

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO EM REVESTIMENTOS DE ALUMÍNIO OBTIDOS POR ASPERSÃO TÉRMICA EM MEIO DE BICARBONATO DE SÓDIO

Regina M.H.Pombo Rodriguez¹, Ramón S.Cortés Paredes², José Maurílio da Silva³

Copyright 2003, 7ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na 7ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, realizada no período de 09 a 12 de Setembro de 2003, em Florianópolis - SC. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pela Comissão Técnica do Evento, seguindo as informações contidas na sinopse submetida pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho Técnico, como apresentado, não foi revisado pelos patrocinadores do 7 COTEQ. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material, conforme apresentado, não necessariamente reflete as opiniões das Associações envolvidas, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da 7ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos.

Abstract

The covering use deposited for thermal aspersion has been studied as protection against the corrosion. In this work the electrochemical covering behavior is presented aluminum on the steel, prepared for the processes of thermal aspersion the flame and the electric arc of last generation, with and without preheating of the substratum. The electrochemical behavior was evaluated through the survey of anodic potenciodynamic curves in way of NaHCO₃ 0,75M considered a moderately aggressive way. All the coverings had presented an effective passivação. The potentials of corrosion found for the process the flame had been of -750mV (SCE) and -900mV(SCE) respectively for the processes without and with preheating of the substratum. For the process the arc these values had been of -850mV(SCE) for the processes without and with preheating. Considering that in the steel the potential of corrosion in way of sodium bicarbonate is of -400mV(SCE) all coverings they offer one adequate cathodic protection. The passivação chains had been of 120mA/cm², 80mA/cm², 90mA/cm² and 50mA/cm² for the process the flame without and with preheating and arc without and with preheating, respectively. The preheating of the substratum generates a more protective covering. The aluminum coverings gotten by thermal aspersion offer one adequate protection against the corrosion.

Resumo

O uso de revestimentos depositados por aspensão térmica tem sido estudado como proteção contra a corrosão. Neste trabalho está apresentado o comportamento eletroquímico de revestimentos de alumínio sobre o aço, preparado pelos processos de aspensão térmica a chama e a arco elétrico de última geração, com e sem pré-aquecimento do substrato. O comportamento eletroquímico foi avaliado através do levantamento de curvas potenciodinâmicas anódicas em meio de NaHCO₃ 0,75M considerado um meio modera-damente agressivo. Todos os

¹ Doutoranda, Professora – UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

² Doutor, Engenheiro – INSTITUTO DE PESQUISA PARA O DESENVOLVIMENTO

³ Doutor, Gerente de unidade – INSTITUTO DE PESQUISA PARA O DESENVOLVIMENTO

revestimentos apresentaram uma efetiva passivação. Os potenciais de corrosão encontrados para o processo a chama foram de -750mV (SCE) e de -900mV (SCE) respectivamente para os processos sem e com pré-aquecimento do substrato. Para o processo a arco estes valores foram de -850mV (SCE) para os processos sem e com pré-aquecimento. Considerando que no aço o potencial de corrosão em meio de bicarbonato de sódio é de -400mV (SCE) todos os revestimentos oferecem uma adequada proteção catódica. As correntes de passivação foram de $120\mu\text{A}/\text{cm}^2$, $80\mu\text{A}/\text{cm}^2$, $90\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para os processo a chama sem e com pré-aquecimento e arco sem e com pré-aquecimento, respectivamente. O pré-aquecimento do substrato gera um revestimento mais protetor. Os revestimentos de alumínio obtidos por aspersão térmica oferecem uma adequada proteção contra a corrosão.

Palavra-chave: aspersão térmica, corrosão alumínio, meio NaHCO_3

Introdução

A corrosão implica num dos mais importantes fatores econômicos da atualidade, logo há uma necessidade crescente de entender os mecanismos corrosão e de proteção que atuam entre os diversos materiais e os meios corrosivos. Os revestimentos depositados por aspersão térmica são uma das possibilidades de proteção contra a corrosão. Basicamente o processo consiste em aquecer o material até a fusão e projetá-lo através de um gás comprimido contra um substrato. Os processos de aspersão são classificados de acordo com a fonte de calor utilizada para o aquecimento, logo estão divididos em fontes geradas por arco elétrico ou por chama oxiacetilênica. Os processos a arco elétrico (ASP) e processo a chama (FS) formam utilizados para revestir o aço com alumínio e avaliar por métodos eletroquímicos o comportamento deste revestimento num meio corrosivo de NaHCO_3 .

1. Revisão

A corrosão normalmente é citada como sendo a destruição ou deterioração de um corpo sólido, sob a ação química ou físico-química não intencional, ou seja, não provocada, associada ou não a fatores mecânicos. Ação esta que se inicia na superfície resultando na passagem de seus componentes ao estado de combinação com as substâncias do meio a que estão expostas.

Uma visão importante é analisar a forma como esta corrosão ocorre e qual o comportamento protetor do metal frente ao meio corrosivo. Sabe-se que alguns materiais metálicos na presença de oxigênio, podem formar óxidos que ajudam na proteção, ou seja a corrente de dissolução do metal é baixa, normalmente identifica-se esse fenômeno como passivação.

Um exemplo bastante conhecido deste fenômeno é a propriedade que o elemento cromo, contido no aço inoxidável, tem de oxidar e formar um filme passivo, Cr_2O_3 , que é estável e altamente resistente a diferentes meios corrosivos. Comportamento similar ocorre com o alumínio que passiva na presença de oxigênio O_2 que forma Al_2O_3 .

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

O estado de passivação caracteriza-se por apresentar baixas densidades de corrente, constantes ao longo de uma ampla faixa de potencial. Uma corrente de passivação em torno de $1,0\mu\text{A}/\text{cm}^2$, corresponde a taxas de corrosão da ordem de um milésimo de mm/ano, desprezível, portanto, em termos de vida útil de estruturas e equipamentos. Quanto menor o valor de i_{pas} , menor a taxa de corrosão do filme passivo e conseqüentemente maior o seu poder protetor.

O comportamento potenciodinâmico anódico de metais ou ligas apresentam o trecho de passivação, nas curvas de potencial (E) x densidade de corrente (i), com uma certa inclinação a qual normalmente é considerada como uma passivação menos efetiva que o aço inoxidável austenítico, considerado como padrão (inclinação 0°) pelo fato de ocorrer a formação do óxido de cromo Cr_2O_3 , como já mencionado anteriormente.

A aspersão térmica, ou “thermal spray”, é um grupo de processos nos quais materiais metálicos ou não metálicos, finamente divididos, são depositados em condição fundida ou semifundida sobre um substrato preparado, formando um depósito aspergido (LIMA & TREVISAN, 2001; Machine Desig, 1998; van den BERGE, 1998).

Nos processos de AT, 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 (SAMPSON, 1997). 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 (DORFMAN, 2002) e diferente de qualquer outra forma metalúrgica. Essa estrutura típica apresenta inclusões de óxidos, vazios e porosidade.

Basicamente, o processo de aspersão térmica está 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 por combustão destacamos o mais antigo que utiliza o gás acetileno, conhecido como processo a chama. Se utilizado o material na forma de arame, FS-“flame spray”. No processo por energia elétrica esta pode ser gerada através de plasma ou por arco elétrico (ASP-“arc spray process”).

Revestimentos depositados por aspersão térmica são aplicados tipicamente para proteção contra a corrosão, especialmente o alumínio e zinco, os quais oferecem diferentes mecanismos de proteção. Nesses revestimentos a atividade eletroquímica, a proteção catódica oferecida ao aço, a formação de produtos de corrosão (depósitos calcáreos) bloqueiam os defeitos e determinam a sua resistência à corrosão.

Estudos de revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica tem sido investigado muito recentemente (RODRIGUEZ et al., 2002, PAREDES, 1998; MENEZES, 2003) porém em meio salino de teste o qual simula a corrosão marinha. No entanto o comportamento de revestimentos de alumínio em meio de bicarbonato de sódio não tem sido explorado. Logo o objetivo deste estudo é entender o comportamento de revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica pelos processos a chama e a arco elétrico em meio de bicarbonato de sódio 0,75M, meio que simula a corrosão atmosférica.

2. Materiais e Métodos

2.1 Preparo dos corpos de prova

Foram utilizados os processos de aspersão por chama FS e arco elétrico ASP, para revestir o aço ASTM 283 C, sendo preparado um corpo de prova para cada processo, com pré-aquecimento do substrato. Utilizando como gás de transporte o ar comprimido, utilizando as seguintes dimensões: 160x50x9,6 mm. Para a obtenção da limpeza e rugosidade superficial do aço foi utilizado jateamento abrasivo com óxido de Al branco (granulometria 30), 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 utilizadas segundo Cortés et al. (1997) para a deposição do alumínio utilizando arame de Al Ø de 3,2mm.

2.2 Procedimento para o ensaio de polarização potenciodinâmico anódico

Para a verificação da estabilidade química dos óxidos de alumínio formados nos revestimentos de alumínio foram utilizados testes de corrosão eletroquímicos de polarização potenciodinâmica anódica de caráter instantâneo de acordo ao seguinte procedimento: Foram realizados ensaios potenciodinâmicos anódicos em células de teflon, composta 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 foi o eletrodo de trabalho. Foi utilizado um potenciostato MODEL 173 POTENCIOSTAT/GALVANOSTAT. Os ensaios foram conduzidos em triplicata a uma taxa de varredura de 0,6 V/h (0,2mV/s) em solução de 0,75M de NaHCO₃. O procedimento de polarização foi iniciado após 30 minutos de imersão do corpo de prova (cp).

3 Resultados

Para identificar o comportamento dos revestimentos de alumínio obtidos por aspersão térmica utilizando os processos a arco elétrico (ASP) e a chama (FS) com e sem pré-aquecimento do substrato, em meio de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) 0,75M, são apresentados resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica anódica.

Inicialmente foi avaliado o arame de alumínio utilizado para a aspersão, utilizando duas velocidades de varredura nos ensaios, com a finalidade de conhecer o comportamento eletroquímico do alumínio e definir as condições para os ensaios nos revestimentos de alumínio depositados por aspersão. As curvas relativas a este ensaio são apresentadas nas figuras 1 e 2.

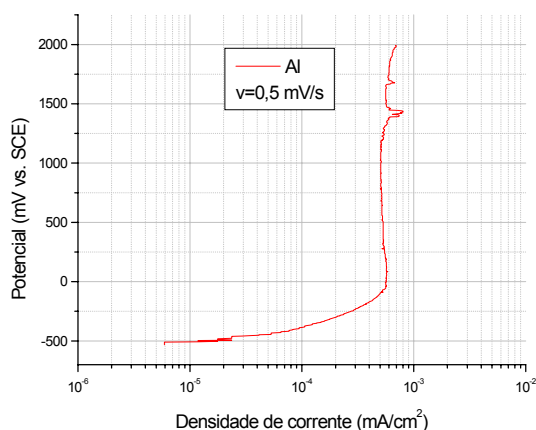


Figura 1. Curva de polarização potenciodinâmica anódica do arame de alumínio em meio de NaHCO_3 (0,75M), $v=0,5\text{mV/s}$.

Com a velocidade de varredura de 0,5 mV/s pode-se verificar o comportamento do alumínio. Nesta velocidade observa-se que o alumínio apresenta um comportamento passivo em torno de 0 mV (SCE), e mostra esse comportamento passivo bem definido até +2000mV, o qual foi o ponto final do ensaio. Dependendo da agressividade do meio ao filme não se consegue perceber a região de transpassivação do alumínio, devido ao alto potencial necessário para que ocorra a dissolução do metal através do filme, este fato é comentado por Betova, et al. (2001).

Analisando o ensaio a esta velocidade, passamos a trabalhar com a velocidade recomendada, conforme as normas que procuram usar uma velocidade de varredura em torno de 0,2 mV/s (6V/h). Uma vez definidos os potenciais iniciais e finais do ensaio, na figura 2 estão representadas as curvas do mesmo arame de alumínio utilizado para a aspensão, e preparado conforme o procedimento descrito.

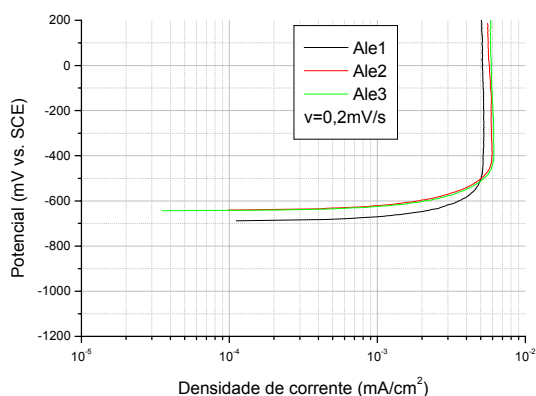


Figura 2. Curva de polarização potenciodinâmica anódica do arame de alumínio em meio de NaHCO_3 (0,75M).

Na figura 2 podemos observar um potencial de corrosão em torno de -680mV e um trecho de passivação iniciando em -500mV permanecendo até $+200\text{mV}$, ponto final do ensaio.

Vale ressaltar que este comportamento da curva, especialmente em relação ao trecho de passivação, apresenta-se como uma reta em relação ao eixo y, comportamento que difere em dois aspectos do comportamento apresentado pelo arame de alumínio em meio de 3,5% de NaCl, (Rodríguez et al., 2002). O trecho de passivação do alumínio no meio de NaCl, 3,5% apresenta uma inclinação em relação ao eixo Y e apresenta também um trecho de transpassivação, o que não foi identificado no ensaio com bicarbonato de sódio. Esse comportamento pode ser explicado em função de que o íon cloreto é muito mais agressivo. No entanto, a corrente de passivação apresenta-se semelhante para esses meios, sendo em torno de $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $7\mu\text{A}/\text{cm}^2$ respectivamente ao meio de bicarbonato e cloreto para o trecho de passivação, respectivamente.

Nas figuras 3a e 3b estão apresentadas as curvas do ensaio com bicarbonato de sódio 0,75M, relativo aos revestimentos obtidos por AT, processo a chama, sem e com pré-aquecimento do substrato respectivamente.

Pode-se observar que o comportamento dos revestimentos depositados por aspersão apresentou um comportamento semelhante ao de arame, diferindo apenas no potencial de corrosão. Este se apresentou mais ativo (mais negativo) que o do arame de alumínio.

Os revestimentos depositados a chama apresentam um potencial de corrosão em torno de -750mV e -900mV para o processo sem e com pré-aquecimento, respectivamente. O potencial de corrosão do aço em meio de bicarbonato de sódio é em torno de -400mV (SCE) (Lázaris, 2001), logo esses revestimentos fornecem uma proteção catódica muito eficiente ao aço, maior que a oferecida quando o meio foi de NaCl.

A corrente de passivação foi em torno de $120\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $80\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para o processo sem e com pré-aquecimento respectivamente. O pré-aquecimento do substrato para o processo a chama nos mostra que há uma influência grande na proteção frente a corrosão, o qual já foi observado quando o meio de teste era o NaCl (3,5%) por Paredes (1998).

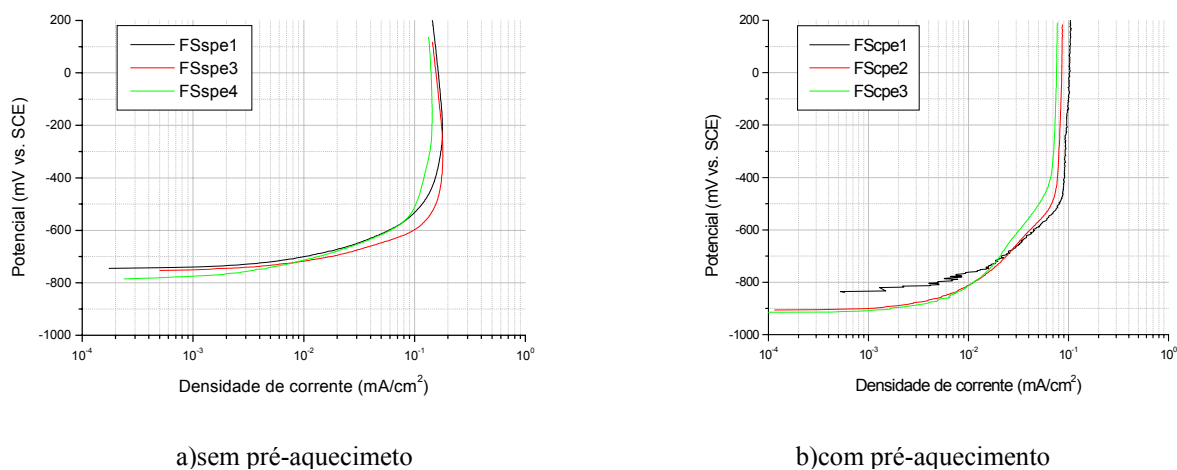


Figura 3. Curva de polarização potenciodinâmica anódica do revestimento depositado por chama sem (a) e com (b) pré-aquecimento do substrato em meio de NaHCO_3 .

Nas figuras 4a e 4b estão apresentadas as curvas do ensaio com bicarbonato de sódio 0,75M, relativo aos revestimentos obtidos por AT, processo a arco elétrico sem e com pré-aquecimento, do substrato respectivamente.

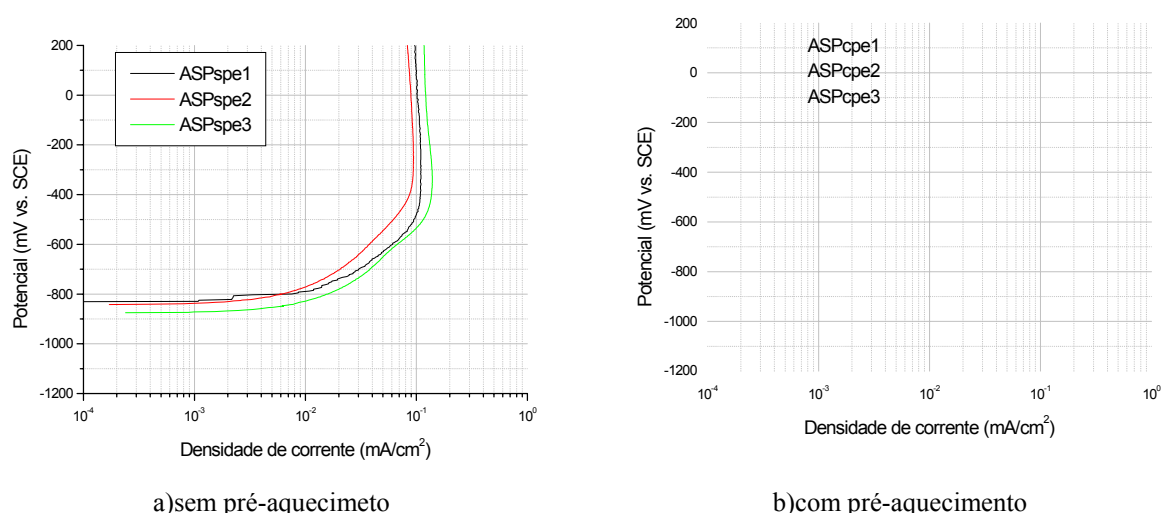


Figura 4. Curva de polarização potenciodinâmica anódica do revestimento depositado por arco elétrico sem (a) e com (b) pré-aquecimento do substrato, em meio de NaHCO_3 .

Para o processo a arco elétrico sem e com pré-aquecimento, figuras 4a e 4b, tem-se um potencial de corrosão que permite obter uma adequada proteção catódica, uma vez que foi de -850mV para ambos os processos, resultando em um gradiente de -450mV em relação ao aço, o qual é suficiente para a proteção.

As correntes de passivação para os processos a arco elétrico foram de $90\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ sem e com pré-aquecimento. Ambas as correntes são maiores que as encontradas no ensaio no meio com NaCl , no entanto temos que considerar que esta passivação é mais efetiva em relação ao processo com cloreto, pois o trecho de passivação mantém-se por uma faixa mais ampla de potencial no processo com bicarbonato de sódio.

4 Conclusões

O comportamento dos revestimentos depositados tanto pelo processos a chama como por arco com pré-aquecimento do substrato apresentaram melhor proteção em relação ao processo sem pré-aquecimento do substrato.

Todos os revestimentos depositados pelos processos a chama e a arco elétrico com e sem pré-aquecimento oferecem uma adequada proteção catódica ao aço em meio com bicarbonato de sódio $0,75\text{M}$.

As correntes de passivação foram de $120\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $80\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para o processo a chama sem e com pré-aquecimento, respectivamente. E de $90\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para o processo a arco sem e com pré-aquecimento. Todas as correntes são mais altas que o correspondente em meio de $3,5\%$ de NaCl . Entretanto a passivação foi mais efetiva, ou seja o trecho de passivação manteve-se constante por uma faixa mais ampla de potencial.

No ensaio com bicarbonato não houve o aparecimento de pites ou a região de transpassivação, indicando que o óxido formado, pelo processo eletroquímico, neste meio é mais estável e menos defeituoso.

5 Referências bibliográficas

BETOVA, I.; BOJINOV, N. ; ENGLUND, A; FABRICIUS, G.; LAIETIEN, T.; MAKELA, K.; SAARIO, T. ; SUNDHOLM, G. Contact Electric Impedance and Resistance Studies of Conduction Mechanism In Passive Films on Ferrous Alloys. *Electrochim. Acta*. V. 46 (24-25), p. 3627-3640. 2001

BERGE van den, F. M. J. Thermal spray processes: an overview. *Advanced Materials & Processes*, v. 154,n. 6 p.31-34, dec 1998.

CORTÉS P. R., BUSCHINELLI J. A e PIZA M. Aderência e microestrutura de revestimentos de alumínio depositado por três processos de aspersão térmica. In: *2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais*, São Paulo, Brasil 1997.

DORFMAN M. R. Thermal spray basics. *Advanced Materials & Processes*, v. 170, n. 7, p. 47-50, jul 2002.

LAZARÍS, J. Comportamento eletroquímico e caracterização fotoeletroquímica de óxidos de ferro em solução de bicarbonato de sódio. Curitiba- Pr: UFPR, 2001. *Tese (Mestrado)- Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná*. 2001. 111p.

LIMA, C. C. ; TREVISAN, R. *Aspersão térmica – fundamentos e aplicações*. São Paulo: Artliber Editora, 1ed. 2001.148p.

MENEZES, D.D. Avaliação da resistência à corrosão de revestimentos metálicos depositados por aspersão térmica, em meio cloreto. Rio de Janeiro- RJ, COPPE-UFRJ, 2003. *Tese (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro*. 129p.

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.

RODRIGUEZ, R. M. H. P; SILVA, J.M.; LIMA D. F. B. ; PAREDES, R. S. C. “ Formação de óxido de alumínio na aspersão térmica”, In: *XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Natal, Rio Grande do Norte, 9 a 13 novembro, 2002.

SAMPSON, E. R. Thermal spray coatings for corrosion protection: An overview. *Coatings & Linings*, Houston, v. 36, n. 12, p.27- 29, dec 1997.

Thermal-spray coatings cover corrosion and wear needs. *Machine Design*. Cleveland v. 70, n. 14, p.90-91. Aug 6 , 1998.