

FORMAÇÃO DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO NA ASPERSÃO TÉRMICA

R. M.H.P. Rodriguez¹, J. M. da Silva², D. F. B. Lima³, R.S.C. Paredes⁴

Departamento de Mecânica, Caixa postal 19011, Curitiba-PR, CEP 81531-990 regina@demec.ufpr.br
^{1,3,4} Universidade Federal do Paraná- UFPR, Departamento de Engenharia Mecânica – DEMEC.

²Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo contribuir para o estudo da formação de óxido de alumínio através do processo de aspersão térmica por arco elétrico. A formação de óxido está relacionada com a fonte de calor e com a atmosfera no arco elétrico onde o alumínio é fundido e transferido por ar comprimido até o substrato. Destacamos ainda que a formação de óxido de alumínio inicia-se a uma temperatura muito elevada, >4000°C no arco elétrico, fenômeno que não ocorre em nenhum outro processo metalúrgico. Estes revestimentos são depositados com a finalidade de fornecer às estruturas “off shore” proteção por barreira contra a corrosão marinha, portanto, a formação de óxido de alumínio torna-se importante, por ser este óxido o que está em contato direto com o meio salino de corrosão. Neste trabalho será apresentado o comportamento eletroquímico através do levantamento de curvas potenciodinâmicas anódicas em meio salino 3,5%NaCl de revestimentos de alumínio sobre o aço, preparado pelo processo de aspersão a arco elétrico de última geração, com e sem pré-aquecimento do substrato e ainda comparar a influência do ar comprimido e do argônio na formação do óxido de alumínio como barreira protetora do aço.

PALAVRAS - CHAVES: aspersão térmica, óxido de alumínio, corrosão alumínio

INTRODUÇÃO

Os problemas com a corrosão são freqüentes e atingem os mais variados ramos de atividade industrial. Logo podemos considerar que a corrosão implica num dos mais importantes fatores econômicos, sem mencionar os graves problemas que podem vir a causar ao meio ambiente.

A corrosão pode ser entendida como a deterioração do material em virtude de reações ou interações com o meio a que esteja exposto. No caso dos metais esta deterioração é, na maioria das vezes resultante de uma reação química e/ou eletroquímica, na qual há a dissolução do metal. Em alguns casos essas reações podem resultar em produtos que agem como protetores do metal base e a esse processo chamamos de passivação, normalmente há a formação de um óxido.

Dentre os métodos utilizados para a proteção contra a corrosão pode-se citar os revestimentos nos quais o princípio básico da proteção é impedir o contato do meio corrosivo com o material que se deseja proteger. Os mecanismos de proteção que o revestimento impõe ao sistema podem ser resumidos como: por proteção catódica, anódica ou por barreira. Atualmente existem vários processos de deposição dos revestimentos, dentre os quais destacamos a aspersão térmica (AT).

Nos processos de aspersão térmica, os materiais de deposição são fundidos ou aquecidos em uma fonte de calor gerada no bico de uma pistola apropriada e, imediatamente após a fusão, o material finamente atomizado é acelerado por gás comprimido contra a superfície a ser revestida. Ao se chocarem contra a superfície, as partículas achatam-se, resfriam-se e aderem às irregularidades da superfície, originando-se assim uma camada de estrutura típica lamelar e diferente de qualquer outra forma metalúrgica. Essa estrutura típica apresenta inclusões de óxidos, vazios e porosidade⁽¹⁾.

Basicamente, o processo de AT podem ser classificado pelo tipo de fonte de calor utilizada na pistola de aspersão, podendo a fonte de calor ser gerada através de combustão, ou através de energia elétrica. No processo de energia elétrica pode ser gerada através de plasma ou por arco elétrico (ASP-“Arc Spray Process”)⁽²⁾.

A tecnologia de AT é, atualmente, o processo mais útil e efetivo para proteção contra a corrosão, sendo bastante utilizado nas indústrias de petróleo, de alimentos, infra-estrutura, entre outras. Diversos materiais são usados para proteção contra a corrosão depositados por AT, como

zinco, alumínio, aços inoxidáveis, além de alguns polímeros. O zinco e alumínio têm sido utilizados desde algumas décadas como proteção de aço estrutural em pontes e estruturas similares. Revestir grandes áreas, para ser econômico, requer altas taxas de aplicação e processos de alta eficiência de depósito, tais como os de combustão a chama e o arco elétrico⁽³⁾.

No processo ASP o arco elétrico é obtido por um diferencial de potencial no bico de uma pistola onde chegam dois arames do material que se deseja depositar. Forte jato de ar comprimido ou gás inerte como o argônio, é dirigido ao arco elétrico, na região em que o material é fundido, atomizando-o e projetando-o contra o substrato. As temperaturas geradas no arco elétrico são na ordem de 4000 a 6000°C, nesta temperatura o gás de transporte torna-se ionizado. No caso do alumínio que funde e oxida a elevada temperatura (no arco voltaico), as partículas projetadas no momento do impacto com o substrato rompem o filme óxido, permitindo com isso a deposição de alumínio a elevada temperatura, sendo possível nessa condição facilitar a difusão do alumínio no substrato^(4,5).

O alumínio é um material bastante utilizado na aspersão térmica para proteger o aço em meios agressivos, especialmente contra a corrosão marinha. O alumínio em contato com o ar possui a característica de formar óxido, ou seja passiva naturalmente. Este óxido é o responsável pela proteção contra a corrosão. Os óxidos de alumínio, podem aparecer em várias formas cristalinas e com grau de hidratação variáveis, do tipo $Al_2O_3 \cdot x H_2O$. As condições de formação ou processamento do alumínio determinam qual óxido, ou hidróxido será formado. Dados de literatura identificaram o $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, conhecido como "bayerite" em revestimentos de alumínio depositados pelo processo a chama⁽⁶⁾. No entanto há estudos que evidenciam um comportamento diferenciado comparando o processo a chama com o processo a arco elétrico. Tal estudo sugere que possa haver a formação do $Al_2O_3 \cdot 1H_2O$, chamada de "boehmite", no revestimento depositado por arco elétrico⁽⁴⁾.

A formação de óxidos está relacionada com a atmosfera pela qual são transferidas e depositadas as partículas fundidas ou superaquecidas no bico das pistolas de cada processo de AT⁽⁷⁾.

As principais fontes de oxidação são:

- o gás de transporte (mecanismo 1), geralmente ar comprimido (processo a chama e a arco elétrico). Há a reação entre a partícula e oxigênio ou elementos oxidantes presentes nos gases expelidos pela pistola.
- o ar do meio ambiente (mecanismo 2) que envolve a zona de transferência das partículas devido ao fluxo turbulento dos gases.
- e por último temos as partículas e/ou camadas já ancoradas ao substrato (mecanismo 3) e que ficam expostas ao ar do meio ambiente após deslocamento da pistola.

Através da análise dessas regiões descritas pela literatura, podemos sugerir a análise e inclusão de um quarto mecanismo de oxidação, ou seja, a oxidação que deve ocorrer na fonte de calor. Na chama, no processo de aspersão a chama, e no arco voltaico, no processo de aspersão a arco elétrico, pois nesse ponto temos alta temperatura, alumínio fundido e os constituintes do ar comprimido. Além de que no arco elétrico a atmosfera dos gases de transferência, nitrogênio e oxigênio, formada pela dissociação do ar a elevada temperatura, gera condições favoráveis à oxidação, mais especificamente a passivação instantânea do alumínio.

MATERIAIS E MÉTODOS

No sentido de identificar o mecanismo de formação dos óxidos de alumínio depositados por AT por arco elétrico, foi estudado o comportamento do revestimento de alumínio como proteção do aço, contra a corrosão marinha. Foi realizado ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica anódica para os revestimentos, com e sem pré-aquecimento do substrato, e, ainda foi utilizado como gás de transferência o ar comprimido e o argônio, para avaliar os mecanismos de formação do óxido com a influência do gás, e conseqüentemente o comportamento frente ao corrosivo de teste.

Preparação dos corpos de prova por aspersão térmica

Foram utilizados no processo a arco elétrico ASP, para revestir o aço ASTM 283 C, sendo preparado um corpo de prova para cada processo, com e sem pré-aquecimento, com ar comprimido e com argônio, utilizando as seguintes dimensões: 160x50x9,6 mm para os ensaios eletroquímicos.

Para a obtenção da limpeza e rugosidade superficial do aço foi utilizado jateamento abrasivo com óxido de Al branco (granulometria 30 / Alundum 38 A), pressão 100 psi, distância 100 mm. O grau de limpeza Sa3, foi obtido por comparação com os padrões de qualidade superficial publicados pela norma NACE RMN - 01 70. Para a utilização da temperatura pré-aquecimento foi considerada a norma AWS C2.18/93, que recomenda um pré-aquecimento do substrato da ordem de 120 °C. As condições de AT foram⁽⁸⁾ para a deposição do alumínio utilizando arame de Al Øs 2,5 e 3,2mm.

Avaliação da resistência a corrosão dos revestimentos de Al

Para a verificação da estabilidade química dos óxidos de alumínio formados nos revestimentos de alumínio foram utilizados testes de corrosão eletroquímico de polarização potenciodinâmica anódica de caráter instantâneo de acordo ao seguinte procedimento: Foram realizados ensaios potenciodinâmicos anódicos em células de teflon, composta de de um compartimento com entradas separadas para o eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE), uma para o contra eletrodo de platina e o fundo da célula o eletrodo de trabalho, utilizando-se para tal um potenciostato MODEL 173 POTENCIOSTAT/GALVANOSTAT. Os mesmos foram conduzidos em triplicata a uma taxa de varredura de 0,6 V/h (0,2mV/s) em solução de 3,5% NaCl. O procedimento de polarização era iniciado após 30 minutos de imersão do corpo de prova (cp). Durante este período foi monitorada a evolução do potencial de corrosão (E_{cor}) em relação a um eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaio eletroquímico do processo a arco elétrico utilizando ar comprimido

Na figura 1 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica anódica dos revestimentos de alumínio depositados por AT utilizando como gás de transporte o gás comprimido. Sem e com pré aquecimento do substrato, respectivamente.

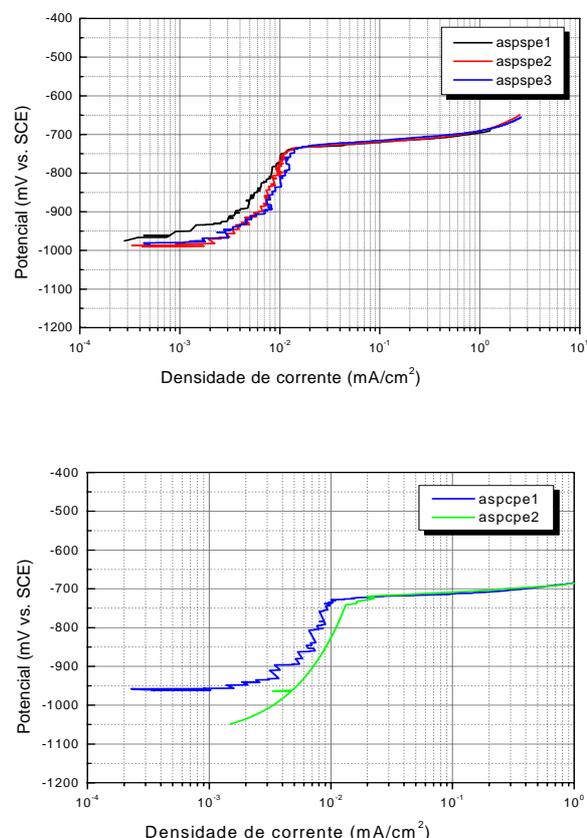


Figura 1. Curva de polarização do processo utilizando ar comprimido sem e com pré-aquecimento.

A figura 1 mostra um potencial de corrosão próximo de -980mV , para o processo sem pré-aquecimento e -1000mV , para o processo com pré-aquecimento, seguidos por um pequeno intervalo de passivação e uma região ativa próximo de -700mV .

O efeito do pré-aquecimento do substrato no processo a arco elétrico, sugere não haver diferença no comportamento da curva, no ensaio eletroquímico, visto que a corrente de passivação é em torno de $14\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $11\mu\text{A}/\text{cm}^2$, para o processo sem e com pré-aquecimento, respectivamente. A utilização do pré-aquecimento pode ser justificada para garantir superior aderência do revestimento de alumínio^(3,4).

Ensaio eletroquímico do processo a arco elétrico utilizando argônio

Na figura 2 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica anódica dos revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica utilizando como gás de transporte o gás o argônio. Sem e com pré-aquecimento do substrato, respectivamente.

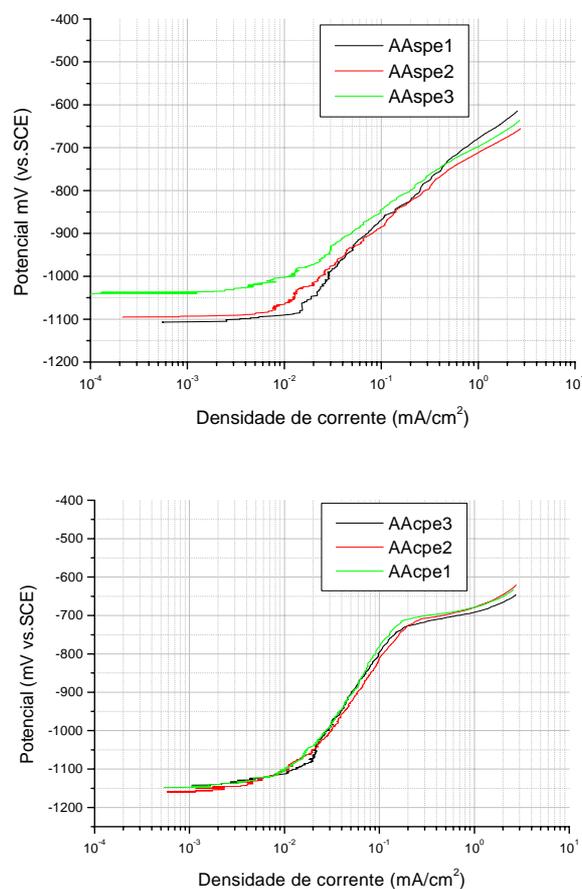


Figura 2. Curva de polarização do processo utilizando argônio, sem e com pré-aquecimento.

Para o processo que utiliza o gás de transporte, como sendo o argônio, podemos observar um potencial de corrosão de -1080mV , para o processo sem pré-aquecimento e de -1140mV , para o processo com pré-aquecimento.

O comportamento da curva é diferente no processo sem pré-aquecimento, pois não apresenta nitidamente, o trecho final de passivação, que ocorre em torno de -700mV , como aparece no processo com pré-aquecimento. O trecho de passivação no processo com pré-aquecimento, ocorre entre -1100 a -700mV . Esse comportamento com pré é semelhante se comparado ao que utiliza o ar comprimido.

Ao comparar o efeito do pré-aquecimento, ainda na figura 2 identificamos que há uma inclinação maior (em relação ao eixo Y) no processo sem pré-aquecimento em relação ao com pré-

aquecimento. Isso indica que estamos em presença de uma passivação menos efetiva gerando um filme óxido mais defeituoso. Essa inclinação é considerada como uma passivação menos efetiva em relação a formação do óxido de cromo no aço inoxidável austenítico, onde o trecho de passivação é apresentado paralelo ao eixo y, mostrando que o óxido de cromo formado não contém defeitos⁽⁹⁾.

A corrente de passivação em torno de $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para o processo com pré-aquecimento é muito superior as correntes de passivação encontradas nos processos que utilizam o ar comprimido. Essa diferença pode ser explicada, entendendo que no caso de se utilizar o argônio, como gás de transporte, o mecanismo de oxidação principal é o mecanismo que considera a oxidação gerada no revestimento exposto ao meio ambiente (mecanismo 3), e eventualmente poderia também atuar o mecanismo 2 e, com isso há a formação de um óxido mais fraco, uma vez que ocorre a menor temperatura ($<600^\circ\text{C}$), em relação ao óxido formado no arco (mecanismo 4), com ar comprimido que possui mais oxigênio disponível para promover a oxidação a elevada temperatura. Além do fato que, quando se utiliza argônio devemos ter menos óxido formado, o qual é o responsável pela proteção contra a corrosão.

Considerando que o potencial de corrosão do aço em NaCl (3,5%) é em torno de -700mV (ECS), os processos a arco elétrico, utilizando ar ou argônio, com e sem pré-aquecimento podem oferecer proteção ao aço por proteção catódica, uma vez que os potenciais de corrosão dos revestimentos são em torno de -1000mV , logo entrando esses dois materiais em contato, o revestimento pode se comportar como ânodo de sacrifício em relação ao aço, além da proteção por barreira.

Segundo a literatura⁽¹⁰⁾ a proteção contra a corrosão, em especial atmosferas marinhas, é beneficiada pela presença de teor de óxidos na faixa de 2,5 a 3,0% no processo a arco elétrico, embutidos na camada e os formados na superfície da camada de alumínio. Através desse estudo podemos identificar que no processo que utiliza argônio o teor de óxido deve ser menor que 2,5%.

CONCLUSÕES

No revestimento depositado por arco elétrico e ar comprimido o efeito do pré-aquecimento do substrato não apresentou um comportamento diferenciado no ensaio eletroquímico.

Quando utilizado argônio como gás de transporte o poder protetor do alumínio depositado em substrato com e sem preaquecimento, poderia ser similar, mais a região de preservação do estado passivo do substrato sem preaquecimento indica a presença de uma região muito defeituosa.

Quando comparado o poder protetor entre as superfícies de alumínio depositado com ar comprimido e com argônio. Pode-se concluir que o alumínio depositado com ar comprimido tem maior poder protetor.

Dentre os mecanismos de oxidação estudados, para o processo a arco elétrico, pode-se concluir que a oxidação gerada na fonte (mecanismo 4) é um dos principais formadores do óxido de alumínio encontrados no revestimento, quando utilizamos gás de transporte com oxigênio em condições de reagir, no caso o ar comprimido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Thorpe, M.L. Thermal Spray. Advanced Materials & Processes, p. 50-61. 5/1993
2. ABS - Associação Brasileira de Soldagem / Curso de Metalização. 36p. 1994
3. Lima, C. C. ; Trevisan, R. Aspersão térmica – fundamentos e aplicações. São Paulo: Artliber Editora, 1ed. 2001.148p.
4. Paredes, R. S. C. Estudo de revestimentos de alumínio depositados por três processos de aspersão térmica para a proteção do aço contra a corrosão marinha. Florianópolis-SC:FEM, UFSC, 1998. Tese (Doutorado)- Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, 1998. 245p.
5. Krokmal, A .M. Increasing the Endurance of Structural Steels by Metallizing with Aluminum. Plenum Publishing Corporation, p 376-380. 1990.

6. Moram A.L. and Shaw B.A. "In situ Evaluation of Oxide Formation in Aluminium Thermal Spray Coatings", J. Electrochem. Soc.: ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, p. 2773-2774. November 1988.
7. Zimmermann, S. and Kreye, H. Testes de corrosão em camadas térmicamente aspergidas. Curso de especialização "Proteção contra a corrosão por revestimentos depositados por aspersão térmica", realizado na UFSC/EMC/Labsolda - Florianópolis. Abril 1997.
8. Cortés P. R., Buschinelli J. A e Piza M. Aderência e microestrutura de revestimentos de alumínio depositados por três processos de aspersão térmica. 2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo Brasil 1997.
9. Sedriks, A. J., Corrosion of Stainless Steels- Ch.3, J. Wiley & Sons, New York. 1979.
10. Krienbuehl, P.K., Widmer, K. Corrosion protection by arc sprayed aluminum: new developments. Swiss Aluminum Ltda, p.436-442. Switzerland 1974.

FORMATION OF ALUMINUM OXIDE IN THE THERMAL SPRAY PROCESS

R. M.H.P. Rodriguez¹, J. M. da Silva², D. F. B. Lima³, R.S.C. Paredes⁴

Department of Mechanical Engineering (DEMEC), Sector of Technology Federal University of the Paraná (UFPR), CX 19011, CEP 81531-990 Curitiba PR, Brazil regina@demec.ufpr.br.

^{1,3,4} Federal University of the Paraná - UFPR, Department of Mechanical Engineering (DEMEC).

²Institute of Technology for Development – LACTEC

ABSTRACT

This work has as objective to contribute for the study of the aluminum oxide formation through the process of thermal spray for electric arc. The oxide formation is related with the source of heat and the atmosphere in the electric arc where the aluminum casting and is transferred by air compressed until the substratum. We still detach that the aluminum oxide formation initiates it a very high temperature, > 4000°C in the electric arc, phenomenon that does not occur in none another metallurgic process. These coverings are deposited with the purpose to supply to the structures off shore protection for barrier against the sea corrosion, therefore, the aluminum oxide formation become important, for being this oxide what this in direct contact with the half saline of corrosion. In this work 3,5%NaCl of aluminum coverings will be presented the electrochemical behavior through the survey of anodic potenciodinamic curves in half saline on the steel, prepared for the spray process the electric arc of finishes generation, with and without preheating of the substratum and still comparing the influence of compressed air and the argon in the formation of aluminum oxide as protective barrier of the steel.

WORDS - KEYS: Thermal Spray, aluminum oxide, corrosion aluminum