

PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO MARINHA - COMPARAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE ALUMÍNIO DEPOSITADOS POR ASPERSÃO TÉRMICA COM AR COMPRIMIDO, ARGÔNIO E NITROGÊNIO

Regina M.H.Pombo Rodriguez¹, José Maurílio da Silva², Ramón S.Cortés Paredes³

¹ Universidade Federal do Paraná- UFPR , Centro Politécnico, caixa postal 19011, Curitiba-PR, CEP 81531-990, regina@demec.ufpr.br

² Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento- LACTEC, Centro Politécnico da UFPR, caixa postal 19067, Curitiba, Pr, CEP 81531-990, maurilio@lactec.org.br

³ Universidade Federal do Paraná- UFPR , Centro Politécnico, caixa postal 19011, Curitiba-PR, CEP 81531-990, Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento- LACTEC, Centro Politécnico da UFPR, caixa postal 19067, Curitiba, Pr, CEP 81531-990, ramon@demec.ufpr.br, ramon@lactec.org.br

Resumo – Este trabalho mostra a deposição de revestimentos de alumínio através da aspersão térmica utilizando diferentes gases de transferência no processo de aspersão. É conhecido que a proteção do alumínio contra corrosão está relacionada com a formação de óxidos em sua superfície. O objetivo do trabalho consiste em avaliar a condição que permita atingir a melhor proteção contra a corrosão marinha de instalações “offshore” e navios e/ou instalações industriais submetidas a meios corrosivos salinos. Os revestimentos de alumínio foram depositados pelo processo de aspersão térmica por arco elétrico, com pré-aquecimento do substrato e utilizaram-se os seguintes gases para transferência: ar comprimido, argônio e nitrogênio. A avaliação contra a corrosão marinha foi realizada através de ensaios eletroquímicos, com o levantamento de curvas potenciodinâmicas anódicas. A solução utilizada foi de 3,5% de NaCl, como simulação do meio marinho. Os revestimentos depositados com o ar comprimido mostraram-se os mais protetores, pois apresentaram as menores correntes de passivação, $i = 11 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; seguidos pelos revestimentos obtidos com nitrogênio ($i = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) e a menor proteção, com relação a este critério, os revestimentos depositados com argônio ($i = 200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Todos os revestimentos estudados mostraram um potencial de corrosão que permite proteger catódicamente o aço.

Palavras-Chave: aspersão térmica; revestimento; alumínio, corrosão marinha

Abstract – In this work, aluminium coverings deposited by thermal spray through different projecting gases were studied. Our aim was to evaluate the passive effect of the aluminium oxide in presence of different gases in order to choose the best condition against sea corrosion of ships, offshore and industrial installations. The aluminium coverings were deposited through electric arc thermal spray process, with pre-heating of the substratum and use of argon, nitrogen or air compressed. The evolution against sea corrosion was made through electrochemical tests, where anodic potenciodinamic curves were plotted. A 3,5% NaCl aqueous solution simulated the marine medium. The most protective covering was the one deposited with compressed air followed by the nitrogen and argon gases. All studied coatings showed corrosion potential that allows the steel cathodic protection. It was concluded that because the covering using compressed air, which is also the cheapest process, generates more oxide, the protection was enhanced compared to argon or nitrogen.

Keywords: thermal spray, coatings, aluminium

1. Introdução

Os revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica tem a finalidade de fornecer à estruturas “off-shore”, navios e instalações industriais instaladas em meios corrosivos salinos proteção por barreira contra a corrosão marinha.

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.

Dentre os métodos utilizados para a proteção contra a corrosão podemos 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. Essa estrutura típica apresenta inclusões de óxidos, vazios e porosidade (Thorpe, 1993).

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”)(ABS, 1994).

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 (Lima e Trevisan, 2001).

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.

Especial atenção deve ter a formação de óxidos no processo, devido a que no arco voltaico o ar comprimido dissocia, permitindo com isso somente a presença de O_2 e N_2 na região de transferência do alumínio até o substrato (tabela 1 e figura 1). Segundo Ballard (1962) as principais fontes ou zonas de oxidação das partículas transferidas até o substrato são: (1) o gás de transporte, geralmente ar comprimido; (2) o ar do meio ambiente que envolve a zona de transferência das partículas e; (3) ar do meio ambiente, após o material estar depositado no substrato com o deslocamento da pistola. Ballard (1962) considera que a maior parte da oxidação nos depósitos ocorreria sobre a superfície revestida. Na figura 1 são apresentadas, de forma esquemática, as fontes de oxidação na AT.

Estudos de Rodriguez (2002) procuram verificar os mecanismos de geração desses óxidos e sugerem que a principal fonte de oxidação seja a fonte de calor, no caso do processo arco elétrico. A oxidação ocorreria no momento em que o ar comprimido entra em contato com o arco voltaico que se encontra a elevadíssima temperatura, que esta registrada na tabela 1. Este fato estaria considerando que existe mais um mecanismo ou zona de oxidação, a fonte de calor.

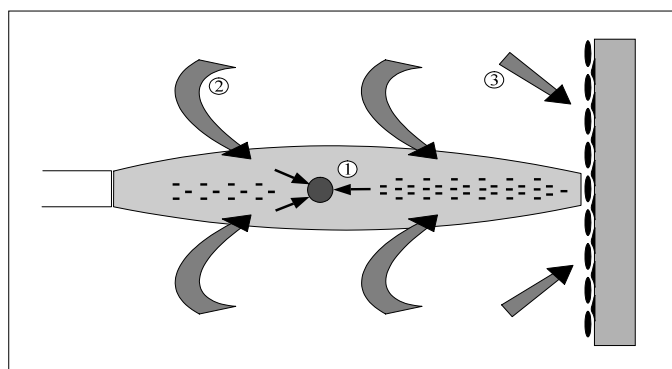


Figura 1. Forma esquemática das fontes de oxidação na AT .

Tabela1. Parâmetros característicos do processo ASP

Parâmetros do processo de aspersão	ASP
Temperatura do arco voltaico [°C]	4000 - 6000
Velocidade transferência [m/s]	100 - 350
Atmosfera que envolve a região do arco de transferência	$N_2 - O_2$

2. Materiais e Métodos

No sentido de avaliar a proteção contra a corrosão marinha de revestimentos de alumínio, foram realizados ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica anódica para os revestimentos, com pré-aquecimento do substrato e utilizando como gás de transporte no processo de aspersão térmica por arco elétrico o ar comprimido, argônio e nitrogênio.

2.1. Preparo 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 pré-aquecimento do substrato. Utilizando como gás de transporte o ar comprimido, argônio e nitrogênio, 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 / 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 utilizadas segundo Cortés et al. (1997) para a deposição do alumínio utilizando arame de Al Ø de 3,2mm.

2.2. 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 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 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).

3. Resultados e Discussão

3.1. Ensaios eletroquímicos do processo a arco elétrico utilizando ar comprimido

Na figura 2 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica anódica dos revestimentos de alumínio depositados por AT utilizando como gás de transporte o ar comprimido, com pré aquecimento do substrato.

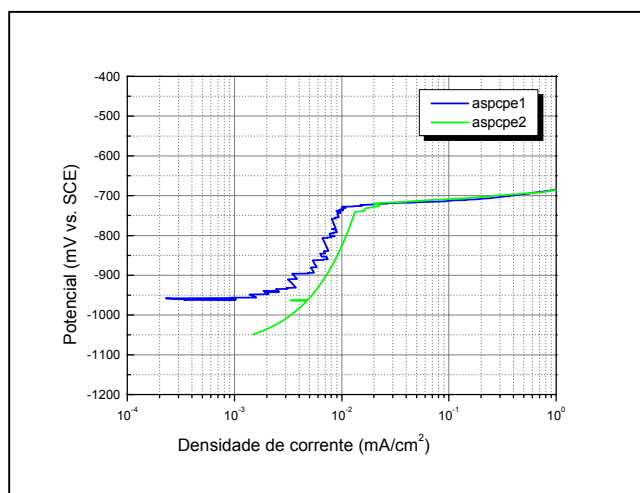


Figura 2. Curva de polarização do processo utilizando ar comprimido como gás de transporte.

A figura 2 mostra um potencial de corrosão próximo de -1000mV, seguidos por um pequeno intervalo de passivação e uma região ativa próximo de -700mV.

No ensaio eletroquímico, a corrente de passivação é em torno de 11µA/cm², considerada no final do trecho de passivação.

3.2. Ensaios eletroquímicos do processo a arco elétrico utilizando argônio

Na figura 3 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica anódica dos revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica utilizando como gás de transporte o argônio, com pré-aquecimento do substrato.

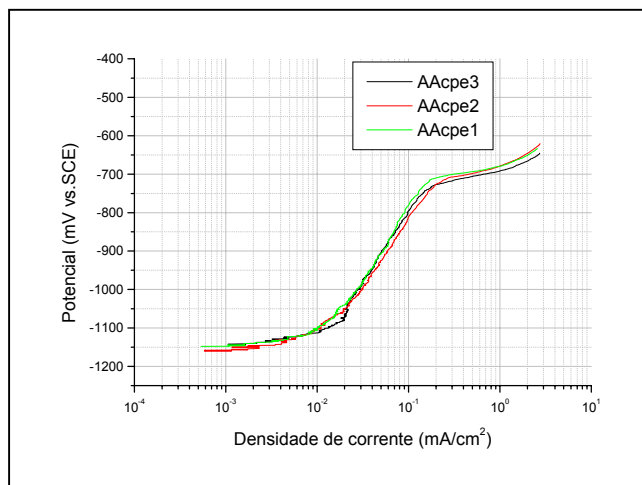


Figura 3. Curva de polarização do processo utilizando argônio como gás de transporte.

Para o processo que utiliza o gás de transporte, como sendo o argônio, podemos observar um potencial de corrosão de -1140mV .

O comportamento da curva é semelhante ao processo utilizando ar comprimido, apresentando o trecho de passivação entre -1100 a -700mV .

A corrente de passivação em torno de $200\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para este processo é muito superior a corrente de passivação encontrada no processo que utilizam o ar comprimido, como gás de transporte. Essa diferença pode ser explicada, entendendo que no caso de se utilizar o argônio, como gás de transporte, a principal fonte de oxidação é o mecanismo que considera a oxidação gerada no revestimento já aspergido no substrato e exposto ao ar do meio ambiente. Isto é, imediatamente após o deslocamento da pistola de aspersão. 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 que é formado na fonte de calor (arco elétrico) com ar comprimido e, 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.

3.3. Ensaios eletroquímicos do processo a arco elétrico utilizando nitrogênio

Na figura 4 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica anódica dos revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica utilizando como gás de transporte o nitrogênio, com pré-aquecimento do substrato.

Podemos observar um potencial de corrosão de -1125mV , para o processo que utiliza o nitrogênio, e um comportamento semelhante ao processo utilizando ar comprimido, apresentando o trecho de passivação entre -1050 a -700mV .

A corrente de passivação em torno de $40\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para o processo com nitrogênio observada na figura 4 é superior à corrente de passivação encontrada no processo que utilizam o ar comprimido (figura 2), porém inferior ao processo com argônio (figura 3). Essa proximidade com o ar comprimido poderia ser atribuída a formação dos nitretos de alumínio. Quando utilizamos o ar comprimido temos 21% de oxigênio e 79% de nitrogênio, porém a afinidade do alumínio pelo oxigênio é muito superior que a do nitrogênio, portanto formará óxido pelo mecanismo que considera a fonte de calor com principal formadora do óxido (elevada temperatura e alumínio fundido).

Quando temos como gás de transporte o nitrogênio, 100% de nitrogênio e pouco de oxigênio, proveniente de contaminação, formará nesta condição de reação, na fonte (arco elétrico) só os nitretos. A formação dos óxidos pelos mecanismos 2 e 3 ocorrerá normalmente do mesmo modo como ocorre com o argônio ou seja, o ar do meio ambiente que envolve a zona de transferência e o ar do meio ambiente que cobre o revestimento, após o deslocamento da pistola.

Logo os nitretos mais os óxidos formados neste processo com nitrogênio melhoram a proteção contra a corrosão. Os nitretos foram identificados através de MEV com o aparecimento de áreas esbranquiçadas e na forma de filamentos. Efetuado a análise química nestas áreas revelaram a presença dos nitretos (Rodríguez e Paredes, 2003). Então se pode associar esta proteção a formação dos nitretos mais os óxidos, no entanto temos uma passivação menos efetiva do que a oferecida pelo óxido de alumínio formado no processo com ar comprimido.

Na figura 5 estão representadas as curvas nos três processos de aspersão do alumínio utilizando ar comprimido, argônio e nitrogênio, respectivamente.

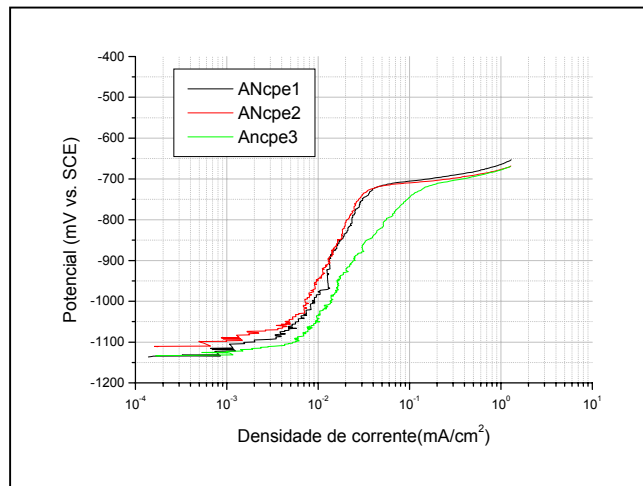


Figura 4. Curva de polarização do processo utilizando nitrogênio, com pré-aquecimento do substrato.

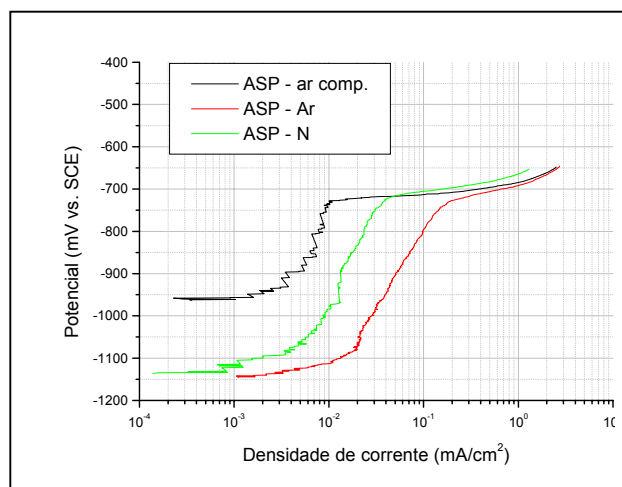


Figura 5. Comparação dos processos utilizando ar comprimido, argônio e nitrogênio.

Segundo Sedriks (1979) a inclinação observada no trecho de passivação, em relação ao eixo y e está relacionada com a qualidade da superfície do óxido formado. Quanto maior for a inclinação mais defeituoso é o óxido, tendo como padrão a formação do óxido de cromo no aço inoxidável austenítico que apresenta-se de forma paralela (inclinação zero) ao eixo y e considerado um óxido isento de defeitos. Ao comparar os diferentes processos estudados e apresentados na figura 5, podemos associar que as inclinações apresentam pouca diferença entre si, no entanto verifica-se que há um descolamento das curvas, mais para a direita, o que gera maiores correntes de passivação e conseqüentemente menor poder protetor dos revestimentos que utilizam argônio, seguidos por nitrogênio em relação ao com ar comprimido que possui maior poder protetor.

A proteção contra a corrosão 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 (Krienbuehl e Widemer, 1974), em especial atmosferas marinhas. Através desse estudo podemos identificar que no processo que utiliza argônio o teor de óxido formado no revestimento é o menor, seguido pelo nitrogênio. Estudos de Paredes (1998) constataram que no processo a arco elétrico, com ar comprimido, o teor de óxido é em torno de 6,8%, o que demonstra que quanto maior o teor de óxido maior é a proteção do revestimento de alumínio em meio salino.

Considerando que o potencial de corrosão do aço em NaCl (3,5%) é em torno de -700mV (ECS), os processos estudados utilizando arco elétrico, 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 de fornecer a proteção por barreira.

4. Conclusões

Os revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica pelo processo a arco elétrico, utilizando como gases de transporte o ar comprimido, argônio e nitrogênio oferecem adequada proteção contra a corrosão por proteção catódica.

Dentre os revestimentos estudados o processo que utiliza ar comprimido é o que apresentou menor corrente de passivação, sendo que a menor corrente apresenta maior poder protetor contra a corrosão marinha.

O estudo mostra que para o meio salino o teor de óxido pode ser um fator importante na proteção contra a corrosão.

Com relação aos mecanismos pode-se deduzir que existe um quarto mecanismo, a fonte de calor, que permite a formação do óxido de alumínio, se houver oxigênio, portanto, o principal mecanismo de oxidação.

5. Referências

- ABS - Associação Brasileira de Soldagem / Curso de Metalização. 36p. 1994
- BALLARD, W.E. Metal spraying. *Metallurgical Reviews*, c-7., p. 307-321. 1962.
- 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.
- KRIENBUEHL, P.K., WIDMER, K. Corrosion protection by arc sprayed aluminum: new developments. *Swiss Aluminum Ltda*, p.436-442. Switzerland 1974.
- LIMA, C. C. ; TREVISAN, R. *Aspersão térmica – fundamentos e aplicações*. São Paulo: Artliber Editora, 1ed. 2001. 148p.
- 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., PAREDES, R. S. C. Morfologia de revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica por arco elétrico. In: *23º Congresso Brasileiro em Engenharia Mecânica*, São Paulo, Brasil, nov., 2003. (submetido)
- RODRIGUEZ, R. M. H. P. Identificação e caracterização dos óxidos de alumínio formados no processo de aspersão térmica a chama e arco elétrico. Curitiba – Pr, UFPR, 2002. *Exame de qualificação (Doutorado)* – PIPE – Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia, UFPR. 2002. 79p.
- SEDRICKS, A. J., *Corrosion of Stainless Steels*- Ch.3, J. Wiley & Sons, New York. 1979.
- THORPE, M.L. Thermal Spray. *Advanced Materials & Processes*, p. 50-61. 5/1993