato. Concordando com as observações acima, revestimentos catódicos aspergidos termicamente mostram uma resistência à polarização menor e, conseqüentemente, uma corrente de corrosão maior do que os materiais maciços respectivos.

Deve ser notado também que a capacidade de passivação dos revestimentos no meio corrosivo estudado é consideravelmente menor do que aquela dos materiais maciços. Os resultados obtidos a partir de revestimentos selados indicaram ainda que, no caso da existência de porosidade muito elevada na microestrutura, o selante orgânico não é capaz de evitar totalmente o acesso e conseqüente ataque do substrato pelo eletrólito. Portanto, revestimentos notadamente mais densos e livres de defeitos, tais como aqueles produzidos por processos de alta velocidade (HVOF e HVCW), são requeridos para melhorar a proteção à corrosão de substratos menos nobres. Com base na gama de ensaios realizados, os processos de aspersão podem ser classificados hierarquicamente para cada material de revestimento, da seguinte forma: X46Cr 13 (HVCW > FS > AS); 316L (HVOF > HVCW > FS); Hastelloy C-276 (HVOF > HVCW > AS).

## 8. Comentários Finais e Conclusões

As múltiplas comparações apresentadas ao longo deste trabalho revelaram diferenças significativas com respeito à capacidade de proteção à corrosão do substrato, oferecida pelos distintos materiais de revestimento. Ao mesmo tempo, possíveis correlações existentes entre características microestruturais, propriedades mecânicas e respostas eletroquímicas dos revestimentos foram satisfatoriamente determinadas e documentadas.

Muito embora nem todos os fenômenos encontrados puderam ser completamente elucidados, as variadas técnicas eletroquímicas envolvidas forneceram resultados consistentes e, portanto, provaram sua aplicabilidade e relativa reprodutibilidade quando empregadas na avaliação de diferentes comportamentos à corrosão.

Tornou-se igualmente patente que conclusões plausíveis somente podem ser tiradas quando diversas dessas técnicas são empregadas concomitantemente, tendo-se em vista que os resultados são complementares entre si. Além disso, os resultados mostraram que, para os materiais de revestimento estudados, um desempenho ideal não pode ser suprido por um único processo ou sistema de aspersão. Dependendo, portanto, do material de adição e de sua sensibilidade a efeitos térmicos, soluções particulares podem ser sugeridas. Por outro lado, alguns resultados são, de uma forma geral, aplicáveis a todos os materiais pesquisados.

No caso de **revestimentos anódicos**, aqueles produzidos pelo novo processo HVCW apresentaram, via de regra, teor de óxidos, porosidade e rugosidade superficial bem menores do que revestimentos aspergidos convencionalmente pelos processos FS e AS. Em virtude disso, o ataque corrosivo sobre a maioria dos revestimentos HVCW analisados apresentou a característica de ficar concentrado em regiões próximas à superfície, não conseguindo permear tanto como no caso de revestimentos aspergidos por FS e AS.

No que tange aos potenciais de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) desenvolvidos, revestimentos de Al99,5 e de Al99,5+W<sub>2</sub>C aspergidos a chama (FS) exibiram os valores mais negativos. Entretanto, a boa estabilidade do potencial do revestimento Al99,5+W<sub>2</sub>C AS é uma característica bastante positiva com vistas à adoção de procedimentos rápidos e eficientes de monitoração da taxa de corrosão. Em comparação a FS e HVCW, o processo AS demonstrou ser o mais adequado para aumentar a resistência ao desgaste, pois permite que um maior

percentual de partículas duras permaneça incorporado à matriz metálica do revestimento. Para AlMg5, isso ocorreu com os revestimentos aspergidos a chama de alta velocidade com arame (HVCW). Já para ZnAl15, os valores de  $E_{\text{corr}}$  relativos aos diferentes revestimentos evoluíram de forma muito semelhante, dificultando, assim, a seleção de um dos processos de aspersão segundo o critério de eficiência da proteção catódica.

Com respeito à obtenção de altos valores de resistência à polarização ( $R_p$ ), todos os revestimentos estudados apresentaram aumento, em menor ou maior grau, ao longo do tempo de imersão no eletrólito. Os revestimentos aspergidos a chama (FS) demonstraram melhor desempenho tanto para Al99,5 como para AlMg5. Para Al99,5+W<sub>2</sub>C, revestimentos aspergidos pelo processo HVCW mostraram-se levemente melhores do que os aspergidos a chama (FS), mas os valores de  $R_p$ , em geral, ficaram aquém daqueles obtidos por Al99,5 e AlMg5. Por sua vez, todos os revestimentos de ZnAl15 desenvolveram valores de  $R_p$  extremamente baixos durante o período de ensaio. Dentre eles, revestimentos produzidos por HVCW impuseram a maior  $R_p$ , seguidos de AS.

Os ensaios com curvas de Tafel (CT) indicaram que as densidades de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) medidas foram menores no caso dos revestimentos Al99,5 e Al99,5+W<sub>2</sub>C HVCW, AlMg5 FS e ZnAl15 AS. Com relação aos ensaios de polarização potenciodinâmica anódica (PPA), revestimentos aspergidos por FS desenvolveram a maior faixa de potenciais sobre a qual ocorreu passivação, enquanto para revestimentos de AlMg5 as maiores faixas de passivação foram claramente exibidas por HVCW. Tanto para Al99,5 como para AlMg5, observou-se que a capacidade de passivação dos revestimentos aumenta consideravelmente com o tempo de imersão. Por outro lado, os revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C e ZnAl15 não apresentaram capacidade significativa de passivação.

Considerando os ensaios de amperometria de resistência nula (ARN) aplicados na comparação direta entre os revestimentos de Al99,5, aqueles aspergidos pelo processo de alta velocidade HVCW (seguidos por revestimentos FS) foram os que sofreram a menor dissolução por atividade galvânica, significando, do ponto de vista prático, um menor consumo de material ou um efeito de proteção catódica mais eficiente. No caso de AlMg5, os melhores resultados foram obtidos pelos revestimentos aspergidos a chama (FS), seguidos por um revestimento HVCW. Já para Al99,5+W<sub>2</sub>C, os revestimentos aspergidos a arco elétrico (AS), contendo partículas e fases com potencial mais nobre, foram os que sofreram menor dissolução. Finalmente, os revestimentos de ZnAl15 aspergidos pelo processo HVCW apresentaram pequena vantagem.

Os ensaios de corrosão em câmara de névoa salina mostraram-se bastante úteis na confirmação e complementação dos resultados de caracterização microestrutural e eletroquímica. Além disso, verificou-se que a proteção à corrosão propiciada pelos revestimentos estudados é baseada principalmente em três mecanismos, em muitos dos casos atuando ao mesmo tempo: passivação da superfície, bloqueio dos poros expostos nos revestimentos e proteção catódica de qualquer área exposta do substrato de aço.

Do somatório de resultados, concluiu-se que são os seguintes os processos de aspersão térmica recomendados para cada tipo de material: processo FS para revestimentos de Al99,5, processo HVCW para revestimentos de AlMg5 e ZnAl15 e processo AS para revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C. Por um lado, é de se esperar que os revestimentos selecionados e recomendados tenham um desempenho bastante satisfatório em muitas aplicações práticas, representando uma alternativa viável para sistemas de proteção que utilizam revestimentos orgânicos a base de tintas e vernizes industriais. Por outro lado, as vantagens em se utilizar o processo HVCW dependem do tipo de revestimento anódico a ser depositado.

Estudos complementares realizados sobre **revestimentos catódicos** revelaram grandes limitações com respeito à atuação destes como barreiras protetoras contra a corrosão do aço carbono em ambiente marinho. Comportamentos razoavelmente satisfatórios só foram alcançados com a aplicação adicional de um selante orgânico, mesmo assim naqueles revestimentos cujas características microestruturais e propriedades mecânicas se mostraram favoráveis. Ou seja, muito mais do que para os revestimentos anódicos estudados, torna-se essencial para revestimentos tais como aço inoxidável X46Cr 13, aço inoxidável 316L e liga a base de níquel Hastelloy C-276, que os mesmos sejam produzidos praticamente livres de defeitos microestruturais (poros, óxidos, trincas, etc...), bem como adquiram ótima aderência ao substrato. Verificou-se que estas características que evitam o contato do eletrólito com o substrato só são atingíveis através de processos de aspersão térmica de alta velocidade, como HVCW e HVOF, os quais, por outro lado, acabam encarecendo a aplicação dos sistemas de proteção. Portanto, conclui-se que o uso de revestimentos catódicos em componentes e estruturas que sofrerão esforço dinâmico em serviço, com possibilidade de trincamento e pontos de ruptura ou deslocamento, é ainda bastante restritivo. Apesar disso, os resultados obtidos permitem indicar o processo HVCW para revestimentos de X46Cr 13 e o processo HVOF para revestimentos de 316L e Hastelloy C-276.



## 9. Sugestões para Trabalhos Futuros

Adotar a mesma sistemática de ensaios de caracterização microestrutural e eletroquímica sobre revestimentos a base dos materiais estudados neste trabalho, porém aspergidos pelo processo a frio (CS). Esse novo processo, ainda em desenvolvimento, promete produzir revestimentos mais densos e com morfologia mais próxima dos materiais maciços, tendo-se em vista as elevadas velocidades e baixas temperaturas envolvidas. Comparar os resultados obtidos com os resultados aqui apresentados.

Realizar ensaios eletroquímicos sobre os revestimentos utilizando células de corrosão que possibilitem fluxo contínuo do eletrólito bem como a sua agitação durante o experimento, permitindo simular processos corrosivos mais próximos de situações em campo (por ex., junto a correntes marítimas).

Submeter os revestimentos estudados a ensaios eletroquímicos adicionais, baseados na técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS*), comparando os resultados obtidos. Esta técnica tem se mostrado bastante adequada para a análise de processos corrosivos em revestimentos metálicos aspergidos sobre substratos também metálicos.

Analisar os revestimentos após ensaios de corrosão eletroquímica pela técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS*), a qual, por ser uma técnica de baixa excitação, permite detectar com maior sensibilidade filmes e compostos finos formados sobre a superfície dos materiais. Desta forma, poder-se-á estudar melhor a composição dos óxidos hidratados formados quando do contato dos revestimentos com o eletrólito a base de NaCl.



## 10. Referências Bibliográficas

- [1] JONES, D. A. *Principles and Prevention of Corrosion*. Prentice-Hall, Inc., NJ, USA, 2<sup>nd</sup> Edition, 1996, 572p.
- [2] REPORT: *Economic Effects of Metallic Corrosion in the United States, a 1995 Update*. Battelle Memorial Institute, 1995.
- [3] BÜTTNER, D., MOST, B. *Korrosion und Korrosionsschutz*. Vorlesungsskripte, Universität Dortmund, 1998, 13p.
- [4] ASM HANDBOOK: *Corrosion*. V. 13, ASM International, 1987, p. v (Preface).
- [5] TOTLANI, M. K., GROVER, A. K., ATHAVALE, S. N., PAPACHAN, A. L. *Corrosion Protection by Metallic Coatings*. Transactions of the Metal Finishers' Association of India, V. 9, No. 4, Dec. 2000, pp. 227-237.
- [6] HEINRICH, P., MEINAß, H., PENSZIOR, Ch. *Gases for Thermal Spray Technology*. Proceed. of the 5. Kolloquium zum Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen, Erding 2000, D. Böhme, P. Heinrich, M. Petersson, H. Kreye (Eds.), GTS e.V., Unterschleissheim, Germany (2000), pp. 65-77.
- [7] KREYE, H., NEISER, R. *Moeglichkeiten der Herstellung von Verschleisschutzschichten durch thermisches Spritzen*. Galvanotechnik, V. 83, No. 8, 1992, pp. 2592-2599.
- [8] KREYE, H. *Lichtbogenspritzschichten auf Al- und Cu-Basis mit Hartstoffeinlagerungen*. Technischer Bericht, Institut für Werkstofftechnik der Universität der Bundeswehr Hamburg, 1999.
- [9] IRVING, B., KNIGHT, R., SMITH, R. W. *The HVOF Process – The Hottest Topic in the Thermal Spray Industry*. Welding Journal, AWS, V. 72, No. 7, 1993, pp. 25-30.
- [10] McCUNE, R.C., PAPYRIN, A.N., HALL, J.N., RIGGS II, W.L., ZAJCHOWSKI, P.H. *An Exploration of the Cold Gas-Dynamic Spray Method for Several Materials Systems*. Proceedings of the 8<sup>th</sup> National Thermal Spray Conference, Houston, Texas, USA, 1995, pp. 1-5.
- [11] NICOLL, A. R., NESTLER, M., ERNING, U., DÜRNBERGER, H., RUSCH, W., FUIMEFREDDO, A. *Fortschritte beim Lichtbogenspritzen*. Schweissen & Schneiden, V. 51, Heft 2, pp. 96-100.
- [12] BROWNING, J. A. *Viewing the Future of High-Velocity Oxyfuel (HVOF) and High-Velocity Air Fuel (HVAF) Thermal Spraying*. Journal of Thermal Spray Technology, ASM International, V. 8, N° 3, 1999, pp. 351-356.
- [13] BACH, Fr.-W., BABIAK, Z., DUDA, T., TEGEDER, G. *Hochgeschwindigkeitslichtbogenspritzten*. Proceed. of the United Thermal Spray Conference (UTSC 99), Düsseldorf, Germany, 17-19 March 1999, pp. 240-241.
- [14] STOLTENHOFF, T., KREYE, H., KRÖMMER, W., RICHTER, H. J. *Cold Spraying- from Thermal Spraying to High Kinetic Energy Spraying*. Proceed. of the 5. Kolloquium zum Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen, Erding 2000, D. Böhme, P. Heinrich, M. Petersson, H. Kreye (Eds.), GTS e.V., Unterschleissheim, Germany (2000), pp. 29-38.
- [15] IRVING, B. *HVIF Process Improves Densities of Many Thermal Sprayed Coatings*. Welding Journal, AWS, February 2000, pp. 1-4 (Reprinted with permission).
- [16] KREYE, H. *Vergleich der HVOF-Systeme - Werkstoffverhalten und Schichteigenschaften*. Proceed. of the 4. Kolloquium Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen, Erding, Germany, 13-14 Nov. 1997, pp. 13-21.

- [17] KREYE, H., GÄRTNER, F., KIRSTEN, A., SCHWETZKE, R. *Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen: Stand der Technik, Perspektiven und Alternativen*. Proceed. of the 5. Kolloquium zum Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen, Erding 2000, D. Böhme, P. Heinrich, M. Petersson, H. Kreye (Eds.), GTS e.V., Unterschleissheim, Germany (2000), pp. 5-18.
- [18] KREYE, H., KIRSTEN, A., GÄRTNER, F., QI, X., KRÖMMER, W. *High Velocity Combustion Wire Spraying - Systems and Coatings*. Proceed. of the International Thermal Spray Conference (ITSC 2001), C. C. Berndt, K. A. Khor and E. F. Lugscheider (Eds.), ASM International, Materials Park, Ohio (2001), pp. 461-466.
- [19] JACOBS, L., HYLAND, M. M., De BONTE, M. *Study of the Influence of Microstructural Properties on the Sliding-Wear Behavior of HVOF and HVAF Sprayed WC-Cermet Coatings*. Journal of Thermal Spray Technology, ASM International, V. 8, No. 1, March 1999, pp. 125-132.
- [20] SHRESTHA, S., STURGEON, A., HODGKIESS, T., NEVILLE, A. *The Corrosion Behaviour of High Velocity Oxi-Fuel (HVOF) Sprayed Ni-Cr-Si-B Coatings*. Proceed. of the International Thermal Spray Conference (ITSC 2002), Essen, Germany, 2002, pp. 692-697.
- [21] ROGNE, T., BERGET, J., SOLEM, T. *Comparison of Erosion-Corrosion and Wear Resistance of HVOF Sprayed Coatings with Different Types of Carbides*. Proceed. of the United Thermal Spray Conference (UTSC 99), Düsseldorf, Germany, 17-19 March 1999, pp. 487-492.
- [22] ZIMMERMANN, S., HÖHLE, H.-M. *Functional Coatings for Wear and Corrosion Protection by HVOF Spraying*. Proceed. of the 5. Kolloquium zum Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen, Erding 2000, D. Böhme, P. Heinrich, M. Petersson, H. Kreye (Eds.), GTS e.V., Unterschleissheim, Germany (2000), pp. 99-107.
- [23] GUILMANY, J. M., FERNÁNDEZ, J., DELGADO, J. *Electrochemical Measurements and Characterisation of a Thermal Sprayed HVOF Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr Coating in a Corrosive Environment*. Proceed. of the United Thermal Spray Conference (UTSC 99), Düsseldorf, Germany, 17-19 March 1999, pp. 474-478.
- [24] WASSERMAN, C., BÜRMAN, J., GUSTAFSSON, S., BÖCKING, R. *Replacement of Chrome Platings by HVOF-Coatings*. Proceed. of the 5. Kolloquium zum Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen, Erding 2000, D. Böhme, P. Heinrich, M. Petersson, H. Kreye (Eds.), GTS e.V., Unterschleissheim, Germany (2000), pp. 109-114.
- [25] RICHARD, C., BÉRANGER, G., MERLIER, F., DALMAS, D., LU, J. *Corrosion Behavior in Seawater of WC-Co Coatings obtained by HVOF and APS*. Proceed. of the United Thermal Spray Conference (UTSC 99), Düsseldorf, Germany, 17-19 March 1999, pp. 458-461.
- [26] KREYE, H. *Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen von WC-haltigen Hartmetallschichten – Verbesserung der Schichteigenschaften durch Kontrolle der Phasenumwandlungen im Spritzprozess*. Schlussbericht, Institut für Werkstofftechnik, Universität der Bundeswehr Hamburg, Nov. 1998, 52p.
- [27] DUDZINSKI, D., AU, P., LEGOUX, J.-G., SIMARD, S. *Salt Fog Corrosion Resistance of HVOF WC-10Co-4Cr Coated and Electrolytic Hard Chrome Plated AerMet 100 and 300M Steel Alloys*. Proceed. of the International Thermal Spray Conference (ITSC 2002), Essen, Germany, 2002, pp. 686-691.
- [28] RAMANATHAN, L. V. *Corrosão e seu Controle*. Hemus Editora, São Paulo, 1990, 339p.
- [29] SCHWETZKE, R. & KRÖMMER, W. *Möglichkeiten zur Beurteilung und Optimierung von Schichteigenschaften (Techniques for the Evaluation and Optimization of Coating Properties)*. Proc. 4. Kolloquium zum Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen, Erding, Germany, 1997, pp. 22-33.
- [30] REINERS, G., KREYE, H., SCHWETZKE, R. *Properties and Characterization of Thermal Spray Coatings*. Proc. of the 15<sup>th</sup> International Thermal Spray Conference, Nice, France, 25-29 May 1998, pp. 629-634.

- [31] CUNNINGHAM, T. *Quality Control of Thermal Spray Coatings for Effective Long-Term Performance*. Proceed. of the SSPC 95 (Balancing Economics and Compliance for Maintaining Protective Coatings), Dallas, TX, USA, 13-16 November 1995.
- [32] PROBRAL No. 51/97. *Revestimento com Alumínio na Proteção do Aço contra a Corrosão*. Projeto de Cooperação em Pesquisa (CAPES/DAAD).
- [33] PAWLOWSKI, L. *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*. John Wiley & Sons Ltd, England, 1995, 414p.
- [34] KREPSKI, R. P. *Thermal Spray Coating Applications in the Chemical Process Industries*. NACE International, Houston, TX, USA, 1993, 251p.
- [35] UREVICH, D. *The ABCs of Thermal Spraying*. The American Welder (a supplement to the Welding Journal), Nov.-Dec. 2000, pp. 16-18.
- [36] LIMA, C. C. & TREVISAN, R. *Aspersão Térmica – Fundamentos e Aplicações*. Editora Artlieber Ltda., São Paulo, SP, 2002.
- [37] STERN, K. H. *Metallurgical and Ceramic Protective Coatings*. Chapman & Hall, 1<sup>st</sup> Ed., 1996, 341p.
- [38] HOWES, JR., C. P. *Thermal Spraying: Processes, Preparation, Coatings and Applications*. Welding Journal, AWS, V. 73, No. 4, 1994, pp. 47-51.
- [39] ZIMMERMANN, S. *Hochgeschwindigkeits-Flammspritzten von Molybdän – Charakterisierung des Spritzprozesses und der Schichteigenschaften*. Dissertation, Fortschritt-Berichte VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, Germany, 1997, 138p.
- [40] GRAINGER, S. *Engineering Coatings – design and application*. Abington Publishing, Cambridge, England, 1989, 200p.
- [41] DYKHUIZEN, R. C. *Review of Impact and Solidification of Molten Thermal Spray Droplets*. Journal of Thermal Spray Technology, ASM International, V. 3, No. 4, 1994, pp. 351-361.
- [42] FAN, X., GITZHOFER, F., BOULOS, M. *Investigation of Alumina Splats Formed in the Induction Plasma Process*. Journal of Thermal Spray Technology, ASM International, V. 7, No. 2, 1998, pp. 197-204.
- [43] SOBOLEV, V. V. (a) & GUILMANY, J. M. *Flattening of Droplets and Formation of Splats in Thermal Spraying: A Review of Recent Work – Part 1*. Journal of Thermal Spray Technology, ASM International, V. 8, No. 1, 1999, pp. 87-101.
- [44] SOBOLEV, V. V. (b) & GUILMANY, J. M. *Flattening of Droplets and Formation of Splats in Thermal Spraying: A Review of Recent Work – Part 2*. Journal of Thermal Spray Technology, ASM International, V. 8, No. 2, 1999, pp. 301-314.
- [45] FUKUMOTO, M. & HUANG, Y. *Flattening Mechanism in Thermal Sprayed Nickel Particle Impinging on Flat Substrate Surface*. Journal of Thermal Spray Technology, ASM International, V. 8, No. 3, 1999, pp. 427-432.
- [46] KIRNER, K. *Geschichte des Thermischen Spritzens: Entwicklung zu den verschiedenen High-Tech-Verfahren*. Proceed. of the 3. Kolloquium Hochgeschwindigkeits-Flammspritzten, Ingolstadt, Germany, 10-11 Nov. 1994, pp. 57-67.
- [47] THORPE, M. L. *Thermal Spray - Industry in Transition*. Advanced Materials & Processes. V. 5, 1993, pp.50-61.
- [48] SAMPSON, E. *Advances in Thermal Spray Coating Broaden Their Applications*. Welding Journal, AWS, V. 72, No. 7, 1993, pp. 39-41.
- [49] SMITH, R. W. & FAST, R. D. *The Future of Thermal Spray Technology*. Welding Journal, AWS, V. 73, No. 7, 1994, pp. 43-50.
- [50] HEINRICH, P. *Thermal Spraying - Facts and State-of-the-Art* (Sonderdruck). Hoellriegelskreuth, v. 10, Out. 1992, pp. 3-28.

- [51] PAPST, N. A. *Aspersão Térmica – Metalização*. Programa de Cursos Modulares em Tecnologia da Soldagem, ABS, 1993, 88p.
- [52] MUSIL, J. *Thermal Spray Technologies – An Integral Part of Modern Production Processes*. Journal of Thermal Spray Technology, ASM International, V. 6, No. 4, 1997, p. 387.
- [53] KREYE, H., STOLTENHOFF, T. *Cold Spraying – A Study of Process and Coating Characteristics*. Proceed. of the 1<sup>st</sup> International Thermal Spray Conference, Montréal, Québec, Canada, 8-11 May 2000, pp. 419-422.
- [54] HEINRICH, P., PENSZIOR, Ch, MEINAß, H. *Gase zum Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen*. Proceed. of the 4. Kolloquium Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen, Erding, Germany, 44-54, Nov. 1997, pp. 13-21.
- [55] LIEBERMAN, E. S., CLAYTON, C. R., HERMAN, H. *Thermally-Sprayed Active Metal Coatings for Corrosion Protection in Marine Environments*. Final Report No. SUSB-84-1, Naval Sea Systems Command and Naval Ship R&D Center, Washington, DC, January 1984, 103 p.
- [56] SMITH, M. F., DYKHUIZEN, R. C., NEISER, R. A. *Oxidation in HVOF-Sprayed Steel*. Proceed. of the 1<sup>st</sup> United Thermal Spray Conference, Indianapolis, Indiana, USA, 15-18 September 1997, pp. 885-893.
- [57] NEISER, R. A., SMITH, M. F., DYKHUIZEN, R. C. *Oxidation in Wire HVOF-Sprayed Steel*. Journal of Thermal Spray Technology, ASM International, V. 7, No. 4, Dec. 1998, pp. 537-545.
- [58] GOURLAOUEN, V., VERNA, E., BEAUBIEN, P. *Influence of Flame Parameters on Stainless Steel Coatings Properties*. Proceed. of the 1<sup>st</sup> International Thermal Spray Conference, Montréal, Québec, Canada, 8-11 May 2000, pp. 487-493.
- [59] DOBLER, K., KREYE, H., SCHWETZKE, R. *Oxidation of Stainless Steel in the High Velocity Oxy-Fuel Process*. Journal of Thermal Spray Technology, ASM International, V. 9, No. 3, Sep. 2000, pp. 407-413.
- [60] KREYE, H. *Comunicação Privada*. Institut für Werkstofftechnik, Universität der Bundeswehr Hamburg, 2001.
- [61] KREYE, H. Institut für Werkstofftechnik, Universität der Bundeswehr Hamburg (acervo próprio).
- [62] ENGBLOM, G. *Metalização Térmica – Um Processo para Tratamento de Superfície com Largo Potencial de Utilização*. Anais do V Congresso Ibero-Americano de Soldagem, Fortaleza-CE, 20-23 de setembro de 1998, 11p.
- [63] CLARK, W. P. *The Development of Thermal Spray Hard Surfacing*. Welding Journal, AWS, V. 60, No. 7, 1981, pp. 27-29.
- [64] MARANHO, O. *Influência da Preparação da Superfície na Aderência de Revestimentos de Alumínio depositados por Aspersão Térmica a Chama*. Dissertação de Mestrado – Depto. de Engenharia Mecânica, UFSC, Florianópolis/SC, Outubro de 1996, 126p.
- [65] KANOUFF, M. P., NEISER Jr., R. A., ROEMER, T. J. *Surface Roughness of Thermal Spray Coatings Made with Off-Normal Spray Angles*. Journal of Thermal Spray Technology, ASM International, V. 7, No. 2, June 1998, pp. 219-228.
- [66] CLARE, J. H., CRAWMER, D. E. *Thermal Spray Coatings*. In : American Society for Metals. Surface cleaning, finishing, and coating. Ohio, V. 5, 1982, pp. 361-374.
- [67] DORFMAN, M. R. & NOVINSKI, E. *Thermal Spraying*. Products Finishing, Gardner Publications, Inc., 1993, 8p.
- [68] KAISER, J. J., MILLER, R. A. *Inert Gas Improves Arc-Spraying Coatings*. Advanced Materials and Process, V. 12, Dez. 1989, pp. 37-40.
- [69] WELDING HANDBOOK. *Welding Processes*. American Welding Society, 8<sup>th</sup> Edition, 1991, Cap. 28.

- [70] BELASHCHENKO, V., UNGER, R., IVANOV, A., MURDOCK, J., SEDOV, V., SMITH, E. *Arc Spray Process Efficiency Analysis for Zinc and Aluminium Coatings*. Proceed. of the United Thermal Spray Conference (UTSC 99), Düsseldorf, Germany, 17-19 March 1999, pp. 182-184.
- [71] STEFFENS, H.-D., NASSENSTEIN, K. *Influence of the Spray Velocity on Arc-Sprayed Coating Structures*. Journal of Thermal Spray Technology, ASM International, V. 8, No. 3, September 1999, pp. 454-460.
- [72] SMITH, R. W. & NOVAK, R. *Advances and Applications in U.S. Thermal Spray Technology*. Powder Metallurgy International. V. 23, No. 3, March 1991, pp.147-155.
- [73] KREYE, H. *Werkstoffkundliche Aspekte des Hochgeschwindigkeits-Flammspritzens*. Proceed. of the 3. Kolloquium Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen, Ingolstadt, Germany, 10-11 Nov. 1994, pp. 7-14.
- [74] FREIRE, F. *Avaliação de Revestimentos Aplicados por Aspersão Térmica para Proteção contra o Desgaste de Ponteiros de Risers*. Dissertação de Mestrado – Depto. de Engenharia Mecânica, UFSC, Florianópolis/SC, Abril de 2002, 68p.
- [75] STURGEON, A. J. *Improved Corrosion Resistant Coatings prepared using a Modified Diamond Jet HVOF Spraying System*. Proceed. of the International Thermal Spray Conference (ITSC 2002), Essen, Germany, 2002, pp. 506-509.
- [76] PRAXAIR SURFACE TECHNOLOGIES, INC. *Flame Star III™ HVCW Spray System*. Catálogo do Fabricante, 1997.
- [77] GÄRTNER, F. Institut für Werkstofftechnik, Universität der Bundeswehr Hamburg, 2002.
- [78] BROWNING, J. A. The 5S-5/16 Gun with stoichiometric “Shock-Stabilized“ HVOF Flame. Drako Technologies, Hanover, NH, USA.
- [79] MARANTZ, D. R., KOWALS, K. A. *Wire Arc Plasma: a New Contender in Metal Spraying*. Welding Journal, AWS, V. 70, No. 8, August 1991, pp. 46-50.
- [80] KREYE, H. *Neuartiges Metallspritzverfahren zum Beschichten und zur Herstellung von Formteilen*. Institut für Werkstofftechnik, Universität der Bundeswehr Hamburg, 1997.
- [81] BHAGAT, R. B., AMATEAU, M. F., POPYRIN, A., CONWAY JR., J. C., STUTZ-MAN, B., JONES, B. *Deposition of Nickel-Aluminum Bronze Powder by Cold Gas-Dynamic Spray Method on 2618 Al for Developing Wear Resistant Coatings*. Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances. ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 1997, pp. 361-367.
- [82] ALKHIMOV, A. P., KOSAREV, V. F., POPYRIN, A. N. *Dokl. Akad. Nauk SSSR 318*, 1990, pp. 1062-65.
- [83] ALKHIMOV, A. P., POPYRIN, A. N., KOSAREV, V. F., NESTEROVICH, N. I., SHUSHPANOV, M. M. *U.S. Patent 5,302,414*, April 12, 1994.
- [84] POPYRIN, A. *Cold Spray Technology*. Advanced Materials & Processes, V. 159, No. 9, Sep. 2001.
- [85] DYKHUIZEN, R. C. & SMITH, M. F. *Gas Dynamic Principles of Cold Spray*. Journal of Thermal Spray Technology, ASM International, V. 7, No. 2, 1998, pp. 205-212.
- [86] ABLER, E. & BECZKOWIAK, J. *Zusatzwerkstoffe für das thermische Spritzen*. Schweißen & Schneiden (Sonderdruck), DVS-Verlag GmbH, Düsseldorf-BRD, No. 51 / Heft 2, 1999, pp. 1-4.
- [87] FISCHER, F., FINDEISEN, E. G. *Carbidische Werkstoffe für das HVOF Spritzen (Carbide Materials for HVOF)*. Proceed. of the 5. Kolloquium zum Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen, Erding 2000, D. Böhme, P. Heinrich, M. Petersson, H. Kreye (Eds.), GTS e.V., Unterschleissheim, Germany (2000), pp. 49-55.
- [88] KREYE, H., BLUME, D. *High Velocity Oxy-Fuel Flame Spraying of Molybdenum*. Proceed. of the International Thermal Spray Conference & Exposition, Orlando, Florida, USA, pp. 177-180, 1992.

- [89] FITZSIMONS, B. *Thermal Sprayed Metal Coatings for Corrosion Protection*. Protective Coatings Europe (PCE), March 1996, pp. 24-32.
- [90] OECHSLE, M., JUNOD, M. *Eigenschaften Metallischer Pulver zum HVOF-Spritzen (Properties of Metalpowders for the HVOF-Process)*. Proceed. of the 5. Kolloquium zum Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen, Erding 2000, D. Böhme, P. Heinrich, M. Petersson, H. Kreye (Eds.), GTS e.V., Unterschleissheim, Germany (2000), pp. 57-63.
- [91] BECZKOWIAK, J., KELLER, H., SCHWIER, G. *Karbidische Werkstoffe für HVOF-Anwendungen: Pulver- und Schichteigenschaften*. H.C. Starck GmbH & Co. KG (Spezialist für Spezialitäten), Goslar, Germany, 03/1999.
- [92] KELLER, H., PROß, E., SCHWIER, G. *Einfluss des Pulvertyps auf die Struktur und Eigenschaften von Chromkarbid/Nickelchrom-Schichten*. H.C. Starck GmbH & Co. KG (Spezialist für Spezialitäten), Goslar, Germany, 11/2000.
- [93] KEMPTON, K. *Where Thermal Spray Coatings are Most Cost Effective*. Welding Journal, AWS, V. 70, No. 8, 1991, pp. 41-44.
- [94] WASSERMAN, C. *Development of the Thermal Spray (TS) Industry into Year 2000 from a Spray Shop Point of View*. Proceed. of the United Thermal Spray Conference (UTSC 99), Düsseldorf, Germany, 17-19 March 1999, pp. 1-4.
- [95] DUCOS, M., DURAND, J.-P. *Thermal Coatings in Europe: a Business Perspective*. Journal of Thermal Spray Technology, ASM International, V. 10, No. 3, September 2001, pp. 407-411.
- [96] KASSABJI, F., DURAND J. P., JACQ, G. *Thermal Spray Application for the Next Millennium – A Business Development Perspective*. Proc. of the International Thermal Spray Conference, Nice, France, 1998, pp. 1677-1680.
- [97] ROGERS, F. S. *Thermal Spray for Corrosion Control: A Competitive Edge for Commercial Shipbuilding*. Journal of Ship Production, V. 11, No. 1, 1995, pp. 53-55.
- [98] CALL, T., SULIT, R. A. *Protecting the Infrastructure with Thermal Spray Coatings – Technical Note*. Journal of Thermal Spray Technology, ASM International, V. 2, No. 4, December 1993, pp. 323-327.
- [99] PAES, M. T. P., FREITAS JR., R. V., BUSCHINELLI, A. J. A., CORTÉS, R. S. *Sistemas Duplex de Revestimento para Meios Offshore (Aspersão Térmica do Alumínio + Selante Orgânico) – Proteção Anticorrosiva Superior a 20 Anos com Manutenção Mínima*. Anais do X Encontro e Exposição Brasileira de Tratamento de Superfície (EBRATS 2000), Centro Têxtil, São Paulo, 22-25 Maio 2000.
- [100] CREMER, K.-H., REIMANN, H. *Praxis des Hochgeschwindigkeits-Flammspritzens aus der Sicht des Lohnbeschichters*. Proceed. of the 3. Kolloquium Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen, Ingolstadt, Germany, 10-11 Nov. 1994, pp. 49-55.
- [101] McINTYRE, R. *Praxis des Hochgeschwindigkeits-Flammspritzens aus der Sicht des Lohnbeschichters (Practice of High Velocity Oxy-Fuel Flame Spraying from the Contractor's Point of View)*. Proceed. of the 4. Kolloquium Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen, Erding, Germany, 13-14 Nov. 1997, pp. 82-85.
- [102] VREIJLING, M. P. W. *Electrochemical Characterisation of Metallic Thermally Sprayed Coatings*. Ph.D.-Thesis, TNO Institute of Industrial Technology, Netherlands, 1998, 141p.
- [103] VREIJLING, M. P. W., HOFMAN, R., Van WESTING, E. P. M., FERRARI, G. M., De WIT, J. H. W. *The Use of Electrochemical Measurement Techniques towards Quality Control and Optimisation of Corrosion Properties of Thermal Spray Coatings*. Materials Science Forum, Vols. 289-292, 1998, pp. 595-606.
- [104] SIITONEN, P., CHEN, S. L., NIEMI, K., VUORISTO, P. *Electrochemical Method for Evaluating the Corrosion Resistance and Porosity of Thermal Sprayed Coatings*. Proceed. of the International Thermal Spray Conference & Exposition, Orlando, Florida, USA, 28 May - 5 June 1992, pp. 853-858.

- [105] BLANN, G. A. *Microetching Techniques for Revealing Thermally Sprayed Coatings Microstructures*. Proc. of the Fourth National Thermal Spray Conference, Pittsburgh, PA, USA, 4-10 May 1991, pp. 175-186.
- [106] PANOSSIAN, Z., ALMEIDA, N. L., SOUZA, E. F. M. *Estudo do Comportamento frente à Corrosão Atmosférica do Revestimento de Alumínio aplicado sobre o Aço por Aspersão Térmica*. INTERFINISH 92, São Paulo, 1992, pp. 1046-1067.
- [107] THIMM, S. *Comunicação Privada*. Institut für Werkstofftechnik, Universität der Bundeswehr Hamburg, 1998.
- [108] BLUNI, S. T. & MARDER, A. R. *The Use of Quantitative Image Analysis for the Characterization of a Thermal Spray Coating*. Proceedings of the Fourth National Thermal Spray Conference, Pittsburgh, PA, USA, 4-10 May 1991, pp. 89-96.
- [109] SMITH, M. F., MCGUFFIN, D. T., HENFLING, J. A., LENLING, W. B. *A Comparison of Techniques for the Metallographic Preparation of Thermal Sprayed Samples*. Proceed. of the Fourth National Thermal Spray Conference, Pittsburgh, PA, USA, 4-10 May 1991, pp. 97-104.
- [110] BLANN, G. A. *The Important Role of Microstructural Evaluation in Each Phase of Thermally Sprayed Coatings Application*. Proceed. of the International Thermal Spray Conference & Exposition, Orlando, Florida, USA, 28 May - 5 June 1992, pp. 959-966.
- [111] KARTHIKEYAN, J., SINHA, A. K., BISWAS, A. R. *mpregnation of Thermally Sprayed Coatings for Microstructural Studies*. Journal of Thermal Spray Technology, ASM International, V. 5, No. 1, 1996, pp. 74-78.
- [112] NOLAN, D. J., SAMANDI, M. *Revealing True Porosity in WC-Co Thermal Spray Coatings*. Journal of Thermal Spray Technology, ASM International, V. 6, No. 4, Dec. 1997, pp. 422-424.
- [113] LLORCA-ISERN, N., PUIG, M., ESPAÑOL, M. *Improving the Methodology for Coating Defects Detection*. Journal of Thermal Spray Technology, ASM International, V. 8, No. 1, March 1999, pp. 73-78.
- [114] MONTAVON, G., CODDET, C., BERNDT, C. C., LEIGH, S.-H. *Microstructural Index to Quantify Thermal Spray Deposit Microstructures Using Image Analysis*. Journal of Thermal Spray Technology, ASM International, V. 7, No. 2, 1998, pp. 229-241.
- [115] SEAH, K. H. W., THAMPURAN, R., TEOH, S. H. *The Influence of Pore Morphology on Corrosion*. Corrosion Science, V. 40, No. 45, 1998, pp. 547-556.
- [116] FUKANUMA, H. *An Analysis of the Porosity Producing Mechanism*. Proceed. of the International Thermal Spray Conference & Exposition, Orlando, Florida, USA, 28 May - 5 June 1992, pp. 767-772.
- [117] FUKUMOTO, M., WADA, Y., UMEMOTO, M., OKANE, I. *Effect of Connected Pores on the Corrosion Behavior of Plasma Sprayed Alumina Coatings*. Surface and Coatings Technology, V. 39, No. 40, 1989, pp. 711-720.
- [118] KAWAKITA, J., KURODA, S., KODAMA, T. *Evaluation on Through-Porosity of HVOF Sprayed Coatings*. Proceed. of the International Thermal Spray Conference (ITSC 2002), Essen, Germany, 2002, pp. 681-685.
- [119] NOTTER, I. M. & GABE, D. R. *Porosity of Electrodeposited Coatings: Its Cause, Nature, Effect and Management*. Corrosion Reviews, V. 10, No. 3-4, 1992, pp. 217-280.
- [120] LIN, C. K. & BERNDT, C. C. *Measurement and Analysis of Adhesion Strength for Thermally Sprayed Coatings*. Journal of Thermal Spray Technology, ASM International, V. 3, No. 1, 1994, pp. 75-104.
- [121] SOBOLEV, V. V., GUILMANY, J. M., NUTTING, J. *Analysis of Different Mechanisms of Coating-Substrate Adhesion in Thermal Spraying*. Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances, C. C. Berndt (Ed.), ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 1997, pp. 797-804.
- [122] LI, C.-J., WANG, Y.-Y. *Bonding Mechanisms of HVOF Sprayed Coatings*. Proceed. of the

- International Thermal Spray Conference (ITSC 2002), Essen, Germany, 2002, pp. 965-971.
- [123] PAREDES, R. S. C. *Estudo de Revestimentos de Alumínio depositados por três Processos de Aspersão Térmica para a Proteção do Aço contra a Corrosão Marinha*. Tese de Doutorado – Depto. de Engenharia Mecânica, UFSC, Florianópolis/SC, Abril de 1998, 246p.
- [124] PAWLOWSKI, L. *Quality Improvement of Coating by a Prespray and Postspray Process*. Journal of Thermal Spray Technology, ASM International, V. 7, No. 1, 1998, pp. 3-6.
- [125] CALLISTER JR., W. D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 3rd Edition, John Wiley & Sons, 1994, 811p.
- [126] GEMELLI, E. *Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização*. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2001, 183p.
- [127] STRONG, A. B. *Plastics: Materials and Processing*. Prentice Hall, New Jersey, 1996, p. 610.
- [128] DAVIS, J. R. *Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance*. IOM Communications, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2001, 300p.
- [129] PANOSSIAN, Z. *Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas*. Manual: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, V. I, 1ª Edição, São Paulo, 1993, 280p.
- [130] GENTIL, V. *Corrosão*. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 3.ª Edição, 1996, 345p.
- [131] SCHATT, W., WORCH, H. *Werkstoffwissenschaft*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart, Deutschland, 1996.
- [132] WEST, J. M. *Basic Corrosion and Oxidation*. Ellis Horwood Limited, Second Edition, 1986, 264p.
- [133] FONTANA, M. G. *Corrosion Engineering*, 3<sup>rd</sup> Edition, McGraw-Hill, NY, EUA, 1986.
- [134] MAREK, M. I., NATALIE, C. A. *Fundamentals of Corrosion – Thermodynamics of Aqueous Corrosion*. ASM Handbook, V. 13 (Corrosion), ASM International, 1987, pp. 18-21.
- [135] SHOESMITH, D. W. *Fundamentals of Corrosion - Kinetics of Aqueous Corrosion*. ASM Handbook, V. 13 (Corrosion), ASM International, 1987, pp. 29-36.
- [136] FRANCO, C. V. *Notas de Aula - Corrosão*. Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC/UFSC), 1999.
- [137] ASTM G15-89a. *Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing*. Annual Book of ASTM Standards, Section 3, V. 03.02, June 1989, pp. 85-89.
- [138] SATO, N. *An Overview on the Passivity of Metals*. Corrosion Science, V. 31, 1990, pp. 1-19.
- [139] HARUYAMA, S. *Electrochemical Methods in Passivity Study*. Corrosion Science, V. 31, 1990, pp. 29-38.
- [140] REBOUL, M. C., WARNER, T. J., MAYET, H., BAROUX, B. *A Ten Step Mechanism for the Pitting Corrosion of Aluminium Alloys*. Corrosion Reviews, V. 15, No. 3-4, 1997, pp. 471-496.
- [141] HACK, H. P. *Corrosion Testing and Evaluation – Evaluation of Galvanic Corrosion*. ASM Handbook, V. 13 (Corrosion), ASM International, 1987, pp. 234-238.
- [142] WALLWORK, G. R., HARRIS, B. *Localized Corrosion*. NACE, Houston, USA, 1981, pp. 292-304.
- [143] SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. *Pitting Corrosion of Metals*. NACE, Houston, USA, 1981, p. 40.
- [144] HUA, H., IVES, M. B. *The Galvanic Coupling Approach to Crevice Corrosion*. Materials Science Forum, Vols. 289-292, 1998, pp. 1103-1118.
- [145] FLYG, J., JARGELIUS-PETTERSSON, R. F. A. *Electrochemical Evaluation of Crevice Corrosion in Stainless Steels*. Materials Science Forum, Vols. 289-292, 1998, pp. 1067-1072.

- [146] TAIT, W. S. *An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientists*. PairODocs Publications, Racine, Wisconsin, USA, 1994, 138p.
- [147] STURGEON, A. J. *Microstructure Characteristics and Corrosion Behaviour of HVOF Sprayed Metallic Coatings*. Proceed. of the International Thermal Spray Conference, Singapore, 28-30 May 2001, pp. 1149-1155.
- [148] EG&G Princeton Applied Research – Electrochemical Instruments Division. *Application Note Corr-4: Electrochemistry and Corrosion Overview and Techniques*. Princeton, NJ, 1987, 16p.
- [149] FORSÉN, O., AROMAA, J., KUKKONEN, J.-J., TAVI, M. *The Electrochemical Behavior of Steel Coated with Plasma Sprayed Coatings*. Materials Science Forum, Vols. 111-112, 1992, pp. 245-256.
- [150] CAVALCANTI, E. H. S. *Comunicação Privada*. Laboratório de Corrosão e Controle (LACOR/INT/Rio), 1999.
- [151] FORSCHEE, A. G. *Accelerated Corrosion Testing, Part I: An Overview of 20 Possible Accelerated Corrosion Tests*. Metal Finishing, Sep. 1993, pp. 50-54.
- [152] FORSCHEE, A. G. *Accelerated Corrosion Testing, Part II: Description of Three Test Methods*. Metal Finishing, Dec. 1993, pp. 35-38.
- [153] FORSCHEE, A. G. *Accelerated Corrosion Testing, Part III: Use of Cathodic Breakdown Test*. Metal Finishing, May 1994, pp. 39-41.
- [154] FISCHER, K. P., THOMASON, W. H., FINNEGAN, J. E. *Electrochemical Performance of Flame-Sprayed Aluminium Coatings on Steel in Seawater*. Materials Performance, NACE – National Association of Corrosion Engineers, Sep. 1987, pp. 35-41.
- [155] NORMAND, B., HERBIN, W., LANDEMARRE, O., CODDET, C., PAGETTI, J. *Electrochemical Methods to the Evaluation of Thermal Spray Coatings Corrosion Resistance*. Materials Science Forum, Vols. 289-292, 1998, pp. 607-612.
- [156] HOFMAN, R., VREIJLING, M. P. W., FERRARI, G. M., de WIT, J. H. W. *Electrochemical Methods for Characterisation of Thermal Spray Corrosion Resistant Stainless Steel Coatings*. Materials Science Forum, Vols. 289-292, 1998, pp. 641-654.
- [157] NOTTER, I. M., WARWICK, M. E., GABE, D. R. *Electrochemical Measurements on the Porosity of Tin Coatings on Steel*. Transactions of the Institute of Metal Finishing, V. 64, August 1986, p. 105 (International Tin Research Institute – Publication No. 674).
- [158] CREUS, J., MAZILLE, H., IDRISSE, H. *Porosity Evaluation of Protective Coatings onto Steel, through Electrochemical Techniques*. Surface and Coatings Technology, V. 130, 2000, pp. 224-232.
- [159] CAVALCANTI, E. H. S., BONELLI, R. S., FERREIRA, C. A., JAMBO, C. H. M., KIRSTEN, A., BUSCHINELLI, A. J. A. *Avaliação frente à Corrosão de Revestimentos de Alumínio aplicados por Aspersão Térmica através de Ensaios Eletroquímicos*. Anais do 14º CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, São Pedro, SP, 3 a 6 de dezembro de 2000.
- [160] SIMMONS, E. J. Corrosion, V. 11, 1955, p.255t.
- [161] SKOLD, R. V., LARSEN, T. E. Corrosion, V. 13, 1957, p.139t.
- [162] STERN, M., GEARY, A. L. Journal of the Electrochemical Society, V. 104 (1), 1957, pp. 56-73.
- [163] SCHIEFLER Fo., M. F. O., VOYER, J., GÄRTNER, F. AND QI, X. *Corrosion Behaviour of High Velocity Combustion Wire Sprayed Coatings*. ITSC 2002, E. Lugscheider, C. C. Berndt (Eds.), DVS – German Welding Society, Düsseldorf, Germany (2002), pp. 553-558.
- [164] SCHIEFLER Fo., M. F. O., GÄRTNER, F., VOYER, J., KIRSTEN, A., KREYE, H., BUSCHINELLI, A. J. A. *Protection of Steel Components against Marine Corrosion by Thermally Sprayed Anodic Coatings*. ITSC 2003, B. R. Marple, C. Moreau (Eds.), ASM International, Ohio, USA (2003), 10p.

- [165] EMINOGLU, C. M., KNIGHT, R., DeFALCO, J., DORFMAN, M. *Potentiodynamic Corrosion Testing of HVOF Sprayed Stainless Steel Alloy*. Proceed. of the United Thermal Spray Conference (UTSC 99), Duesseldorf, Germany, 17-19 March 1999, pp. 39-44.
- [166] STURGEON, A. J. & BUXTON, D. C. *The Electrochemical Corrosion Behavior of HVOF Sprayed Coatings*. Proceed. of the 1<sup>st</sup> International Thermal Spray Conference, Montréal, Québec, Canada, 8-11 May 2000, pp. 1011-1015.
- [167] SILVERMAN, D. C. *Corrosion*, V. 48 (9), 1992, p. 735.
- [168] CAVALCANTI, E. H. S., JAMBO, C. H. M., PAREDES, R.C., BUSCHINELLI, A. J. A., PAES, M. T. P. *Avaliação da Resistência à Corrosão de Revestimentos de Alumínio Metalizados por Aspersão Térmica através de Técnicas Eletroquímicas*. Anais do 19<sup>o</sup> CONBRASCORR (Congresso Brasileiro de Corrosão), 1999.
- [169] MANSFELD, F. *Area Relationships in Galvanic Corrosion*. *Corrosion-NACE*, V. 27, No. 10, October 1971, pp. 436-442.
- [170] MANSFELD, F. & KENKEL, J. V. *Galvanic Corrosion of Al Alloys-III. The Effect of Area Ratio*. *Corrosion Science*, V. 15, 1975, pp. 239-250.
- [171] TSUJINO, B., MIYASE, S. *On Area Ratio of Anode to Cathode for Iron in Neutral Solution*. *Corrosion-NACE*, V. 37, No. 9, September 1981, pp. 540-545.
- [172] PRYOR, M. J. & KEIR, D. S. *Galvanic Corrosion: I. Current Flow and Polarization Characteristics of the Aluminum-Steel and Zinc-Steel Couples in Sodium Chloride Solution*. *Journal of the Electrochemical Society*, V. 104, No. 5, May 1957, pp. 269-275.
- [173] MANSFELD, F., HENGSTENBERG, D. H., KENKEL, J. V. *Galvanic Corrosion of Al Alloys-I. Effect of Dissimilar Metal*. *Corrosion-NACE*, V. 30, No. 10, October 1974, pp. 343-353.
- [174] MANSFELD, F. *Galvanic Corrosion of Al Alloys*. *Werkstoffe und Korrosion*, 25. Jahrg., Heft 8, 1974, S. 578-586.
- [175] MANSFELD, F. & KENKEL, J. V. *Galvanic Corrosion of Al Alloys-II. Effect of Solution Composition*. *Corrosion Science*, V. 15, 1975, pp. 183-198.
- [176] MANSFELD, F. & KENKEL, J. V. *Laboratory Studies of Galvanic Corrosion: I. Two-Metal Couples*. *Corrosion-Nace*, V. 31, No. 8, August 1975, pp. 298-302.
- [177] MANSFELD, F. & KENKEL, J. V. *Laboratory Studies of Galvanic Corrosion of Aluminium Alloys: Galvanic and Pitting Corrosion - Field and Laboratory Studies*. ASTM STP 576, American Society for Testing and Materials, 1976, pp. 20-47.
- [178] MANSFELD, F. & PARRY, E. P. *Galvanic Corrosion of Bare and Coated Al Alloys coupled to Stainless Steel 304 or Ti-6Al-4V*. *Corrosion Science*, V. 13, 1973, pp. 605-621.
- [179] MANSFELD, F., LIN, S., KIM, S., SHIH, H. *Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Monitoring Tool for Passivation and Localized Corrosion of Aluminum Alloys*. *Materials Science Forum*, Vols. 44 & 45, 1989, pp. 83-96.
- [180] PRYOR, M. J. & KEIR, D. S. *Galvanic Corrosion: II. Effect of pH and Dissolved Oxygen Concentration on the Aluminum-Steel Couple*. *Journal of the Electrochemical Society*, V. 105, No. 11, November 1958, pp. 629-635.
- [181] NATISHAN, P. M., LAWRENCE, S. H., FOSTER, R. L., LEWIS, J., SARTWELL, B. D. *Salt Fog Corrosion Behaviour of High-Velocity Oxygen-Fuel Thermal Spray Coatings compared to Electrodeposited Hard Chromium*. *Surface and Coatings Technology*, V. 130, 2000, pp. 218-223.
- [182] FORSCHEE, A. G. *Salt Spray Testing: Problems with and Suggestions for Improving Confidence*. *Metal Finishing*, Oct. 1991, pp. 45-47.
- [183] FORSCHEE, A. G. *Salt Spray Failures: Recommendations for Troubleshooting Causes*. *Metal Finishing*, Dec. 1991, pp. 13-14.

- [184] TAJIRI, T. & ZENG, Z. *Microstructure and Corrosion Behaviour of Arc Sprayed Stainless Steel Coatings*. Proceed. of the 1<sup>st</sup> International Thermal Spray Conference, Montréal, Québec, Canada, 8-11 May 2000, pp. 697-703.
- [185] BAECKMANN, W. v., SCHWENK, W., PRINZ, W. *Handbuch des Kathodischen Korrosionsschutzes*. Dritte Auflage, Wiley-VCH Verlag, 1999.
- [186] SIMON, H., THOMA, M. *Angewandte Oberflächentechnik für Metallische Werkstoffe*. Carl Hanser Verlag, München, Deutschland, 1989.
- [187] BLAND, J. *Corrosion Testing of Flame-Spray Coated Steel – 19 Year Report*. American Welding Society, Miami, 1974, pp. 1-30.
- [188] THOMASON, W. H. *Cathodic Protection of Submerged Steel with Thermal-Sprayed Aluminum Coatings*. Materials Performance, NACE – National Association of Corrosion Engineers, March 1985, pp. 20-28.
- [189] TSUJINO, B. *The Corrosion Behaviour of Aluminium Sprayed Coatings in Neutral Solution*. Surfacing Journal, V. 16, No. 3, 1985, pp. 80-84.
- [190] SHAW, B. A. & MORAN, P. J. *Characterization of the Corrosion Behavior of Zinc-Aluminum Thermal Spray Coatings*. Materials Performance, NACE – National Association of Corrosion Engineers, November 1985, pp. 22-31.
- [191] KAIN, R. M. & BAKER, E. A. *Marine Atmospheric Corrosion Museum Report on the Performance of Thermal Spray Coatings on Steel*. Testing of Metallic and Inorganic Coatings, ASTM STP 947, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1987, pp. 211-234.
- [192] VREIJLING, M. P. W., WILLEMSSEN, P. R. van WESTING, E. P. M., FERRARI, G. M., de WIT, J. H. W. *Protection of Steel Structures in Marine Applications against Corrosion using Aluminium Spray Coatings*. TNO Centre for Coatings Research, Delft, The Netherlands, 1996, 5p.
- [193] GARTLAND, P. O. & EGGEN, T. G. *Thermal Sprayed Aluminium Coatings in Seawater with and without Cathodic Protection*. European Fed. Corrosion, Pub. No. 10, SINTEF Corrosion Center, Trondheim, Norway, 1993, pp. 195-211.
- [194] SCHIEFLER Fo, M. F. O., BUSCHINELLI, A. J. A., GÄRTNER, F., VOYER, J. & KREYE, H. *Estudo Eletroquímico e Microestrutural de Revestimentos Aspergidos Termicamente para a Proteção do Aço contra a Corrosão Marinha*. Anais do 22<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Corrosão (XXII CONBRASCORR) – 6<sup>a</sup> COTEQ, Salvador-BA, Brasil, 19-21 de agosto de 2002, 15 p.
- [195] BARBUCCI, A., CERISOLA, G., CABOT, P. L., BRUZZONE, G. *Electrochemical and Morphologic Investigation of Al-Mg-Zn Alloys in Artificial Sea Water*. Materials Science Forum, Vols. 289-292, 1998, pp. 529-536.
- [196] BALDWIN, K. R., BATES, R. I., ARNELL, R. D., SMITH, C. J. E. *Aluminium-Magnesium Alloys as Corrosion Resistant Coatings for Steel*. Corrosion Science, V. 38, No. 1, 1996, pp. 155-170.
- [197] HORLOCK, A. J. *et al.* *Controlling the Sacrificial Corrosion Properties of Sprayed Aluminium Alloy Coatings*. Proc. of the 15<sup>th</sup> International Thermal Spray Conference, Nice, France, 1988, p.83.
- [198] GUILMANY, J. M., FERNÁNDEZ, J., DELGADO, J., BENEDETTI, A. V. *Drawbacks in Corrosion Resistance of Thermal Spray Coatings against Aqueous Aggressive Media*. Proceed. of the International Thermal Spray Conference (ITSC 2002), Essen, Germany, 2002, pp. 894899.
- [199] STEFFENS, H.-D. *Electrochemical Studies of Cathodic Protection against Corrosion by means of Sprayed Coatings*. 7<sup>th</sup> International Metal Spraying Conference, Paper 18, 1973, pp.123-128.
- [200] NAGASAKA, H. & SUZUKI, R. *Corrosion Behaviour of Various Composition ZnAl Alloys and Coatings Sprayed from them*. 10<sup>th</sup> International Thermal Spraying Conference (ITSC'83) – DVS-Berichte Band 80, Düsseldorf, Germany, 1983, pp. 191-194.
- [201] KAWAHARA, S., INOUE, M., SUMIDA, R. *The Application of Zn-Al Coatings to prevent Corrosion of an Iron Boat*. Proceed. of the International Thermal Spray Conference & Exposition, Orlando, Florida, USA, 28 May - 5 June 1992, pp. 877-880.

- [202] VARACALLE Jr., D. J., ZEEK, D. P., ZANCHUCK, V., SAMPSON, E., COUCH, K. W., BENSON, D., COX, G. S. *Experimental Studies of Twin-Wire Electric Arc Sprayed Zinc/Aluminium Alloy Coatings*. Journal of Thermal Spray Technology, ASM International, V. 7, No. 4, December 1998, pp. 513-520.
- [203] KURODA, S. & TAKEMOTO, M. *Ten Year Interim Report of Thermal Sprayed Zn, Al, and Zn-Al Coatings Exposed to Marine Corrosion by Japan Association of Corrosion Control*. Proceed. of the 1<sup>st</sup> International Thermal Spray Conference, Montréal, Québec, Canada, 8-11 May 2000, pp. 1017-1024.
- [204] HOLLINGSWORTH, E. H., HUNSICKER, H. Y. *Specific Alloy Systems – Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys*. ASM Handbook, V. 13 (Corrosion), ASM International, 1987, pp. 583-609.
- [205] MURRAY, J. L. *Binary Alloy Phase Diagrams – Al-Mg* (T. B. Massalski / Editor-in-Chief), ASM – American Society of Metals, Metals Park, Ohio, USA, V. 1, 1986, pp. 129-131.
- [206] CONTEC - Comissão de Normas Técnicas (Petrobrás) N-2568. *Seleção e Aplicação (por Aspersão Térmica) do Alumínio, Zinco e suas Ligas*, Janeiro de 1995.
- [207] SSPC-CS 23.00(I). *Interim Specification for the Application of Thermal Spray Coatings (Metallizing) of Aluminum, Zinc, and their Alloys and Composites for the Corrosion Protection of Steel*. The Society for Protective Coatings (SSPC Publication No. 00-06), Pittsburgh, PA, USA, 2000.
- [208] TANI, K., ADACHI, M., NAKAHIRA, A., TAKATANI, Y. *Aqueous Corrosion Behavior of Thermally Sprayed Coatings for Steel Substrate*. Proceed. of the 1<sup>st</sup> International Thermal Spray Conference, Montréal, Québec, Canada, 8-11 May 2000, pp. 1025-1031.
- [209] KURODA, S., KAWAKITA, J., FUKUSHIMA, T., TOBE, S. *Importance of the Adhesion of HVOF Sprayed Coatings for Aqueous Corrosion Resistance*. Proceed. of the International Thermal Spray Conference, Singapore, 28-30 May 2001, pp. 1123-1129.
- [210] KAWAKITA, J., FUKUSHIMA, T., KURODA, S., KODAMA, T. *Corrosion Behaviour of HVOF Sprayed Coatings in Seawater*. Proceed. of the International Thermal Spray Conference, Singapore, 28-30 May 2001, pp. 1137-1142.
- [211] KURODA, S., FUKUSHIMA, T., KODAMA, T., SASAKI, M. *Microstructure and Corrosion Resistance of HVOF Sprayed 316L Stainless Steel and Ni Base Alloy Coatings*. Proceed. of the 1<sup>st</sup> International Thermal Spray Conference, Montréal, Québec, Canada, 8-11 May 2000, pp. 455-462.
- [212] KURODA, S., FUKUSHIMA, T., KAWAKITA, J., KODAMA, T. *Marine Corrosion Performance of HVOF Sprayed Alloy Coatings: comparison of field exposure test and laboratory test*. Proceed. of the International Thermal Spray Conference (ITSC 2002), Essen, Germany, 2002, pp. 819-824.
- [213] SCHIEFLER Fo, M. F. O., BUSCHINELLI, A. J. A., GÄRTNER, F., KIRSTEN, A., VOYER, J. & KREYE, H. *Influência de Parâmetros de Processo na Qualidade de Revestimentos de Aço X46Cr13 Aspergidos Termicamente*. Anais do 2<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação (II COBEF), Uberlândia-MG, Brasil, 18-21 de maio de 2003, 12 p (em CD ROM).
- [214] WEGST, C. W. *Stahlschlüssel - Wissenswertes über Stähle*. Verlag Stahlschlüssel Wegst GmbH, 19. Auflage, Marchbach, Germany, 2001.
- [215] TAFA Incorporated. *Arc Spray System – Model 9000*. Catálogo do Fabricante, EUA, 1995.
- [216] ASTM B 487. *Test Method for Measurement of Metal and Oxide Coating Thickness by Microscopical Examination of a Cross Section*.
- [217] DIN 4768. *Ermittlung der Rauheitskenngrößen  $R_a$ ,  $R_z$ ,  $R_{max}$  mit Elektrischen Tastschnittgeräten*. Deutsches Institut für Normung e.V., Mai 1990.
- [218] DIN 50 133. *Härteprüfung nach Vickers*. Deutsches Institut für Normung e.V., Feb 1985.
- [219] DIN EN 582. *Ermittlung der Haftzugfestigkeit*. Deutsches Institut für Normung e.V., Jan 1994.

- [220] JIS H 8615. *Electroplated Coatings of Chromium for Engineering Purposes (Wear Resistance Test Method)*. Japanese Standards Association, 1980 (Reaffirmed 1986).
- [221] ASTM G59-78. *Standard Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements*. ASTM Committee G-1 on Corrosion of Metals, Philadelphia, Reapproved 1984, pp. 335-339.
- [222] ASTM B 117-85. *Standard Method of Salt Spray (Fog) Testing*. ASTM Committee G-1 on Corrosion of Metals, Philadelphia, August 1985.
- [223] SOBOLEV, V. V., GUILMANY, J. M. *Mechanisms of Oxidation of Thermally Sprayed Coatings*. Proceed. of the United Thermal Spray Conference (UTSC 99), Düsseldorf, Germany, 17-19 March 1999, pp. 45-50.
- [224] LESTER, T. *Specifications and Implications*. Thermal Spraying Conference, UK 96 Aberdeen, 1996.
- [225] CARBONINI, P., MONETTA, T., MITTON, D. B., BELLUCCI, F., MASTRONARDI, P., SCATTEIA, B. *Degradation Behaviour of 6013-T6, 2024-T3 Alloys and Pure Aluminium in Different Aqueous Media*. Journal of Applied Electrochemistry, V. 27, 1997, pp. 1135-1142.
- [226] SHAW, B. A., MORAN, P. J. *The Active State in Sprayed Metal Coatings: a Discussion*. Surfacing Journal, V. 16, No. 3, 1985, pp. 66-69.
- [227] MAGOME, M. *et al.* *The Active State in Sprayed Metal Coatings*. Surfacing Journal, V. 13, No. 2, 1982, pp. 37-40.
- [228] KRISHNAKUMAR, R. & SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. *Optical and Impedance Characteristics of Passive Films on Pure Aluminum*. Materials Science Forum, Vols. 111-112, 1992, pp. 565-580.
- [229] Mineral Data Pronunciation Guide. (<http://webmineral.com/data/Bayerite.shtml> - 02.07.2003).
- [230] BECK, T. R. *Electrical Properties of Aluminium Chloride Film on Corroding Aluminium*. Electrochimica Acta, V. 30, No. 6, 1985, pp. 725-730.
- [231] BECK, T. R. *Salt Film Formation during Corrosion of Aluminum*. Electrochimica Acta, V. 29, No. 4, 1984, pp. 485-491.
- [232] KIRSTEN, A. *Comunicação Privada*. Institut für Werkstofftechnik – Universität der Bundeswehr Hamburg, 2000, Hamburgo, Alemanha.
- [233] BORGES, P. C. Resistência à Corrosão de Aços Sinterizados e Sinterizados Tratados por Plasma. Tese de Doutorado – Depto. de Eng<sup>a</sup> Mecânica, UFSC, Florianópolis/SC, 1998, p. 121.
- [234] TAIT, W. S. Corrosion, V. 34 (6), 1978, pp. 214-217.
- [235] TAIT, W. S. Corrosion, V. 35 (7), 1979, pp. 296-300.
- [236] BALDWIN, K. R., ROBINSON, M. J., SMITH, C. J. E. Corrosion Science, V. 35, 1993, p. 1267.
- [237] STEVANOVIC, R. M., DESPIC, A. R., DRAZIC, D. M. Electroch. Acta, V. 33, 1988, p. 397.
- [238] POURBAIX, M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Section 5.1, 2<sup>nd</sup> Edition, NACE/Cebelcor, 1974.
- [239] LUGSCHEIDER, E., JOKIEL, P., MESSERSCHMIDT, V., BECKSCHULTE, G. *Subsequent Sealing of Thermally Sprayed Coatings to Increase Corrosion Resistance*. Surface Engineering, V. 10, No. 1, 1994, pp. 46-51.
- [240] KNUUTTILA, J., SORSA, P., MÄNTYLÄ, T. *Sealing of Thermal Spray Coatings by Impregnation*. Journal of Thermal Spray Technology, ASM International, V. 8, No. 2, June 1999, pp. 249-257.
- [241] MARGE, E. L. *Comunicação Privada*. Revesteel Metalização Ltda., Curitiba-PR, 1999.
- [242] SCHIEFLER Fo, M. F. O., GÄRTNER, F., KREYE, H & BUSCHINELLI, A. J. A. *Comportamento em Câmara de Névoa Salina de Revestimentos Metálicos Anódicos depositados*

- por Aspersão Térmica. Anais do 23º Congresso Brasileiro de Corrosão (XXIII CONBRASCORR) - 7ª COTEQ, Florianópolis-SC, Brasil, 9-12 de setembro de 2003, 9p (em CD ROM).*
- [243] MURRAY, J. L. *Binary Alloy Phase Diagrams – Al-Zn* (T. B. Massalski / Editor-in-Chief), ASM – American Society of Metals, Metals Park, Ohio, USA, V. 1, 1986, pp. 184-188.
- [244] MOSKOWITZ, L. N. *Application of HVOF Thermal Spraying to Solve Corrosion Problems in the Petroleum Industry*. Proceed. of the International Thermal Spray Conference & Exposition, Orlando, Florida, USA, 28 May - 5 June 1992, pp. 611-618.
- [245] ISHIKAWA, K., SUZUKI, T., KITAMURA, Y., TOBE, S. *Corrosion Resistance of Thermal Sprayed Titanium Coatings in Chloride Solution*. Journal of Thermal Spray Technology, ASM International, V. 8, No. 2, June 1999, pp. 273-278.
- [246] ZHANG, D. HARRIS, S. J., McCARTNEY, D. G. *An Investigation of the Corrosion Behaviour of Ni- and Co-based Alloys Sprayed with Gas and Liquid Fuel HVOF Guns*. Proceed. of the International Thermal Spray Conference (ITSC 2002), Essen, Germany, 2002, pp. 500-505.
- [247] ISHIKAWA, K., SUZUKI, T., TOBE, S., KITAMURA, Y. *Resistance of Thermal-Sprayed Duplex Coating composed of Aluminum and 80Ni-20Cr Alloy against Aqueous Corrosion*. Journal of Thermal Spray Technology, ASM International, V. 10, No. 3, September 2001, pp. 520-525.
- [248] ASPHAHANI, A. I. *Specific Alloy Systems – Corrosion of Nickel-Base Alloys*. ASM Handbook, V. 13 (Corrosion), ASM International, 1987, pp. 641-657.

## Apêndices

### Apêndice I

As Tabelas I.1 a I.7 deste Apêndice apresentam a identificação dos corpos de prova estudados para cada material de revestimento, em combinação com os sistemas de aspersão térmica empregados e respectivos parâmetros (FS = *Flame Spraying*; AS = *Arc Spraying*; HV  $\equiv$  HVOF = *High Velocity Oxi-Fuel Flame Spraying*; HW  $\equiv$  HVCW = *High Velocity Combustion Wire Flame Spraying*).

Tabela I.1 – Material: <b>Al99,5</b>					
Corpo de Prova	FS	AS	HW1	HW2	HW3
<b>Sistema de aspersão</b>	Metco 10E	OSU G 30/D	W 1000	W 1000	HVw 2000
<b>Gás de combustão</b>	Acetileno	--	Propano	Propano	Etileno
Pressão (bar) / Vazão (l/min)			3,5 /	/ 55	3,6 / 32
<b>Oxigênio</b>					
Pressão (bar) / Vazão (l/min)			5,0 /	/ 35	4,0 / 100
<b>Ar comprimido</b>					
Pressão (bar) / Vazão (l/min)		4,1 /	6,5 /	6,0 /	5,7 / 515
<b>Diâmetro do arame (mm)</b>	1,6		3,16	3,16	3,16
<b>Avanço do arame (m/min)</b>	0,95	4,5-5,0	1,03	1,04	3,50
<b>Distância de aspersão (mm)</b>	150	140	215	225	250
<b>Número de passes</b>	8		4	8	2
<b>Tensão (V)</b>	--		--	--	--
<b>Corrente (A)</b>	--	180-190	--	--	--
<b>Resfriamento</b>	--	--	ar/CO <sub>2</sub>	--	--

Tabela I.2 – Material: **AlMg5**

Corpo de Prova	FS1	FS2	AS	HW1	HW2
<b>Sistema de aspersão</b>	Metco 10E	Metco 10E	OSU G 30/D	HVw 2000	HVw 2000
<b>Gás de combustão</b>	Acetileno	Hidrogênio	--	Propano	Etileno
Pressão (bar) / Vazão (l/min)				4,0 /	3,9 / 34
<b>Oxigênio</b>					
Pressão (bar) / Vazão (l/min)				4,0 /	4,0 / 94
<b>Ar comprimido</b>					
Pressão (bar) / Vazão (l/min)			4,0 /	6,9 /	5,9 / 506
<b>Diâmetro do arame (mm)</b>	1,6	3,20		1,60	1,60
<b>Avanço do arame (m/min)</b>	0,93	1,00	4,5-5,0	4,80	4,80
<b>Distância de aspersão (mm)</b>	150	150	140	220	250
<b>Número de passes</b>	6	5		4	6
<b>Tensão (V)</b>	--	--		--	--
<b>Corrente (A)</b>	--	--	180-190	--	--
<b>Resfriamento</b>	--	--	--	--	--

Tabela I.3 – Material: **ZnAl15**

Corpo de Prova	FS	AS1	AS2	HW
<b>Sistema de aspersão</b>	Metco 10E	OSU G 30/D	OSU G 30/D	W 1000
<b>Gás de combustão</b>	Acetileno	--	--	Propano
Pressão (bar) / Vazão (l/min)				3,8 /
<b>Oxigênio</b>				
Pressão (bar) / Vazão (l/min)				2,4 /
<b>Ar comprimido</b>				
Pressão (bar) / Vazão (l/min)			4,0 /	6,0 /
<b>Diâmetro do arame (mm)</b>	1,6		2,00	3,16
<b>Avanço do arame (m/min)</b>	0,96	4,5-5,0		1,04
<b>Distância de aspersão (mm)</b>	150	140	100	325
<b>Número de passes</b>	8		4	5
<b>Tensão (V)</b>	--		18	--
<b>Corrente (A)</b>	--	180-190	180	--
<b>Resfriamento</b>	--	--	--	--

Tabela I.4 – Material: **Al99,5+W<sub>2</sub>C**

Corpo de Prova	FS	AS	HW1	HW2	HW3
<b>Sistema de aspersão</b>	Metco 12E	OSU G 30/D	W 1000	HVw 2000	HVw 2000
<b>Gás de combustão</b>	Acetileno	--	Propano	Etileno	Etileno
Pressão (bar) / Vazão (l/min)	/ 40		/ 35	3,9 / 34	3,9 / 34
<b>Oxigênio</b>					
Pressão (bar) / Vazão (l/min)	/ 60		/ 45	4,0 / 93	4,0 / 94
<b>Ar comprimido</b>					
Pressão (bar) / Vazão (l/min)	6,0 /		6,0 /	5,9 / 507	5,9 / 507
<b>Diâmetro do arame (mm)</b>	3,00	2,20	3,00	1,70	1,70
<b>Avanço do arame (m/min)</b>			1,02	4,80	4,80
<b>Distância de aspersão (mm)</b>	110	100	150	250	200
<b>Número de passes</b>	20	16	6	4	4
<b>Tensão (V)</b>	--	28	--	--	--
<b>Corrente (A)</b>	--	100	--	--	--
<b>Resfriamento</b>	--	--	--	--	--

Tabela I.5 – Material: **X46Cr 13**

Corpo de Prova	FS	AS	HW1	HW2	HW3	HW4
<b>Sistema de aspersão</b>	Metco 10E	Tafa 9000	W 1000	W 1000	HVw 2000	HVw 2000
<b>Gás de combustão</b>	Acetileno	--	Propano	Propano	Propano	Etileno
Pressão (bar) / Vazão (l/min)	/ 19	--	3,4 / 35	3,5 / 36	3,8 / 22	3,9 / 33
<b>Oxigênio</b>						
Pressão (bar) / Vazão (l/min)	/ 43	--	2,1 / 55	7,0 / 179	4,1 / 103	2,0 / 95
<b>Ar comprimido</b>						
Pressão (bar) / Vazão (l/min)	/ 775	4,1 /	5,0 / 464	6,5 / 603	6,6 / 551	6,1 / 513
<b>Diâmetro do arame (mm)</b>	3,16	1,60	1,60	3,20	1,60	1,60
<b>Avanço do arame (m/min)</b>	0,48	--	0,60	0,37	1,60	2,80
<b>Distância de aspersão (mm)</b>	130	150	150	215	150	220
<b>Número de passes</b>	4	12	14	10	10	6
<b>Tensão (V)</b>	--	30	--	--	--	--
<b>Corrente (A)</b>	--	150	--	--	--	--
<b>Resfriamento</b>	--	--	--	ar/CO <sub>2</sub>	--	--

Tabela I.6 – Material: **316L**

Corpo de Prova	FS	HV	HW1	HW2
<b>Sistema de aspersão</b>	Metco 12E	DJ 2700	W 1000	W 1000
<b>Gás de combustão</b>	Acetileno	Etileno	Propano	Propano
Pressão (bar) / Vazão (l/min)	1,5 /	7,0 / 116	4,0 /	3,5 /
<b>Oxigênio</b>				
Pressão (bar) / Vazão (l/min)	7,0 /	7,4 / 137	6,0 /	7,0 /
<b>Ar comprimido</b>				
Pressão (bar) / Vazão (l/min)	7,0 /	6,7 / 368	7,0 /	6,5 /
<b>Diâmetro do arame (mm)</b>	3,16	-45+16*	1,60	3,20
<b>Avanço do arame (m/min)</b>	0,93	78**	2,64	0,43
<b>Distância de aspersão (mm)</b>	140	250	220	215
<b>Número de passes</b>	12	4	36	10
<b>Tensão (V)</b>	--	--	--	--
<b>Corrente (A)</b>	--	--	--	--
<b>Resfriamento</b>	ar	***	ar/CO <sub>2</sub>	ar/CO <sub>2</sub>

\* Distribuição granulométrica do pó ( $\mu\text{m}$ ); \*\* Taxa de alimentação de pó (g/min); \*\*\* Gás de arraste: N<sub>2</sub>.

Tabela I.7 – Material: **Hastelloy C-276**

Corpo de Prova	AS	HV	HW1	HW2
<b>Sistema de aspersão</b>	Tafa 9000	DJ 2700	W 1000	HVw 2000
<b>Gás de combustão</b>	--	Etileno	Etileno	Propano
Pressão (bar) / Vazão (l/min)	--	7,4 / 123	5,8 / 60	3,7 / 23
<b>Oxigênio</b>				
Pressão (bar) / Vazão (l/min)		10,2 / 260	8,0 / 205	4,1 / 92
<b>Ar comprimido</b>				
Pressão (bar) / Vazão (l/min)	4,1 /	7,0 / 384	5,4 / 501	5,8 / 542
<b>Diâmetro do arame (mm)</b>	1,60	-45+15*	1,60	1,60
<b>Avanço do arame (m/min)</b>	--	64**	4,50	1,60
<b>Distância de aspersão (mm)</b>	120	250	200	180
<b>Número de passes</b>	12	6	6	12
<b>Tensão (V)</b>	30	--	--	--
<b>Corrente (A)</b>	150	--	--	--
<b>Resfriamento</b>	--	***	--	--

\* Distribuição granulométrica do pó ( $\mu\text{m}$ ); \*\* Taxa de alimentação de pó (g/min); \*\*\* Gás de arraste: N<sub>2</sub>.

## Apêndice II

Nas Figuras II.1 a II.23 deste Apêndice são apresentadas fotografias das faces revestidas dos corpos de prova submetidos ao ensaio em câmara de névoa salina (CNS), de acordo com a identificação fornecida na Tabela 5.3. Inicialmente, são mostradas vistas de topo dos corpos de prova no estado “como aspergido” (os valores de rugosidade  $R_a$  indicados correspondem a valores médios). Em seguida, as mesmas vistas são apresentadas após preparação para o ensaio (conforme metodologia descrita na Subseção 5.4.4). Finalmente, os estados remanescentes das áreas expostas são também exibidos após o ensaio (800 horas de duração para os revestimentos anódicos e 500 horas de duração para os revestimentos catódicos). A disposição das fotografias nas figuras possibilita a comparação visual direta dos corpos de prova, nos diversos estágios.

### Revestimentos de Al99,5

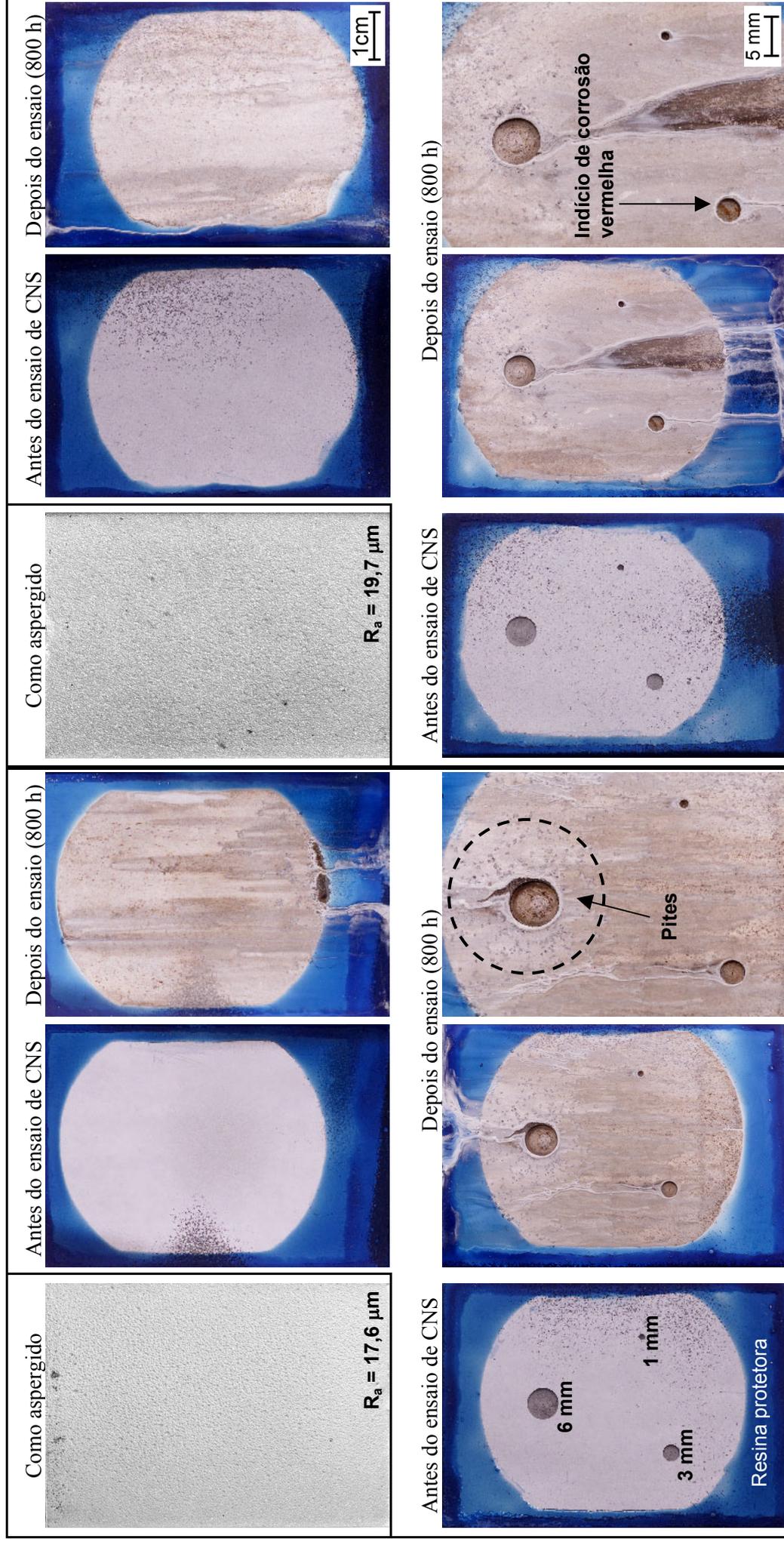


Figura II.1 – Diversos estágios de um corpo de prova Al99,5 FS.

Figura II.2 – Diversos estágios de um corpo de prova Al99,5 AS.

### Revestimentos de Al99,5

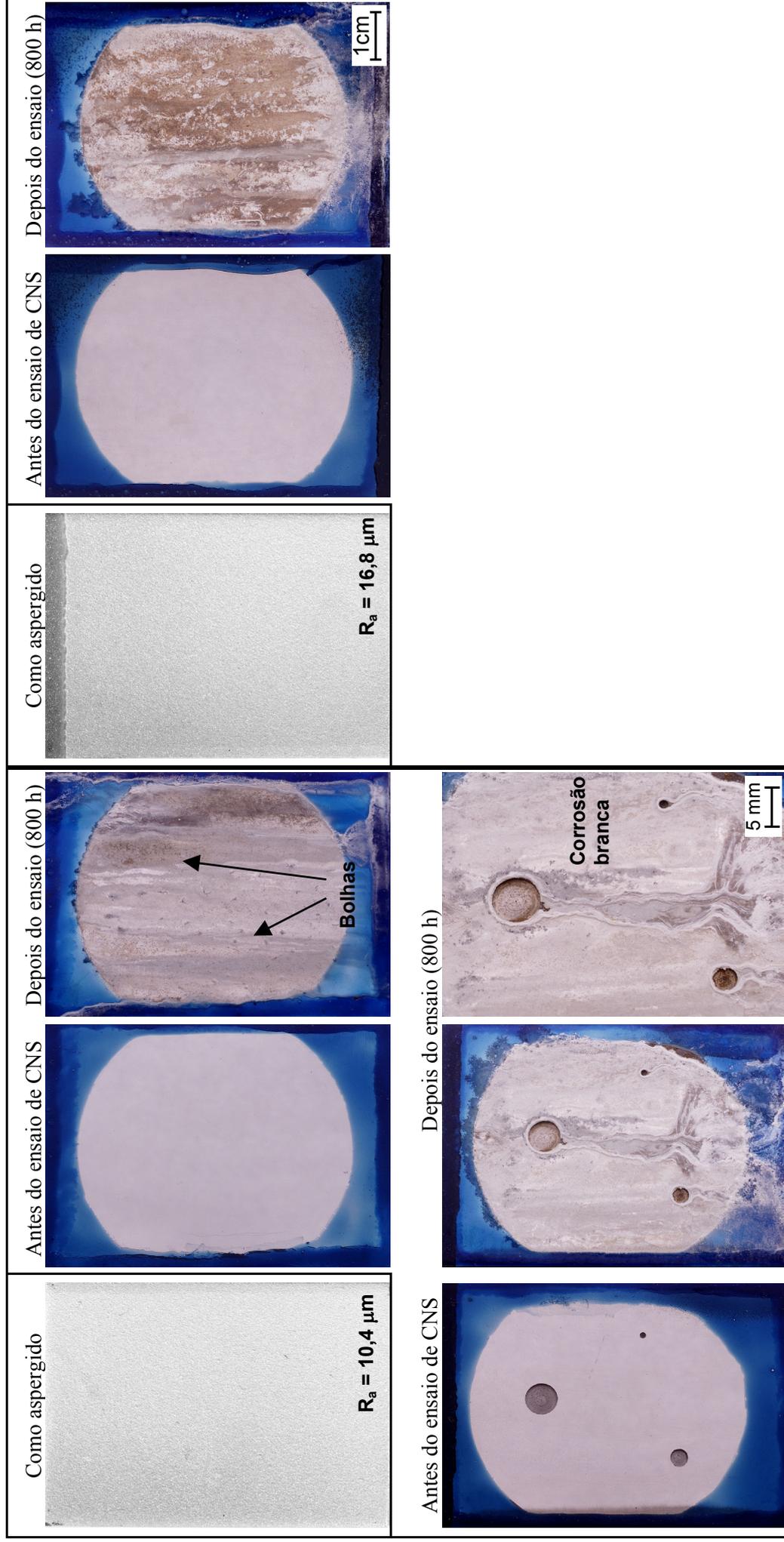
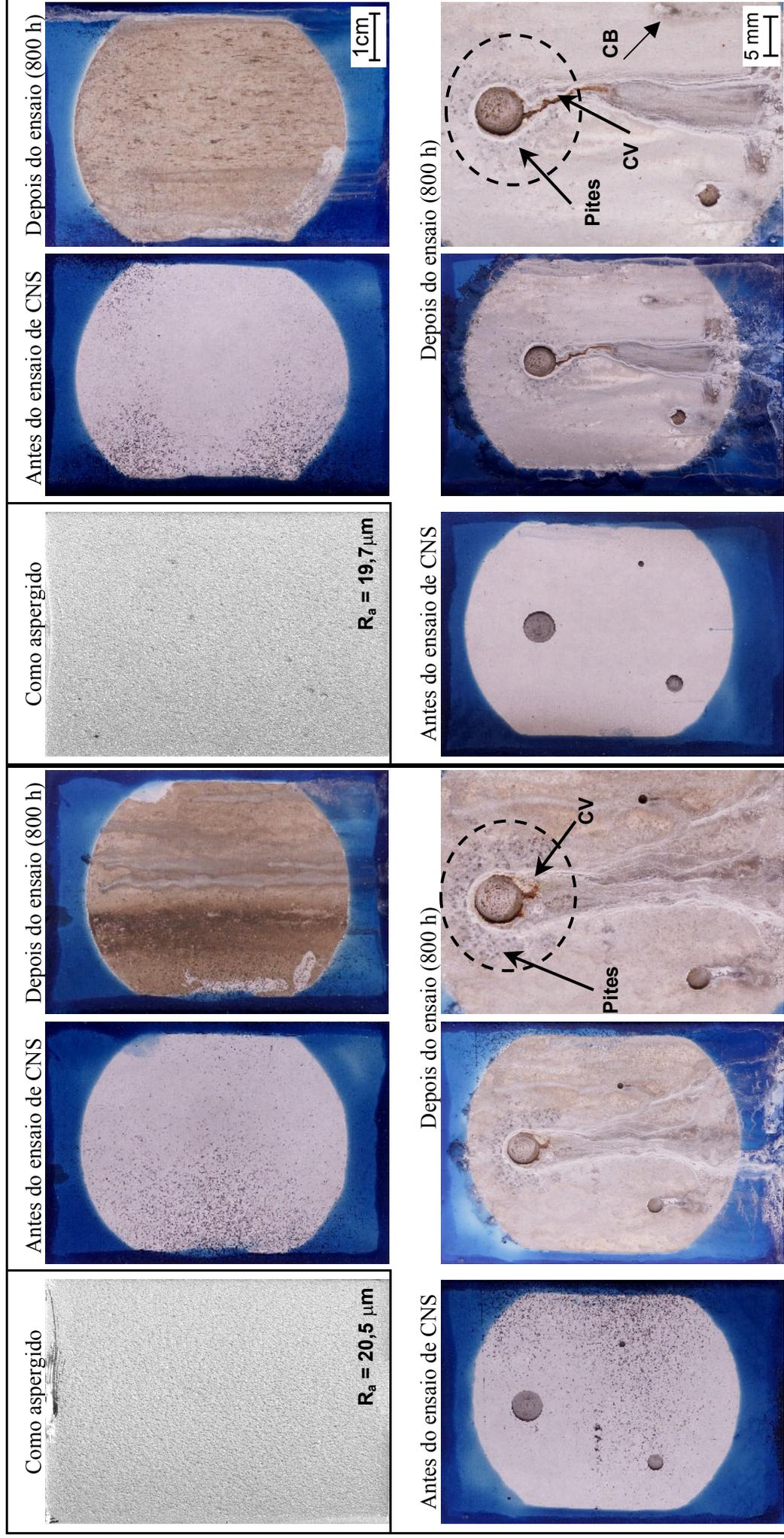


Figura II.3 – Diversos estágios de um corpo de prova Al99,5 HW1.

Figura II.4 – Diversos estágios de um corpo de prova Al99,5 HW2.

### Revestimentos de AIMg5



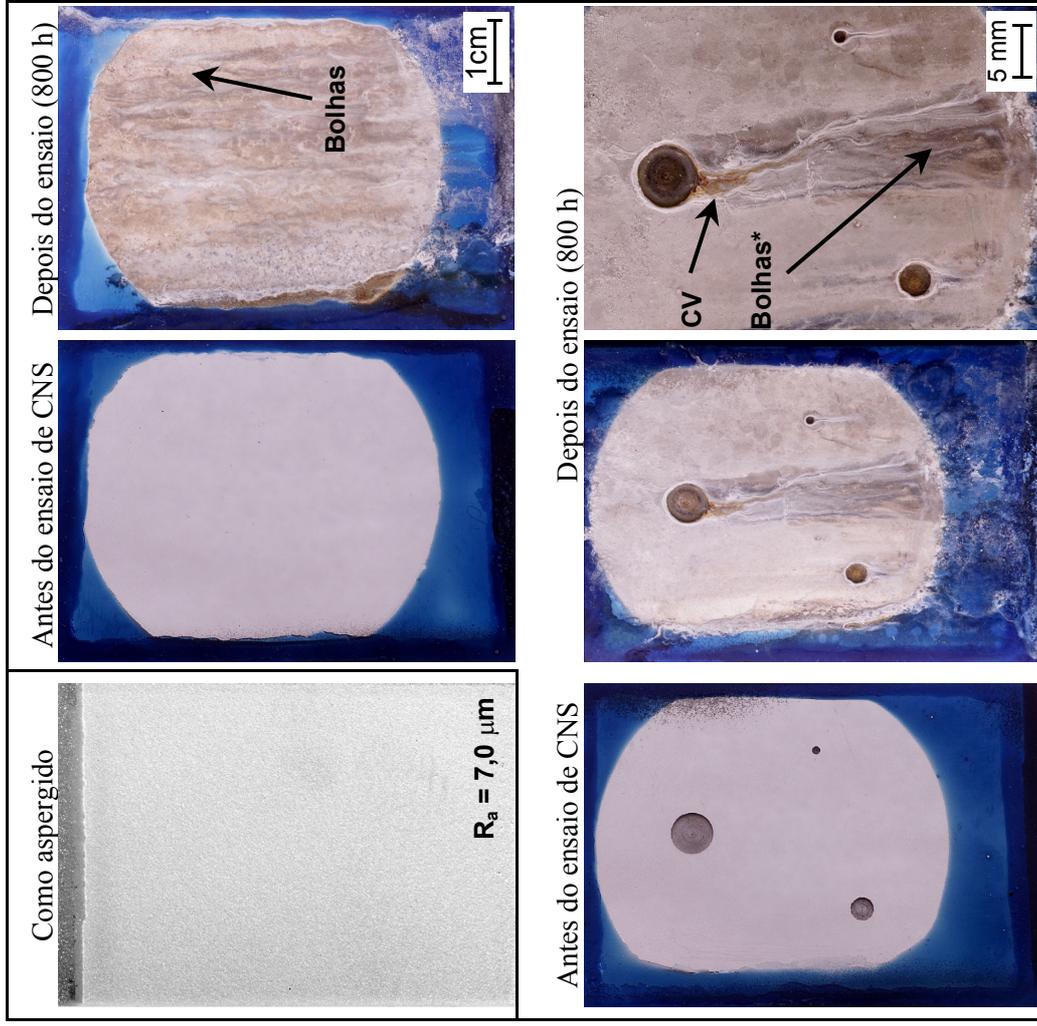
CV = corrosão vermelha.

CB = corrosão branca; CV = corrosão vermelha.

Figura II.5 – Diversos estágios de um corpo de prova AIMg5 FS1.

Figura II.6 – Diversos estágios de um corpo de prova AIMg5 AS.

### Revestimento de AIMg5



\* Encobertas pelos produtos de corrosão branca.

Figura II.7 – Diversos estágios de um corpo de prova AIMg5 HW1.

### Revestimentos de ZnAl15

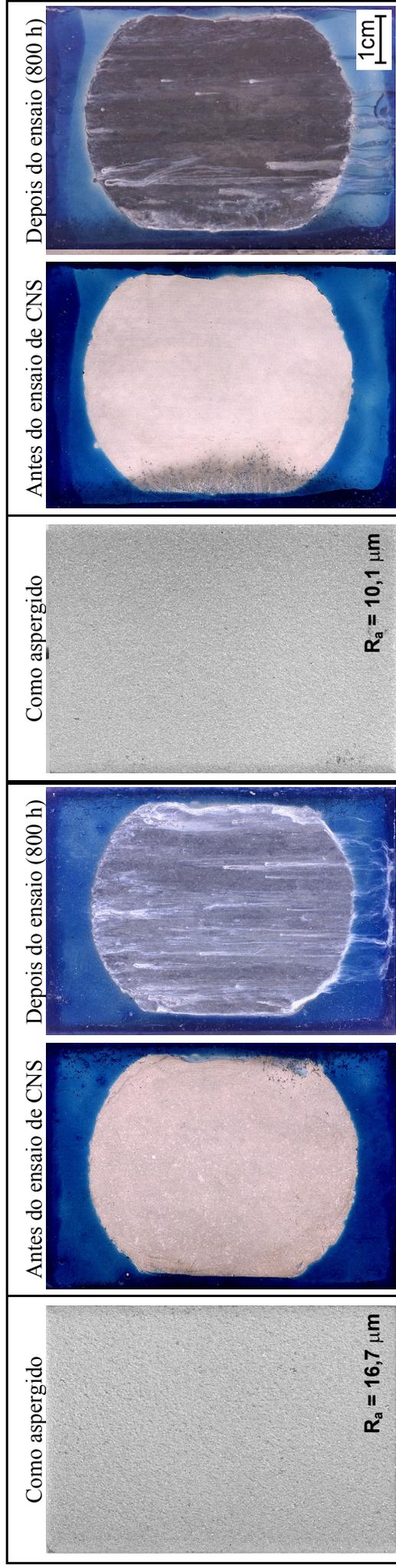


Figura II.8 – Diversos estágios de um corpo de prova ZnAl15 FS.

Figura II.9 – Diversos estágios de um corpo de prova ZnAl15 AS1.

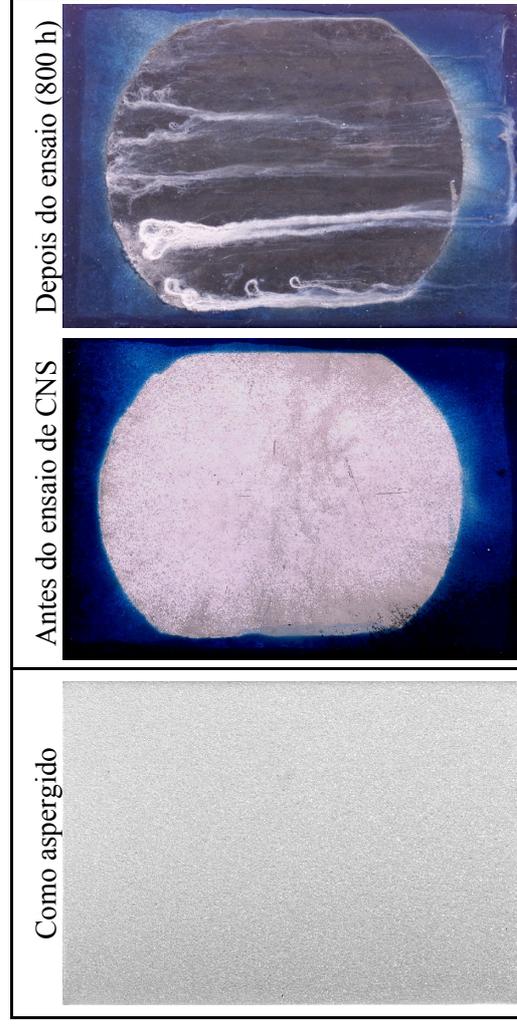


Figura II.10 – Diversos estágios de um corpo de prova ZnAl15 HW.

### Revestimentos de Al99,5+W<sub>2</sub>C

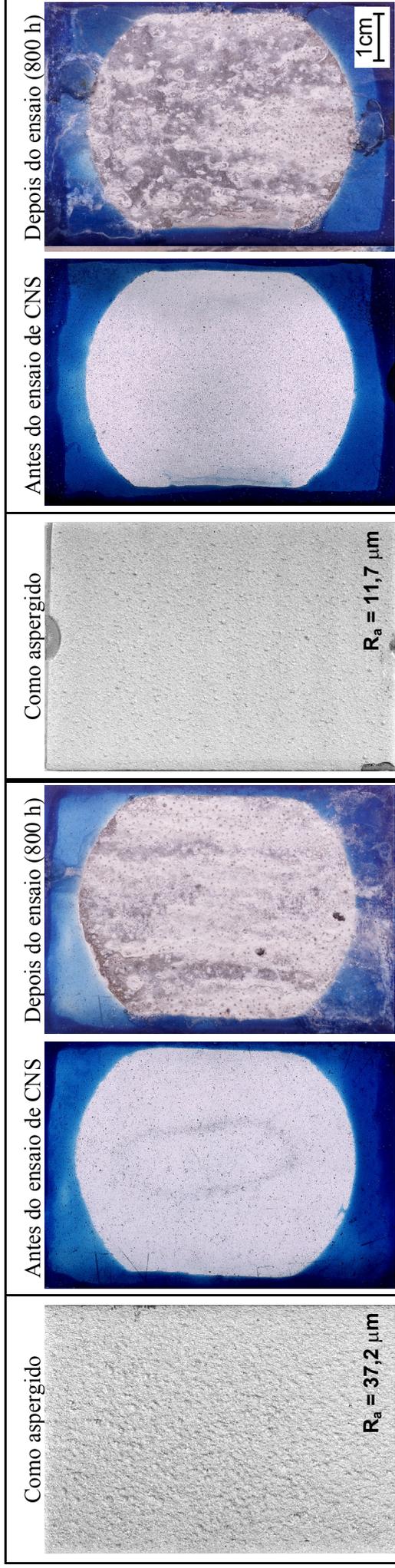


Figura II.11 – Diversos estágios de um corpo de prova Al99,5+W<sub>2</sub>C FS.

Figura II.12 – Diversos estágios de um corpo de prova Al99,5+W<sub>2</sub>C HW1.

### Revestimentos de X46Cr 13

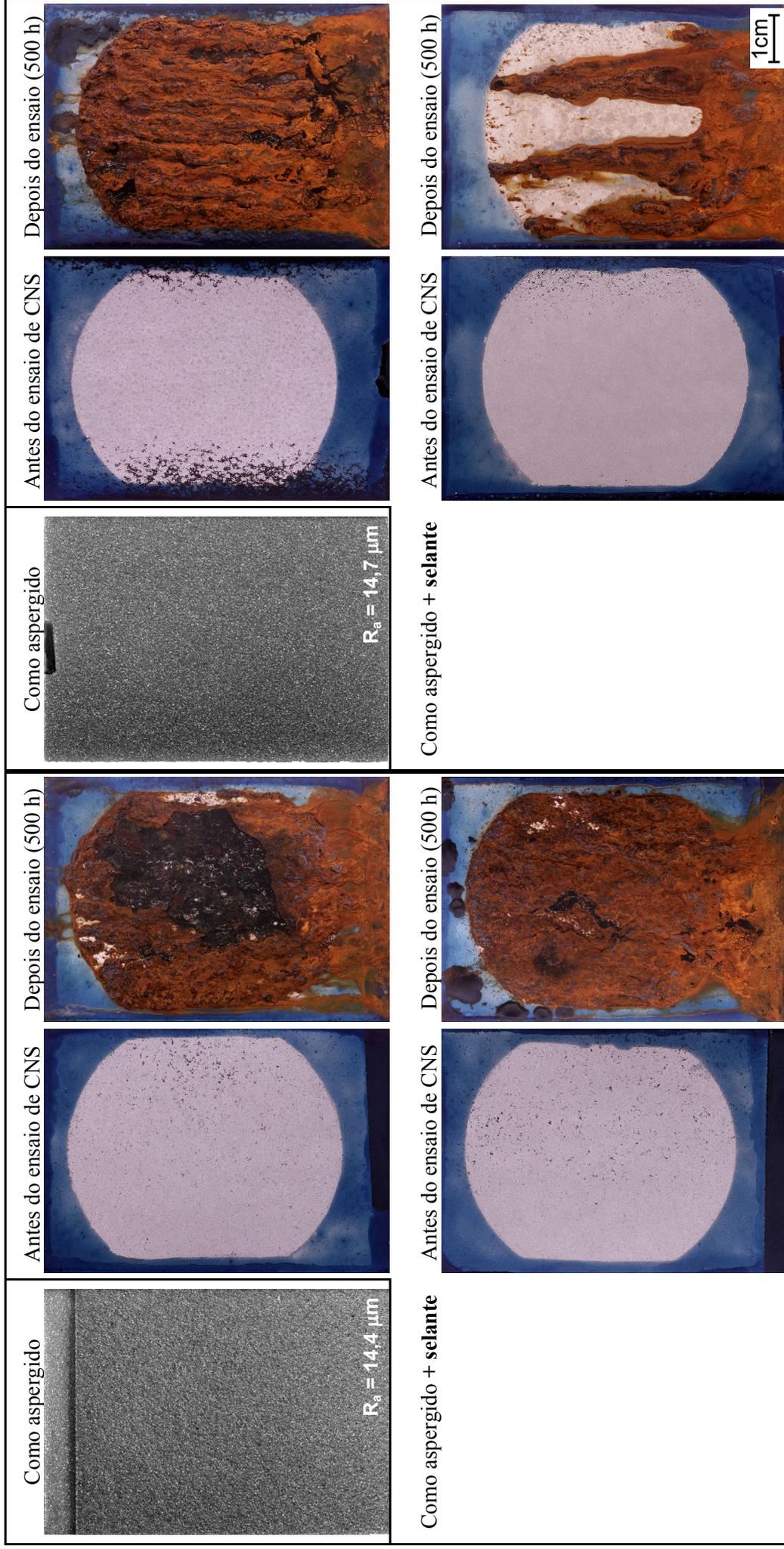


Figura II.13 – Diversos estágios de um corpo de prova X46Cr 13 FS.

Figura II.14 – Diversos estágios de um corpo de prova X46Cr 13 AS.

### Revestimentos de X46Cr 13

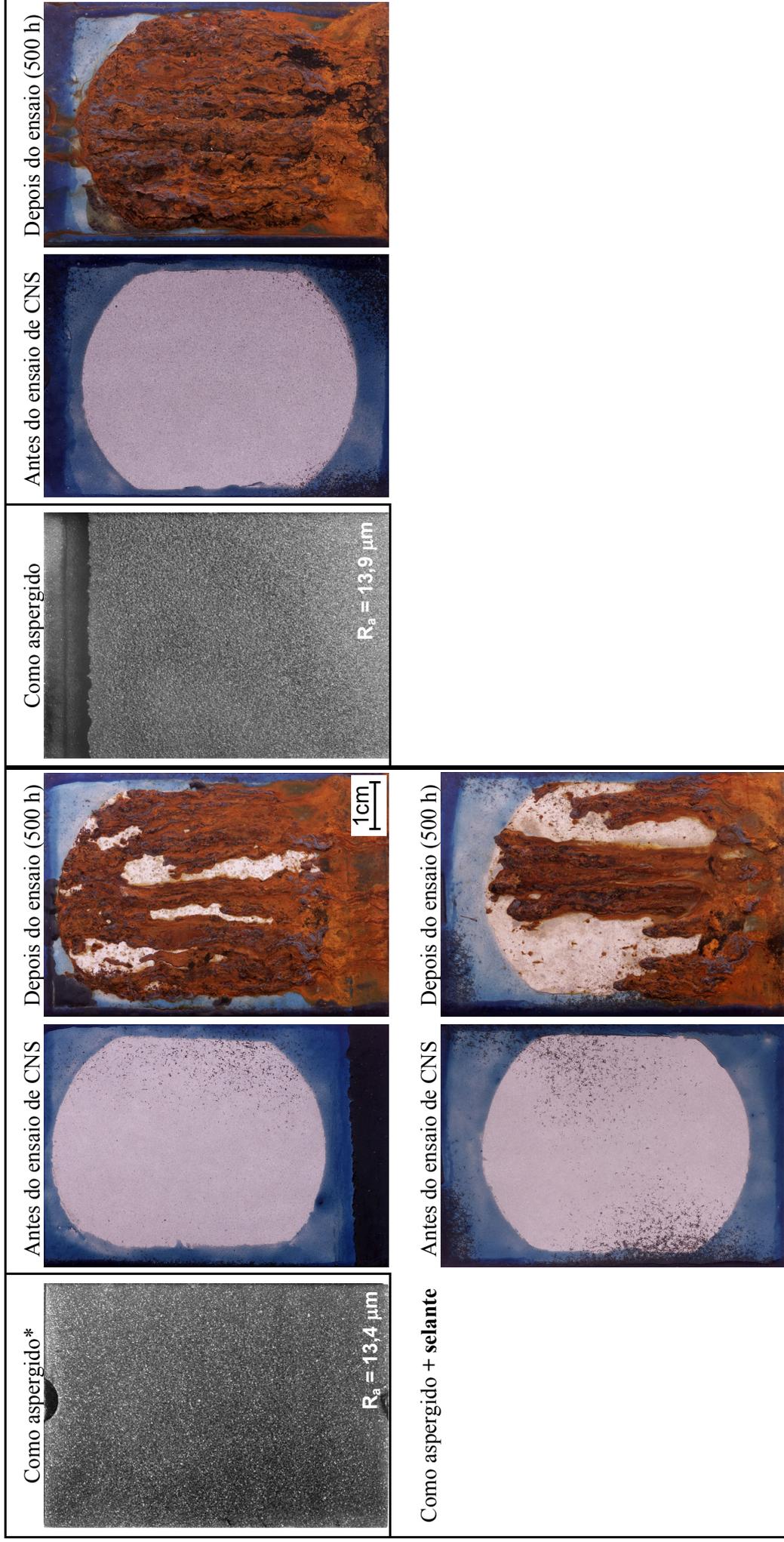


Figura II.15 – Diversos estágios de um corpo de prova X46Cr 13 HW1.

Figura II.16 – Diversos estágios de um corpo de prova X46Cr 13 HW3.

### Revestimentos de 316L

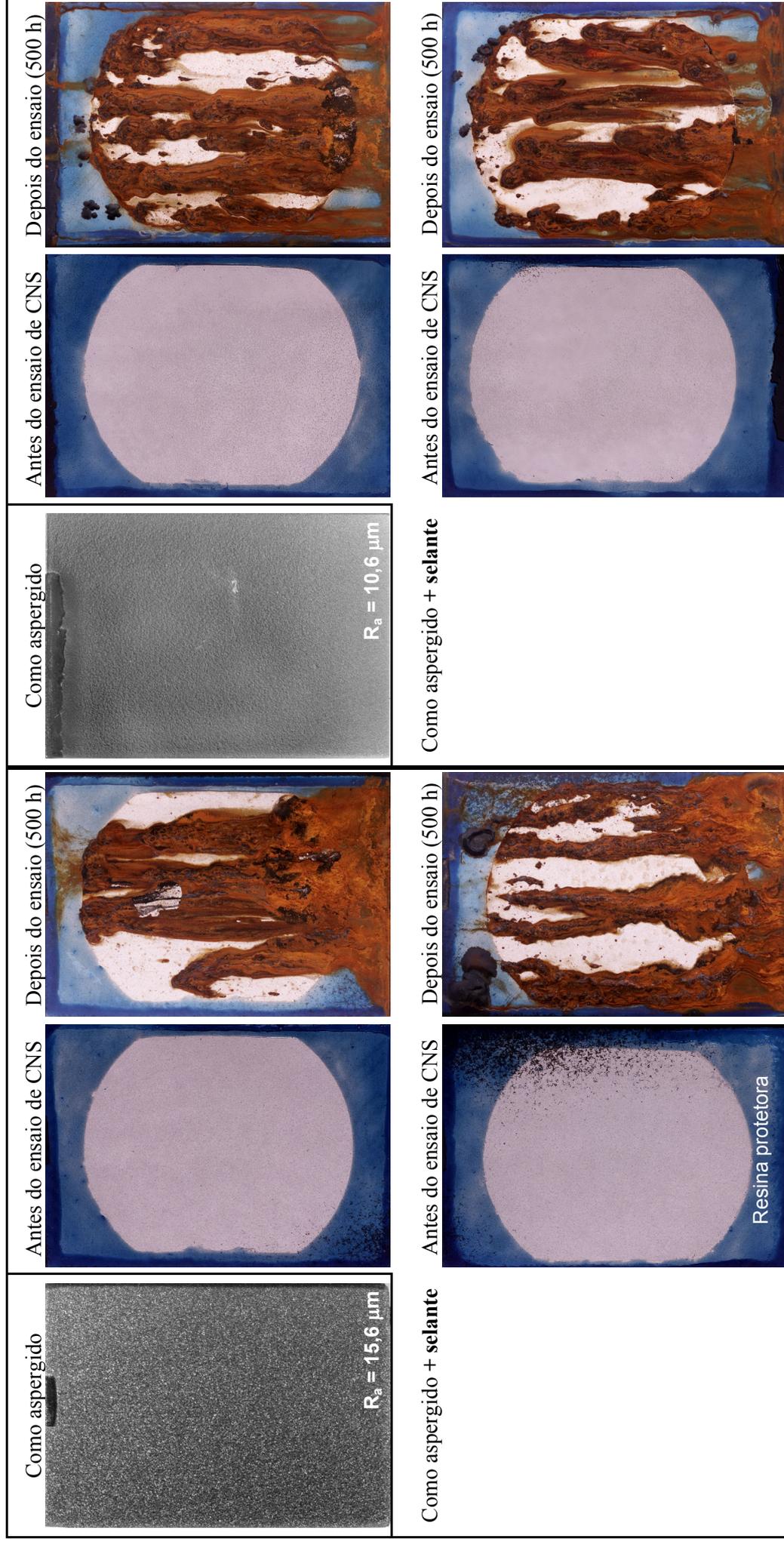


Figura II.17 – Diversos estágios de um corpo de prova 316L FS.

Figura II.18 – Diversos estágios de um corpo de prova 316L HV.

## Revestimento de 316L

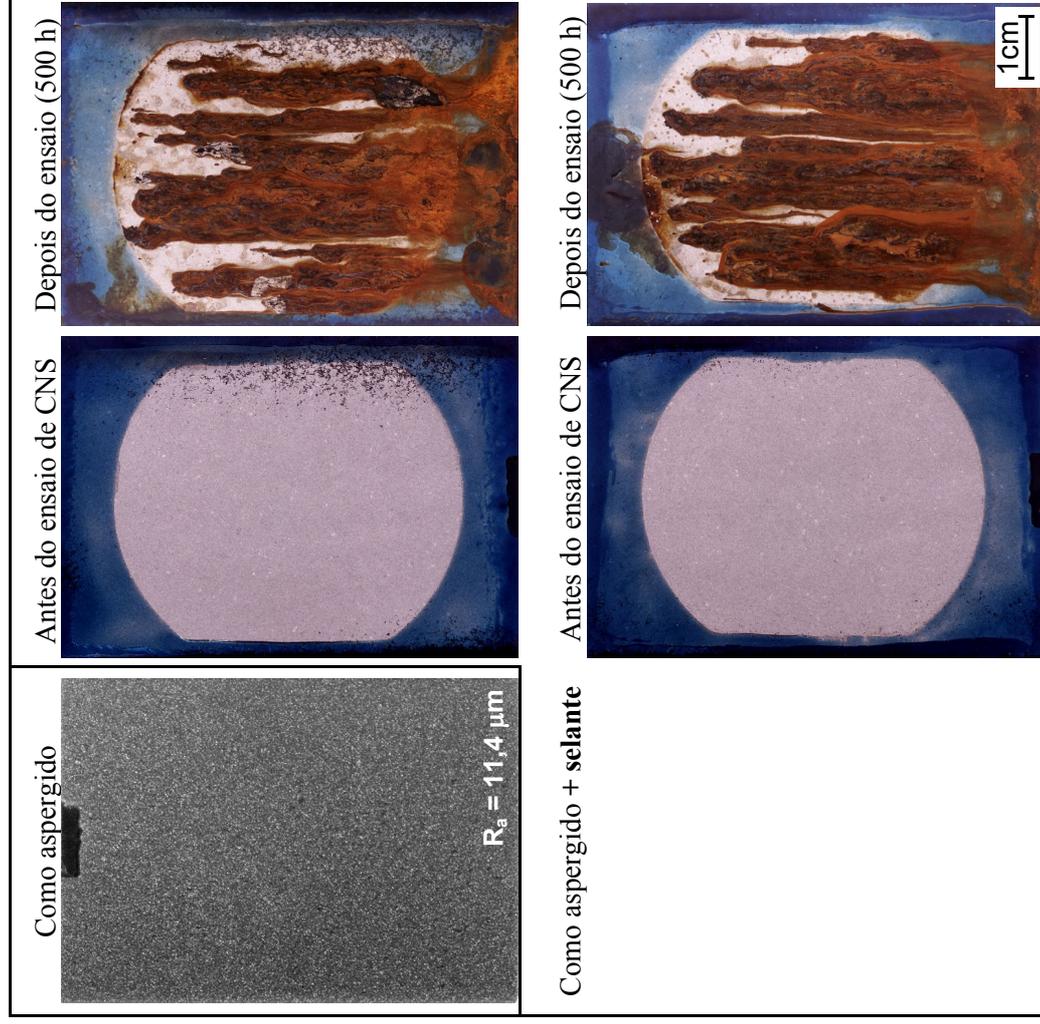


Figura II.19 – Diversos estágios de um corpo de prova 316L HW1.

### Revestimentos de Hastelloy C-276

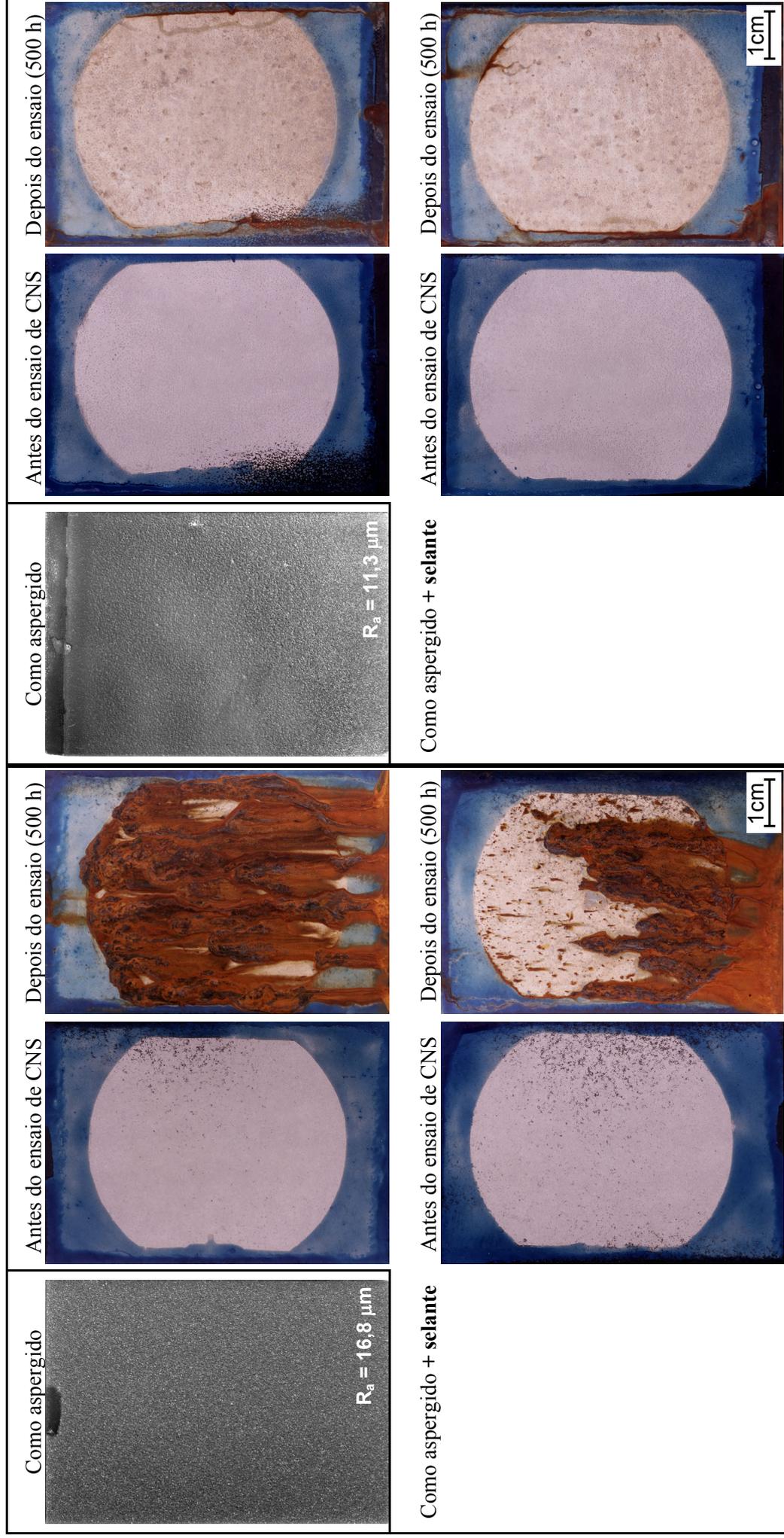


Figura II.20 – Diversos estágios de um corpo de prova **Hast. C-276 AS**.

Figura II.21 – Diversos estágios de um corpo de prova **Hast. C-276 HV**.

### Revestimentos de Hastelloy C-276

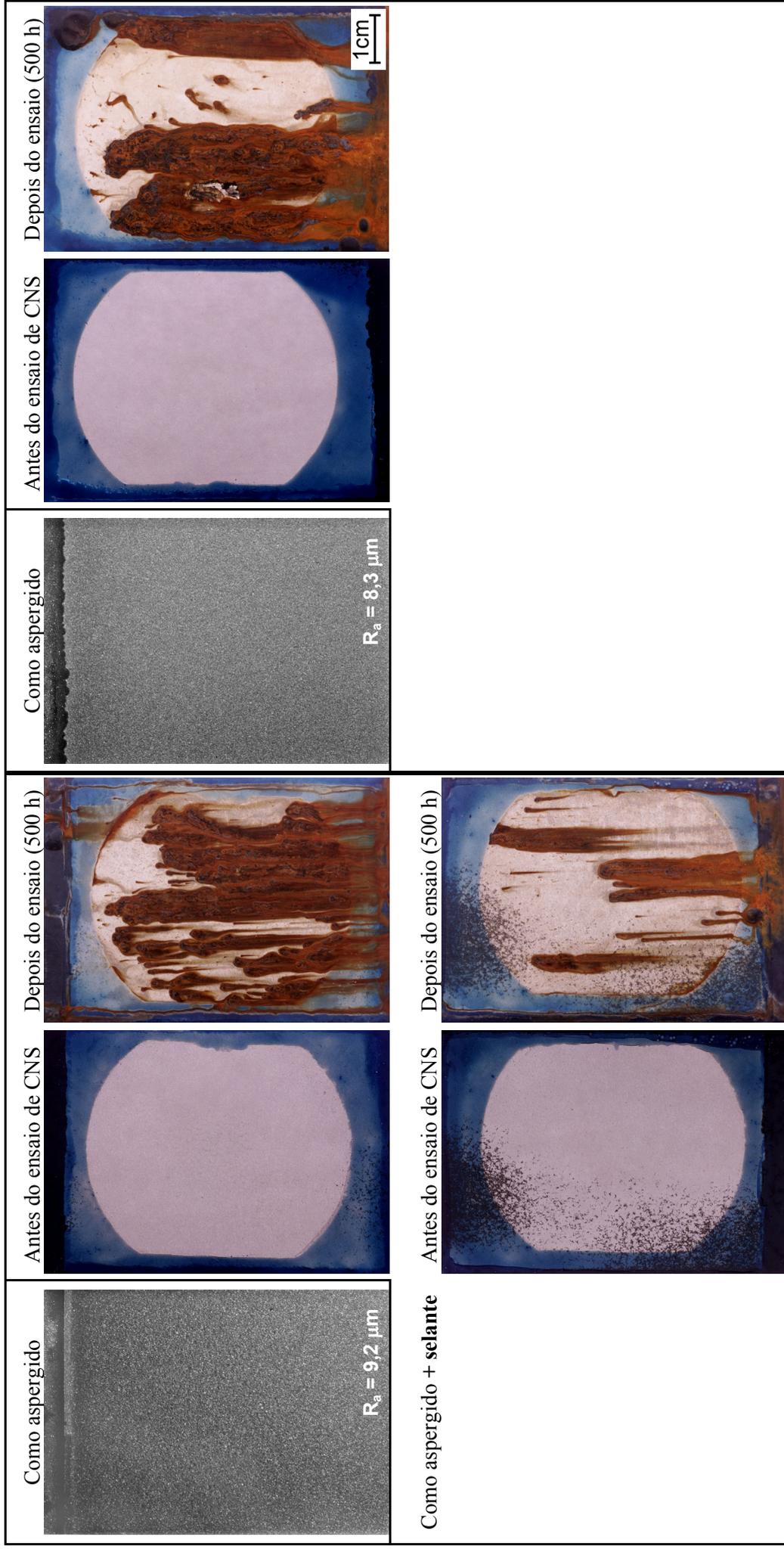


Figura II.22 – Diversos estágios de um corpo de prova **Hast. C-276 HW1**.

Figura II.23 – Diversos estágios de um corpo de prova **Hast. C-276 HW2**.

## Biografia do Autor

O autor nasceu em Itaiópolis-SC no dia 30 de novembro de 1966, filho do advogado Marcos Flávio de Oliveira Schiefler e da professora Miriam Kolb Schiefler. Iniciou seus estudos na E. B. Virgílio Várzea (1973-4), mudando-se em seguida para a cidade de Mafra-SC, onde completou o curso primário no G. E. Duque de Caxias (1975-6). Frequentou o curso ginásial no C. E. Barão de Antonina (1977-9) e no Colégio São José (1980), este na vizinha cidade de Rio Negro-PR. Na seqüência, cursou o científico no Colégio Mafrense, formando-se em Habilitação Básica em Química (1981-3). Prestou concurso vestibular para Engenharia Mecânica na UFSC em Florianópolis-SC e lá realizou seus estudos de graduação (1984-9), tendo colado grau em 20.01.90. Neste mesmo ano iniciou seu curso de Mestrado junto ao POSMEC/EMC da própria UFSC, atuando no Labmat – Laboratório de Materiais, sob orientação do Prof. Dr.-Ing. Aloísio N. Klein. O tema da Dissertação, defendida e aprovada em 29.07.93, foi “Tecnologia de Fabricação e Caracterização de Ímãs Nd-Fe-B”. Neste ínterim, casou-se com Maria Christina Ribas em abril de 1991, com a qual teve duas filhas: Flávia Beatriz (11 anos) e Isadora Christina (7 anos). Em 1992-93 lecionou Física no Colégio Catarinense e Matemática no Centro Pré-Universitário, ambos em Florianópolis, além de Física/Mecânica no Curso Pré-Vestibular do Colégio Mafrense, em Mafra-SC. Em julho de 1992, ingressou via concurso público no corpo docente do CEFET-PR, na cidade de Curitiba. Nos anos seguintes, dedicou-se à implantação e estruturação de novo currículo e facilidades laboratoriais da área de Materiais no então recém criado curso de Engenharia Industrial Mecânica. Foi nomeado coordenador em 1995 e exerceu esta função até 1998, sendo um dos responsáveis pelo processo de reconhecimento do curso junto ao MEC, no final de 1997. Desde o ingresso na Instituição CEFET-PR, vem dando continuidade à pesquisa e ministrando cursos nas áreas de Materiais e Fabricação Mecânica, bem como desenvolvendo trabalhos de consultoria técnica para diversas empresas. Em 1996 participou de programa de intercâmbio de dois meses na Universidade de Oviedo (Gijón), Espanha, integrando grupo de pesquisa na área de Fadiga de Materiais Compostos. Em 1998 esteve por três meses na Alemanha, onde participou de projeto de pesquisa no Instituto de Tecnologia dos Materiais da Universidade das Forças Armadas Federais, em Hamburgo. De volta ao Brasil, iniciou seus estudos de doutoramento na UFSC em abril de 1999 (atuando no Labsolda – Laboratório de Soldagem) e, em novembro do mesmo ano, mudou-se para a cidade de Bremen/Alemanha, onde frequentou até março de 2000 um curso de língua alemã junto ao Instituto Goethe. A partir de abril de 2000 voltou a residir em Hamburgo, dando continuidade ao seu curso de Doutorado na mesma Universidade (realização da totalidade dos experimentos e ensaios práticos). Após retornar a Florianópolis, em meados de 2002, passou a compilar o grande número de resultados experimentais e a escrever o presente trabalho. Em junho de 2003 reassumiu suas funções no CEFET-PR, quando, além de voltar a lecionar, foi eleito membro do Conselho Diretor da Instituição já em setembro do mesmo ano. Em abril de 2004, na mesma semana da defesa desta tese, assumiu a Gerência de Ensino e Pesquisa na Unidade Curitiba, quando passou a integrar também o Conselho de Ensino e a presidir a Câmara de Ensino de Ciências e Engenharias. Atualmente é Professor Adjunto II e, somados à dissertação e à tese, possui diversos artigos técnico-científicos publicados no Brasil e no exterior.

