

PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO COM REVESTIMENTOS DE
ZINCO E ALUMÍNIO DEPOSITADOS POR ASPERSÃO TÉRMICA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

*Este exemplar corresponde à redação final
da dissertação de mestrado defendida por Célia
Marina de Alvarenga Freire e aprovada pela
Comissão julgadora em 02.09.1986.*

M. Freire
18.09.86

Dissertação apresentada à Comissão de Pós-
Graduação da Faculdade de Engenharia de
Campinas, como parte dos requisitos para a
obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA
MECÂNICA.

Célia Marina de Alvarenga Freire

Prof. Dr. Ettore Bresciani Filho
Orientador

Campinas, 1986

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. ETTORE BRESCIANI FILHO pela definição do tema do estudo e orientação do trabalho.

À Prof^a. Dr. ZEHBOUR PANOSSIAN KAJIMOTO e à Prof^a. Dr. ELAINE TEREZA MAKRAY pela colaboração oferecida durante o decorrer deste trabalho.

À Sra. MARIA ROSA SEQUEIRA DE VELARDES e aos Srs. JOSÉ ROCHA ANDRADE DA SILVA e CLÁUDIO XAVIER GONÇAVES pela colaboração e incentivo.

Ao Sr. LAERTE STRUZIATTO, pelo auxílio na confecção dos corpos de prova.

À Sra. RITA HELENA BUSO JACON pela análise micrográfi-
ca dos corpos de prova.

À MARIA PAULINA JULIANI pelos cuidadosos serviços de datilografia e ao Sr. MÁRIO VALTER ALBERTINI pelo cuidado na elaboração das fotografias e slides.

Agradeço, ainda, aos responsáveis pelas seguintes instituições que durante a realização deste trabalho forneceram o apoio técnico e financeiro necessários:

TELECOMUNICAÇÕES BRASILEIRAS S/A - TELEBRÁS, por permitir a realização dos ensaios em seus laboratórios.

CASCADURA INDUSTRIAL E MERCANTIL LTDA., pela aplicação dos revestimentos.

COORDENAÇÃO DE APERFEIÇOAMENTO DE PESSOAL DE NÍVEL SUPERIOR - CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

Aos meus pais José Lucas e Luíza
Aos meus irmãos Marta, Teresa e
Lucas

RESUMO

Estudo do comportamento relativo à corrosão de revestimentos de zinco e alumínio aplicados por aspersão térmica, tendo como variáveis a natureza do substrato (liga alumínio-silício ou vidro) e a espessura do depósito num meio de cloreto (solução de cloreto de sódio 3%). Estudo do comportamento do par galvânico formado pelo substrato e revestimento com o intuito de definir o grau de proteção galvânica exercido pelo depósito.

ABSTRACT

The corrosion behaviour of thermal sprayed aluminium and zinc coatings on aluminium-silicon alloys and on glass has been studied. The parameters studied were the substrate nature and coating thickness in a chloride media (3% NaCl solution). The behaviour of galvanic couples substrate-coating has been studied to determine the level of galvanic protection.

ÍNDICE

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	01
1. OBJETIVOS	01
2. JUSTIFICATIVAS	01
CAPÍTULO II - DEPOSIÇÃO POR ASPERSÃO TÉRMICA	07
1. REVESTIMENTOS METÁLICOS E MÉTODOS DE APLICAÇÃO	07
1.1 Introdução	07
1.2 Deposição por imersão a quente	09
1.3 Deposição por aspersão	10
1.4 Deposição química	10
1.5 Eletrodeposição	11
1.6 Deposição por vapor	12
1.7 Deposição por difusão	13
1.8 Deposição mecânica (plaqueamento)	14
2. DEPOSIÇÃO POR ASPERSÃO TÉRMICA	15
2.1 Características do processo	15
2.2 Preparação da superfície	26
2.3 Fusão	30
2.4 Selagem	30
2.5 Pintura	31
CAPÍTULO III - ESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS REVESTIMENTOS APLICADOS POR ASPERSÃO TÉRMICA	33
1. INTRODUÇÃO	33
2. FORMAÇÃO DO REVESTIMENTO	34
2.1 Temperatura e velocidade das partículas	34

2.2	Formação e características do jato de partículas..	40
2.3	Comparação dos depósitos produzidos pelos diferentes processos: metal fundido, arame metálico, pó metálico	43
2.4	Forma do jato	44
2.5	Deposição das partículas	46
3.	CARACTERÍSTICAS DOS DEPÓSITOS.....	46
3.1	Porosidade	46
3.2	Dureza	50
3.3	Conteúdo de óxidos	50
3.4	Aderência	52
3.5	Espessura	53
CAPÍTULO IV - CARACTERÍSTICAS DOS DEPÓSITOS DE ZINCO E ALUMÍNIO		59
1.	INTRODUÇÃO	59
2.	DEPÓSITOS DE ALUMÍNIO	60
2.1	Características gerais	60
2.2	Aspersão de alumínio sobre alumínio	63
3.	DEPÓSITOS DE ZINCO	72
3.1	Características gerais	72
3.2	Aspersão de zinco sobre alumínio	80
CAPÍTULO V - ENSAIOS DE CORROSÃO PARA REVESTIMENTOS METÁLICOS		84
1.	ENSAIOS PARA REVESTIMENTOS METÁLICOS	84

1.1	Espessura	84
1.2	Aderência	84
1.3	Dureza	85
1.4	Porosidade	85
2.	ENSAIOS DE CORROSÃO	85
2.1	Natureza do metal	86
2.2	Meios de corrosão	88
2.3	Condições de exposição em laboratório	91
2.4	Condições de laboratório para ação conjunta	96
2.5	Ensaio de campo e de serviço	97
2.6	Limpeza das amostras após os ensaios de corrosão .	98
2.7	Análise dos efeitos da corrosão sobre o metal	99
2.8	Análise dos efeitos da corrosão através do meio ambiente	100
2.9	Expressão e interpretação dos resultados	101
3.	ENSAIOS ACELERADOS DE CORROSÃO PARA REVESTIMENTOS	102
3.1	Ensaio de névoa salina	102
3.2	Ensaio de névoa salina acética	104
3.3	Ensaio de névoa salina cupro-acética	104
3.4	Ensaio em câmaras contendo dióxido de enxofre (teste Kesternich)	105
3.5	Ensaio Corrodkote.....	107
3.6	Ensaio para clima tropical	108
3.7	Ensaio de condensação alternada (ensaio de calor úmido).....	109

3.8 Ensaio de imersão	109
3.9 Ensaio de gota salina	109
3.10 Ensaio de intemperismo	112
4. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS PARA REVESTIMENTOS	113
4.1 Revestimentos metálicos nobres ou catódicos	114
4.2 Revestimentos metálicos de sacrifício ou anódicos	115
4.3 Ensaio eletroquímico para depósitos obtidos por aspersão	116
 CAPÍTULO VI - DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL	 123
1. MATERIAIS	123
1.1 Liga alumínio-silício	123
1.2 Alumínio para o revestimento	123
1.3 Zinco para o revestimento	123
1.4 Vidro	123
2. EQUIPAMENTOS	125
2.1 Voltímetro	125
2.2 Potenciostato para curvas de pares galvânicos	125
2.3 Célula para medida da densidade de corrente galvâ nica e potencial galvânico	125
2.4 Balança analítica	126
2.5 Potenciostato para curvas potenciostáticas	126
2.6 Célula eletroquímica	126
2.7 Microscópio eletrônico	128
2.8 Microscópio ótico	128

3. DESCRIÇÃO DA EXPERIÊNCIA	128
3.1 Definição do meio de exposição	128
3.2 Preparação dos corpos de prova	130
3.3 Ensaio realizados	132
a- Medidas da variação do potencial em condição de circuito aberto com o tempo	132
b- Medidas de densidade de corrente galvânica e potencial galvânico	132
c- Ensaio gravimétricos	134
d- Levantamento de curvas potencioestáticas	135
e- Análise microscópica	136
CAPÍTULO VII - RESULTADOS E DISCUSSÕES	138
1. CONSIDERAÇÕES GERAIS	138
2. RESULTADOS E DISCUSSÕES	140
CAPÍTULO VIII - CONCLUSÕES	176
1. CONCLUSÕES	176
2. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	177
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	179
BIBLIOGRAFIA	193
ANEXO I: RELAÇÃO DE FIGURAS	
ANEXO II: RELAÇÃO DE TABELAS	

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1 - OBJETIVOS

Os objetivos fundamentais desta pesquisa são:

- Estudar o comportamento relativo à corrosão de revestimentos de zinco ou alumínio, aplicados por aspersão térmica, tendo como variáveis a natureza do substrato (liga alumínio-silício ou vidro) e espessura do depósito em um meio cloretado (solução de cloreto de sódio 3%).

- Estudar o comportamento do par galvânico formado pelo substrato (liga alumínio-silício) e revestimento (alumínio ou zinco) com o intuito de definir o grau de proteção galvânica exercido pelo depósito, analisando a influência da espessura do revestimento e do meio de exposição (solução de cloreto de sódio 3%).

2 - JUSTIFICATIVAS

O trabalho em questão surgiu da necessidade de se especificar um revestimento protetor para a liga alumínio-silício que é o material das quais são constituídas as caixas de repetidores regenerativos dos sistemas de comunicação telefônica^(*).

Para se caracterizar o meio de exposição desses equipamentos, foram definidas as regiões representativas, onde já existiam caixas instaladas, e colhidos materiais para análise. Esse

(*) BRESCIANI, F^o, E. et alii, Seleção de Materiais para Caixas de Repetidores Regenerativos, I Encontro sobre Materiais na Indústria Eletrônica e de Telecomunicações (EMIET), CPQD-Telebrás, Campinas, SP, pp 181-208, novembro 1984.

material consistia essencialmente de águas poluídas com esgotos industriais e domiciliares. De posse desses dados e resultados de laboratório foi possível estabelecer as características principais do ambiente problema e algumas condições de contorno:

- as câmaras hospedeiras localizadas a três metros de profundidade, aproximadamente, mantêm os equipamentos submersos 75% do tempo a um nível de oscilação constante;

- a temperatura média é de 25°C;

- o local é de difícil acesso, sendo importante prever a ocorrência de danos mecânicos, devido ao manuseio, e portanto, a manutenção do acabamento protetor;

- a composição média das águas nas câmaras denuncia a presença de teores críticos de cloreto, cobre e ferro;

- o pH do meio encontra-se entre 6,8 e 8,0.

Sob as condições citadas e tendo em vista que os equipamentos deveriam resistir mais de vinte anos, mantendo-se em completa estanqueidade e protegendo os circuitos eletrônicos que abrigam, estabeleceu-se, através de pesquisa bibliográfica, os aços inoxidáveis e as ligas de alumínio como alternativas para o material base.

Os aços inoxidáveis são utilizados na forma de chapas soldadas para produção de caixas. Dentre as ligas existentes considerou-se os aços austeníticos contendo 18% de cromo e 8% de níquel como mínimo (tipo AISI 304), adicionados de molibdênio para evitar a corrosão localizada (tipo 316) ou de titânio que impede a corrosão intergranular pela precipitação de carbonetos na região dos cordões de solda (tipos 321, 347, 348). Análises de custo indicam, ainda, que a relação é de 1 para 2 quando consideradas as ligas 304 e 316 em relação às 321, 347 e 348.

Considerações feitas com respeito à utilização das ligas

de alumínio, para o caso particular, indicaram que as ligas contendo silício ou magnésio, ou ambos, seriam mais recomendadas. Após análise cuidadosa considerando fatores como fundibilidade, usabilidade e resistência à corrosão foram selecionadas as ligas AlSi 12, AlMg 5 e AlSi 5Mg. A forma mais comum de corrosão nessas ligas é a corrosão localizada na forma de pites. As ligas são usadas na forma fundida para a produção das caixas.

De acordo com as observações anteriores relativas às duas alternativas estudadas para o material base, deve-se destacar que tanto os aços inoxidáveis como as ligas de alumínio devem receber proteção adicional em função da agressividade do meio que os torna susceptíveis à corrosão localizada. Assim sendo, procedeu-se à escolha de um deles, ou seja, as ligas de alumínio, sob considerações ligadas à facilidade de controle de fabricação, interação com fornecedores e custos a nível de produção de corpos de prova.

As ligas de alumínio, AlSi 12, AlMg 5 e AlSi 5Mg, foram, então, submetidas a ensaios de corrosão eletroquímicos e névoa salina. Embora os resultados desses ensaios tenham indicado a liga AlMg 5 como a mais resistente ao ataque corrosivo, as considerações de fabricação ligadas a fundibilidade bem como aos custos, conduziram à seleção da liga AlSi 12 como material base para o equipamento.

Quanto ao meio corrosivo é importante considerar que com os resultados obtidos nas análises de laboratório, para as águas contidas na câmara foram preparadas soluções com a mesma composição e levantadas curvas potencioestáticas que comparadas às curvas obtidas para solução de cloreto de sódio, indicam que o efeito corrosivo é devido principalmente ao íon cloreto.

Após a determinação do material base e definida a necessidade de revestimentos protetores passou-se então à análise de

qual sistema de proteção utilizar.

Para o alumínio, nas condições estudadas, considerou-se inicialmente como alternativas de proteção a utilização de revestimentos orgânicos associados ou não a tratamentos químicos de passivação da superfície e a anodização ou processo eletroquímico de passivação.

A camada de óxido formada através da anodização é, de forma geral, espessa, dura e resistente à corrosão e poderia ser considerada ideal para os equipamentos em estudo. Porém no caso das ligas AlSi 12 e AlSi 5Mg, pela presença do silício que não forma solução sólida, não é possível garantir uma proteção uniforme. No caso da liga AlMg 5 a anodização é relativamente fácil de ser aplicada; entretanto, a liga deve ser homogênea para se obter bom resultado.

No caso dos revestimentos orgânicos foram selecionados para serem submetidos aos ensaios acelerados os tipos de tintas que se seguem: poliamida 11 com e sem aplicação prévia de primer a base de epoxi-cromato-zinco, epoxi araldite, epoxi betuminoso e poliéster com escamas de vidro.

Esses revestimentos foram aplicados pelos fornecedores e submetidos a ensaios acelerados de imersão alternada em solução que simulava as encontradas nas câmaras hospedeiras. Utilizou-se para aceleração do processo uma temperatura de banho equivalente a 60°C. Para tanto tomou-se como base que um aumento de 10°C, acima da condição ambiental reduz à metade a vida útil do material ou de seu acabamento.

Os dados obtidos com esses ensaios estão sumarizados na Tabela I.1, podendo-se observar que todos os revestimentos apresentaram bolhas, indicando sua susceptibilidade ao ataque corrosivo do meio.

A partir desses resultados tornou-se importante a busca

TABELA I.1 - Comportamento dos revestimentos após 10 meses de teste

REVESTIMENTO	PRÉ-TRATAMENTO	ASPECTO VISUAL	ADERÊNCIA DO REVESTIMENTO	CORROSÃO DA LIGA	OBSERVAÇÕES
1) Poliester com fibra de vidro	Shop Primer	Bom. Algumas bolhas se formaram na 10ª semana	Razoável. O revestimento é duro e quebradiço nas regiões de bolhas expondo o "Shop Primer" que se mostra eficiente	Não foi observado corrosão do substrato	Dos dois corpos de prova colocados para ensaio, um apresenta maior número de bolhas, o que pode ser resultado de falha na aplicação
2) Poliamida 11	Cromatização mais Primer específico	Aparecimento de uma bolha na 6ª semana que não rompeu	Boa. A bolha formada não progrediu para outras regiões	Não foi observado corrosão do substrato	Exceto a região da bolha o corpo de prova apresentou bom comportamento
3) Epoxi Betuminoso	Passivação mais Primer	Apresentou falhas a partir da 6ª semana, com bolhas e o rompimento da película	Uma vez formada a bolha o rompimento provocado pelo aumento de volume decorrente do produto de corrosão é questão de tempo	Corrosão por frestas na interface liga-revestimento com formação de produto de corrosão branco gelatinoso	As regiões críticas parecem ser as de reentrâncias
4) Poliamida 11	Primer (epoxi-crometo-zinco) mais Primer específico	Bom. Aparecimento de pequenas bolhas nas regiões de reentrâncias a partir da 3ª semana	Ruim. As bolhas formadas evoluíram e provocaram o rompimento da película expondo o substrato em outras seções	A corrosão na região de falha do revestimento é generalizada sem pites	
5) Epoxi Araldite	Passivação mais Primer	Após a 1ª semana o revestimento apresentou bolhas	Pouca aderência. Na 1ª semana a película desprendeuse do substrato	Corrosão generalizada por toda a superfície composto de corrosão branco. Não houve pites	

de outras opções para proteção da liga alumínio-silício, que viesse a satisfazer os requisitos de segurança exigidos.

De acordo com pesquisa bibliográfica realizada, a qual será considerada posteriormente, verificou-se que a melhor forma de proteção do alumínio, quando exposto a águas naturais, é o plaquamento (cladização) com liga alumínio - 1,25% zinco. Entretanto deve-se considerar a forma complexa das caixas que não permitiriam a utilização do cladeamento como opção para o sistema de proteção. Por outro lado bons resultados também foram obtidos com a liga alumínio - 1% zinco depositada por aspersão térmica.

A proteção de ligas de alumínio por aplicação de revestimentos depositados por aspersão inclui não só a proteção contra corrosão mas também contra a ação da corrosão associada a solicitações mecânicas. Uma das importantes aplicações dos revestimentos de alumínio puro ou ligas de alumínio depositados por aspersão, está na proteção de ligas de alumínio com maior resistência mecânica mas menor resistência à corrosão. Revestimentos de zinco puro também são utilizados sobre ligas de alumínio, particularmente para uso em condições de imersão em água do mar.

Assim sendo, optou-se pelo estudo da possibilidade de utilização dos revestimentos de alumínio ou zinco puros, depositados por aspersão, para proteção da liga alumínio-silício.

Tendo isso definido, tornou-se importante conhecer mais especificamente esse processo de obtenção de revestimento e assim como as características dos depósitos obtidos.

CAPÍTULO II

DEPOSIÇÃO POR ASPERSÃO TÉRMICA

1 - REVESTIMENTOS METÁLICOS E MÉTODOS DE APLICAÇÃO

1.1 - Introdução

As duas principais razões para aplicação de revestimentos metálicos consistem em prevenir ou reduzir a corrosão e modificar as propriedades físicas ou mecânicas do material base. Além disso, os revestimentos metálicos podem ser aplicados para promover e manter um aspecto decorativo. Para os casos onde se deseja combater a corrosão, o revestimento metálico, quando bem aplicado, confere ao material recoberto a resistência à corrosão característica do material metálico que constitui o recobrimento. A decisão de se recobrir um material metálico com um outro, quando este é menos susceptível à corrosão, em lugar de construir toda a peça com esse material metálico, é tomada levando em conta o preço, a facilidade de conformação ou a resistência mecânica da peça.

A seleção do melhor revestimento ou combinação de revestimentos para aplicação no controle da corrosão, para um caso particular, necessita da consideração de todos os fatores envolvidos, de modo a se conseguir a solução mais econômica, e que satisfaça o desempenho requerido pelo sistema. De maneira geral, a ordem na qual esses fatores devem ser considerados é a seguinte¹:

- 1 - Meio de exposição nas condições de serviço
- 2 - Tempo de vida requerido
- 3 - Interesse no aspecto decorativo e grau de deterioração que pode ser tolerado
- 4 - Material do substrato

- 5 - Forma e tamanho da peça
- 6 - Processo de fabricação subsequente
- 7 - Fatores mecânicos

Entretanto para qualquer caso particular a ordem de importância pode ser alterada para poder atender a circunstâncias especiais.

Um revestimento metálico ideal deveria isolar completamente o meio corrosivo e o metal base, e nesse caso somente a resistência e o método de aplicação do recobrimento devem ser considerados. Na prática isso não acontece pois o depósito apresenta descontinuidades relativas ao método de aplicação ou produzidas por danos mecânicos posteriores. Nesse caso deve ser considerado o sistema bimetálico substrato-revestimento.

Sob o ponto de vista de proteção à corrosão, os revestimentos classificam-se como nobres ou de sacrifício. Os revestimentos nobres ou catódicos são os revestimentos de metais que possuem um potencial de equilíbrio mais nobre que o metal base na série galvânica. Os revestimentos de sacrifício ou anódicos são os revestimentos de metais que possuem um potencial de equilíbrio menos nobre que o metal base na série galvânica. Na presença de descontinuidades no depósito, o recobrimento anódico oferecerá proteção catódica ao substrato, ao passo que para recobrimentos catódicos a corrosão atacará a base.

Os revestimentos metálicos podem ser aplicados através de diversos métodos, para o controle da corrosão. Essas diferentes técnicas produzem depósitos com diferentes características, embora, praticamente, não haja variação no comportamento à corrosão para um dado metal aplicado por diferentes processos. Os diferentes métodos de aplicação são enumerados a seguir, sendo posteriormente analisados:

- 1 - Deposição por imersão a quente

- 2 - Deposição por aspersão térmica (metalização)
- 3 - Deposição química
- 4 - Deposição eletrolítica (eletrodeposição)
- 5 - Deposição por vapor
- 6 - Deposição por difusão
- 7 - Deposição mecânica (plaqueamento)

1.2 - Deposição por imersão a quente

O processo consiste na imersão do material metálico a ser revestido em um banho de metal fundido do metal do recobrimento. Para se atingir uma boa cobertura, ou cobertura total da superfície e boa aderência entre depósito e substrato é necessário assegurar-se da remoção total do filme de óxido de maneira que o metal fundido molhe completamente a superfície. O metal fundido do revestimento pode reagir com o metal sólido do substrato e produzir uma liga por difusão². A composição e a extensão da camada de liga varia com os metais constituintes do sistema e com o tempo de tratamento à temperatura do processo. Embora, em geral, a espessura da camada de liga aumente com o tempo na temperatura de deposição, a reação não é linear com o tempo, existindo limites práticos para o crescimento de qualquer camada de liga que possa ser obtida. Além do mais, assim que camadas espessas de liga são produzidas, a composição da liga através da espessura da camada variará, tornando-se progressivamente mais rica do metal do revestimento, com o aumento da distância em relação à interface. Sendo que o processo de imersão a quente requer a imersão da peça num banho de metal fundido, ele fica restrito a substratos que possuam ponto de fusão consideravelmente maior que o do metal de revestimento. Esse processo é bastante utilizado para se revestir aço com metais não ferrosos de relativo baixo ponto de fusão (co

mo chumbo, estanho e zinco).

1.3 - Deposição por aspersão

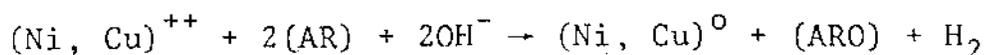
Os revestimentos aspergidos são obtidos através da fusão do metal de revestimento e sua conversão em partículas atomizadas, utilizando-se uma pistola de pulverização. As partículas fundidas são projetadas com velocidade de 100-150 m/s, sofrem um achatamento no impacto e aderem à superfície². Não é entendido claramente se o resfriamento das partículas fundidas ocorre durante ou antes do impacto com a superfície a ser protegida, mas em vista do fato de que o processo produz um aumento limitado da temperatura do substrato, então, pelo menos um resfriamento parcial ocorre antes do impacto². A espessura do revestimento encontra-se normalmente na faixa de 50-250 μ m³, podendo-se entretanto obter depósitos com espessuras maiores do que esta. O controle da espessura se faz através do controle da velocidade do movimento da pistola, da sua distância em relação à superfície a ser revestida e através da aplicação de sucessivas passadas. Os depósitos obtidos são de natureza porosa e apresentam certa proporção de óxidos devido ao método de aplicação.

1.4 - Deposição química

Provavelmente o exemplo mais comum de deposição química, é a que decorre da habilidade do cobre depositar-se sobre o ferro quando este é imerso numa solução de sal de cobre, normalmente, sulfato de cobre². O processo consiste da simples substituição de íons ferro na solução por íons cobre. Esse processo, entretanto, não é de uso prático na tecnologia de revestimentos metálicos, já que a substituição pára quando o ferro fica completa

mente coberto por cobre, e assim obtendo-se um depósito bastante fino; além disso o revestimento é poroso e pouco aderente ao substrato.

Um segundo tipo de deposição é a deposição química autocatalítica. Metais que podem ser depositados autocataliticamente são cobre, níquel, ferro, cobalto, prata, ouro, platina e paládio. Desses, o cobre e o níquel são os mais utilizados. Pode-se usar para a deposição soluções alcalinas para cobre e níquel e soluções ácidas para o níquel. As soluções nesse caso requerem a presença de agentes redutores, estabilizadores e aceleradores. Na operação, o metal a ser revestido age como catalisador permitindo a ação do agente redutor; o metal se deposita com evolução de hidrogênio. A equação simplificada que descreve o processo é a seguinte:



onde (AR) é o agente redutor e (ARO) é seu produto oxidado.

1,5 - Eletrodeposição

Na eletrodeposição o metal a ser revestido é imerso em uma solução condutora, contendo sal do metal de revestimento². A base torna-se catodo da pilha formada pela aplicação de uma força eletromotriz externa. O anodo da célula pode ser uma barra ou uma chapa do metal do recobrimento. Uma alternativa é a utilização para anodo, de um metal inerte; Nesse caso a concentração do íon metálico deve ser mantida na solução pela adição do sal de metal do revestimento durante o processo de eletrodeposição.

A camada de depósito cresce de forma cristalina sobre o substrato, e a aderência é dada por ligações atômicas, não havendo crescimento de camada de liga entre a base e o depósito².

Já que a eletrodeposição é realizada de acordo com a lei de Faraday, seria bastante simples calcular a espessura do depósito obtido, utilizando-se os parâmetros do processo. Entretanto, existe um fator importante que afeta esse cálculo, que é a chamada eficiência catódica. A simples aplicação da lei de Faraday cabe somente a metais que apresentam 100% de eficiência catódica, como por exemplo o cobre, quando depositado através de uma solução ácida de sulfato de cobre. Os valores de eficiência catódica podem variar e ser bastante baixos como no caso do cromo onde atinge valores de 8 a 18%.

Outro fator que deve ser considerado é a espessura do depósito, que varia com a distância entre o anodo e o catodo. Esse fator está relacionado ao poder de penetração da solução. O poder de penetração varia de um metal para outro e é influenciado pela composição do banho e pelas variáveis de operação. O cobre é um exemplo de metal com bom poder de penetração enquanto o cromo é um exemplo de metal com baixo poder de penetração. Devido a essa limitação a espessura do recobrimento varia com a geometria da peça.

A eletrodeposição é um processo bastante usado pois se consegue revestimentos bastante finos (0,1-30 μ m). São aplicados por eletrodeposição os metais: cádmio, cromo, cobre, estanho, níquel, ouro e prata.

1.6 - Deposição por vapor

A deposição de metais através de sua fase vapor é um método de obtenção de revestimentos com características diferentes das obtidas por outros processos. Assim é possível aplicar depósitos com alto grau de pureza e isento de óxidos. São obtidas camadas extremamente finas, brilhantes e não cristalinas, podendo ha

ver a deposição diretamente sobre substratos metálicos e não metálicos². A base do processo de deposição a vapor consiste da operação em uma câmara evacuada contendo o metal do revestimento (que é vaporizado) e a peça a ser revestida. O grau de vácuo necessário para uma boa operação é moderadamente alto, necessitando-se de pressões na ordem de 10^{-2} a 10^{-3} Pa. O metal do recobrimento entra aquecido na câmara de vácuo passando à fase vapor a uma temperatura consideravelmente menor que o seu ponto de ebulição normal. O vapor que enche a câmara condensa nas superfícies frias para formar um revestimento sólido. As peças a serem revestidas são submetidas a um aumento bastante pequeno de temperatura durante a deposição. Os depósitos obtidos são isento de poros e inclusões. A espessura de revestimento depositada por esse processo está na faixa de nanômetros até dezenas de micra, e qualquer metal capaz de ser vaporizado à vácuo pode ser aplicado. Revestimentos de alumínio brilhantes são comumente usados com propósito decorativo e protetivo. Zinco, cádmio, titânio e zircônio são frequentemente utilizados para obtenção de revestimentos protetores. Metais preciosos são depositados para aplicações decorativas e especialmente para aplicação no campo da eletrônica, onde se necessita depósitos bastante finos e protetores. Uma característica especial da deposição à vácuo é a obtenção de revestimento sem geração de hidrogênio, podendo-se recobrir materiais susceptíveis à fragilização por hidrogênio.

1.7 - Deposição por difusão

O processo de deposição por difusão permite que a superfície de uma peça metálica sofra alteração na sua composição química difundindo-se através dela outro metal ou elemento não metálico². Ocorre a formação de liga entre o substrato e o metal de

revestimento, acarretando nenhuma ou quase nenhuma alteração nas dimensões da peça. Podem ser revestidos por difusão os metais: cobre, molibdênio, níquel, nióbio, tântalo, titânio e tungstênio, em bora esse tipo de recobrimento seja usado sobre metais ferrosos. Para proteção do aço contra ação atmosférica e oxidação a alta temperatura utiliza-se: alumínio, cromo, silício. Cromo e boro são utilizados para aumentar a resistência ao desgaste.

A difusão do metal de revestimento na base se dá em escala atômica. Ocorre alguma distorção nos cristais, sendo que estas levam a um aumento da dureza da superfície do metal. Existem dois processos básicos para obtenção de revestimentos por difusão: difusão no estado sólido e difusão em fase gasosa. Alumínio e zinco sobre aço são aplicados por difusão no estado sólido; nesse processo o substrato é colocado em contato com o material de recobrimento na forma de pó, em atmosfera inerte. Cromo e silício são mais comumente aplicados por difusão em fase vapor; nesse caso o substrato é colocado em contato com uma atmosfera contendo compostos volatilizados do metal do recobrimento. No processo de deposição por difusão a espessura normalmente aplicada encontra-se na faixa de 5-15µm.

1.8 - Deposição mecânica (plaqueamento)

O processo de plaqueamento ou "cladização" consiste em colocar o metal base entre duas camadas de metal com o qual se quer revestir, e em seguida laminar a quente para proporcionar aderência por caldeamento. Um exemplo da utilização de revestimentos aplicados por plaqueamento é a proteção de ligas de alumínio com alumínio puro². Nesse caso combina-se a maior resistência mecânica da liga com a maior resistência à corrosão do alumínio puro.

Fluxogramas típicos de alguns processos de revestimento

são apresentados na Figura II.1

2 - DEPOSIÇÃO POR ASPERSÃO TÉRMICA

2.1 - Características do processo

O processo de deposição por aspersão térmica, também comumente denominado metalização, pode ser definido como a passagem de um dado material através de uma chama, convertendo-o num jato de finas partículas que são projetadas continuamente sobre uma superfície previamente preparada. Utilizando essa definição qualquer metal que não se decomponha quando fundido pode ser jateado⁴. Na prática uma grande quantidade de materiais incluindo a maioria dos metais e suas ligas, materiais cerâmicos, cermets (mistura de metais e cerâmicos), carbonetos, boretos e hidretos são depositados por aspersão, adicionando suas características particulares à superfície a ser protegida.

O equipamento utilizado no processo consiste em parte de uma pistola, semelhante a utilizada em pintura, que pode ser alimentada por material na forma de arame ou pó. O material é fundido no bocal da pistola através de chama oxigênio/gás combustível, ou através de arco elétrico ou arco plasma. Um jato de ar comprimido se encarregará de transportar o material fundido até o substrato, obtendo-se, então, o recobrimento.

Os depósitos obtidos por aspersão apresentam uma estrutura típica e diferente das outras obtidas pelos demais processos. Essas camadas são constituídas de pequenas partículas achatadas em direção paralela à base e se caracterizam por um grau variável de porosidade. A dureza das partículas é normalmente maior do que a do mesmo material em outra forma metalúrgica, devido à deformação mecânica e ao resfriamento brusco da partícula no momento em

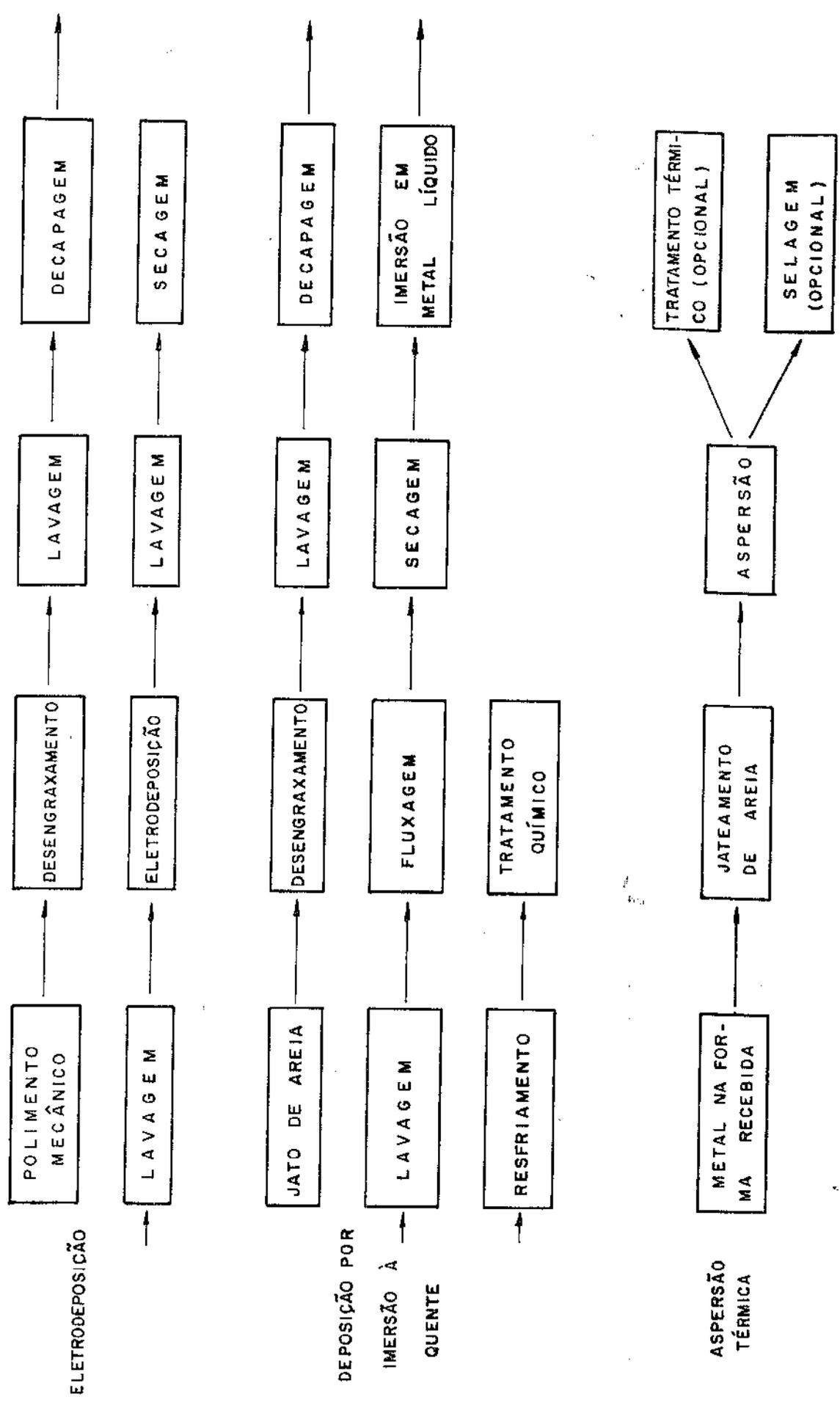


FIGURA II.1 - Fluxogramas típicos de alguns processos de revestimento

que atinge a superfície a ser revestida.

As partículas sólidas que constituem o depósito aderem à superfície do substrato por forças simplesmente mecânicas, não havendo formação de liga entre os dois metais². Por essa razão é essencial que a superfície do substrato esteja limpa e apresente um grau de rugosidade suficiente para se obter ligação mecânica adequada entre o recobrimento e a base. Isso é atingido por um controle cuidadoso do jateamento que é aplicado imediatamente antes da deposição. Assim que as sucessivas partículas atingem a superfície, e tomam a forma achatada, elas ligam-se parcialmente formando um revestimento com ligações coesivas. Devido a esse método de crescimento o depósito não contém uma estrutura cristalográfica definida; apresenta porcentagens de óxido e porosidade considerável.

Apesar da presença de porosidade e alto conteúdo de óxido, a condutividade interna do depósito e a condutividade da interface revestimento/substrato é boa o suficiente para permitir ao depósito agir anódica ou catodicamente de acordo com a seleção dos metais constituintes do sistema. Afora o caráter eletroquímico, o desempenho deste tipo de recobrimento difere dos obtidos pelos demais processos, pois devido à natureza porosa pode ocorrer algum ataque da base; os produtos de corrosão formados podem, entretanto, fechar os poros e cessar a corrosão.

O processo de aspensão para obtenção de revestimentos metálicos teve seu início em 1910 com SCHOOP. Os primeiros experimentos com jateamento de metais não foram direcionados à produção de revestimentos metálicos, mas sim para a obtenção de pós metálicos⁶. Entretanto SCHOOP analisou a possibilidade da corrente de partículas metálicas fundidas ser usada para produção de revestimentos. O primeiro processo de aspensão desenvolvido por ele, então, resultou de experimentos preliminares onde se colocava uma corrente de

metal fundido num jato de gás de alta pressão⁷. O processo de aspersão utilizando material na forma de pó, para alimentação da pistola, surge também por volta de 1910, por idéia do mesmo pesquisador. Dois ou três anos mais tarde foi desenvolvido um equipamento rudimentar para empregar arames metálicos como alimentação da pistola, ainda sob a custódia de SCHOOP. O desenvolvimento mais importante da deposição por aspersão se deu durante as duas guerras mundiais devido à necessidade de recuperar rapidamente os equipamentos gastos. Por volta de 1940 foi desenvolvido outro tipo de pistola, a qual usava para a fusão do metal de revestimento, o calor gerado por um arco voltaico formado pela junção da ponta de dois arames. Um recente desenvolvimento no processo de deposição por aspersão é o processo de aplicação por arco plasma. O plasma é considerado como o quarto estágio da matéria depois dos estados sólido, líquido e gasoso. É uma substância extremamente quente e consiste de elétrons livres, íons positivos, átomos e moléculas⁸. Embora possa se atingir temperaturas na ordem de 16000°C, a maioria das pistolas com arco plasma trabalha na faixa de 8000°C. Um esquema dos processos de deposição por aspersão é mostrado na Figura II.2.

O campo de aplicação do processo de deposição por aspersão vem se ampliando tanto com o intuito da recuperação de peças gastas, como no combate à corrosão, além do surgimento de novos materiais de revestimento ^{5, 8 - 29}. Suas vantagens em comparação a outros processos incluem³⁰ :

- deposição sobre a maioria dos materiais
- deposição de diferentes materiais, uns sobre os outros ou de forma adjacente
- deposição com pouco aquecimento do substrato, não proporcionando alterações de estrutura ou resistência mecânica do componente

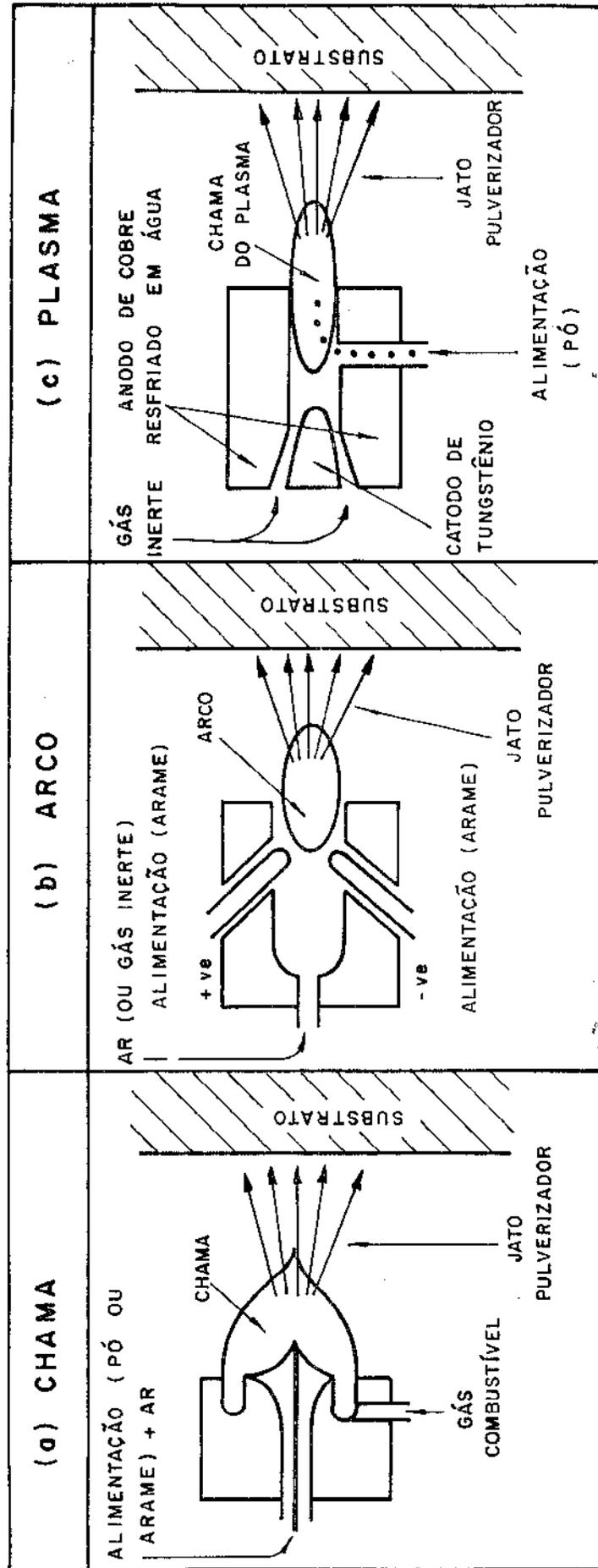


FIGURA II.2 - Esquema dos diferentes processos de deposição de revestimento por aspersão

- aplicação do processo praticamente independente do tamanho do componente
- deposição em peças com formas relativamente complexas
- obtenção de uma superfície que proporciona boa base para pintura e retenção de lubrificantes
- reaplicação no próprio local de trabalho da peça

Zinco, alumínio e suas ligas são usados na forma de revestimentos aspergidos para proteção do aço contra ação atmosférica, sendo aplicados com espessuras que variam de 50-150 μ m, podendo ser mais espesso quando se necessita de proteção para imersão em águas naturais². Esses metais e suas ligas podem ser aplicados com sucesso, na forma aspergida, para proteção contra a ação conjunta corrosão-tensão e contra esfoliação de ligas de alumínio de alta resistência dos tipos alumínio-cobre-magnésio e alumínio-zinco-magnésio ; essas ligas sem proteção podem falhar rapidamente em serviço, mas o uso de revestimentos aspergidos com espessura na ordem de 125 μ m, oferecem proteção completa para períodos maiores que 10 anos; havendo exposição do metal base, esses metais oferecem, ainda, proteção catódica ao substrato.

Para um bom desempenho do recobrimento alguns fatores devem ser considerados³⁰ :

- seleção do revestimento
- seleção do processo de deposição
- projeto do componente
- tratamentos posteriores tais como a selagem
- preparação do substrato
- diferença de potencial na interface depósito-substrato.

A pistola utilizada para o processo de deposição por aspersão, pode ser alimentada com material na forma de pó ou arame. As pistolas alimentadas com arame metálico utilizam como fonte de aquecimento para a fusão do metal uma chama obtida por mistura

oxigênio/gás combustível ou arco elétrico. O arame utilizado deve apresentar certos padrões de qualidade como composição química e dimensão³¹. Para pistolas alimentadas com pó metálico pode-se ter como fonte de aquecimento para a fusão, a mesma chama oxigênio/gás combustível, ou o arco plasma. Assim como o arame, o material na forma de pó deve apresentar determinados padrões de qualidade. São normalmente efetuados ensaios para determinação da composição química, forma, tamanho (100-300 mesh²¹) e área superficial do pó e velocidade de fluxo.

A seguir serão tratados alguns aspectos dos diferentes processos de deposição por aspersão.

- Deposição por aspersão através da fusão por chama

No processo de deposição por chama o metal de revestimento é alimentado à pistola e fundido por chama oxigênio-acetileno, oxigênio-hidrogênio ou oxigênio-propano. O metal fundido é atomizado pela ação de uma corrente de ar comprimido e projetado em direção à superfície de trabalho. O material de revestimento pode ser alimentado à pistola em uma das duas diferentes formas: arame ou pó. O processo que utiliza arame metálico fundido por chama oxigênio/gás combustível, é conhecido como metalização e é o processo mais comumente utilizado^{2, 16, 20, 32}. O diâmetro dos arames utilizados encontra-se normalmente na faixa de 2-3mm e a distância de aplicação entre 10 e 25cm. As pistolas de metalização, teoricamente, permitem a aplicação de qualquer metal na forma de arame cujo ponto de fusão seja inferior à temperatura da chama produzida (para chama oxiacetilênica, 3135°C). Um método alternativo para deposição por aspersão utilizando chama oxigênio/gás combustível, é a aspersão usando material na forma de pó para alimentação da pistola. Muitos materiais que podem ser depositados para ampliar as propriedades do substrato são extremamente duros, impossibilitan

do sua obtenção na forma de arame. Para superar esse problema a Metco desenvolveu o processo conhecido como "Thermospray", cuja alimentação da pistola é feita com material na forma de pó. São aplicados por esse processo as chamadas ligas auto-fundentes, constituídas essencialmente de níquel, cobalto, cromo, boro e silício^{4,5}. Essas ligas, depois de aplicadas, são fundidas formando um revestimento homogêneo e soldado à base. A estrutura dessas camadas não apresentam a porosidade comum aos depósitos aspergidos. São recobrimentos duros e resistentes à corrosão. Os materiais refratários e os cermets são também aplicados pelo processo "Thermospray". A deposição de pós por pistola a gás trabalha com velocidades de partícula na ordem de 60m/s, sendo que as partículas são aquecidas quando em trânsito. Dessa forma a chama do processo deve ser longa para proporcionar tempo de residência suficiente para a fusão do material^{2,16,20,32}. Segundo CARTER² há pouca diferença na qualidade dos depósitos obtidos pelos dois processos de deposição por chama, exceto pela maior tendência de se obter recobrimentos mais rugosos pelo processo que utiliza material na forma de pó. A porosidade do revestimento normalmente está na faixa de 10-15 por cento e a aderência na ordem de 7MPa. A pistola para alimentação com pó emprega uma chama maior que a pistola para alimentação com arame e, conseqüentemente, o grau de aquecimento da peça tende a ser maior. Devido a essa diferença é comum dizer que uma melhor aderência é alcançada com o processo utilizando pó, mas o que na verdade acontece é um aumento na porcentagem de óxido presente nos depósitos produzidos por esse processo. Na prática, diz CARTER, essas diferenças são mínimos e podem variar controlando-se a técnica de operação usada em ambos os processos.

- Deposição por aspersão através de arco voltaico

Para o processo de deposição por arco voltaico, a pistola é alimentada com material do revestimento na forma de arame. São inseridos dois arames com diâmetros que podem variar de 2-3mm, sendo o arco formado no ponto de contato de ambos os arames. Assim como na aspersão por chama o material fundido é ejetado da pistola por uma corrente de ar comprimido. Na deposição por arco voltaico consegue-se temperaturas maiores que no processo anterior, podendo-se depositar materiais com maiores pontos de fusão². Outro aspecto a se considerar é que o calor necessário para a fusão está concentrado na zona de fusão, obtendo-se um menor aquecimento da base durante o processo de deposição. Algumas vantagens desse processo em relação ao anterior são: maior facilidade no transporte do equipamento, a não necessidade de gases de combustão, aderência na ordem de 10 MPa, produção ligeiramente superior e, dependendo do custo da energia elétrica, possivelmente, um custo operacional menor. Os depósitos obtidos por aspersão a arco voltaico não são homogêneos. A velocidade das partículas é bastante alta, provocando altas tensões internas nos revestimentos²². Alguns materiais tais como os aços de baixo carbono, os aços inoxidáveis austeníticos e alguns bronzes são exemplos de depósitos com altas tensões internas. Por outro lado os aços de alto carbono, os aços inoxidáveis ferríticos e o zinco não apresentam esse problema. Alguns aspectos teóricos relativos à aspersão por arco voltaico e características dos depósitos são discutidos por KARTASCHMAR³³, JAMES²² e BALLARD³⁴.

- Deposição por aspersão através de arco plasma

No processo de deposição por arco plasma o material é alimentado à pistola na forma de pó. Os revestimentos obtidos são mais densos e apresentam melhor aderência que aqueles obtidos pelo método que utiliza chama oxigênio/gás combustível^{2,27}. Os va

lores de porosidade encontram-se na faixa de 1-10% e a aderência em 30 M Pa. Devido à alta temperatura atingida pode-se depositar materiais com altos pontos de fusão. Apesar dessa alta temperatura obtém-se recobrimentos sem grandes mudanças nas características metalúrgicas do substrato^{26, 27}. As diferentes variáveis e suas influências nos depósitos obtidos são discutidos por FISHER²⁴ e BALLARD³⁴. Para formação do plasma o gás mais comumente usado é o argônio, embora o nitrogênio possa ser utilizado para reduzir os custos do processo². Para se obter temperaturas maiores, com o objetivo de se depositar materiais refratários, uma pequena porcentagem de hidrogênio pode ser incorporada; ou se o material é susceptível à fragilização por hidrogênio, pode-se utilizar o hélio. Normalmente a deposição por plasma é usada com o intuito da deposição de materiais com alta resistência ao desgaste e materiais refratários^{25, 27}. A maior desvantagem desse processo é o fator econômico. A deposição por plasma é nitidamente mais cara quando comparada à deposição por chama e por arco voltaico.

Além do processo de deposição em si devem ser considerados, ainda, fatores como preparação da superfície e tratamentos posteriores à deposição tais como a fusão, a selagem e a pintura³⁵. Uma seqüência utilizada seria a esquematizada na Figura II.3 e que é constituída das seguintes etapas:

- a. Desengraxe ou limpeza por solventes,
- b. Diminuição do diâmetro da peça (no caso de peças cilíndricas) para dar margem à camada do recobrimento,
- c. Aplicação de um ou mais métodos que promovam a aderência do revestimento à superfície,
- d. Aplicação do revestimento,
- e. Aplicação do acabamento final.

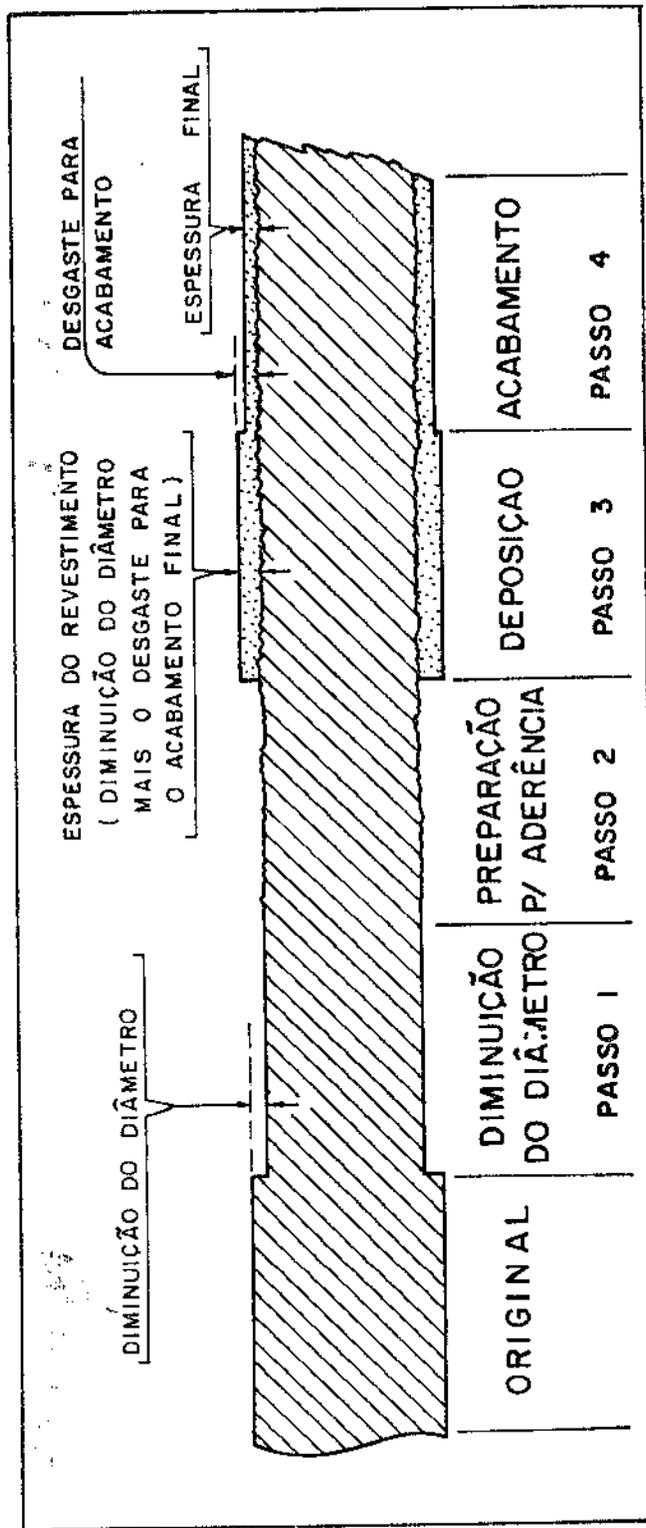


FIGURA II.3 - Esquema das etapas de preparação de superfície necessárias para metalização de peças cilíndricas³⁵

2.2 - Preparação da Superfície

Antes de se proceder à deposição do recobrimento é necessário que a superfície da peça a ser trabalhada seja limpa e preparada a fim de se conseguir uma boa aderência do revestimento. Essa fase pode ser constituída das seguintes etapas:

a - Desengraxe ou limpeza por solventes

A limpeza consiste da remoção de graxas, óleos e quaisquer outros contaminantes que venham impedir a aderência do material de revestimento. Essa limpeza pode consistir apenas no uso de solventes, como pode-se usar um pré-aquecimento ou, ainda, um jateamento. A escolha do solvente dependerá do grau de limpeza necessário. No caso em que se segue o jateamento, a limpeza com solventes não é tão rigorosa. O aquecimento é recomendado quando se tem materiais porosos que absorvem óleo, e uma limpeza com solventes não consegue eliminá-lo totalmente.

b - Diminuição de diâmetro (rebaixamento)

A redução do diâmetro de peças cilíndricas se faz necessária para aplicação de uma espessura suficiente de revestimento. O quanto se deve diminuir do diâmetro original da peça, dependerá do próprio diâmetro e dos requisitos de trabalho. Deve-se levar em conta, ainda, o acabamento final. A preparação de superfícies planas gastas, também requer esse tipo de tratamento, além do condicionamento das arestas. Esse procedimento está esquematizado na Figura II.4.

c - Aplicação de métodos que promovem aderência

São utilizados três métodos básicos para obtenção de ade

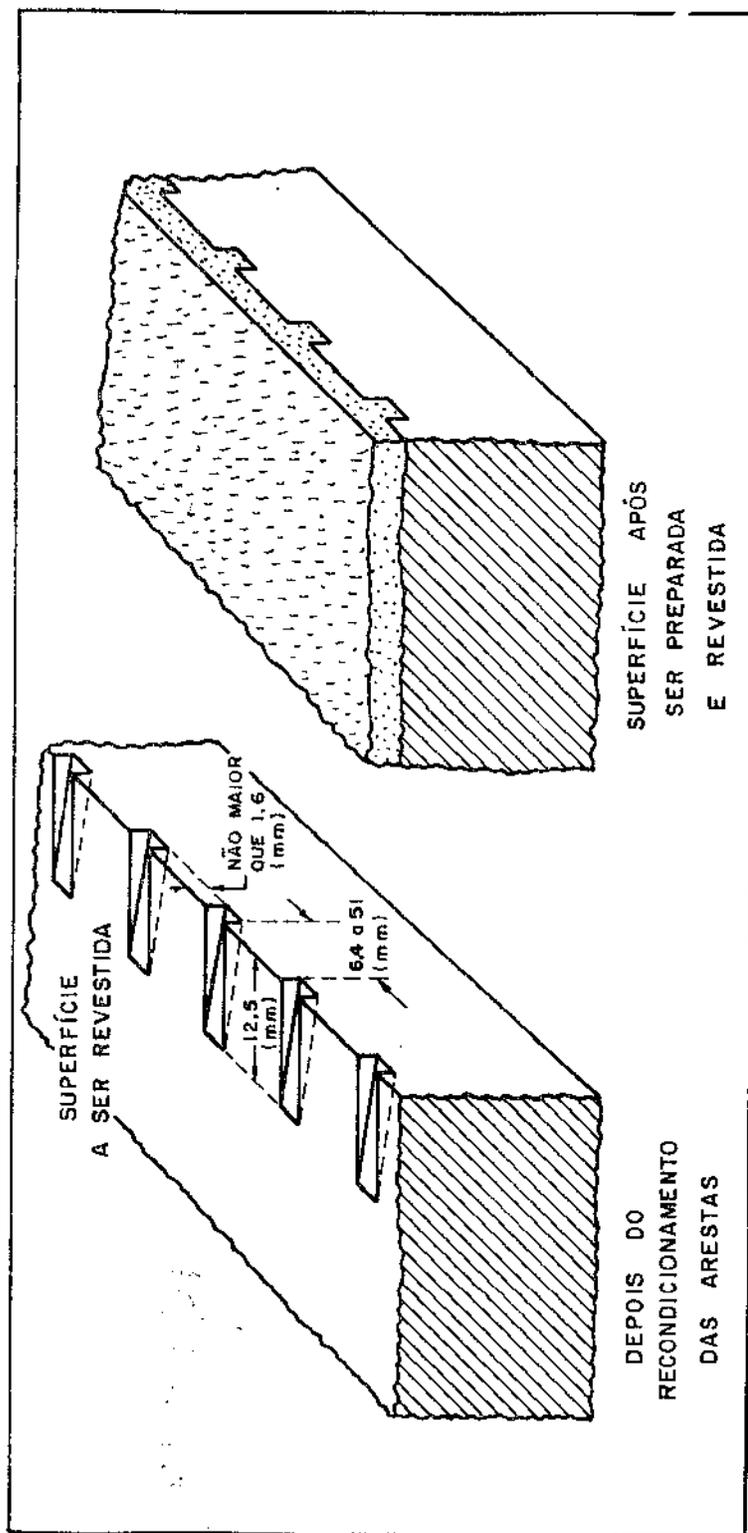


FIGURA II.4 - Esquema do condicionamento das arestas de superfícies planas para a deposição por aspersão³⁵

rência:

c.1 - Aquecimento da base

São duas as razões para utilização do aquecimento da superfície anteriormente à deposição³⁶. A primeira para remover do condensado que possa estar presente sobre a superfície e a segunda para causar alguma expansão da peça. Nesse segundo caso o que se pretende é pré-aquecer a peça até a temperatura que ela atinge durante a deposição. Isso melhora a aderência pois evita que, durante o processo de deposição a peça sofra expansão enquanto o revestimento sofre contração, culminando na quebra da película de recobrimento depositada. Esse procedimento é mais comumente utilizado quando se quer obter depósitos bastante espessos. Um tratamento que também pode ser utilizado é o resfriamento da peça durante a operação. Pode-se usar, ainda, uma combinação de ambos os procedimentos.

c.2 - Jateamento abrasivo

A preparação de superfícies para aplicação de revestimentos, com o objetivo da proteção contra corrosão, consiste quase que exclusivamente da preparação por jateamento³⁷⁻³⁹. O jateamento, além de limpar a superfície (quando não está excessivamente impregnada com óleos e graxas) provoca rugosidade suficiente para uma boa aderência do metal depositado. Dentre os métodos químicos e mecânicos para o tratamento preliminar de superfícies, o jateamento aparece como técnica satisfatória para produção de superfícies de boa qualidade, para posterior aplicação dos revestimentos aspergidos.

c.3 - Entalhamento

Devido à estrutura laminar formada pelas pequenas partículas achatadas da camada depositada a jato, a resistência à tração é muito maior na direção paralela às lâminas comparativamente à resistência à tração na direção perpendicular. Se a base for preparada com ranhuras ou canaletas relativamente grandes, a estrutura laminar as acompanhará, aumentando consideravelmente a resistência à tração total da camada, por eliminação de grande parte dos planos de cisalhamento^{17,35}. De acordo com BALLARD³⁸ esse tipo de preparação de superfície deve ser usado quando se utiliza a deposição por aspensão para recuperação de peças gastas. Aspectos práticos e ferramentas utilizadas nesse tipo de preparação de superfície são descritos por BALLARD³⁸, SHEPPARD³⁵ e COOKSON⁴⁰.

c.4 - Aplicação de camadas intermediárias auto-ligantes

A aplicação de camadas intermediárias auto-ligantes consiste na deposição de uma camada que irá aderir a uma superfície lisa e limpa e que promoverá uma maior área superficial para deposição de camadas subsequentes³². Não é necessário a utilização de jateamento prévio. Esse material funde-se com o metal base, formando uma fina camada de liga com o substrato na interface. As camadas subsequentes possuem aderência mecânica, similar aos demais materiais aplicados por aspensão^{32,35,38}. O mecanismo pelo qual esses depósitos se auto-ligam ao substrato não é suficientemente conhecido. Entretanto dentre os vários mecanismos propostos somente o mecanismo chamado fusão-difusão tem se mostrado reproduzível, e é assim explicado: as primeiras partículas que atingem a superfície provocam um aumento de temperatura na região de impacto, sendo que nesses pontos as partículas irão interagir com o substrato. Se o calor existente é suficiente para fundir o substrato então ocorre a ligação com as partículas, formando uma camada de liga.

Se nenhuma fusão ocorre, então, a interação pode ser caracterizada por difusão no estado sólido à alta temperatura e, novamente, o resultado é uma camada de liga. As camadas intermediárias autoligantes compreendem cinco tipos de materiais^{17,32}: arame de molibdênio aspergido por chama oxigênio/gás combustível; arame de alumineto de níquel aspergido por chama oxigênio/gás combustível; pó de alumineto de níquel aspergido pelo processo plasma e chama oxigênio/gás combustível; pó composto de liga níquel-cromo e alumínio (6%) aplicado por plasma.

2.3 - Fusão

Depois de depositados alguns metais podem sofrer o processo de fusão a fim de se obter um revestimento mais denso e uniforme, aderindo metalurgicamente ao substrato¹⁵. Esse tipo de procedimento é usual para o caso da proteção do substrato que trabalha em condições de alta temperatura ou em meios abrasivos ou corrosivos, ou ainda, quando é exigida uma superfície com alta dureza e uniformidade. Os materiais utilizados para se obter revestimentos fundidos são normalmente aplicados na forma de pó, devido à sua grande dureza que impossibilita sua obtenção na forma de arame. A maior parte dos materiais usados nessas condições são ligas níquel-cromo ou cobalto-cromo. Quase todos esses materiais são fundidos na faixa de 980-1260°C. Devido a essas altas temperaturas requeridas pelo processo de fusão, pode ocorrer alterações estruturais do material do substrato.

2.4 - Selagem

A selagem tem como principal objetivo preencher os poros do revestimento e não sobrepor uma outra camada como é função dos

sistemas de pintura⁴¹⁻⁴³. Os selantes devem ser tais que não reajam com o meio corrosivo, não reajam com o metal base, tenha baixa viscosidade, facilitando sua penetração nos poros do revestimento e, preferencialmente, absorva pouca água. Esses materiais podem ser resinas ou vernizes com ou sem pigmentos. No caso do zinco e do alumínio os selantes são normalmente baseados em resinas vinílicas, fenólicas ou poliuretanas, sendo que esses produtos têm a vantagem da rápida secagem. As resinas silicones são frequentemente utilizadas para serviços em alta temperatura, e resinas epoxi podem ser usadas em alguns meios químicos. Os tratamentos de selagem impregnam os poros naturais dos revestimentos aspergidos, acarretando uma redução na área superficial exposta ao meio corrosivo, mas ao mesmo tempo diminuindo o grau de proteção catódica, que somente é possível com um revestimento metálico, e que atua em caso de danos mecânicos.

2.5 - Pintura

Os revestimentos aplicados por aspersão são uma boa base para pintura devido à sua estrutura porosa. A adição de pintura sobre o depósito pode ter como objetivo melhorar a aparência e também promover uma proteção mais econômica em alguns casos. O mesmo tempo de vida pode ser obtido por uma fina camada de revestimento mais pintura bem como por uma maior espessura do revestimento, sem pintura. Assim como os selantes a pintura sela os poros e oferece proteção adicional. Não existem especificações técnicas definidas sobre os tipos de tintas que podem ser utilizados sobre os revestimentos aspergidos. Na literatura encontra-se trabalhos que descrevem de forma geral sobre a utilização de sistemas de pintura conjuntamente à aspersão de revestimentos metálicos^{44,45}, e também encontra-se trabalhos onde o autor, trabalhan

do experimentalmente, identifica o melhor sistema de pintura para o seu caso particular⁴⁶⁻⁴⁸ .

CAPÍTULO III

ESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS REVESTIMENTOS APLICADOS POR ASPERSÃO TÉRMICA

1. Introdução

Os depósitos de metais aspergidos apresentam uma estrutura típica e que é similar para todos os revestimentos obtidos^{49,50}.

O período durante o qual as partículas perfazem o percurso entre a pistola e o substrato é bastante curto de modo a não permitir um alto grau de oxidação, sendo que esse fato possibilita depositar materiais bastante reativos como por exemplo o magnésio. Contudo, com as pistolas convencionais de aspersão, as partículas de metal aspergidas ficam envoltas por um fino filme de óxidos até o momento que atingem a superfície a ser protegida. Quando essas partículas atingem o substrato, elas tomam uma forma achatada, produzindo séries de lamelas ou escamas que estão em parte ligadas ao substrato (aderência) e em parte ligadas entre si (coesão). As partículas do jato metálico são resfriadas rapidamente a partir de temperaturas que equivalem ou superam o ponto de fusão do metal. Esse resfriamento produz tensões internas que variam consideravelmente de um metal para outro. Esses fatores oferecem propriedades específicas para cada metal no estado aspergido, as quais diferem das propriedades do metal original. Embora as partículas apresentem características de empacotamento, esta não é perfeitamente obtida, e um certo grau de porosidade é inevitável. Poros isolados e fechados somente reduzem a densidade do depósito, mas poros interconectados presentes em depósitos finos podem levar a uma exposição do substrato ao meio corrosivo. Para a maioria

dos depósitos obtidos por aspersão, a densidade é cerca de 85% a 90% da do metal original, sendo que isso se deve principalmente à presença de porosidade e em menor escala ao conteúdo de óxidos presentes. A redução na densidade varia de um depósito para outro, com os diferentes tipos de equipamentos e técnicas de operação⁵⁰.

A resistência à tração dos depósitos é comparativamente baixa; por esse motivo, quando submetidos a cargas pesadas de tração, ocorre perda de aderência com relação à base, ou então há perda de coesão entre as partículas. No caso de cargas de compressão, os depósitos apresentam resistência maior que a dos metais originais. A presença de porosidade e de óxidos resulta em menores condutividades térmica e elétrica comparativamente aos metais de origem.

A interdependência das diversas propriedades dos revestimentos obtidos por aspersão, faz com que o estudo de sua natureza seja bastante complexo. Dessa forma, temos que coesão e resistência são dependentes mutuamente e, até certo ponto, da espessura da camada aplicada. Permeabilidade e conteúdo de óxidos necessariamente influenciam a densidade e a dureza, sendo que essa última depende, ainda, da coesão das partículas. Torna-se evidente, então, que cada propriedade interrelaciona-se com outra, e irá depender de fatores como metal a ser aplicado, gás empregado, pressão do gás e do ar e velocidade de trabalho. Assim é quase impossível evitar sobreposições quando se estuda a natureza dos revestimentos obtidos por esse processo⁴⁹.

2. FORMAÇÃO DO REVESTIMENTO

2.1 - Temperatura e velocidade das partículas

Baseando-se no processo de obtenção do recobrimento, se

ria natural imaginar que as partículas metálicas que deixam a pistola estivessem muito quentes, e na condição de metal fundido. Entretanto ao se colocar a mão a uma certa distância (poucos centímetros) da boca da pistola, experimenta-se somente a sensação de um jato quente de ar. Esse fato causou polêmica em trabalhos experimentais, dificultando o caminho para reencontrar uma teoria que explicasse o processo de deposição por aspensão térmica.

No caso da pistola com alimentação de arame metálico, é óbvio que o metal esteja fundido na ponta do arame, permanecendo nessa condição por um certo espaço de tempo. O que é difícil explicar, é em que estado físico se encontram as partículas a uma distância qualquer do bocal da pistola. GUNTER e SCHOOP⁵¹ assumem que as partículas metálicas atomizadas solidificam durante o percurso até a base, devido ao efeito de resfriamento do jato de ar expandido. Quando as partículas atingem a superfície do material a ser protegido, sua energia cinética é transformada em calor, e dessa forma tornam-se momentaneamente plásticas aderindo conjuntamente ao substrato. Esse ponto de vista foi contestado por ARNOLD⁵². Em seu artigo mostra através de cálculos matemáticos, utilizando a temperatura de 70°C como a temperatura de cada partícula metálica no momento do impacto, que as velocidades necessárias para produzir tal quantidade de calor eram muito maiores que as obtidas no processo (120 m/s para o latão e 140 m/s para o zinco a 10 cm do bocal). O resultado desses cálculos é apresentado pela Tabela III.1. Entretanto, como será visto, os cálculos de ARNOLD são errôneos por dois motivos. O primeiro é que a temperatura de 70°C corresponderia à temperatura do gás que envolve as partículas e não à temperatura das partículas no momento do impacto. O segundo erro é que essa temperatura é bastante baixa mesmo para o envoltório gasoso.

Os experimentos de RAABE⁵³ indicam que a temperatura de

TABELA III.1 - Velocidade necessária para ocorrer fusão no impacto
(cálculo de ARNOLD⁵²)

METAL	VELOCIDADE (m/s)
Chumbo	340
Estanho	450
Zinco	760
Alumínio	1270
Cobre	1050

chegada das partículas para o caso do alumínio é 649°C e utilizando a fórmula de ARNOLD calcula que a velocidade das partículas deveria ser igual a 887 m/s para poder assegurar que ocorreria fusão no impacto. Pode-se assumir que em condições normais de operação a velocidade média das partículas encontra-se na faixa de 150 a 200 m/s a uma distância de aproximadamente 15 cm do bocal da pistola. Pode-se notar que essas velocidades são bem menores que a calculada teoricamente.

THORMANN⁵⁴, em seu trabalho, procura mostrar que a temperatura das partículas de ferro aspergida é 1000°C a uma distância de aproximadamente 13 cm do bocal da pistola. THORMANN também mediu o aumento da temperatura de uma chapa durante a deposição de aço, cobre e alumínio. Os resultados mostram um rápido aumento da temperatura no início da deposição, até finalmente atingir um nível constante (Figura III.1). Assim deve-se ter cuidado na reparação de elementos para se prevenir distorções.

BALLARD⁵⁵ re-examina o problema da temperatura e descreve o processo de metalização dividindo-o em etapas. Assim, o metal é fundido, dividido em pequenas partículas que percorrem a distância entre o ponto de fusão e o substrato e depois são depositadas. Tudo isso ocorre em frações de segundo. Admitindo-se que o metal a ser pulverizado esteja fundido na ponta do arame, este apresenta um alto valor de tensão superficial e, assim que cada gota de metal é retirada do arame pelo gás adjacente, esta assumirá a forma esférica. A gota esférica que deixa o arame percorre a distância até a superfície e no momento em que a alcança pode estar nas seguintes condições: líquida, sólida (mas quente o suficiente para estar plástica) e, ainda, sólida e resfriada.

Considerando inicialmente o último caso, BALLARD⁴⁹ afirma que esse tipo de partícula decorre da aplicação do revestimento, a uma distância grande do substrato. Para pistolas, que utili-

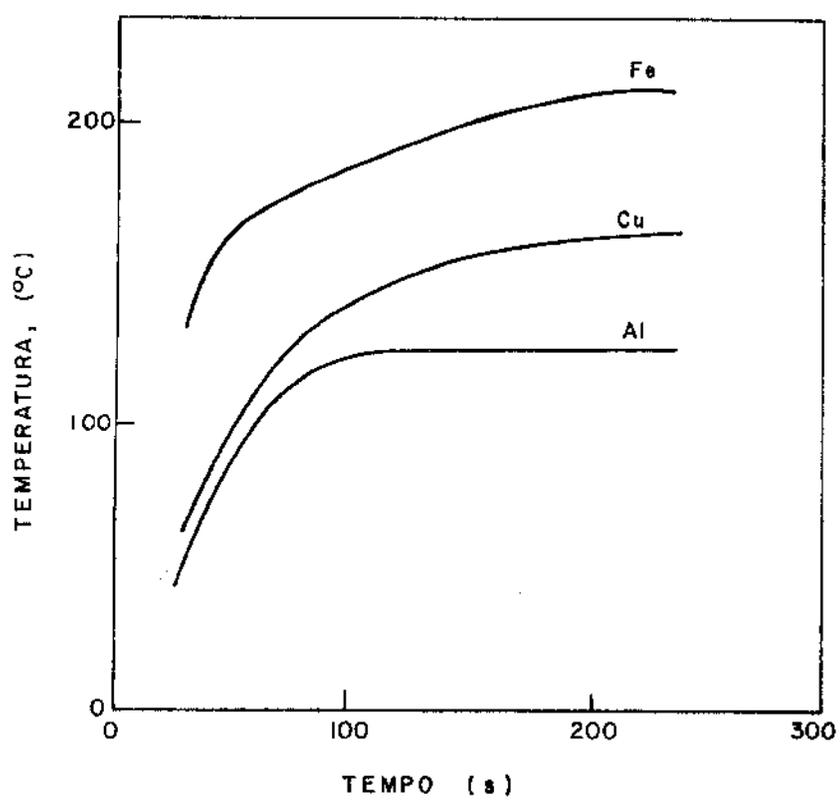


FIGURA III.1 - Efeito da duração da deposição sobre a temperatura da base⁵⁴

zam arame metálico, isto em geral não ocorre, entretanto, é comum quando se utiliza pó metálico para alimentação da pistola. Isso se deve ao fato de que uma certa quantidade de pó acaba sempre escapando da zona quente da chama e permanece sólida, mas misturada a elementos mais plásticos.

As gotas esféricas que estão líquidas na hora do impacto apresentam, após o choque, uma forma característica denominada "splash" (salpico). Quanto mais quente for a corrente gasosa, maior será a proporção de gotas líquidas presentes. TURNER e BALLARD⁵⁶ e ROLLANSON⁵⁷ apresentam fotografias de "splashes" de metal aspergido sobre vidro.

As partículas sólidas mas que apresentam plasticidade estão presentes em maior proporção na periferia do jato pulverizador.

Para BALLARD a maioria das partículas encontra-se fundida quando do impacto. TURNER⁵⁶ é da opinião que as partículas permanecem quentes durante todo o seu período em trânsito, porque para ele, não há dúvida de que estas sejam carregadas aproximadamente com a mesma velocidade do jato pulverizador e, portanto, não sofrem efeito de resfriamento. TURNER sugere que o jato não tem movimento relativo a sua superfície enquanto em trânsito e, assim, a camada de gás da interface com o metal, para cada partícula, não tende a ser removida. No momento do impacto, ao contrário do descrito anteriormente, ocorrerá o rompimento desse invólucro gasoso e haverá o resfriamento. A baixa temperatura do jato registrada pelo termômetro pode, então, ser explicada pelo fato de que a temperatura registrada é a referente a um certo volume de ar e metal aspergido e é resultante de uma quantidade relativamente pequena de metal para uma grande quantidade de ar frio. Essa teoria é a que foi aceita como a explicação correta para o processo de deposição por aspersão.

Falando de forma geral, BALLARD⁵⁵ supõe que quanto mais quente estiver a corrente gasosa, numa certa distância, mais quente estarão as partículas, sendo maior a proporção de gotas líquidas presentes. A temperatura dos gases dependerá, entretanto, do tipo de pistola, da quantidade de gás combustível, oxigênio e ar utilizados, além da quantidade de metal pulverizado e seu ponto de fusão. BALLARD realizou seus experimentos com o intuito de medir a temperatura da corrente gasosa a várias distâncias do bocal da pistola (Figura III.2). O termopar utilizado para indicar a temperatura é colocado na direção do eixo do arame à distância de interesse, e dessa forma, obtém-se a temperatura máxima da corrente gasosa. A partir dos resultados obtidos, BALLARD pode afirmar que, mesmo que a temperatura das partículas fosse considerada a mesma que a do invólucro gasoso, os cálculos de ARNOLD, mostrando não ser possível que as partículas se refundissem ao atingir a superfície, estão baseados num erro, ao assumir que as partículas estão a uma temperatura de 70°C no momento do impacto.

2.2 - Formação e características do jato de partículas (alimentação por arame metálico)

Extinguindo-se rapidamente a chama da pistola nota-se que a extremidade do arame apresenta uma forma cônica, sendo que, metais com alto ponto de fusão (por exemplo, o níquel) apresentam espirais ao redor do cone. Muitos metais apresentam um cone cuja base é ligeiramente maior que o diâmetro do arame. É o caso, por exemplo, do alumínio e suas ligas. Experimentos fotográficos, mostram que apesar do zinco não apresentar cone espiralado, o jato apresenta uma forma espiral com hélice bastante aberta. O experimento também mostra que o jato não é tão estável quanto parece, mas é pulsante, sendo a periodicidade de 1/300 de segundo. O me

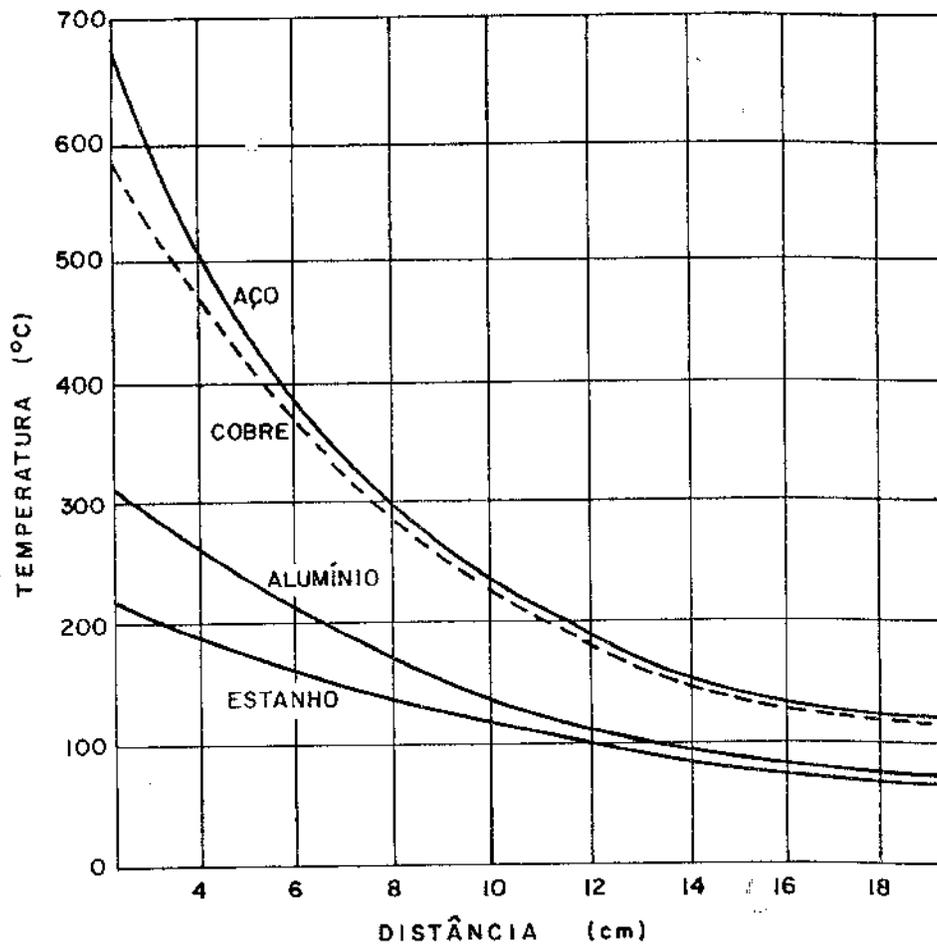


FIGURA III.2 - Temperatura da corrente gasosa a várias distâncias do bocal da pistola⁵⁵

tal é fundido na lateral do cone e aspirado para dentro do espiral da zona da chama. Em seguida, a sucção torna-se menor, ou a tensão superficial aumenta, e o filme de metal fundido corre até a base do cone. Outros experimentos foram realizados por MATTING e colaboradores^{58,59}. Eles confirmaram as observações anteriores e mostraram que, além do filme de metal fundido, existe também um fino filme de óxido, agindo similarmente sob influência da tensão superficial e do fluxo de gás. Usando acetileno como gás combustível, e pulverizando aço carbono (0,86%), mostrou que o processo é intermitente e que a periodicidade de formação do jato depende da razão oxigênio/gás combustível. Com uma chama neutra, a periodicidade está por volta de 300/segundo. Com grande quantidade de oxigênio, ela aumenta para 3000/segundo, sendo o processo praticamente contínuo. Frequências altas são também observadas se o gás combustível estiver em excesso.

Um experimento feito para determinar a quantidade de calor absorvido pelo metal mostrou que raras vezes é maior que 5% do calor gerado pela chama⁴⁹. A temperatura da chama é, portanto, muito maior que a do arame, havendo uma tendência do filme de metal que rodeia o arame, absorver calor rapidamente e fundir-se. Quando o metal tem alta condutividade, como no caso do cobre e do alumínio, o calor passa rapidamente da superfície do filme para o centro do arame, e o filme de metal fundido tenderá a ser mais espeso que o filme de metal com baixa condutividade. Essa é, provavelmente, a explicação para o fato das partículas de cobre e alumínio tenderem a ser maiores que a de zinco e ferro quando aspergidos na condição ótima.

Para a pistola que trabalha com arco elétrico, observa-se também que a operação não é contínuo, mas com frequência na ordem de 1000 oscilações por segundo, sendo que o tamanho das partículas varia numa larga faixa que vai de alguns micra até muitos mi

lhares e, portanto, tendem a se movimentar com diferentes velocidades. Essa é a explicação para a estrutura rugosa, algumas vezes observadas nos depósitos.

O diâmetro do arame é um fator que também influencia na textura do recobrimento produzido. O reservatório de calor da chama é muito grande, e no caso de arames de pequeno diâmetro, a fusão ocorre pela formação de uma pequena gota na extremidade do arame, preferencialmente à quebra do filme, o qual é descrito para arames de tamanho comercial⁵⁵. A formação e desintegração da gota pelo gás propelente é um método satisfatório de aspersão e, de fato, os revestimentos produzidos são bem mais finos em textura. Isso se explica devido ao fato do metal possuir excesso de calor e, conseqüentemente, quebrar mais facilmente em partículas finas pela corrente de ar.

2.3 - Comparação dos depósitos produzidos pelos diferentes processos: metal fundido, arame metálico, pó metálico

A microestrutura dos depósitos obtidos pelo processo metal fundido, é exatamente similar à produzida pelo processo arame metálico, com metais e ligas de baixo ponto de fusão normalmente aplicados por esse método⁴⁹. Não é conhecido se haverá uma diferença significativa ao usarmos metais com alto ponto de fusão. Segundo BALLARD⁴⁹ os depósitos serão, ainda, similares; ele acredita que não ocorre oxidação severa se a pistola estiver devidamente ajustada e, no caso do metal fundido, não há chama em torno do metal.

O processo de pó metálico apresenta diferenças. O material entra na chama juntamente com uma corrente gasosa que deve ser acomodada dentro da estrutura da chama. Para tanto, é necessário que a chama seja bem maior que a do processo arame metálico,

para se obter adequada transferência de calor. Para se conseguir isso, a pistola apresenta uma geometria diferente das demais e um tipo particular de estrutura de chama e, como consequência, as partículas permanecem pouco tempo na zona de máxima temperatura de chama, de forma que não é possível a todas as partículas fundirem, mesmo na parte central do jato.

É praticamente impossível, por exame microscópico, dizer com certeza que um revestimento foi depositado pelo processo metal fundido ou arame metálico, mas pode observar-se claramente, se o processo pó metálico foi utilizado. Esse último apresenta, como analisado anteriormente, um grande número de partículas sólidas agregadas a elementos mais plásticos que alteram a estrutura normal do depósito, e assim, o comportamento do recobrimento.

Os depósitos obtidos com pistola arco-elétrico se assemelham ao da pistola arame metálico com relação à estrutura. Algumas vezes, as partículas são maiores e há mais inclusões de óxidos, mas isso depende das condições de processo.

2.4 - Forma de jato

A Figura III.3 representa esquematicamente as zonas do jato pulverizador⁵⁵. A zona central é responsável pela maior parte do depósito e está representada pela região entre as linhas AA, para o caso do aço. Entre as linhas AB não se obtém grande quantidade de depósito. Metais com ponto de fusão mais baixo, por exemplo o zinco, apresentam maior quantidade de metal presente no jato (maior consumo e deposição) e tendem a ter uma abertura maior como as linhas CC. Utilizando fotomicrografias, pode-se observar o baixo empacotamento das partículas marginais do jato e pouca aderência destas ao substrato. Pode-se dizer, então, que a porosidade dos recobrimentos metalizados é bastante dependente das par

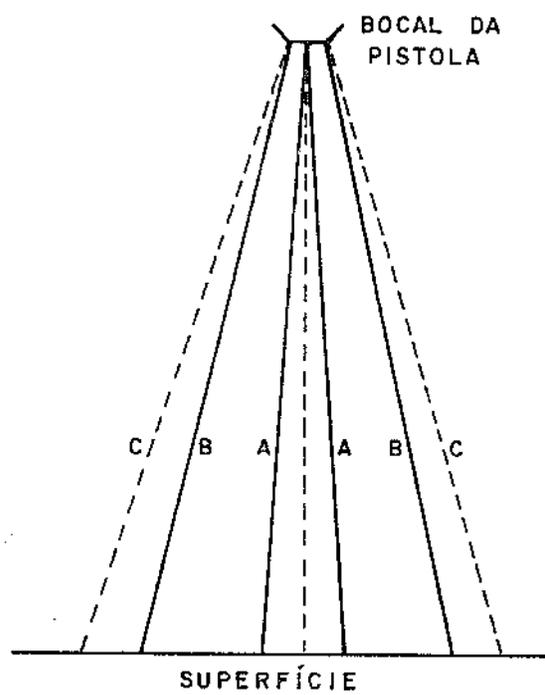


FIGURA III.3 - Diagrama da forma do
jato pulverizador⁵⁵

tículas periféricas. Isso explica o aumento de porosidade com o aumento da distância de aplicação.

2.5 - Deposição das partículas

No processo de deposição por aspersão, glóbulos de metal fundido são formados no bocal da pistola e projetados sobre um objeto, por um jato de ar⁶⁰. Se a partícula está ou não no estado fundido quando atinge a superfície, depende da distância do ejetor ao substrato. Uma possível sequência de eventos para deposição das partículas, apresenta-se esquematicamente na Figura III.4. Ao chocar-se com a superfície, a partícula esférica torna-se fina no centro, fazendo com que uma "onda" de metal caminhe no sentido de dentro para fora. Dessa forma, o envoltório de óxido se quebra, produzindo efeito típico do "splash".

Frequentemente, essa estrutura apresenta buracos na porção central, devido a efeitos de tensão superficial^{55,60}. Como resultado da formação desses "splashes", numerosos poros são formados entre as partículas individuais. Quando se aplica o revestimento a pequena distância da base, tanto temperatura como velocidade são suficientemente altas para produzir boa ligação das partículas. Quando se utiliza grandes distâncias, muitas partículas estarão rígidas ao atingir a superfície, tendo como resultado, uma estrutura similar àquela encontrada para um punhado de areia. Para pequenas distâncias de aplicação existe baixa interconexão de poros, enquanto para grandes distâncias, a estrutura apresenta alto grau de interconexões.

3. CARACTERÍSTICAS DOS DEPÓSITOS

3.1 - Porosidade

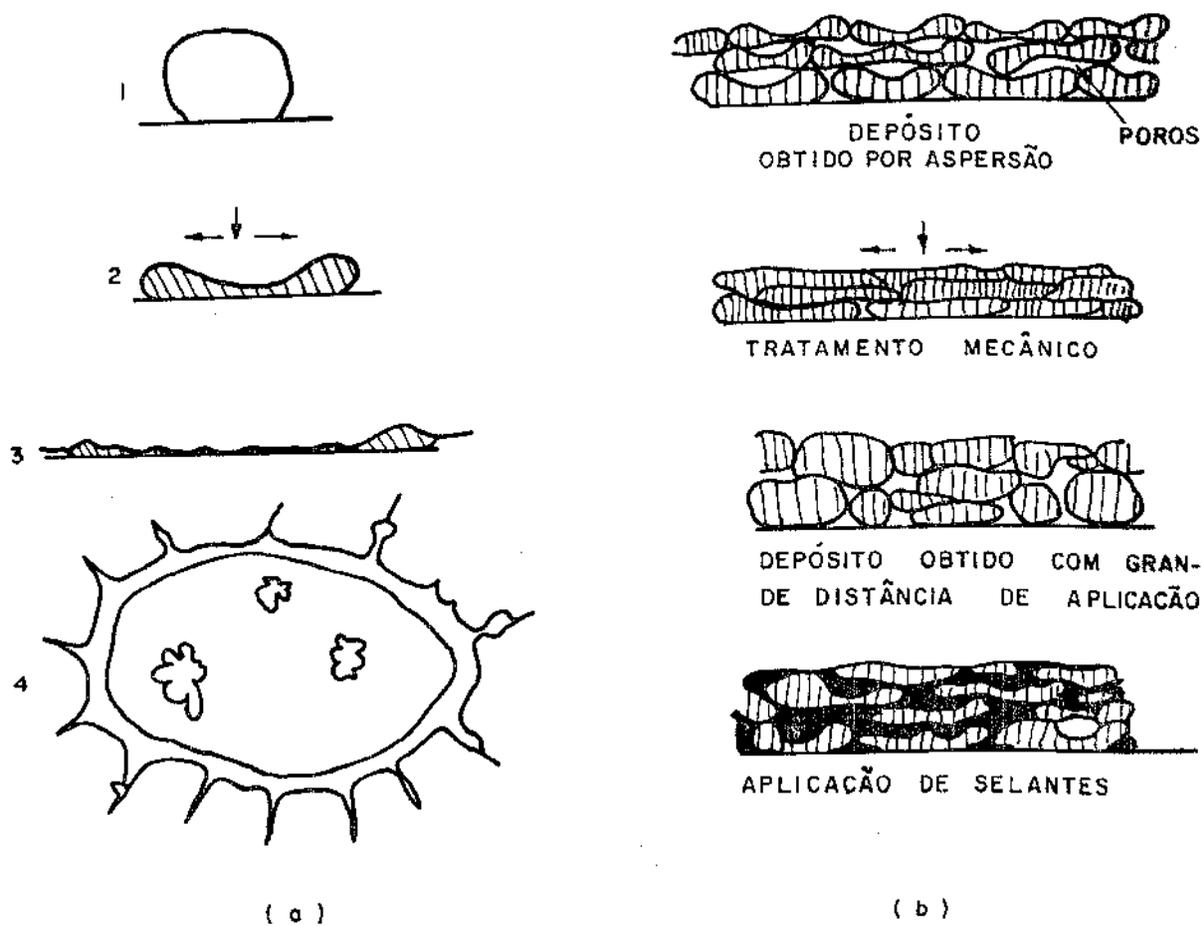


FIGURA III.4 - a) Diagrama representativo da formação do "splash"⁶⁰
 b) Representação esquemática da porosidade dos revestimentos obtidos por aspersão⁶⁰

A densidade dos metais aspergidos é sempre menor que a do próprio metal e isso se deve, em parte, à porosidade e, em parte, às partículas de óxidos⁵⁰. A porosidade consiste de cavidades isoladas e de poros interconectados. Esses últimos, permitem que líquidos e gases penetrem até o metal base, e isso é bastante desvantajoso quando o depósito é catódico em relação ao substrato. Esse tipo de porosidade é também conhecido como permeabilidade.

Um aumento do tamanho da partícula do metal aspergido de vidro, por exemplo, ao aumento do diâmetro do arame ou tamanho da partícula de pó metálico, pode mudar o tipo de porosidade, mas não necessariamente a quantidade⁵⁰. Depósitos produzidos por partículas pequenas, deve ter um maior número de pequenos poros; em revestimentos de partículas grandes, os poros devem ser em menor quantidade, mas maiores. Revestimentos excessivamente porosos, têm baixa quantidade de metal por unidade de área para qualquer espessura; como a vida de revestimentos anódicos é proporcional à quantidade de depósito mais do que à espessura, revestimentos porosos são desvantajosos.

Um outro aspecto a ser considerado é que a porosidade pode ser uma propriedade útil, atuando como reservatório de lubrificantes para superfícies onde há contato por movimento, ou atuando como ancoradouro para pintura posterior⁶¹.

Através de experimentos, ROLLANSON⁵⁷ mostrou que o processo pó metálico produz depósitos com o maior grau de porosidade, e isso se deve ao grande número de partículas que chegam resfriadas à base, não proporcionando forte interligação. Em outro artigo, ROLLANSON⁶⁰ procurou comparar os diversos processos, estimando a quantidade de poros isolados e a permeabilidade dos depósitos obtidos, chegando à seguinte conclusão: nas amostras por ele analisadas, a pistola com arame metálico produziu revestimentos com baixa permeabilidade, mas com grande número de poros isolados;

o processo põ metálico produziu recobrimentos com alta permeabilidade, mas baixo número de poros isolados.

EVERTS⁵², procurou analisar o efeito de diversos parâmetros sobre depósitos de zinco, chumbo, alumínio, monel e ferro. As variáveis estudadas foram: espessura do revestimento, distância de aplicação, pressões de hidrogênio e oxigênio, pressão de ar comprimido e velocidade de alimentação do arame. EVERTS chegou às seguintes conclusões:

- Espessura do Revestimento: tem pouco efeito no caso do alumínio, mas diminui bastante a permeabilidade do chumbo com relação a gases.
- Distância de Aplicação: a porosidade do chumbo e do alumínio aumenta rapidamente com o aumento da distância (10 a 30 cm) de aplicação, mas para os depósitos de ferro e monel notou-se pouco efeito.
- Pressão de Hidrogênio: aumentando a pressão de hidrogênio (1 a 2 atm) diminui a porosidade de todos os revestimentos, mas o maior efeito é produzido sobre alumínio e chumbo.
- Excesso de Oxigênio na Chama: aumenta a porosidade para o chumbo e zinco, diminuindo para ferro e cobre, tendo pouco efeito sobre revestimentos de alumínio.
- Pressão de Ar: um aumento na pressão de ar, praticamente não afetou a porosidade do alumínio, zinco e cobre, mas tem efeito pronunciado sobre chumbo tornando-o bastante poroso.
- Velocidade de Alimentação: em todos os casos, um aumento na velocidade de alimentação, tende a aumentar a porosidade.

3.2 - Dureza

A dureza dos depósitos obtidos por aspersão, torna-se mais importante, quando se utiliza o processo para reconstituição de peças gastas. É bastante afetada pela quantidade de óxido e pela porosidade. THORMANN⁵⁴ e EVERTS⁶³, usando pistola, com arame metálico, encontraram que a dureza aumenta com o aumento da velocidade da alimentação do arame, com alta pressão de oxigênio e, em menor grau, com o aumento da pressão de hidrogênio (Figura III.5).

3.3 - Conteúdo de óxidos

Para o processo metal fundido, pode-se assumir que ocorre pouca oxidação do metal fundido enquanto no recipiente, e portanto, a oxidação das partículas pode ocorrer quando estão em trânsito e sobre a superfície a ser revestida.

O arame metálico pode ser considerado como livre de óxidos, mas a oxidação deve ocorrer na chama durante a fusão, quando o metal está em trânsito e sobre a superfície. Experimentos realizados por BALLARD⁶⁴, levaram-no a acreditar que a maior parte da oxidação nos depósitos obtidos por arame metálico, ocorre sobre a superfície a ser revestida.

No processo pó metálico, o próprio pó raramente está isento de óxidos e não é incomum encontrar que a superfície de cada grânulo carregue um filme de óxido. Esse processo é o que apresenta depósitos com maior índice de oxidação e menor densidade, devido à estrutura da chama.

No caso de revestimento de zinco, isso parece não trazer qualquer prejuízo, provavelmente porque o óxido de zinco é bastante leve e poderia ser carregado pelo jato de ar. GEBHARDT-SEGHEZZR⁶⁵, analisaram as propriedades mecânicas do zinco aspergi

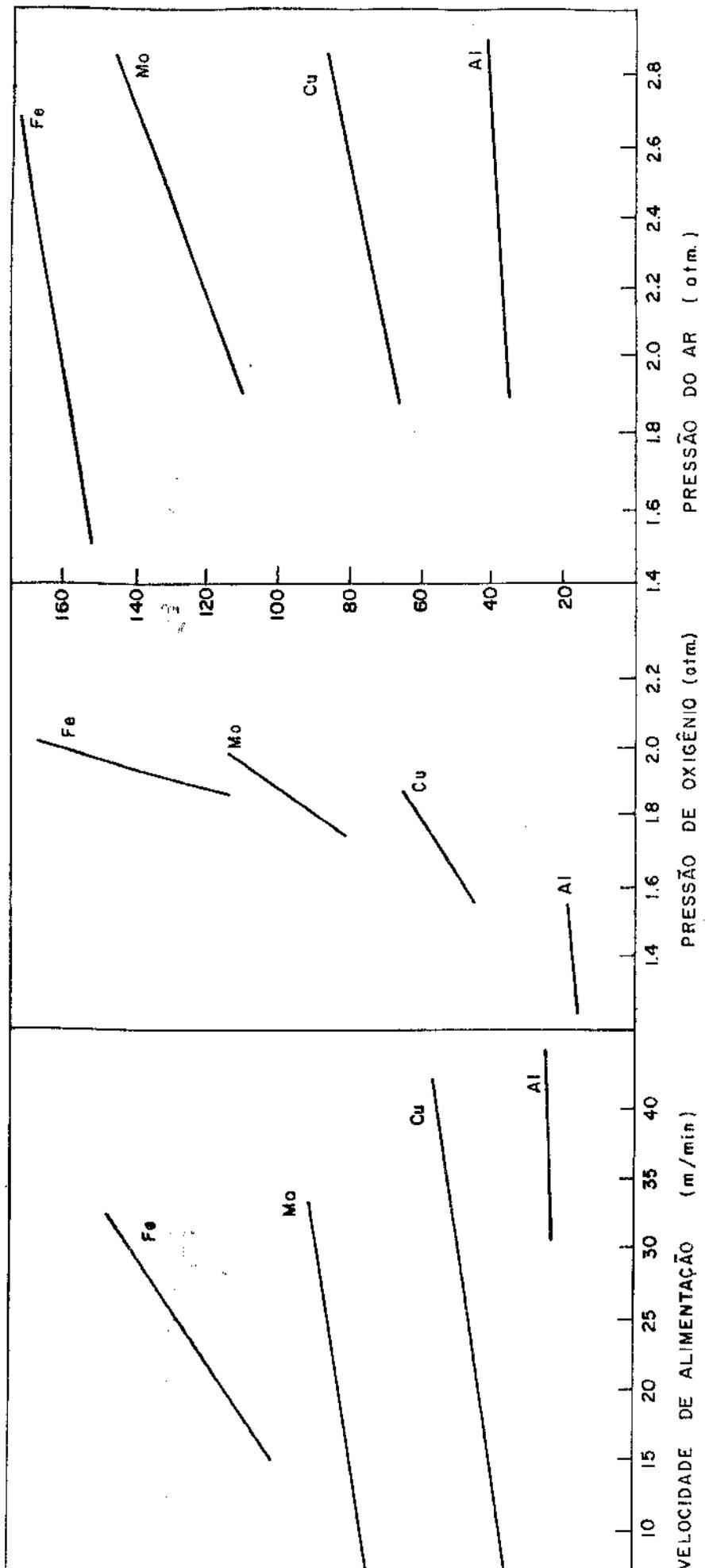


FIGURA III.5 - Efeito das condições do processo sobre a dureza dos depósitos⁵⁴

do e a controversa questão sobre se há ou não diferenças significantes entre revestimentos obtidos por arame ou por pó metálico. O que encontraram é que a resistência à tração é um pouco melhor para o processo pó metálico, entretanto, obtém-se depósitos mais duros pelo processo arame metálico. Resistência ao impacto, compressão e aderência, seriam praticamente as mesmas, embora haja ligeira vantagem para a pistola com alimentação de arame. O efeito dessa oxidação é por outro lado, bastante aparente no caso do alumínio e, provavelmente explica porque o valor protetivo de revestimentos de alumínio aplicados com pó metálico seja baixo⁶⁴.

3.4 - Aderência

Uma pergunta natural a se fazer seria como as partículas individuais fixam-se à base que será revestida. Não existe formação de liga na interface, já que a temperatura atingida pela pistola está bem abaixo da do nível necessário para tanto. A natureza de fixação das partículas ao substrato e a extensão de ligações químicas, mecânicas e metalúrgicas criadas permanecem indeterminadas^{50, 67, 68}. Embora haja indicações de que forças interatômicas estejam envolvidas no mecanismo de aderência, na prática, a ligação é considerada como de natureza mecânica e, na maioria dos casos, depende do "agarramento" das partículas a uma superfície previamente preparada, que apresenta certo grau de rugosidade^{50, 57, 66}. Em artigo recente LEIDHEISER⁶⁹ publica um estudo sobre o tipo de aderência presente na interface cobalto-alumínio, chegando à conclusão de que nenhuma reação química está envolvida no processo, sendo a aderência exclusivamente mecânica. Segundo ele, esse resultado pode ser estendido ao aço devido a similaridades existentes no comportamento químico da superfície de óxido desses dois metais.

O molibdênio é excessão ao que foi descrito anteriormente. Esse metal realmente funde-se à base e uma fina camada de liga se forma na interface metal-substrato⁶⁴. Deve-se notar, entre tanto, que apenas a primeira camada apresenta essa característica. As camadas subsequentes são similares à dos outros metais, ou se ja, apresentam ligação mecânica.

A aderência do revestimento aspergido pode ser medida co mo a força necessária para separar o revestimento do substrato⁵⁰. A coesão é uma medida da ligação entre as partículas que formam o recobrimento, e em um depósito devidamente aplicado, é provável que supere a força de ligação adesiva.

O principal fator governante da força adesiva é a prepa ração da superfície que, normalmente, é feita por jateamento com abrasivos angulares.

Ensaio realizados para avaliação de aderência de reves timentos aplicados por aspersão são discutidos por BARDAL⁷⁰, ZAK HAROV⁷¹ e CATHERALL⁷².

3.5 - Espessura

Objetivamente existem cinco fatores que influem na esco lha da espessura do depósito:

- 1 - Relação eletroquímica entre o revestimento e o subs trato,
- 2 - Condições de serviço e o tempo de vida requerido,
- 3 - Operações de acabamento,
- 4 - Aplicação de qualquer depósito adicional, como por exemplo, tintas,
- 5 - Custos.

Se o material de revestimento é anódico em relação à ba se, a presença de poros não é fator primordial, já que a corrosão

preferencial do depósito promove proteção catódica. Um recobrimento com espessura da ordem de 0,07mm ou menos, certamente apresentará permeabilidade, mas depósitos de zinco e alumínio, usados como proteção à corrosão, normalmente, são mais espessos⁵⁰.

Revestimentos catódicos em relação à base, normalmente são aplicados com espessuras suficientes para eliminar poros. Dessa forma, suas espessuras são geralmente excessivas (0,25-0,5mm). Alternativamente, a porosidade pode ser reduzida pela aplicação de selantes ou através de tratamento mecânico.

A vida requerida para o revestimento nas condições particulares de exposição, também influem na espessura. A vida do depósito de zinco, que oferece proteção catódica ao aço, é proporcional ao peso do metal por unidade de área. A espessura dos depósitos de zinco aspergido pode variar na faixa de 0,05 - 0,25mm⁷³.

Quando se utiliza pintura como tratamento posterior, a espessura do revestimento metálico pode ser reduzida pois se reduz a ação da proteção catódica. A combinação de depósitos aspergidos e revestimentos orgânicos melhoram a resistência à corrosão em meios químicos agressivos e água em temperaturas normais^{50,74}.

Para a maioria dos meios atmosféricos, não há vantagem em aplicar alumínio com espessura maior que 150 μ m^{50,75,76} (nominal), sendo que esse valor pode ser aumentado nas áreas expostas a situações corrosivas severas como por exemplo, presença constante de água. WAGNER e VESELY⁷⁴, utilizando revestimentos de alumínio com 120 μ m de espessura, sobre aço, obtiveram proteção em água do mar para períodos maiores que 10 anos, sem revestimento adicional. Alumínio com 150 μ m de espessura com uma camada de tinta vinílica, não apresentou danos por corrosão após doze anos de exposição em água do mar. Revestimento de zinco nas mesmas condições foi corroído no mesmo período de tempo. Nesse mesmo trabalho, também apresentam valores de velocidade de corrosão (Tabela III.2) e tempo de

TABELA III.2 - Velocidade de corrosão do alumínio e do zinco em diferentes atmosferas⁷⁴

REVESTIMENTO	ATMOSFERA MODERADA ($\mu\text{m}/\text{ano}$)	ATMOSFERA AGRESSIVA ($\mu\text{m}/\text{ano}$)
Alumínio	0,5-1	2 - 5
Zinco	2 - 4	5 - 10

vida mínimo para revestimentos com diferentes espessuras, Tabela III.3.

A espessura do zinco pode ser escolhida de acordo com o tempo de vida que se deseja, já que o zinco corrói linearmente com o tempo. Uma camada de zinco com 0,1mm de espessura oferece boa proteção ao aço, em atmosferas rurais, mas esta deve estar entre 0,15 e 0,20mm se o depósito for imerso em água⁷⁵.

Outros dados referentes à resistência do alumínio e zinco em diferentes meios são relatados pela "American Welding Society"^{77,78}. A norma BS 2569:1964⁷⁹, parte 1, apresenta os valores para espessuras de revestimentos aspergidos (Tabela III.4).

TABELA III.3 - Tempo de vida mínimo para revestimentos de zinco e alumínio⁷⁴

REVESTIMENTO	ESPESSURA (μm)	ATMOSFERA		REVESTIMENTO	ESPESSURA (μm)	ATMOSFERA	
		MODERADA	AGRESSIVA			MODERADA	AGRESSIVA
Zinco	40	6	2	Alumínio	80	usado com revestimen to adicional	
	80	12	5		120	20	12
	120	20	7		160	25	20
	160	25	10		200	35	25
	200	35	15		300	50	35

TABELA III.4 - Espessuras do revestimento especificadas⁷⁹

Metal de Revestimento	Símbolo	Espessura Nominal (μm)	Espessura Mínima Local (μm)
Alumínio	Al 4	100	80
	Al 7	180	120
	Al 10*	250	200
Zinco	Zn 3+	80	50
	Zn 4	100	80
	Zn 7	180	120
	Zn 10	250	200
	Zn 16†	400	300

* Na maioria das condições atmosféricas não se obtém vantagem usando grandes espessuras para o revestimento, já que a dissolução progressiva do alumínio normalmente não ocorre.

+ Somente é especificada para condições pouco agressivas ou quando se utilizará pintura posterior.

‡ Espessuras maiores para condições especiais podem ser especificadas.

CAPÍTULO IV

CARACTERÍSTICAS DOS DEPÓSITOS DE ZINCO E ALUMÍNIO

1. INTRODUÇÃO

Embora o processo de deposição por aspersiono encontre no mercado diversos tipos de aplicacão, o seu maior emprego, consiste na obtençãõ de revestimentos metálicos para proteçãõ contra corrosãõ. Os metais empregados, na maior parte dos casos, sãõ o alumínio e o zinco, sendo que a preferênciã por um ou por outro dependerã da agressividade e da natureza químicã do meio. Experiênciãs práticãs obtidas em indústriãs indicãã a preferênciã por revestimentos de alumínio, para proteçãõ do aço, na maioria dos meios naturais⁴². Resultados obtidos pela "American Welding Society"⁷⁷ indicããã que um depõsito de alumínio com 75µm de espessura ofereceu proteçãõ equivalente a uma camada de zinco com 300µm de espessura mínima em água do mar, e a 225µm em atmosfera marinhã ou industrial. Entretanto, resultados como esse nãõ podem ser generalizados pois deve-se avaliar a eficiênciã do revestimento atravêõ do sistema substrato-revestimento em determinado meio e nãõ somente atravêõ da resistênciã do material do depõsito.

Como todos os metais, exceto metais bastante nobres, o zinco e o alumínio sofrem corrosãõ quando expostos aos mais diferentes meios. A questãõ é, entãõ, escolher o metal apropriado para determinado ambiente, de forma que a corrosãõ inicial do metal produza uma camada aderente de produto de corrosãõ que previna ataques posteriores. Uma indicaçãõ termodinãmica da faixa de pH e potencial para a qual um dado metal apresenta formaçãõ de produto

de corrosão protetor é dado pelo diagrama de Pourbaix. Na maioria dos meios o zinco oferece proteção catódica ao aço enquanto o alumínio tende a formar um filme impermeável e durável^{41,50,64}.

Estudos sobre a proteção do aço utilizando revestimento de zinco e alumínio aplicados por aspersão foram realizados por EVANS^{80,81} e SUTTON⁸². De acordo com os resultados obtidos, zinco e alumínio tiveram desempenho satisfatório. Cada metal pode oferecer proteção mesmo em lugares onde o depósito seja interrompido por um risco, deixando o aço descoberto. Essa proteção nas discontinuidades do recobrimento é eletroquímica e envolve o consumo do metal anódico do revestimento em torno da descontinuidade. Em relação ao aço um depósito de alumínio corrói mais lentamente que um depósito de zinco, mas em certos meios, como por exemplo, imersão em água dura, o alumínio não é atacado suficientemente rápido para conferir proteção catódica ao aço exposto. Conseqüentemente, deve-se escolher um metal para o recobrimento que corra rápido o suficiente para oferecer proteção catódica para a parte exposta pelo risco, mas não mais rápido do que o necessário para tal propósito. Quando se utiliza revestimentos de zinco em meios aquosos arejados deve-se cuidar para que a temperatura não exceda 60°C, pois nessa condição a natureza do filme formado muda, tornando-se catódico em relação ao aço e ao zinco¹⁸³, possibilitando a corrosão localizada.

2. DEPÓSITOS DE ALUMÍNIO

2.1 - Características gerais

Quando exposto à atmosfera o alumínio forma rapidamente um filme de óxido impermeável com aproximadamente 10^{-6} mm de espessura⁸⁴. Por comparação dos potenciais de eletrodo padrão do alumí

nio, ferro e zinco, seria de esperar que o alumínio exercesse melhor proteção catódica que o zinco. Entretanto, na prática, a proteção por esse mecanismo é limitada. Isso pode ser explicado por que o filme isolante de óxido formado é mais nobre que o alumínio e, dessa forma, restringe a proteção eletroquímica do aço exposto por riscos ou porosidade. BALLARD⁶⁴ afirma que depósitos de alumínio super puro não são tão eficazes quanto os de alumínio 99,5% de pureza. Isso porque o metal puro tem uma maior tendência a tornar-se catódico em relação ao aço devido à sua habilidade em formar pesados filmes de óxido.

A extensão da proteção catódica depende da área anódica exposta e do meio⁸⁴. Em atmosferas contendo alta concentração de cloreto, o qual destrói o filme de óxido, a proteção catódica exercida seria bastante significativa. Em áreas urbanas e rurais onde o filme de óxido não é atacado, praticamente não há proteção galvânica. Em atmosferas poluídas pode haver corrosão severa se as condições de exposição permitirem a permanência de gotas de condensado sobre a superfície. O ataque localizado pode chegar a 0,5 mm de profundidade.

A resistência à corrosão do alumínio em soluções aquosas pode ser expressa pelo diagrama de Pourbaix apropriado^{83,84}. Pourbaix mostrou que podia se prever a resistência à corrosão através de seu diagrama termodinâmico potencial-pH, no qual as reações termodinâmicas do sistema metal-eletrólito estariam representadas. Esse diagrama representado pela Figura IV.1 mostra:

- 1 - área de corrosão do metal pela formação de compostos solúveis,
- 2 - áreas de passividade pela formação de fases sólidas,
- 3 - áreas de imunidade onde o metal é termodinamicamente estável.

Esse diagrama é bastante útil, sendo um exemplo de aplicação prá

tica para proteção catódica, de onde se obtém o valor limite de potencial que deve ser atingido para prevenir a corrosão de um determinado metal. Entretanto esse diagrama não apresenta nenhuma informação útil a respeito da corrosão por pites que ocorre na área teórica de passividade. GIMENEZ, RAMEAU e REBOUL⁸⁵, partindo do diagrama de Pourbaix, apresentaram um diagrama experimental, Figura IV.2, mostrando as áreas onde ocorre corrosão localizada por pites, passividade imperfeita e ataque generalizado.

Além do próprio eletrólito, o comportamento dos depósitos de alumínio obtidos por aspersão depende do processo de aplicação. BALLARD⁶⁴ através de diversos experimentos pode constatar que os depósitos obtidos pelo processo de aspersão por pó metálico falham rapidamente em relação aos processos que utilizam metal fundido e arame metálico, em condições de imersão e exposição atmosférica. ROLLANSON⁵⁷ e TURNER⁵⁶ através de seus trabalhos também puderam concluir a melhor eficiência dos revestimentos de alumínio depositados pelo processo arame-metálico.

2.2 - Aspersão de alumínio sobre alumínio

A proteção de ligas de alumínio por aplicação de revestimentos aspergidos, inclui não só a proteção contra corrosão^{50, 64, 86-94} mas também contra a ação da corrosão associada a solicitações mecânicas⁹⁵⁻⁹⁸.

BELL e CAMPBELL⁹¹ estudando a corrosão do alumínio em águas naturais, verificaram que a melhor forma de proteção do alumínio é o plaqueamento (cladeamento) com liga alumínio-1,25% zinco. PORTER⁹² utilizou revestimentos de alumínio-1% zinco aspergidos para proteção de ligas alumínio-manganês, obtendo resultados bastante efetivos.

De acordo com WERNICK⁶¹ uma das importantes aplicações dos

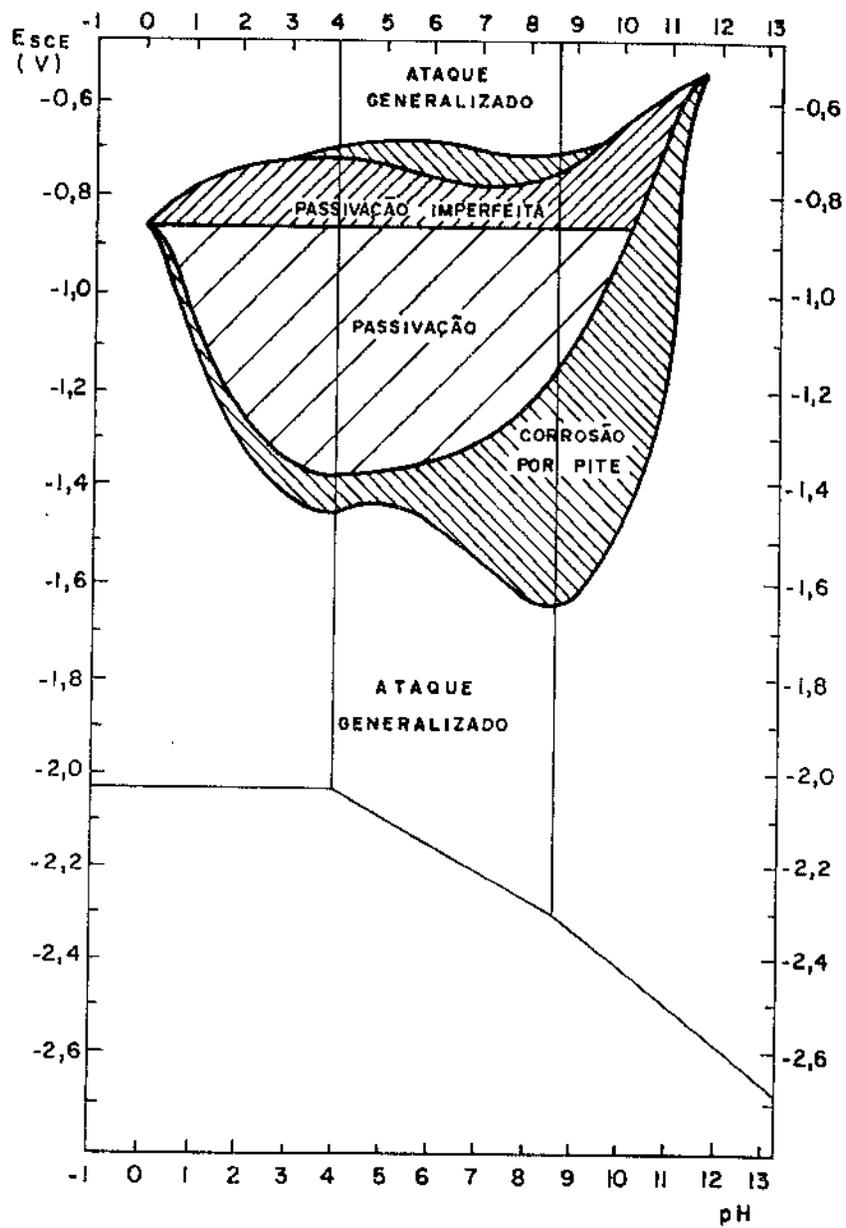


FIGURA IV.2 - Diagrama experimental potencial vs pH para a liga 5086 (alumínio-magnésio) em meio cloretado⁸⁵

revestimentos de alumínio depositados por aspersão está na proteção de ligas de alumínio com maior resistência mecânica mas menor resistência à corrosão. Ao se adicionar elementos de liga ao alumínio do substrato para obtenção de maior resistência mecânica normalmente diminui-se a resistência à corrosão, especialmente quando o elemento de liga é o cobre⁸⁶. O alumínio super puro apresenta menor número de pites que qualquer outra liga, além do que, o tempo para iniciação dos pites é maior. Entretanto, quando iniciado, a profundidade do pite é similar à das demais ligas, inclusive à do alumínio de menor pureza (99%)⁹¹.

A Tabela IV.1 mostra que existe uma diferença apreciável no potencial de dissolução das várias ligas de alumínio e de outros metais e componentes intermetálicos, numa solução contendo 53 g/l de cloreto de sódio (NaCl) e 3 g/l de água oxigenada⁶¹. As propriedades anódicas do alumínio puro e das ligas alumínio-zinco, e alumínio-magnésio, comparadas com as ligas contendo cobre, ferro ou níquel, foram algumas vezes utilizadas para proteção por plaqueamento com o objetivo de:

- 1 - oferecer proteção física devido à alta resistência à corrosão inerente do próprio revestimento,
- 2 - no caso de haver penetração do eletrólito, promover proteção catódica ao substrato.

A resistência à corrosão do sistema liga de alumínio-alumínio aspergido é discutido por CHAMPION^{86,87} que submeteu amostras revestidas pelo processo arame metálico a um ensaio de imersão alternada em solução 3% de cloreto de sódio (NaCl). As ligas revestidas são ligas fundidas e têm a seguinte classificação: B.S./L 33 (alumínio-silício), B.S./L 5 (alumínio-cobre-zinco) e DTD/33 (alumínio-cobre-níquel) - composição das ligas na Tabela IV.2. Utilizou-se para o revestimento alumínio com 99,4% de pureza e alumínio super puro (99,99% de pureza). Após sete meses de exposi

TABELA IV.1 - Diferença de potencial de dissolução para várias ligas de alumínio⁶¹

METAIS E LIGAS	POTENCIAL (V)
Mg ₅ Al ₃	-1,07
Al + Zn + Mg(4% Mg Zn ₂) em solução sólida	-1,07
Mg Zn ₂	-1,04
Al - 4% Zn em solução sólida	-1,02
Al - 1% Zn em solução sólida	-0,96
Al - 4% Mg em solução sólida	-0,87
Mn Al ₆	-0,85
Al super puro (99,99%)	-0,85
Al + Mg + Si (1% Mg ₂ Si) em solução sólida	-0,83
Al - 1% Si em solução sólida	-0,83
Al - 4% Cu em solução sólida	-0,69
Fe Al ₃	-0,56
Cu Al ₂	-0,53
Si	-0,26
Ni	-0,07

TABELA IV.2 - Composição das ligas estudadas por CHAMPION⁸⁶

ESPECIFICAÇÃO	COMPOSIÇÃO %						OBSERVAÇÃO.
	Cu	Mg	Si	Fe	Mn		
B.S/L33	0,1	-	10,0-13,0	0,6	0,5		-
B.S/L5	2,5-3,0	-	0,7	0,8	-		-
DTD/33	0,8-2,0	0,05-0,30	1,5-2,8	0,8-1,4	-		0,8-1,75Ni

ção observou-se a presença de bolhas em amostras recobertas com alumínio super puro, as quais aumentaram após 19 meses. As amostras revestidas com alumínio 99,4% não apresentaram bolhas, embora sofressem ataque localizado por pite em maior proporção que no caso anterior. Sob as bolhas de recobrimento ocorreu algum ataque do substrato. No caso dos revestimentos com 99,4% de pureza, a liga alumínio-silício permaneceu protegida após dezenove meses de exposição, enquanto que as ligas alumínio-cobre-zinco e alumínio-cobre-níquel foram um pouco expostas pela corrosão localizada do revestimento, embora ocorresse pouco ataque ao substrato.

SCOTT⁹⁰ continuou o trabalho iniciado por CHAMPION. Trabalhou com espessura de depósito igual a 0,076mm. Revestimentos de alumínio puro, com diferentes graus de pureza, alumínio - 5% magnésio e ligas alumínio-zinco com diferentes porcentagens de zinco, foram depositados sobre ligas HE 15 TF (alumínio-cobre) e DTD 687 A (alumínio-zinco-magnésio-cobre). Os ensaios de corrosão incluem névoa salina intermitente, imersão parcial e imersão intermitente em solução salina acidificada. Os resultados obtidos estão sumariados nas Tabelas IV.3, IV.4 e IV.5. De acordo com SCOTT, todos os revestimentos aplicados ofereceram proteção aos substratos de ligas de alumínio menos resistentes à corrosão, na mesma ordem de grandeza que a obtida por plaqueamento. Pequenas diferenças no grau de proteção exercido depende de três fatores principais:

- 1 - aderência,
- 2 - resistência à corrosão intrínseca do revestimento,
- 3 - diferença de potencial entre revestimento e substrato.

A perda de aderência pela formação de bolhas é afetada principalmente pela pureza do depósito, sendo que o alumínio com 99,5% de pureza apresenta maior resistência à formação de bolhas que o alumínio super puro, o qual é intrinsecamente mais resistente à cor

TABELA IV.3 - Resultados dos ensaios para a liga Al-Zn-Mg-Cu (DTD 687A)⁹⁰

REVESTIMENTO	IMERSÃO PARCIAL POR UM ANO				NÉVOA SALINA INTERMITENTE							
	LINHA D'AGUA	ABAIXO DA LINHA D'AGUA		PERDA DE PESO (g/dm ²)	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO	PERDA DE PROPRIEDA-DES MECÂNICAS (%)	TRÊS ANOS		DEZESSEIS ANOS			
COMPOSIÇÃO NOMINAL	PROFUNDIDADE DO PITE (mm)	BOLHAS	PROFUNDIDADE DO PITE (mm)	PERDA DE PESO (g/dm ²)	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO	ALONGAMENTO	PROFUNDIDADE DO PITE (mm)	PERDA DE PESO (g/dm ²)	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO	PERDA DE PROPRIEDA-DES MEC. (%)	BOLHAS	PROFUNDIDADE DO PITE (mm)
GIB (99,5% Al)	Não há	0,013	Não há	0,000	2,52	0	33	0,000	3	17	Não há	0,000
99,5% - 1% Zn	Não há	0,084	Não há	0,000	3,69	3	18	0,009	1	19	Não há	0,010
99,5% Al - 2% Zn	-	-	-	-	-	-	-	0,023	1	12	-	-
99,5% Al - 5% Zn	-	-	-	-	-	-	-	0,028	1	7	-	-
SPAL - 1% Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Não há	1,350
Nenhum	-	0,737	-	0,198	16,30	24	*	0,305	13	80	-	1,350

(*) Falha fora dos limites calibrados

TABELA IV.4 - Resultados dos ensaios para a liga alumínio-cobre (HE 15TF)⁹⁰

COMPOSIÇÃO NOMINAL		REVESTIMENTO		IMERSÃO PARCIAL POR UM ANO				NÉVOA SALINA INTERMITENTE				
				LINHA D'ÁGUA		ABAIXO DA LINHA D'ÁGUA		PERDA DE PR.MEC(%)		POR QUATRO ANOS		
				BOLHAS	PROFUNDIDADE DE PITE (mm)	BOLHAS	PROFUNDIDADE DE PITE (mm)	RESISTÊNCIA À TRACÇÃO	ALONGAMENTO	BOLHAS	PROFUNDIDADE DE PITE (mm)	RESISTÊNCIA À TRACÇÃO
GIC (99%Al)	Arame (3,175mm)	Ar	Não há	0,107	Não há	0,025	2	29	Não há	0,038	0	7
	Pó	Ar	-	-	-	-	-	-	Não há	0,071	8	0
GIB (99,5% Al)	Arame (3,175mm)	Ar	Não há	0,071	Não há	0,018	0	14	Não há	0,043	0	7
		Acetileno	-	-	-	-	-	-	Não há	0,124	5	10
		Propano	-	-	-	-	-	-	-	0,081	2	4
SP (99,99% Al)	Arame (1,5mm)	Ar	-	-	-	-	-	-	Não há	0,061	0	7
	Pó	Ar	-	-	-	-	-	-	Não há	0,053	0	0
	Arame (3,175mm)	Ar	Não há	0,023	0,018	Traços	0	0	Leve	0,025	0	0
		Acetileno	-	-	-	-	-	-	Muito Leve	0,071	2	18
		Nitrogênio	Não há	0,036	0,000	Não há	0	7	"	0,048	3	25
		Propano	-	-	-	-	-	-	"	0,069	4	10
		Ar	Não há	0,048	0,038	Traços	5	0	Moderada	0,061	1	0
Dupla GIC + SP	Arame (3,175mm)	Ar	Não há	0,046	0,030	Traços	1	0	M. Severa	0,152	0	*
			Não há	0,000	0,018	Não há	0	*	Não há	0,041	0	0
SP Al - 5%Mg	Arame (3,175mm)	Ar	Não há	0,025	0,018	Não há	2	0	Consid.	0,033	2	0
			-	-	-	-	-	-	Traços	0,015	0	0
Controle	HE 15TF sem revestimento		-	1,012	0,292	-	27	80	Moderado	0,007	0	10
	DTD610B - Clad		-	0,097	0,016	-	2	28	-	1,600	60	78

(*) Falha fora dos limites calibrados

TABELA IV.5 - Resultados para depósitos de alumínio com 99,5% de pureza⁹⁰

REVESTIMENTO		IMERSÃO INTERMITENTE POR UM ANO			NÉVOA SALINA INTERMITENTE POR CINCO ANOS		
COMPOSIÇÃO NOMINAL	FORMA	BOLHAS	PROFUNDIDADE DE DE PITE (mm)	PERDA DE PESO (g/dm ²)	BOLHAS	PROFUNDIDADE DE DE PITE (mm)	PERDA DE PESO (g/dm ²)
GIB (99,5%Al)	Arame (3,175mm)	Não há	0,200	1,98	Não há	0,196	1,24
99,5% Al-1%Zn		Não há	0,048	1,87	Não há	0,118	1,90
99,5%Al -2%Zn		Não há	0,056	2,15	Não há	0,124	2,09
99,5%Al -5%Zn		Não há	0,086	2,61	Não há	0,119	2,24
Controle	Al 99,5% não revestido	-	0,234	0,90	-	0,381	0,23

rosão. Todos os ensaios realizados foram efetuados em eletrólito forte (solução salina acidificada) o qual favoreceu o alumínio puro e a liga alumínio-magnésio. Em atmosfera rural, urbana ou industrial, deve-se esperar que as ligas alumínio-zinco ofereçam maior proteção.

LIDDIARD⁹³ e CARTER⁹⁴ estudam a prevenção da corrosão por esfoliação de ligas de alumínio, utilizando alumínio aspergido. Em seus trabalhos incluem estudos sobre a proteção exercida na presença de riscos que expõem o substrato, concluindo que ocorre proteção eletroquímica próxima dessas áreas, impedindo o progresso do processo corrosivo.

3. DEPÓSITOS DE ZINCO

3.1 - Características gerais

Para aplicação do zinco como revestimento são mais comumente usados os seguintes métodos: imersão a quente, aspersão, xerardização, eletrodeposição e tintas ricas em zinco.

O comportamento do depósito obtido e desempenho do sistema revestimento-substrato depende da espessura do revestimento e não da técnica usada para a deposição^{64,99,101}. Os cinco processos anteriores raramente competem entre si, sendo que, dificilmente, mais do que um desses processos possam ser considerados para uma aplicação particular.

Os revestimentos de zinco são normalmente utilizados para proteção do aço contra a ação da atmosfera e águas naturais, agindo como anodo de sacrifício⁶⁴. Em condições de exposição bastante agressivas a velocidade de consumo do zinco é muito grande, devendo-se protegê-lo através do uso de tintas.

O desempenho do zinco e revestimentos quando expostos à

atmosfera foi objeto de bastante estudo. Muitos ensaios foram realizados e vários dados publicados referentes ao tempo de vida em diversas atmosferas^{64,99,102,103}, Tabela IV.6. SLUNDER e BOYD¹⁰⁴ apresentam dados referentes aos diversos processos de aplicação do zinco e o tempo de vida para as diferentes condições de exposição atmosférica, Tabela IV.7.

Em ar seco, zinco sofre pouco ataque pelo oxigênio^{99,102}. Ocorre a formação de uma camada fina mas densa de óxido sobre a superfície e sobre essa camada há a formação de uma película porosa. Embora a camada externa quebre frequentemente, o metal base está protegido porque o óxido da camada inferior não permite que o oxigênio alcance o substrato.

Em atmosfera marinha o ar é contaminado por quantidades consideráveis de sais dissolvidos, particularmente, cloreto de sódio, sendo o aumento na velocidade de corrosão bastante notório.

Os óxidos de enxofre são os principais poluentes em atmosferas urbanas e industriais. Os óxidos dissolvem-se em água formando ácido sulfúrico o qual reage com o carbonato de zinco ou hidróxido de zinco sobre a superfície para formar o sulfato de zinco^{64,99,102}. Esse sal é bastante solúvel e facilmente retirado por água de chuva. VERNON¹⁰⁵ atentou particularmente à corrosão em meios contendo SO_2 e verificou que em atmosferas ar-dióxido de enxofre (SO_2) o comportamento da corrosão é governado pela unidade como pode ser observado na Figura IV.3.

TAYLOR e TOLLEY¹⁰⁶ estudam o problema da corrosão do zinco aspergido independentemente do substrato a ser protegido. Realizaram ensaios para confrontar o comportamento, em ar saturado com vapor d'água, do zinco nas seguintes condições:

- 1 - filmes de zinco recentemente aspergidos (menos de quatro dias depois da preparação)
- 2 - filmes de zinco expostos ao ar durante quatro meses

TABELA IV.6 - Velocidade de corrosão e tempo de vida para revestimentos de zinco em diferentes atmosferas¹⁰⁰

TIPO DE ATMOSFERA	VELOCIDADE DA CORROÇÃO (mm/ano)		ESTIMATIVA DO TEMPO DE VIDA PARA 0,61 kg/m ² DE REVESTIMENTO (anos)
	FERRO	ZINCO	
rural	0,056	0,002	34
marinha	0,114	0,003	23
industrial	0,061	0,005	17
industrial	0,119	0,015	5
marinha/tropical	0,001	0,0007	100
marinha/industrial	0,076	0,005	17

TABELA IV.7 - Resistência à corrosão em diferentes atmosferas dos vários tipos de revestimentos de zinco¹⁰⁴

TIPO DE REVESTIMENTO	ATMOSFERA					
	INDUSTRIAL		RURAL/MARINHA		MARINHA	
	*espessura (g/m ²)	vida (anos)	*espessura (g/m ²)	vida (anos)	*espessura (g/m ²)	vida (anos)
imersão a quente	442	4,7	454	>11,5	454	>12
eletrodeposição (banho de sulfato)	534	5,7	525	>11,5	515	>12,0
eletrodeposição (banho de cianeto)	525	6,4	546	>11,5	537	>12,0
xerardização	165	2,0	165	> 9,4	150	8,8
aspersão (metal fundido)	250	2,0	311	>11,5	287	10,5
aspersão (pó metálico)	701	6,6	906	>11,5	705	>12,0
aspersão (arame metálico)	387	3,6	488	>11,5	482	>12,0

* 305 g/m² = 0,038mm de espessura

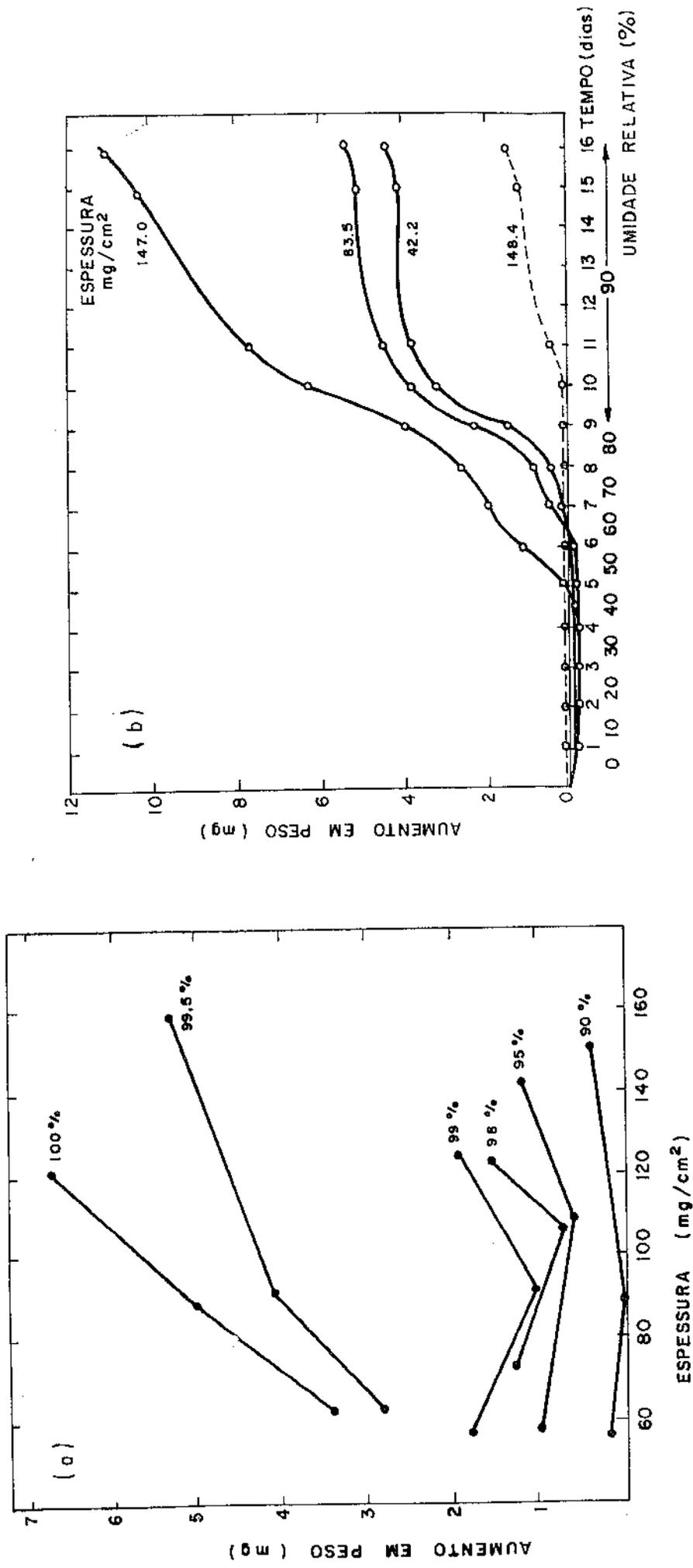


FIGURA IV.3 - a) Efeito da umidade relativa e espessura do filme na corrosão do zinco aspergido¹⁰⁶
'b) Corrosão de zinco aspergido (-) e de uma chapa de zinco (--) expostas a atmosferas com umidade variável, contendo 1% de dióxido de enxofre (SO₂)¹⁰⁶

No primeiro caso a velocidade de corrosão inicial é alta e vai diminuindo com o tempo, mas ambos apresentando proporcionalidade em relação à espessura. As amostras envelhecidas apresentam uma velocidade inicial praticamente independente da espessura, embora o mesmo não aconteça com a velocidade final. O progresso da corrosão no primeiro caso pode ser explicado assumindo uma alta velocidade de reação inicial através do filme incompleto de óxido devido, em parte, à condensação capilar nos poros do depósito. A diferença de comportamento entre o recobrimento do segundo e do primeiro caso, particularmente, nos primeiros estágios de exposição, mostram que para os depósitos que sofreram envelhecimento a reação nos poros não tem grande importância, devido ao processo de passivação que ocorreu no período de envelhecimento.

Outro aspecto a se considerar é a proteção exercida pelo zinco em condições de imersão. O grau de alcalinidade ou acidez do meio líquido é fator preponderante e é melhor ilustrado através do diagrama de Pourbaix^{83,99}. Zinco é termodinamicamente instável na presença de soluções aquosas e tende a dissolver com evolução de hidrogênio nos meios ácidos^{64,99}. Na presença de soluções moderadamente alcalinas com pH entre 8,5 e 10,5 fica recoberto com um filme de hidróxido apresentando passividade, Figura IV.4. A presença de bicarbonato aumenta o domínio da região de passividade^{83,99}, correspondendo à formação de carbonato de zinco. A faixa de pH para passividade encontra-se nesse caso entre 6,0 e 10,5, Figura IV.5.

A influência de alguns álcalis e sais na velocidade de corrosão do zinco é mostrada na Tabela IV.8.

Zinco não é corroído intensivamente em água pura livre de oxigênio⁹⁹. Quando ar e oxigênio estão presentes na água, a corrosão é acelerada até que ocorra a formação do hidróxido de zinco que se precipita. A água dura ataca o zinco em menor proporção que a água livre de sais^{64,99}.

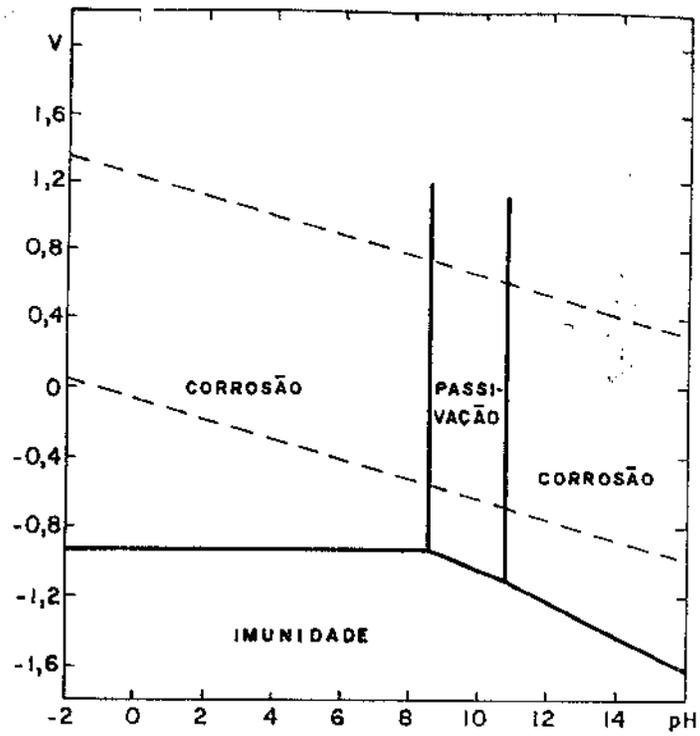


FIGURA IV.4 - Diagrama potencial vs pH para zinco imerso em água a 25°C⁸³

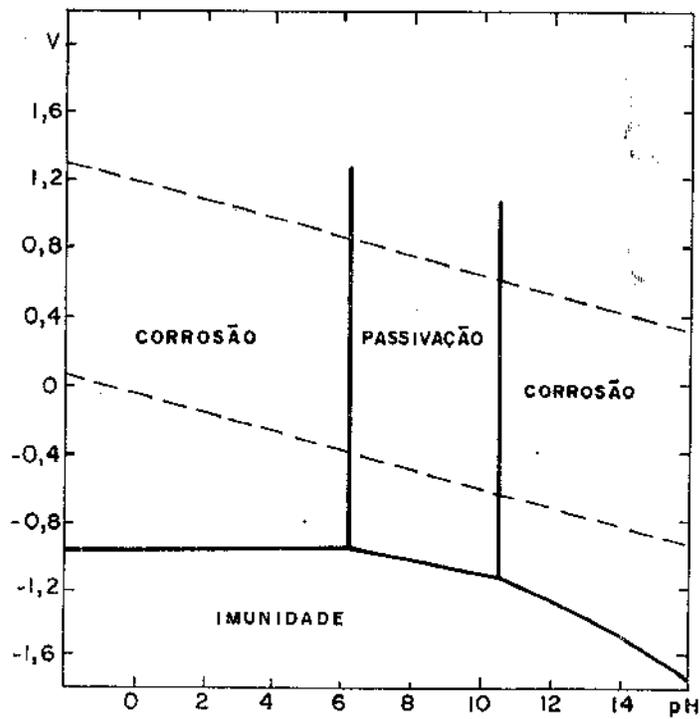


FIGURA IV.5 - Diagrama potencial vs pH para zinco imerso em água contendo CO₂ (1g mol/l) a 25°C⁸³

TABELA IV.8 - Influência de álcalis e sais sobre a velocidade de corrosão do zinco⁶⁴

SOLUÇÃO	ENSAIO	
	IMERSÃO CONTÍNUA (mg/dm ² /dia)	IMERSÃO ALTERNADA (mg/dm ² /dia)
Hidróxido de sódio	90	450
Hidróxido de amônia	60	60
Água destilada	60	-
Cloreto de sódio	23	700
Dicromato de potássio	0,7	1,5

HUDSON¹⁰⁰ ensaiou diversos metais em água do mar durante dois anos e concluiu pelos resultados obtidos que o zinco é superior aos demais metais tais como o alumínio, o cádmio, o estanho e o chumbo. SLUNDER e BOYD¹⁰⁴ apresentaram dados referentes à corrosão do zinco em soluções contendo os vários componentes da água do mar, Tabela IV.9.

Estudando o comportamento dos revestimentos de zinco obtidos pelos diferentes processos de deposição, EVANS⁸¹ constatou que estes se comportam de maneira distinta quando em condições de imersão e exposição atmosférica. Em soluções de cloreto de sódio a velocidade de corrosão do zinco é bastante rápida; por outro lado quando exposto à névoa salina ou quando pulverizado com ácido sulfúrico diluído, alternando com secagem, ocorre formação de um filme protetor. Para investigar essa última observação EVANS submeteu algumas amostras a um tratamento com ciclos de pulverização com cloreto de sódio ou ácido sulfúrico diluído e secagem, previamente à imersão. Pode-se observar que as amostras pulverizadas com ácido sulfúrico apresentaram uma quantidade bem menor de produto de corrosão floculento (não aderente), podendo-se dizer que este tratamento aumenta a resistência à corrosão quando se deseja trabalhar em condições de imersão, em solução de cloreto de sódio^{64, 81}. A pulverização com cloreto de sódio traz menos benefícios que o tratamento anterior como pode ser observado pelos resultados apresentados na Tabela IV.10.

3.2 - Aspersão de zinco sobre alumínio

Assim como os revestimentos de alumínio puro, revestimentos de zinco puro também podem ser utilizados sobre ligas de alumínio, particularmente, para uso em condições de imersão em água do mar⁶¹. Nesse caso o zinco é anódico em relação a várias ligas

TABELA IV.9 - Corrosão do zinco em soluções contendo os vários componentes da água do mar¹⁰⁴

SOLUÇÃO	PERDA DE PESO (g/m ²)		
	2 DIAS	7 DIAS	14 DIAS
30g/1NaCl	19,0	96	198
30g/1NaCl + 10g/1Na ₂ SO ₄ 10H ₂ O	26,0	190	314
30g/1NaCl + 12g/1MgCl ₂ 6H ₂ O	1,0	2	4
10g/1Na ₂ SO ₄ 10H ₂ O	2,0	11	22
12g/1MgCl ₂ 6H ₂ O	0,4	2	3
Água do mar artificial	1,5	4	5

TABELA IV.10 - Corrosão do zinco em água cloretada: efeito da pulverização com ácido sulfúrico ou cloreto de sódio

REVESTIMENTO	PREVIAMENTE PULVERIZADO COM H_2SO_4 N/100 (g)	NÃO SOFREU PULVERIZAÇÃO (g)	PREVIAMENTE PULVERIZADO COM Na Cl N/2 (g)
Zinco aspergido	-0,1083	-0,1416	-0,1459
Xerardização (pequena espessura)	-0,0124	-0,0400	-0,0431
Xerardização (grande espessura)	-0,0294	-0,0830	-0,0695
Imersão a quente	-0,0916	-0,1584	-0,1107
Eletrodeposição	-0,1096	-0,1192	-0,1183

de alumínio. Embora a informação conste nas referências citadas , não foi possível encontrar trabalhos que façam menção prática da utilização do zinco, como revestimento de proteção corrosiva para ligas de alumínio.

CAPÍTULO V

ENSAIOS DE CORROSÃO PARA REVESTIMENTOS METÁLICOS

1. ENSAIOS PARA REVESTIMENTOS METÁLICOS

Em laboratório, a proteção exercida pelos revestimentos metálicos pode ser estimada diretamente através de alguns ensaios acelerados, ou indiretamente pela determinação de algumas propriedades que acredita-se estarem diretamente relacionadas com a proteção exercida como, por exemplo, a espessura, a aderência, a dureza e a porosidade dos recobrimentos¹⁰⁷.

1.1 - Espessura

Através de experiências verificou-se que a proteção exercida pelos revestimentos metálicos depende de uma espessura mínima. Mostrou-se, por exemplo, que o valor protetivo dos revestimentos de zinco e cádmio sobre aço é proporcional a suas espessuras. Com revestimentos catódicos como cobre, níquel, cromo e prata a proteção aumenta com a espessura do depósito (mas não linearmente) principalmente porque a porosidade dos recobrimentos decresce com o aumento da espessura. A partir de determinada espessura, o valor da proteção exercida deixa de ser diretamente influenciado por ela.

1.2 - Aderência

A proteção de qualquer revestimento depende, em parte, de sua aderência. Se ela é fraca o recobrimento é facilmente destacado por abrasão severa ou distorção da superfície, podendo formar

bolhas como resultado de mudanças de temperatura e corrosão localizada.

1.3 - Dureza

Embora a dureza dos depósitos seja de grande interesse quando se requer boa resistência ao desgaste, essa propriedade pode, também, influenciar o valor da proteção à corrosão, especialmente no caso de revestimentos catódicos com relação ao metal base. Na verdade, a resistência do recobrimento é dependente, além da dureza, da fragilidade e dificuldade de deformação. Um problema que se encontra, no que diz respeito à medida da dureza de revestimentos de pouca espessura, é que a dureza aparente é afetada pela do metal base.

1.4 - Porosidade

A maior importância no que diz respeito à porosidade de revestimentos, é o caso onde este é catódico em relação ao substrato; dessa forma a porosidade influencia diretamente na proteção exercida. Sendo o recobrimento poroso, teremos grandes áreas catódicas do revestimento em relação a pequenas áreas anódicas do substrato.

2. ENSAIOS DE CORROSÃO

Os ensaios de corrosão podem ser projetados para se obter resultados qualitativos ou quantitativos, ou ambos, e pode ser classificado da seguinte forma:

- a) ensaios de rotina para se comprovar o valor de um determinado padrão de qualidade do metal ou do meio cor

rosivo: em ambos os casos, a possibilidade de reprodução dos dados tem mais importância que a simulação exata das condições em que se dá a corrosão;

- b) ensaios de comparação de diferentes metais para se selecionar algum mais apropriado para determinado fim, ou substituir um que já esteja em serviço;
- c) ensaios para estimativa do tempo de vida de um metal nas condições de serviço exigidas;
- d) ensaios para determinação dos diferentes tipos de meios ambiente e condições nas quais pode-se usar satisfatoriamente um determinado metal;
- e) ensaios para obtenção de novas ligas;
- f) ensaios para o estudo do mecanismo de corrosão em geral, ou de um metal ou liga determinados.

Antes de tratarmos especificamente dos ensaios de corrosão, alguns fatores devem ser considerados e analisados; são os fatores que precedem ou que se seguem aos ensaios específicos de corrosão. São assim especificados¹⁰⁸: *natureza do metal, meios de corrosão, condições de exposição em laboratório, condições de laboratório para ação conjunta, ensaios de campo e serviço, limpeza das amostras após a corrosão, análise dos efeitos sobre o metal, análise dos efeitos sobre o meio ambiente, expressão e interpretação dos resultados.*

2.1 - Natureza do metal¹⁰⁸

a) Seleção de amostras: os metais são usados em duas formas básicas, ou seja, fundidos e trabalhados. Essas duas formas, normalmente, não podem ser trocadas, ou seja, uma não pode ser utilizada no lugar da outra, quando se trata de ensaios de corrosão. Os vários métodos de fundição (sobre pressão, molde permanen

te, molde de areia, etc.) e de trabalho (laminação, extrusão, forjamento, etc.) das peças irão afetar a microestrutura e homogeneidade do material, o que, por sua vez, afeta a resistência à corrosão. Nos ensaios para avaliação de revestimentos, considerações a respeito da microestrutura não são críticas. Nas provas em que se tem em mente uma aplicação prática bem definida, a forma que se deve escolher é a que, evidentemente, se iguale à utilizada em serviço.

b) Número de corpos de prova: quando se trabalha com corpos de prova que vão ser expostos durante um certo período de tempo e em determinadas condições, é aconselhável ter-se uma amostra com várias unidades a fim de se evitar um resultado não representativo das condições reais. Em geral, adota-se três unidades.

c) Tamanho e forma dos corpos de prova: O tamanho e a forma dos corpos de prova serão limitados pelo material a ser ensaiado e pelas condições do ensaio. Em adição a isso, as seguintes considerações devem ser importantes: 1) *Susceptibilidade ao método de análise*: o tipo de corpo de prova deve permitir pronta análise; se muitas características devem ser analisadas, mais de um tipo de corpo de prova pode ser necessário; entre os métodos de análise pode-se colocar: exame visual, profundidade de ataque, perda ou ganho de peso, perda de propriedades elásticas, corrosão sob fadiga. 2) *Susceptibilidade a outros propósitos do teste*: se pinturas ou revestimentos metálicos devem ser analisados, os cantos das amostras devem ser arredondados antes de revestidos; isso porque os filmes são finos, e cantos pontiagudos provocam pontos fracos irreais, susceptíveis ao início da corrosão; se a proteção catódica deve ser analisada, a razão da área catodo/anodo e a geometria devem ser conhecidas e controladas.

d) Arranjo dos corpos de prova: em ensaios de laboratório onde se usam bequers, normalmente utiliza-se um corpo de pro

va por recipiente. Se mais de um corpo de prova do mesmo lote de metal é usado, vários corpos de prova podem ficar no mesmo recipiente, devendo o volume de meio corrosivo ser suficiente para manter as propriedades originais durante a exposição. Para ensaios de campo e serviço utiliza-se um maior número de corpos de prova, e nesse caso é importante considerar: 1) todos os corpos de prova devem ficar isolados uns dos outros e do contato direto dos suportes e para tanto usa-se suportes de plástico ou porcelana; 2) os corpos de prova devem ser arranjados de modo ao produto de corrosão de um deles não contaminar o outro; 3) o meio de corrosão deve ser igualmente acessível a todos os corpos de prova; 4) em ensaios de imersão em solução líquida, corpos de prova de diferentes metais não podem ser colocados no mesmo recipiente, pois um dos metais pode afetar a corrosão do outro, mesmo não estando em contato. Mesmo em se tratando do mesmo metal, é aconselhável separar um tipo de liga do outro. Em casos onde o recipiente usado é de metal, precauções especiais são necessárias para prevenir o contato metal-metal.

e) Preparação dos corpos de prova: a conveniência de se preparar a superfície dos corpos de prova antes do ensaio, visa os seguintes objetivos: obter o mesmo tipo de superfície que se utiliza na prática; evitar, se possível, a contaminação; obter uma superfície mais uniforme em todos os corpos de prova com o objetivo de se conseguir resultados mais concordantes.

f) Identificação das amostras: isso é especialmente importante quando muitas amostras são ensaiadas, os ensaios conduzidos durante vários meses, ou então, quando muitas pessoas lidam com os corpos de prova.

2.2 - Meios de corrosão

Na escolha do meio para execução de um ensaio de corrosão,

deve-se levar em conta e considerar cuidadosamente, as características que se seguem: composição, concentração, gradientes de concentração, tamanho de qualquer sólido que constitua o meio, umidade dos gases e do vapor, frequência da renovação ou reposição do meio corrosivo.

Os meios de corrosão podem ser classificados como meio ambiente natural e meio ambiente artificial¹⁰⁸.

a) Meio-ambientes naturais: são incluídos nessa classificação os diferentes tipos de atmosferas, águas e solos.

- Atmosferas¹¹⁰: as atmosferas variam consideravelmente com a umidade, temperatura e contaminantes, portanto, a velocidade de corrosão varia nitidamente de parte para parte do mundo. Os tipos mais importantes de atmosferas são:

- i- Atmosfera Rural - caracteriza-se pelo alto grau de umidade, bem como pela pequena velocidade de corrosão na ausência de contaminantes
- ii- Atmosfera Industrial - a atmosfera industrial apresenta, em geral, quantidades apreciáveis de dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO_2), e em menores quantidades, gás sulfídrico (H_2S), amônia (NH_3) e óxido nitroso (NO_2).
- iii- Atmosfera Marinha: caracteriza-se por apresentar quantidades apreciáveis de cloreto (Cl^-)
- iv- Atmosfera Urbana - apresenta normalmente quantidade apreciável de impurezas na forma de óxidos de carbono (CO e CO_2)
- v- Atmosfera Urbana-Industrial - a atmosfera urbana-industrial de grandes centros populacionais, além de conter quantidades apreciáveis de óxidos de carbono, apresenta também quantidades apreciáveis de enxofre,

(SO_2 e SO_3), bem como ácido sulfúrico (H_2SO_4), cloreto de sódio (NaCl) e outros sais em suspensão

- Águas¹⁰⁸: as águas nas quais os metais podem estar imersos durante o uso variam amplamente, e de uma maneira especial no que se refere à sua contaminação; não obstante, os tipos, que se enumeram a seguir, são de grande importância no que diz respeito à corrosão:

i- Água salina: representada pelos mares e oceanos

ii- Água doce: representada pelos rios e lagos; nesse caso a corrosividade depende do pH, da dureza da mesma e dos conteúdos de dióxido de carbono (CO_2), sulfatos e cloretos existentes

iii- Águas de minas: são marcadamente ácidas pela ação do ácido sulfúrico

Essas águas podem estar contaminadas por componentes ácidos ou alcalinos além de sais de metais. Quando esses sais de metais são mais nobres que o metal submetido ao ensaio, podem depositar sobre ele, estabelecendo células galvânicas microscópicas capazes de iniciar ou acelerar a corrosão local. A corrosão em meio aquoso pode ser influenciada pela ação bacteriológica e por variações do conteúdo de oxigênio e do pH devido à fotossíntese.

- Solos¹⁰⁸: a influência do solo na corrosão é marcada por sua porosidade (aeração), condutividade elétrica, sais dissolvidos, umidade, pH, bactérias e correntes elétricas de fuga.

b) Meio ambientes artificiais: para os ensaios de corrosão é aconselhável utilizar meios que se aproximem, o mais possível, aos meios de serviço, sempre e quando estes garantam a possibilidade de manter uma reprodução adequada. Apesar disso, muitas vezes é inevitável afastar-se dessas condições devido a razões co

mo: a dificuldade em se precisar a natureza do meio corrosivo que opera nas condições de serviço; necessidade de se obter em curto espaço de tempo resultados indispensáveis para o projeto de alguma instalação ou estrutura cuja duração, espera-se, seja de grande tempo, (nesse caso emprega-se, frequentemente, a aceleração do processo de corrosão, aumentando a corrosividade do meio).

2.3 - Condições de exposição em laboratório

a) Controle da temperatura^{108,109}: normalmente as reações de corrosão em soluções são aceleradas pelo aumento da temperatura. Entretanto, alguns metais, em determinadas soluções, corroem até que um filme contínuo protetor seja produzido, e a temperatura elevada acelere o crescimento desse filme. O resultado é que a corrosão total diminui depois de um período de tempo. Em ensaios realizados nos Estados Unidos, os quais se referem à temperatura ambiente, realizam-se, em geral, a 35°C para facilitar o seu controle, sem ter que recorrer à refrigeração, ou outros meios de resfriamento. Na Europa, utiliza-se, normalmente, a temperatura de 25°C. Nos casos onde o controle de temperatura não precisa ser muito rígido tolera-se uma variação de $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

b) Imersão total¹⁰⁶: a imersão total dos corpos de prova no meio corrosivo gasoso ou líquido requer condições relativamente simples, mas deve-se ter em conta diversos fatores para se alcançar uma reprodução adequada dos resultados. Os fatores que podem influir na velocidade de corrosão em condições de imersão total são: estado da superfície do corpo de prova; tamanho, forma e método de suspensão do corpo de prova; profundidade de imersão; tamanho e forma do recipiente e, particularmente, sua seção; volume do meio corrosivo; estabilidade do equipamento; temperatura e, particularmente, suas variações; pressão do gás e, particularmente, a

pressão parcial do oxigênio. A principal dificuldade experimental nos ensaios de imersão total está no contato que deve haver entre o corpo de prova e o dispositivo que serve de apoio dentro do meio corrosivo. Esse contato pode acelerar localmente a corrosão. Quando se trabalha com soluções aquosas que estarão submetidas a uma atmosfera de ar ou oxigênio, é conveniente assegurar-se de que a distribuição deste seja adequada para todos os corpos de prova, exceto quando se deseja uma aeração diferencial influenciando na corrosão.

c) Imersão parcial¹⁰⁸: quando o corpo de prova está parcialmente imerso, pode-se manter o meio corrosivo afastado do ponto de contato deste com o seu suporte, evitando, assim, a aceleração da corrosão nesse ponto, o qual pode-se dar quando a imersão é total. Isso é de grande interesse porque nas condições de serviço é mais frequente a condição de imersão parcial que total. Se não existir ataque mais acentuado no nível da linha d'água, pode-se usar dispositivos a fim de manter o nível aproximadamente o mesmo. No caso do alumínio e suas ligas em meios mais corrosivos, o ataque se concentra, preferencialmente, na linha d'água. Nesse caso, pode-se, então, acelerar os efeitos da corrosão mantendo o nível do líquido.

d) Imersão alternada¹⁰⁸: refere-se à imersão e emersão alternadas de um corpo de prova num meio corrosivo. Essas condições, são de grande importância prática já que simulam os efeitos de subida e descida das marés e outras águas, assim como o movimento dos líquidos corrosivos nas instalações industriais. Para melhor simular as condições de serviço é conveniente secar o corpo de prova antes de voltar a imergí-los, já que isso pode ter um efeito importante sobre o caráter protetivo das películas. Quando se quer uma corrosão máxima, deve-se demorar nesse processo de secagem até momentos antes da re-imersão, para proporcionar à pelícu

la de corrosivo situada sobre o metal, um período máximo de atuação durante o período de emersão. É interessante controlar a umidade e temperatura da atmosfera, para conseguir uma velocidade constante de secagem, em ciclos sucessivos, ou evitá-lo quando é necessário simular condições de serviço. Os períodos de imersão e emersão utilizados até agora nas provas de imersão alternada variam consideravelmente de acordo com o país e o material a ser ensaiado.

e) Ensaio aquoso a temperatura elevada¹⁰⁸: os ensaios de corrosão em água ou vapor d'água a alta temperatura são projetados para ensaios de elementos relacionados com as modernas usinas de energia termoelétricas e nucleares.

f) Ensaio de pulverização¹⁰⁸: o termo ensaio de pulverização refere-se ao processo de exposição de amostras à pulverização direta de um meio corrosivo sobre elas, ou à exposição das mesmas a uma nebulização mais permanente do meio corrosivo. A exposição pode ser contínua, utilizando-se preferencialmente a nebulização, ou intermitente para a qual pode-se utilizar a névoa ou a pulverização direta. A solução mais frequentemente empregada para essas provas de pulverização salina é a de cloreto de sódio com concentrações que variam de 3 a 5%. Esses ensaios têm dado lugar a muitas controvérsias, em grande parte sustentadas por LAQUE^{111,112}. A discussão em seus trabalhos proporciona boas informações sobre o abuso existente junto aos ensaios de pulverização salina. Deve-se ter em conta que esse ensaio simula bem, unicamente, uma atmosfera marinha pura, que é o objetivo para o qual foi criado. A aplicação da pulverização de sal ou névoa intermitente permite que a capacidade higroscópica dos produtos de corrosão influam, e que, se os intervalos entre os sucessivos períodos de pulverização forem longos, os produtos de corrosão e a película sequem, ten

do isso bastante influência sobre a corrosão posterior. Quando es tão presentes outros fatores como o efeito da radiação solar so bre revestimentos orgânicos e o efeito de lavagem das águas da chuva sobre os produtos de corrosão, então o ensaio torna-se mui to mais complexo e, por conseguinte, se requer condições mais com plexas que implicam numa série de dificuldades para reprodução das condições naturais.

Além dos ensaios de pulverização salina simples, também utili za-se a pulverização de solução salina acética e solução salina cupro-acética^{108,113}. A adição de ácido acético à solução salina foi sugerida por NIXON¹¹⁴, tendo como objetivo central ensaiar as peças de veículos nas quais se aplicam revestimentos por eletrode posição e que ficam expostos a atmosferas urbanas (ácidas). Segundo MCMASTER¹¹⁵ esse ensaio é recomendado para análise da espessu ra e qualidade geral de depósitos de zinco e de cádmio, níquel-cromo e cromo-níquel-cobre sobre aço e zinco fundidos, assim como para avaliar os tratamentos superficiais do alumínio e suas ligas. O ensaio de pulverização com névoa salina-cupro-acética, tenta si mular a exposição em atmosferas urbanas e industriais agravadas pela presença de sais e metais pesados.

g) Ataque por depósito¹⁰⁸: para comparar a resistênci a que diferentes metais podem oferecer ao ataque por depósitos, a prática mais comum consiste em manter o depósito em contato com o metal a ensaiar, mesmo que esse se encontre imerso contínua ou in termitentemente na solução corrosiva; deve-se selecionar tanto o depósito como a solução, de acordo com os materiais que serão uti lizados em serviço. A areia é, particularmente, conveniente para ensaios de laboratório; por outro lado tem-se demonstrado que a elevação da temperatura a 40°C proporciona uma aceleração útil e de garantia, pelo menos no caso da água do mar.

h) Efeitos galvânicos¹⁰⁸: os efeitos galvânicos origi

nam-se ao fluir uma corrente entre dois metais de potenciais distintos que se conectam eletricamente formando uma célula. Para obter resultados reprodutíveis com respeito a esses efeitos, é aconselhável normalizar a superfície de cada corpo de prova e a disposição geométrica (por exemplo, a distância que os separa). O efeito galvânico se acentua quando o catodo é grande em relação ao anodo, e por conseguinte, é importante que as áreas relativas estejam em concordância com as que se apresentam em serviço. A natureza do eletrólito deve também simular a que se espera em serviço já que os efeitos das variações da natureza dos sais da solução e do pH da mesma sobre as potencias de eletrodo, variam segundo os diferentes metais empregados, sendo muito importante para todos os metais, a condutividade da solução. Os ensaios de curto tempo podem oferecer resultados desorientadores quando se trata de ensaaios galvânicos, já que se deve ter em conta que alguns efeitos, como por exemplo a formação de películas, atuam com velocidades diferentes segundo o corpo de prova empregado, não sendo raro, de modo algum, que a polaridade inicial se inverta com uma exposição prolongada.

i) Ensaios eletroquímicos: como a corrosão em eletrólitos tem caráter eletroquímico, torna-se razoável acelerar esse processo, para fins específicos, aplicando uma corrente externa maior e tomando a amostra como anodo¹⁰⁸. Embora isso pareça bastante lôgico surge, imediatamente, o problema sobre qual densidade de corrente deve ser usada, especialmente se se trata de resultados quantitativos. Utilizando a mesma corrente para metais de diferentes resistências à corrosão, os resultados estarão de acordo com as leis de Faraday, mas cada metal será atacado numa extensão que depende, em grande parte, do seu peso equivalente. Tais resultados serão de interesse unicamente quando se emprega condições similares de corrente aplicada em serviço como, por exemplo, correntes

parasitas. Ainda nesse caso, deve-se ter grande cuidado em simular as condições eletroquímicas de serviço com respeito à densidade de corrente e à condutividade do terreno ou outro eletrólito. As técnicas eletroquímicas para estudo dos processos de corrosão constam de uma publicação da NACE¹¹⁶, referente ao Simpósio sobre Técnicas Eletroquímicas para Corrosão. Nessa publicação são discutidas as técnicas básicas, as técnicas de laboratório e as aplicações técnicas dos ensaios eletroquímicos de laboratório.

j) Atmosfera úmida¹⁰⁸: o ensaio de laboratório em ar úmido (atmosfera úmida) sem contaminação apreciável de outros corrosivos podem ser úteis para: simular condições rurais, especialmente nas regiões tropicais, e simular a corrosão iniciada ou acentuada por condições úmidas ou condensação real produzida por flutuações de temperatura.

l) Atmosfera contaminada¹⁰⁸: os ensaios de laboratório em atmosferas contaminadas, vêm para comprovar a corrosão dos metais em serviço devido à contaminação do ar por corrosivos gasosos, especialmente, em atmosferas urbanas e industriais; os ensaios empregam, preferencialmente, atmosferas úmidas ao invés de atmosferas secas, utilizando condições que não produzam condensação.

2.4 - Condições de laboratório para ação conjunta

O desgaste de um material em uso pode advir de outros fatores que não a corrosão¹⁰⁸. Esses efeitos podem ser causados, por exemplo, devido a um líquido em regime turbulento que contenha sólidos em suspensão. A ação desses efeitos associados à corrosão podem produzir uma deterioração mais grave e rápida do metal que os originados pela ação independente de cada um. Os principais sistemas de ação conjunta são: corrosão-erosão, cavitação-erosão (cavitação-corrosão, fadiga por cavitação, deformação e fratura por ca

vitação), corrosão-tensões mecânicas (ensaios de carga constante, ensaios de deformação constante), fadiga-corrosão, corrosão - desgaste, e corrosão-atrito.

2.5 - Ensaio de campo e de serviço^{108 117}

O termo ensaio de campo refere-se às provas nas quais as amostras se submetem às condições de exposição que se aproximam, todo o possível, às condições que se dão em serviço, ao mesmo tempo que garantem a similaridade dessas condições para todas as amostras ensaiadas no mesmo tempo. As condições onde mais se utilizam os ensaios de campo compreendem, principalmente os seguintes casos: exposição atmosférica, imersão intermitente e total em águas naturais, especialmente em água do mar.

Os ensaios de serviço, por sua vez, supõem a incorporação das amostras às estruturas ou plantas em questão, proporcionando com isso uma aproximação bastante exata à exposição nas condições que se dão em serviço. Os ensaios de corrosão nessas condições podem ser realizados:

a) inserindo um conjunto de amostras de determinados metais em uma instalação de produção,

b) substituindo partes da instalação original por outras feitas do metal que se quer experimentar,

c) fazendo com que o metal que se quer experimentar seja empregado como parte do material de construção de uma planta piloto.

Esse último aspecto, só é utilizável quando se está deseenvolvendo um processo novo. O método mais sensível e barato para ensaios de serviço corresponde ao item a. Entretanto, qualquer que seja a técnica empregada, deve-se ter muito cuidado para evitar fatores estranhos ao ensaio, especialmente os galvânicos, ori

ginados pela diferença de potencial entre o metal que se está en saindo e o metal com que é constituído o equipamento.

2.6 - Limpeza das amostras após os ensaios de corrosão

Frequentemente é necessário separar os produtos de corro são após a exposição, para permitir uma análise satisfatória dos efeitos resultantes do processo corrosivo. Em alguns casos, a se paração deve ser completa como, por exemplo, quando se trata da determinação da perda de peso; em outros casos, permite-se uma se paração menos eficiente como por exemplo, quando se pretende fa zer exames macro e microscópicos. Seja em qual caso for, um fator importante é evitar um ataque posterior apreciável do metal duran te as operações de limpeza.

Na maioria dos casos, todo ou quase todo produto de cor rosão pode ser separado, lavando o metal com instrumentos de cer das rígidas; quando por esse meio não se conseguir uma separação adequada, deve-se recorrer a métodos químicos ou eletroquímicos. Com esses métodos é necessário, ou uma lavagem posterior com água, ou uma lavagem periódica durante a aplicação do tratamento, espe cialmente, quando este desprende mais do que dissolve o produto da corrosão.

O tratamento químico se baseia, em geral, em substâncias nas quais os produtos de corrosão sejam solúveis; algumas vezes é necessário a adição de inibidores para minimizar o ataque que possa ser causado pelo dissolvente.

Com o tratamento eletroquímico o ataque posterior se mi nimiza fazendo com que o metal atue como catodo, além do uso de inibidor, ou conectando a amostra com um metal menos nobre imerso na mesma solução, ou, ainda, aplicando uma diferença de potencial apropriada entre o metal e o outro eletrodo presente na solução.

Com o tratamento eletroquímico catódico e, especialmente, quando se utiliza corrente externa, o desprendimento de bolhas de hidrogênio na superfície do metal catódico, tende a desalojar fisicamente os produtos de corrosão. Esse pode ser, em alguns casos, o fator mais importante do êxito do tratamento catódico, sendo, ainda, conveniente o uso de instrumentos de cerdas rígidas como tratamento.

Entretanto, qualquer que seja o procedimento de limpeza que se adote, o período de tratamento deve ser o mais curto possível e permitir uma separação adequada do produto de corrosão para minimizar um possível ataque do metal.

Cada metal e suas ligas necessitam de um método particular de limpeza que se adapte as suas características fundamentais.

2.7 - Análise dos efeitos da corrosão sobre o metal.

Algumas vezes pode-se analisar o efeito da corrosão sem alterar-lhe o processo, mas na maioria dos casos o que se obtêm são informações bastante escassas, sendo, então, conveniente retirar as amostras temporaria ou permanentemente do ensaio ou do serviço, para se ter informações mais detalhadas. O ideal é utilizar os dois processos como, por exemplo, nas provas atmosféricas de campo. Pode-se inspecionar a amostra, periodicamente, no lugar do ensaio antes de retirá-la, afim de se proceder a um exame mais detalhado.

Dentre os métodos utilizados para verificação das amostras ensaiadas, a fim de se avaliar quantitativamente o processo corrosivo e se ter uma medida da extensão do ataque, devem ser citados:

- Observação visual: permite verificar, no caso de ataque, se o mesmo foi uniforme ou localizado com formação de pites.

- Alteração de peso: perda ou ganho de peso.
- Desprendimento de hidrogênio.
- Absorção de oxigênio.
- Observação ao microscópio: permite verificar ataque intergranular, ataque seletivo, profundidade de pites, espessura de camada de revestimento.
- Método eletroquímico: diferença de potencial entre metais diferentes; curvas de polarização catódica e anódica.
- Método eletrométrico: para medida de espessura de películas de oxidação.
- Método óptico: para estudar o crescimento de película de oxidação.
- Modificação nas propriedades físicas.
- Alteração da resistência elétrica do material metálico.

A frequência das inspeções ou dos exames a fazer, dependem do metal, do meio ambiente, do objeto de prova e do método de análise empregado.

2.8 - Análise dos efeitos de corrosão através do meio ambiente

a) - Medidas gasométricas: a análise gasométrica consiste em converter as quantidades de hidrogênio desprendido, ou a absorção de oxigênio durante a corrosão, em pesos equivalentes de metal. Se o produto de corrosão for de valência variada, como por exêmulo o ferro, deve-se fazer uma análise do produto de corrosão, determinando as proporções de íons férricos e ferrosos, antes de se realizar os cálculos. A vantagem desse método consiste em se poder fazer determinações periódicas com considerável exatidão sobre o mesmo corpo de prova, e sem nenhuma grave perturbação do processo corrosivo, sendo, então, particularmente apropriado para se traçar as curvas corrosão-tempo.

b) - Métodos analíticos: o método analítico consiste na determinação qualitativa e quantitativa dos produtos de corrosão. Geralmente é conveniente observar a cor, a natureza, a condição e a forma dos produtos de corrosão. Não obstante, quando a informação sobre as condições da corrosão é inadequada, especialmente no exame de metal corroído em serviço, pode-se obter mais e melhores informações sobre a causa ou caráter da corrosão por meio de análises químicas qualitativas do produto de corrosão ou dos meios de corrosão. A análise quantitativa da corrosão, por meio de análise química, pode ser feita determinando o conteúdo de metal do produto de corrosão ou do meio, ou de ambos, ou, ainda, determinando a variação de concentração de um constituinte do meio que seja essencial para o processo corrosivo.

2.9 - Expressão e interpretação dos resultados

É de especial interesse relacionar os resultados dos ensaios de corrosão com o tempo de exposição, e ter sempre em conta a forma da curva corrosão/tempo para o metal que se está ensaiando, assim como as condições de exposição¹⁰⁰.

O estudo da forma detalhada das curvas corrosão/tempo, em condições cuidadosamente controladas e variadas, conjuntamente a uma série de observações qualitativas sobre o caráter da corrosão, proporciona informação valiosa e fundamental sobre a corrosão de metais. A forma de uma curva corrosão/tempo para um metal, ou um tipo de corrosão, ou ambiente corrosivo determinado, se define de um modo mais garantido por meio de medidas diretas da corrosão como a perda de peso do metal que está corroendo ou a corrente total de corrosão quando é possível medi-la. As curvas corrosão/tempo deduzidas da observação do efeito da corrosão sobre outras propriedades do metal, tais como, a redução da resistência à tração

ou profundidade de pite podem ser de interesse prático.

3. ENSAIOS ACELERADOS DE CORROSÃO PARA REVESTIMENTOS

3.1 - Ensaios de névoa salina (SS)

O ensaio de névoa salina é apresentado nas seguintes normas técnicas:

- Norma Brasileira: ABNT - NBR 8094
- Norma Alemã: DIN - 50021
- Norma Internacional: ISO - R 1456
- Norma Americana: ASTM - B 117-73

O equipamento utilizado, de acordo com as normas brasileira¹¹⁸ e americana¹¹⁹ consiste essencialmente de:

a) - Câmara de ensaio: é necessário uma câmara de ensaio aquecível, com equilibrador de pressão e com dispositivos de medida e regulação para ajuste e manutenção de uma temperatura de ensaio no interior da câmara de $35 \pm 2^\circ\text{C}$. A câmara deverá ter uma capacidade mínima de 400 litros. Deve-se evitar o gotejamento da névoa sobre as peças de ensaio, podendo isto ser feito inclinando-se o teto a, no mínimo, 30 graus da horizontal.

b) - Bicos Pulverizadores: utiliza-se, em função da capacidade da câmara, um ou mais bicos pulverizadores de resina poliacrílica, poli(cloreto de vinila), ou material equivalente. Trabalham com sobrepressão de 0,7 a 1,4 Kgf/cm² e com altura de aspição de 200 a 500mm. O jato nebulizador não pode ser diretamente dirigido sobre os objetos ensaiados.

c) - Recipiente de nível e tubulação de admissão.

d) - Tubulação de ar comprimido com separador de óleo e de impurezas, e com umidificador de ar.

e) - Suportes: deve-se cuidar para que não ocorra corrosão condicionada ao contato. Para tanto recomenda-se para suportes, materiais como plástico, vidro, ou metais recobertos com plástico ou borracha.

As condições de exposição para o ensaio, de acordo com a norma brasileira, são as que se seguem:

a)- Solução de ensaio: a água utilizada para a preparação da solução deve ser destilada ou totalmente desmineralizada. Sua concentração deve ser de 50 ± 5 g de cloreto de sódio para 1 litro de solução à temperatura ambiente. O índice de pH da solução deve ser ajustado de modo que a névoa recolhida apresente um índice de pH de 6,5 a 7,2 medidos a 25 ± 2 °C.

b)- Ar comprimido: o ar comprimido utilizado para formação da névoa deve estar isento de sujeira, de óleo e de outras impurezas. Deve ser umidificado e mantido a uma temperatura de 35°C (temperatura de pulverização).

c)- Temperatura de ensaio: durante o ensaio, a temperatura, na parte utilizável da câmara deverá estar a 35 ± 2 °C.

d)- Quantidade e distribuição da névoa: a quantidade da solução de ensaio a nebulizar por unidade de tempo, deve ser ajustada de modo que para uma área de aproximadamente 80cm^2 sejam recolhidos em cada coletor 1,0 a 2,0 ml/h da solução nebulizada, num período mínimo de 16 horas.

e)- Interrupção da nebulização e abertura da câmara de ensaio: o ensaio deverá ser executado de forma contínua, sendo permitidas interrupções da nebulização quando houver necessidade da abertura da câmara para remoção das peças, para fins de avaliação e uma recolocação eventualmente necessária.

3.2 - Ensaio de névoa salina acética

O ensaio de névoa salina acética é apresentado nas seguintes normas técnicas:

- Norma Alemã : DIN - 50021
- Norma Internacional: ISO - R1456
- Norma Americana : ASTM - B287-74

O equipamento utilizado para ensaio é o mesmo descrito para o ensaio de névoa salina¹¹⁹. A solução de ensaio e a névoa recolhida deve apresentar, entretanto, um índice de pH de 3,1 a 3,3 a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ¹²⁰.

3.3 - Ensaio de névoa salina cupro-acética

O ensaio de névoa salina cupro-acética é apresentado nas seguintes normas técnicas:

- Norma alemã : DIN - 50021
- Norma Internacional: ISO - R1456
- Norma Americana : ASTM - B368-68

Para esse ensaio¹²¹ deve-se, inicialmente, adicionar à solução salina $0,26 \pm 0,2$ g/l de cloreto de cobre II ($\text{Cu Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Após, o índice de pH é ajustado com ácido acético de modo que a solução a nebulizar e a névoa recolhida apresentem um índice de pH de 3,1 a 3,3 medidos a $25 \pm 2^\circ\text{C}$. O ar comprimido deverá entrar na câmara de ensaio a 50°C . A temperatura da parte utilizável da câmara deverá ser de $50 \pm 1^\circ\text{C}$. A quantidade de solução nebulizada coletada para uma área de 80cm^2 deve corresponder a 1,0-2,0 ml de solução/h para um período mínimo de 22h.

3.4 - Ensaio em câmaras contendo dióxido de enxofre (SO₂) (teste Kesternich)

O ensaio é apresentado nas seguintes normas técnicas:

- Norma Alemã : DIN - 50018
- Norma Britânica: BS - 1224-1959

A formação de SO₂ é devida à queima de carvão ou óleo combustível e, portanto, presentes como impurezas na atmosfera de cidades e regiões industriais.

Kesternich combinou a ação do SO₂ com condensações periódicas da mistura sobre as amostras e desenvolveu uma câmara para testar a resistência à atmosferas industriais¹¹⁹.

De acordo com a norma alemã citada¹²², o ensaio requer uma câmara de ensaio com volume mínimo de 300 litros, fechada e selada em toda a volta. A câmara de ensaio deve conter uma base capaz de ser aquecida e conter a quantidade de água prescrita pela Tabela V.1.

Para realização do ensaio a base da câmara deve ser enchida com quantidade de água destilada ou deionizada, de acordo com a Tabela V.1. Antes de qualquer ciclo deve-se renovar a água e limpar a câmara, se necessário. Para admissão do gás a câmara deve estar fechada. O gás SO₂ também pode ser gerado, quando em pequenas quantidades, na própria câmara de ensaio. Imediatamente após a introdução do gás, liga-se o aquecimento durante 1h30min, mantendo a temperatura a $40 \pm 3^{\circ}\text{C}$ durante 8 horas (fase 1). Após isso deixa-se a câmara aberta ou ventilada durante 16 horas (fase 2).

Esse ensaio é apropriado para os seguintes extremos¹⁰⁸:

- a) revelar a descontinuidade de depósitos de níquel, níquel-cobre, níquel-cobre-cromo;

TABELA V.1 - Ciclo de exposição para ensaio Kesternich¹¹⁹

TIPOS DE CONDIÇÕES DE TESTE	CONCENTRAÇÃO TEÓRICA INICIAL DE SO ₂ , PA RA UM CICLO			
	% VOLUMÉTRICA			
	0,067 ¹	0,33 ¹	0,67 ¹	
Condensação atmosférica	SFW 0,2S	SFW 1,0S	SFW 2,0S	
FASE 1	Fase 1 (horas)	8 incluindo aquecimento		
	Fase 2 (horas)	16 incluindo resfriamento (câmara aberta ou ventilador)		
	Total (horas)	24		
	Temperatura (°C)	40 ± 3		
	Umidade Relativa (%)	aproximadamente 100		
	FASE 2	Temperatura (°C)	18 a 28	
		Umidade Relativa (%)	máximo 75	
Quantidade de água (% vol)	0,67 ²			
1 - Para facilidade do ensaio, para uma câmara com volume 300ℓ, a concen tração teórica de SO ₂ corresponde a uma admissão de SO ₂ , por ciclo, de 0,2ℓ; 1,0ℓ; 2,0ℓ.				
2 - Para facilidade do ensaio, para uma câmara com volume 300ℓ, essa con centração corresponde à quantidade de 2ℓ.				

- b) descobrir a corrosão por pites, que depende em grande parte da espessura do revestimento, e que é similar a que pode ser produzida em meio ambiente e em serviço;
- c) detectar um recobrimento de cromo inadequado.

3.5 - Ensaio "Corrodokote"

Esse ensaio consta da norma americana ASTM B 380-61T. Nela é indicado o procedimento que se deve seguir para ensaiar a resistência à corrosão do cromo decorativo eletrodepositado e, especialmente, das peças recobertas com cobre-níquel-cromo e níquel-cromo¹⁰⁰.

Para realização do ensaio dissolve-se em 50 ml de água, 0,035g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 0,165 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 1,0 g NH_4Cl , adicionando-se, logo a seguir, 30,0 g de caolim. A pasta formada é aplicada com pincel nas amostras previamente limpas, procurando deixá-las totalmente cobertas; deixa-se secar durante uma hora à temperatura ambiente e 50% de umidade relativa, antes de colocá-las na câmara de umidade.

A parte útil da câmara deve ser mantida a 37 ± 1 ou $\pm 2^\circ\text{C}$. A umidade mantida entre 80 e 90%, não devendo produzir condensação. A exposição dentro da câmara deve ser contínua com períodos superiores a 20 horas. As amostras devem, após isso, ser limpas com água corrente. O período de cada ciclo de teste, assim como o número de ciclos deve ser especificado, baseando-se no material usado.

3.6 - Ensaio para clima tropical

O clima tropical artificial é descrito pela norma alemã DIN 50015¹²⁴. É caracterizado pela alta umidade relativa (92[±]3%) e alta temperatura (40°C). Essas condições climáticas que têm como principal objetivo ensaiar materiais isolantes, exercem pouco efeito sobre revestimentos, pois não ocorre condensação (o vapor d'água é muito menos agressivo que a água líquida). Nesse caso opera-se com condições atmosféricas constantes.

Os ensaios para climas tropicais podem também ser realizados através de ciclos de exposição, os quais são descritos por CHAMPION¹⁰⁸.

3.7 - Ensaio de condensação alternada (ensaio de calor úmido)

Esse ensaio é apresentado pela norma alemã DIN 50017¹²⁴.

A ação de alternar condensação e secagem é bastante similar a determinadas condições de serviço e pode dar uma boa indicação do comportamento em condições reais de exposição. A condensação ataca muitos revestimentos e, em particular, revestimentos de zinco.

A norma alemã DIN 50017 descreve um equipamento simples que pode ser utilizado em ensaios de condensação alternada, podendo-se, ainda, fazer uso da câmara de ensaio de Kesternich. De acordo com a norma, distingue-se três climas com presença da condensação de vapor d'água:

- a) SFW - variação de temperatura e umidade
- b) STW - variação de temperatura
- c) SK - clima constante

Um resumo dos ciclos de operação é apresentado pela Ta

bela V.2.

Outros ensaios de umidade realizam-se de acordo com as normas alemãs: DIN 50012 e DIN 50016.

3.8 - Ensaios de imersão

Os ensaios de imersão, como já dito anteriormente, podem ser de três tipos: imersão total, imersão parcial e imersão alternada.

O ensaio de imersão total para metais não ferrosos estava prescrito na norma americana ASTM B185-43T¹⁰⁸ a qual foi retirada das especificações. Para esse tipo de ensaio pode recorrer-se à norma ASTM A279-63¹⁰⁸ que corresponde ao ensaio de corrosão em condições de imersão total, para aços inoxidáveis.

O ensaio de imersão alternada para metais não ferrosos, era prescrito pela norma ASTM B192-44T¹⁰⁸ que também foi retirada das especificações. Alguns ciclos empregados neste tipo de ensaio são descritos por CHAMPION , baseado na norma citada. Esses ciclos são apresentados na Tabela V.3.

Alguns ensaios que podem ser de interesse mas que se aplicam quase que exclusivamente a revestimentos orgânicos são o ensaio de gota salina e o ensaio de intemperismo.

3.9 - Ensaio de gota salina

Esse ensaio consta na norma britânica B.S.1391-1952, que refere-se a ensaios para esquemas protetores. Aplica-se a aço com revestimento de tinta, e especifica a prova de gota salina (A.R.E) e a prova de dióxido de enxofre (C.R.L.).

TABELA V.2 - Ciclos de exposição para ensaios de condensação alternada^{1,2}

DENOMINAÇÃO	ABREVIATURA	DURAÇÃO DO CICLO	DURAÇÃO DE CADA UMA DAS FASES		TEMPERATURA DA CÂMARA (°C)	UMIDADE RELATIVA DO AR (%)
			HORAS			
Condensação Alternada	SFW	24	8 incluindo aquecimento		40 ± 3	100
			16 incluindo resfriamento (câmara aberta)		Temperatura Ambiente	Inferior a 75
	STW	24 ¹	8 incluindo aquecimento		40 ± 3	100
Clima Constante	SK	-	16 incluindo resfriamento		Temperatura Ambiente ²	100
			Desde aquecimento até o final da sollicitação		40 ± 3	100

1 - Duração de ciclos normais

2 - Conceito de temperatura ambiente - DIN 50014

TABELA V.3 - Ciclos de exposição para ensaios de imersão intermitente ¹⁰⁸

PAÍS	TEMPO (MINUTOS)			METAIS ENSAIADOS
	CICLO COMPLETO	IMERSÃO	EMERSÃO	
Americano	1-3	0,5	0,5-2,5	não ferrosos
Americano	3-6	1-2	2-4	não ferrosos
Americano	15	1	14	não ferrosos
Americano Francês Alemão	30	15	15	ferrosos
Francês	60	30	30	ferrosos e não ferrosos
Inglês	10	1	9	ligas de alumínio
Alemão	30	10	20	ligas de alumínio
Alemão	30	5	25	não ferrosos
Alemão Americano	60	10	50	não ferrosos
Alemão	60	5	55	ferrosos
Alemão	60	1-2	58	ligas de alumínio
Americano	24x60	16x60	8x60	revestimentos orgânicos

O ensaio da gota salina (A.R.E) foi idealizado principalmente como prova de controle para um número pequeno de amostras pintadas de aço, sendo bastante indicado para laboratórios pequenos. O procedimento consiste em aplicar manualmente a pulverização de forma que se assegure um recobrimento contínuo da amostra com gotas de água do mar artificial, evitando a secagem das amostras entre cada pulverização.

3.10 - Ensaio de intemperismo

Tem-se realizado diversas tentativas para se idealizar um ensaio que proporcione uma maior aproximação à exposição atmosférica, que a obtida pelo método simples de pulverização e os ensaios em atmosferas controladas. Esse ensaio é de maior interesse quando se trata de amostras com revestimentos de tinta. Nesses ensaios a amostra pode ser exposta a uma ou mais pulverizações aquosas, a uma atmosfera apropriada e à radiação, devendo incluir-se períodos secos, preferencialmente, com secagem completa por calor radiante controlado.

Para se produzir o efeito do espectro solar utiliza-se o arco-carbono, o arco de mercúrio ou o arco de xenônio. Este último tem recebido maior atenção dos pesquisadores.

Algumas normas que apresentam esse tipo de ensaio são:

Norma Americana : ASTM E 42-1957

Norma Americana : ASTM 626-1970

Norma Reino Unido: DEF 1053-1962

Norma Britânica : BS 987-1942

4. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS PARA REVESTIMENTOS

A corrosão de metais em eletrólitos aquosos ocorre por mecanismos eletroquímicos. Isso implica em haver distintas reações catódicas e anódicas ocorrendo na superfície do metal que compreende o processo de corrosão. Outras reações químicas podem participar do processo, mas estas não alteram o fato do processo ser essencialmente eletroquímico em sua natureza.

As técnicas eletroquímicas oferecem uma forma bastante prática de aceleração do processo corrosivo, podendo ser usadas, por exemplo, para medir velocidades de corrosão sem precisar remover a amostra do meio, ou mesmo, perturbá-la significativamente. Para se realizar esses ensaios são empregados equipamentos eletrônicos especiais como potenciostatos, fontes de tensão contínua, potenciômetros, registradores, conversores logarítmicos, miliamperímetros, voltímetros de precisão e outros. O corpo de prova do material a ser estudado, juntamente com o eletrólito em que será feito o ensaio, são colocados na chamada célula de polarização, onde, procura-se reproduzir, tanto quanto possível, as condições encontradas na prática.

Os métodos eletroquímicos são amplamente aplicados no desenvolvimento e análise de sistemas de revestimento¹²⁵. São usados para monitorar o desempenho de recobrimentos, para ensaios acelerados, para determinar a qualidade dos depósitos obtidos, para controle de produtos convencionais e desenvolvimento de novos produtos, e para estudar o mecanismo de proteção contra corrosão. Os métodos disponíveis podem ser usados como ferramenta para o estudo de revestimentos metálicos e orgânicos. A análise desses revestimentos em serviço ou em condições de ensaio é feita quantitativamente, na maioria das vezes, através de métodos eletroquímicos. Medidas de potencial de circuito aberto indicam a quebra

de recobrimentos mais nobres que o substrato, ou o grau de proteção galvânica oferecido por um depósito mais ativo. As medidas de potencial podem também ser usadas como critério destrutivo para acompanhar o desenvolvimento de camadas de óxido protetor. As medidas de corrente a um potencial constante servem para refletir a integridade de um revestimento orgânico. A quebra do filme é claramente indicada por alterações em sua resistência e capacitância. Alterações morfológicas no filme, anteriores à quebra são, entretanto, mais difíceis de interpretar.

Durante os ensaios acelerados de laboratório, os métodos eletroquímicos podem ser usados para monitorar o desempenho dos revestimentos ou agir como meio acelerador do ataque corrosivo, permitindo uma coleta mais rápida de dados. Falhas prematuras de revestimentos metálicos podem ser acompanhadas pela exposição a potenciais controlados, em faixas onde a velocidade de dissolução do depósito é aumentada. A quebra de filmes orgânicos, por sua vez, pode ser acelerada pela aplicação de correntes anódicas ou catódicas.

4.1 - Revestimentos metálicos nobres ou catódicos

Os revestimentos nobres ou catódicos oferecem proteção através de sua camada inerentemente mais resistente à corrosão, comparativamente ao substrato. A proteção exercida depende da integridade e velocidade de dissolução do depósito. Os métodos eletroquímicos são utilizados para determinação do tamanho e distribuição de falhas, para medida do ataque proporcionado ao substrato na região da falha, para determinar o mecanismo da quebra do recobrimento, para ataque acelerado e para medir a velocidade de dissolução do depósito. No caso do aço revestido¹²² a medida do

potencial oferece informação sobre a integridade do revestimento e do efeito das falhas presentes, sobre a velocidade de dissolução do substrato. O potencial do aço revestido permanece entre o potencial de corrosão do aço não revestido e o potencial de corrosão do depósito metálico. Seu valor depende da razão de área coberta e área não coberta, da polarização do aço e do recobrimento, e do meio. Um maior ataque do aço exposto, devido à ação galvânica, pode ser determinado medindo-se o potencial do aço revestido e relacionando-o à curva de polarização anódica do aço nesse meio. A ação galvânica aumenta a cinética de redução e aumenta a dissolução do aço. Em meios onde o aço exibe comportamento ativo-passivo, o aumento da cinética de redução pode resultar na passivação e no decréscimo da dissolução. O mecanismo de quebra do depósito pode ser investigado através de técnicas eletroquímicas. As curvas de polarização anódica e catódica podem ser usadas para identificar os parâmetros controladores do processo de dissolução.

4.2 - Revestimentos metálicos de sacrifício ou anódicos

Muitos metais mais ativos que o aço são aplicados como recobrimento para aumentar a resistência à corrosão. O zinco e o alumínio são os metais mais comumente usados nessa classe de revestimentos anódicos. A proteção exercida por esses metais é dada, primariamente, à formação de produtos de corrosão insolúveis. Outra forma de proteção pode ser exercida por ação galvânica. Os ensaios eletroquímicos são usados para determinar o grau de proteção galvânica oferecido pelo recobrimento, para verificar a integridade e obter informações sobre a estrutura do depósito. O grau de proteção catódica oferecido por um revestimento ativo é de bastante importância quando se pretende selecionar o material do qual

será composto o depósito. PAYER¹²² apresenta resultados de medidas de potencial vs tempo para aço revestido com zinco, com 50% zinco - 50% alumínio e com alumínio, durante ensaio de imersão alternada em solução de bissulfito de sódio ($0,01M Na_2 S_2O_3$), Figura V.1. O potencial do aço protegido por zinco é mais ativo que o potencial do aço. Sendo assim ocorre proteção galvânica. Por outro lado, o revestimento de alumínio é mais nobre que o aço, nesse meio, não oferecendo proteção catódica. À medida que o tempo aumenta, o potencial do depósito com 50% zinco - 50% alumínio aproxima-se do potencial do alumínio, diminuindo o grau de proteção. Em meios onde a camada passiva do alumínio é quebrada, por exemplo, na presença de cloretos, o alumínio pode oferecer proteção galvânica. O grau de proteção galvânica oferecido por revestimentos ativos pode também ser analisado através da medida do potencial de um par galvânico formado entre o substrato com e sem recobrimento.

4.3 - Ensaio eletroquímicos para depósitos obtidos por aspersão

Para se obter o máximo desempenho de um revestimento depositado por aspersão, a sua seleção e aplicação devem ser levadas em consideração no estágio de projeto. O processo de deposição por aspersão altera o potencial de eletrodo do material de revestimento, comparativamente ao seu potencial na forma original. Assim sendo, torna-se importante conhecer a extensão das alterações causadas por esse processo de deposição. Esse fato foi investigado por MAGOME^{126,127}, que utilizou medições da variação do potencial de eletrodo com o tempo para vários metais e ligas na condição de imersão em solução de cloreto de sódio 3%, aerada, com índice de pH 6-7 e temperatura equivalente a 25°C. Com esse ensaio

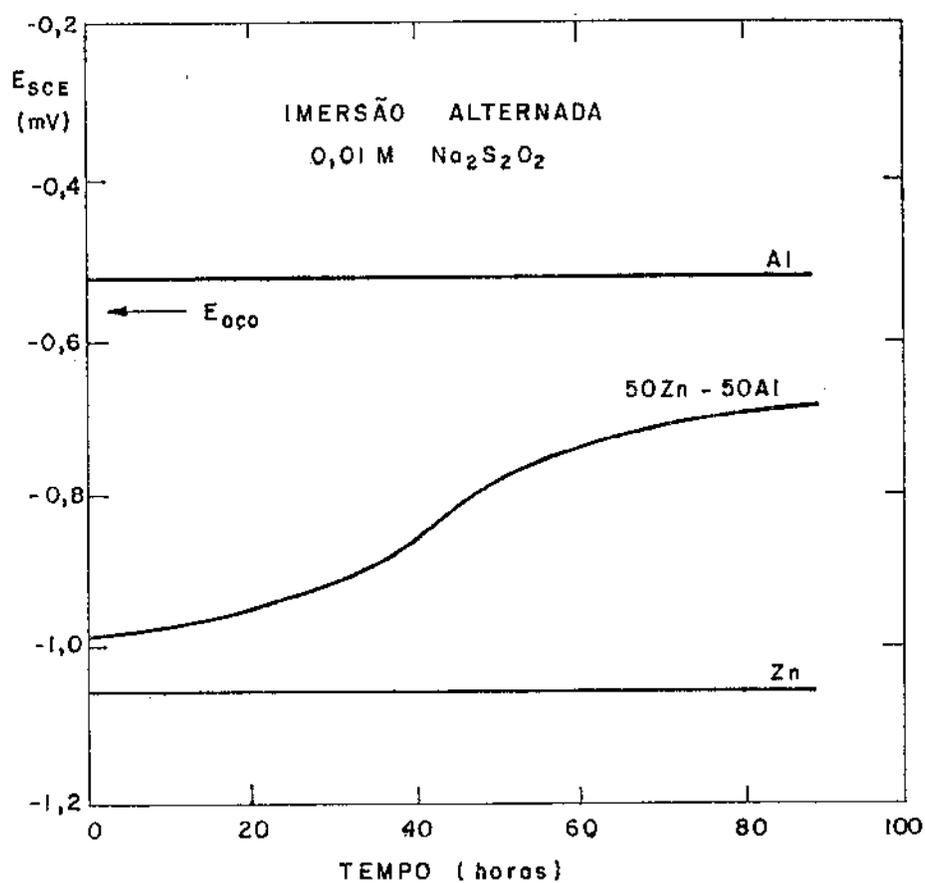


FIGURA V.1 - Comportamento potencial vs tempo do aço revestido com zinco, com 50 Zn-50Al e com alumínio durante exposição em condição de imersão alternada¹²²

MAGOME classificou os revestimentos em uma série galvânica, a qual é apresentada nas Tabelas V.4 e V.5. Com relação ao alumínio pode-se observar que no estado aspergido, este apresenta um potencial bem mais baixo que na sua forma original, Figura V.2, sendo esse fato uma indicação de um estado eletroquímico mais ativo. O depósito de zinco, por outro lado, não apresenta alterações significantes, comparativamente ao seu estado original. No artigo são discutidos, ainda, o efeito do processo de deposição por aspersão sobre outros metais utilizados para obtenção de revestimentos.

Além do aspecto anteriormente discutido, os ensaios eletroquímicos de laboratório são úteis, também, para o estudo da resistência à corrosão dos sistemas substrato/revestimento que se pretende utilizar:

1 - STEFFENS¹²⁸ utiliza ensaios eletroquímicos para o estudo da proteção catódica exercida, em condições de imersão em água do mar e ácido sulfúrico diluído, por revestimentos de zinco e alumínio sobre aço, aplicados pelos processos de deposição por aspersão a chama e arco elétrico.

2 - VESELY¹²⁹ utiliza ensaios eletroquímicos com o intuito de determinar uma liga à base de alumínio que possa ser aplicada com uma espessura menor que as convencionalmente usadas para o alumínio puro. Paralelamente, realiza ensaios acelerados em câmara com atmosfera contendo 0,01% em volume de dióxido de enxofre (SO₂), 100% de umidade relativa e temperatura igual a 35°C.

3 - NAGASAKA¹³⁰ estuda o comportamento de várias ligas zinco-alumínio e dos revestimentos delas obtidos. Utiliza ensaios em câmara de névoa salina e ensaios eletroquímicos em solução de cloreto de sódio 3% com índice de pH igual a 7 e temperatura de 25°C. O efeito do oxigênio dissolvido na solução também é analisado.

TABELA V.4 - Potencial de eletrodo para materiais na forma de arame e de seus revestimentos^{123,124}

MATERIAIS NA FORMA DE ARAME, UTILIZADOS PARA OBTENÇÃO DE REVESTIMENTOS	DESENGREXADO (V)	APÓS ASPERSÃO (V)
Al (99,99%)	-0,74	-1,22
Al (99,9%)	-0,74	-1,21
Al (99,7%)	-0,76	-1,15
Zn (99,9%)	-1,00	-1,05
Al-Si (88%Al, 11%Si)	-0,72	-0,88
Fe-C-Mn (98%Fe, 0,8%C, 0,7%Mn)	-	-0,60
Fe-Cr-Ni-Si (85%Fe, 18%Cr, 0,5%Ni, 0,5%Si)	-0,38	-0,60
Fe-Mn-C (99%Fe, 0,5%Mn, 0,1%Co)	-	-0,60
Pb (99,9%)	-0,54	-0,53
Sn (99,9%)	-0,43	-0,53
Ni-Al (80%Ni, 20%Al)	-	-0,51
Ni-Cr (69%Ni, 20%Cr)	-0,19	-0,51
Fe-Cr-Ni-Mo (65%Fe, 17%Cr, 12%Ni, 2,5%Ni)	-0,13	-0,51
Fe-Cr-Mn-Ni (67%Fe, 18%Cr, 85%Mn, 5%Ni)	-0,11	-0,48
Fe-Cr-Al-Si (76%Fe, 20%Cr, 3%Al, 0,45%Si)	-0,19	-0,44
Fe-Cr-Ni-Mo (63%Fe, 19%Cr, 13%Ni, 2,24%Mo)	-0,19	-0,44
Mo-Ni (80%Mo, 20%Ni)	-	-0,36
Ni-Cr (77%Ni, 20%Cr)	-0,20	-0,35
Ni-Fe-Cr-Si (60%Ni, 22%Fe, 16%Cr, 1,5%Si)	-0,19	-0,29
Ni-Ti-Al (96%Ni, 2,5%Ti, 1%Al)	-0,22	-0,28
Cu-Zn (66%Cu, 34%Zn)	-0,23	-0,27
Cu-Al-Fe (90%Cu, 9%Al, 1%Fe)	-0,25	-0,26
Cu (99,9%)	-0,23	-0,26
Ni-Cr (50%Ni, 50%Cr)	-0,21	-0,24
Cu-Sn (95%Cu, 5%Sn)	+0,22	-0,23
Mo (99,9%)	+0,02	-0,22
Nb (99,9%)	-0,16	-0,22
Fe-Cr-Ni-Si (70%Fe, 13%Cr, 6,5%Ni, 3,5%Si)	-0,19	-0,20
Fe-Ni-Cr-Cu (40%Fe, 29%Ni, 20%Cr, 3,5%Cu)	-0,02	-0,13
Ni-Cu-Fe-Mn (67%Ni, 30%Cu, 1,5%Fe, 1%Mn)	-0,18	-0,10
Ni (99%)	-0,16	-0,09

TABELA V.5 - Potencial de eletrodo para materiais na forma de pó e de seus revestimentos^{123,124}

MATERIAIS NA FORMA DE PÓ, UTILIZADOS PARA OBTENÇÃO DE REVESTIMENTOS	ASPERSÃO POR PLASMA (V)	ASPERSÃO POR CHAMA (V)
Al (99%)	-0,97	-1,01
Ni-Al (80% Ni, 20% Al)	-0,71	-0,69
Fe-Al-Mo-C (88% Fe, 10% Al, 1% Mo, 0,2%C)	-0,66	-0,64
Fe-Al-Mo-C (91% Fe, 3% Al, 3% Mo, 3% C)	-0,66	-0,65
Fe-Mn-C (99% Fe, 0,5% Mn, 0,2% C)	-0,62	-0,63
Ni-Ci-Al (75% Ni, 19% Cr, 6% Al)	-0,53	-0,64
Cu-Al (85% Cu, 15% Al)	-0,52	-0,31
Cr-Ni-Co-C (48% Cr, 28% Ni, 12% Co, 6% C)	-0,50	-0,54
Ni-Cr-Al-Mo (78% Ni, 8,5% Cr, 7,5%Al,5%Mo)	-0,46	-0,47
Fe-Cr-Ni-Mo (67%Fe, 17%Cr, 12%Ni, 2,5%Mo)	-0,36	-0,36
Co-Cr-Ni-W (56%Co, 25,5%Cr, 10,5%Ni, 7,5%W)	-0,36	-0,41
Ni-Cr-Si-B (86%Ni, 9,5%Cr, 2,5%Si, 1,5%B)	-0,35	-0,32
Ni-Al-Mo (89,5%Ni, 5,5%Al, 5%Mo)	-0,35	-0,48
Ni-Cr (80%Ni, 20%Cr)	-0,34	-0,31
Ni-Al(95,5%Ni, 4,5% Al)	-0,29	-0,30
Ni-Al (95%Ni, 5%Al)	-0,29	-0,25
Ni-Cr-Al-Mo (73,5%Ni, 9%Cr, 7%Al,5,5%Mo)	-0,29	-0,45
W (99,5%)	-0,25	-
Cu-Al-Fe (89,5%Cu, 9,5%Al, 1%Fe)	-0,25	-0,25
Ni-Cr (80%Ni, 20%Cr)	-0,25	-
Mo-Ni-Cr-Fe (75%Mo, 17,17%Ni,4,25%Cr,1%Fe)	-0,24	-
Ni-C (85%Ni, 15%C)	-0,21	-
Ni (99,8%)	-0,19	-0,28
Mo (99%)	-0,17	-
Ta (99,5%)	-0,16	-

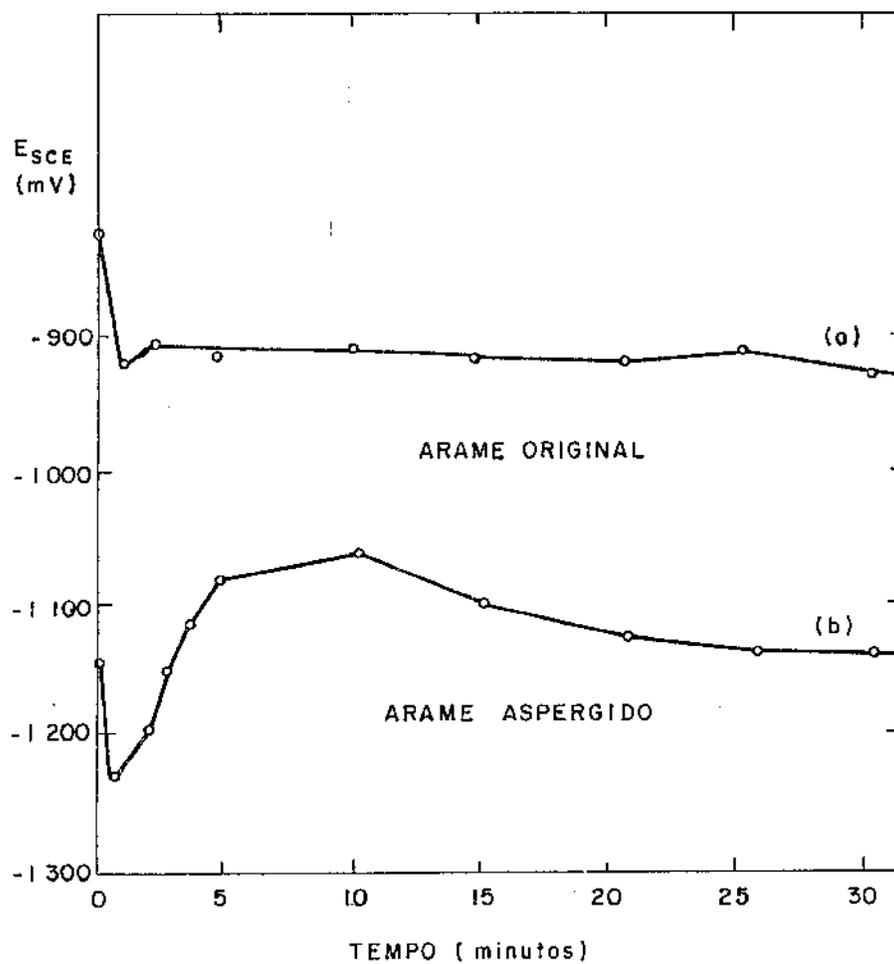


FIGURA V.2 - Fenômeno de ativação causado pelo processo de deposição^{123,124}

4 - ROSENFEL'D¹³¹ utiliza ensaios eletroquímicos para o estudo da resistência à corrosão do aço revestido com alumínio, com zinco e com ligas alumínio-zinco, para diferentes espessuras de depósito, na condição de imersão em água natural.

5 - LECLERQ¹³² faz determinações eletroquímicas das proporções de metal e óxido presentes em revestimentos à base de zinco, obtidos por aspersão. O método consiste da utilização de uma solução eletroquímica anódica, que permite acompanhar o grau de avanço da oxidação do depósito, a ser determinado em função do tempo de exposição, em condição de imersão alternada em solução de cloreto de sódio 5%, aerada. Para tanto faz determinações da quantidade de zinco oxidado, não aderente, presente na solução, e da quantidade de zinco oxidado, aderente. A oxidação é causada pela aplicação de uma corrente equivalente a 10mA/cm^2 .

CAPÍTULO VI

DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

1 - MATERIAIS

1.1 - Liga alumínio-silício (12% silício)

A liga alumínio-silício utilizada como substrato para aplicação dos revestimentos de alumínio e zinco puros, foi obtida diretamente das caixas fabricadas para uso. A composição química dessas ligas encontra-se na Tabela VI.1.

1.2 - Alumínio para o revestimento

Para obtenção do revestimento utilizou-se arame de alumínio com 4,19 mm de diâmetro e 99% de pureza; anteriormente à deposição, o substrato (liga alumínio-silício) sofreu preparação por jato abrasivo.

1.3 - Zinco para o revestimento

Para obtenção do revestimento utilizou-se arame de zinco com 4,19 mm de diâmetro e 99,9% de pureza; anteriormente à deposição; o substrato (liga alumínio-silício) sofreu preparação por jato abrasivo.

1.4 - Vidro

TABELA VI.1 - Composição química da liga alumínio-silício.

ELEMENTO	COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%)
Si	12,20
Fe	0,51
Cu	0,08
Mn	0,01
Mg	0,01
Ni	0,02
Zn	0,09

Utilizou-se o vidro comercial com espessura de 3mm, como substrato para deposição dos revestimentos de alumínio e zinco ; anteriormente à deposição o vidro sofreu preparação por jato abrasivo.

2 - EQUIPAMENTOS

2.1 - Voltímetro

Para acompanhamento da variação do potencial, em condição de circuito aberto, com o tempo, utilizou-se um voltímetro de alta impedância (ANALOG M 3525 - Multímetro Digital); o eletrodo de calomelano saturado foi utilizado como eletrodo de referência.

2.2 - Potenciostato para curvas de pares galvânicos

Para levantamento das curvas de pares galvânicos foi utilizado um potenciostato PAR (Princeton Applied Research) modelo 173 (potenciostato/galvanostato). Utilizou-se para medição da corrente galvânica a unidade "Current Follower" (modelo 176) acoplada ao potenciostato, que apresenta os valores de corrente em escala linear.

Para registro das curvas utilizou-se um registrador X.T., ECB modelo RB 103.

2.3 - Célula para medida da densidade de corrente galvânica e potencial galvânico

Para esse ensaio utilizou-se um becker, onde eram colocados

dos o eletrodo de trabalho (alumínio-silício/revestimento) e o eletrodo de referência (alumínio-silício) para acompanhamento da densidade de corrente galvânica estabelecida pelo par em estudo. Também como parte da célula foi utilizado um eletrodo de calomelano, para acompanhar a variação do potencial galvânico com o tempo.

A Figura VI.1 apresenta um esquema do circuito utilizado para as medições.

2.4 - Balança analítica

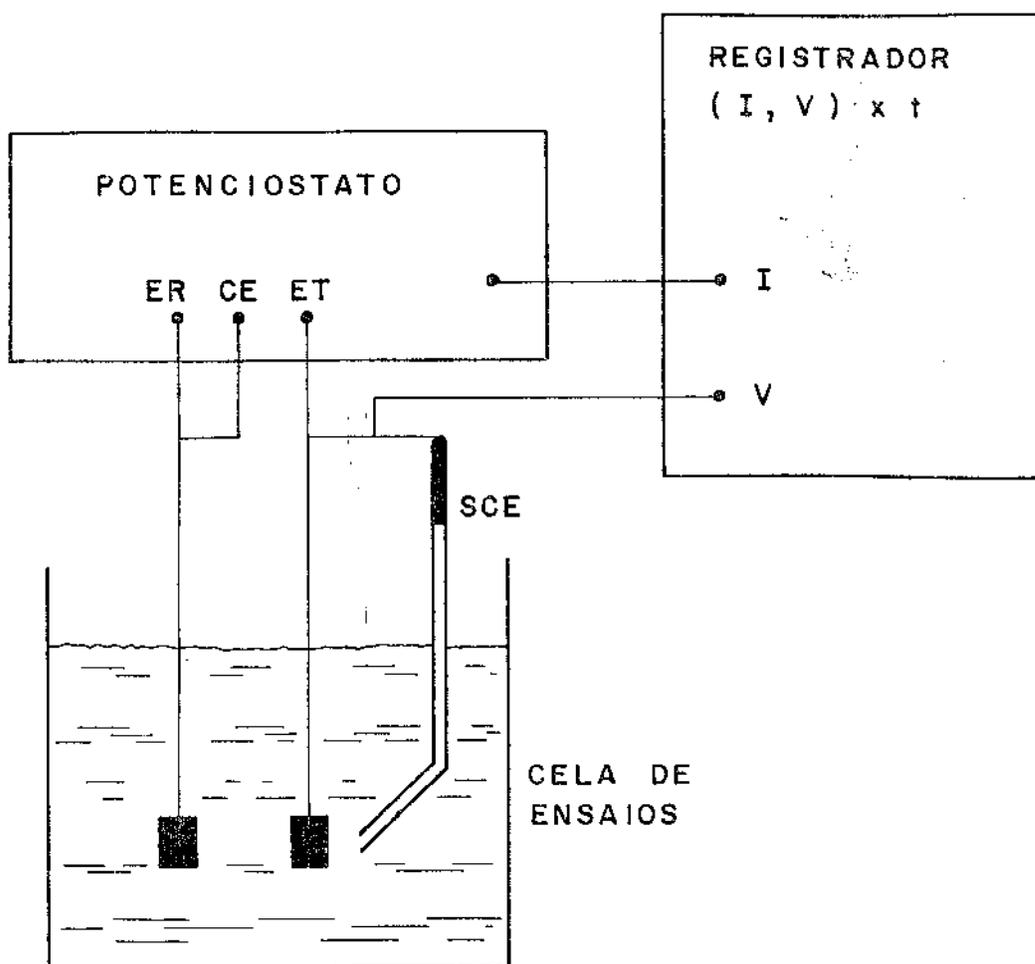
Para os ensaios gravimétricos, utilizou-se uma balança analítica Mettler H, a qual permite uma carga máxima correspondente a 160g; para leitura dos dados, apresenta escala equivalente a 0,1 mg.

2.5 - Potenciostato para curvas potenciostáticas

Para levantamento das curvas potenciostáticas foi utilizado um potenciostato PAR (Princeton Applied Research) modelo 173 (potenciostato/galvanostato). Utilizou-se para medida da corrente a unidade "Logarithmic Current Converter" (modelo 376) acoplada ao potenciostato, que apresenta os valores de corrente em escala logarítmica.

Para registro dos dados usou-se um registrador X.Y. HP, 7043A.

2.6 - Célula eletroquímica



- ER - ELETRODO DE REFERÊNCIA (LIGA ALUMÍNIO - SILÍCIO)
 ET - ELETRODO DE TRABALHO (SISTEMA LIGA ALUMÍNIO-
 SILÍCIO / REVESTIMENTO)
 CE - CONTRA ELETRODO
 SCE - ELETRODO DE REFERÊNCIA (CALOMELANO SATURADO)

FIGURA VI.1 - Esquema do circuito utilizado para determinação da corrente e do pontencial galvânico.

A célula eletroquímica utilizada inclui o eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado) e dois contra eletrodos de grafita.

A Figura VI.2 apresenta um esquema do circuito utilizado para as medições.

2.7 - Microscópio eletrônico

Para observação da estrutura dos depósitos utilizou-se microscópio eletrônico de varredura, marca Cambridge, modelo Stereoscan S4-10. Foi utilizada uma potência de 20KV para aceleração dos eletrons.

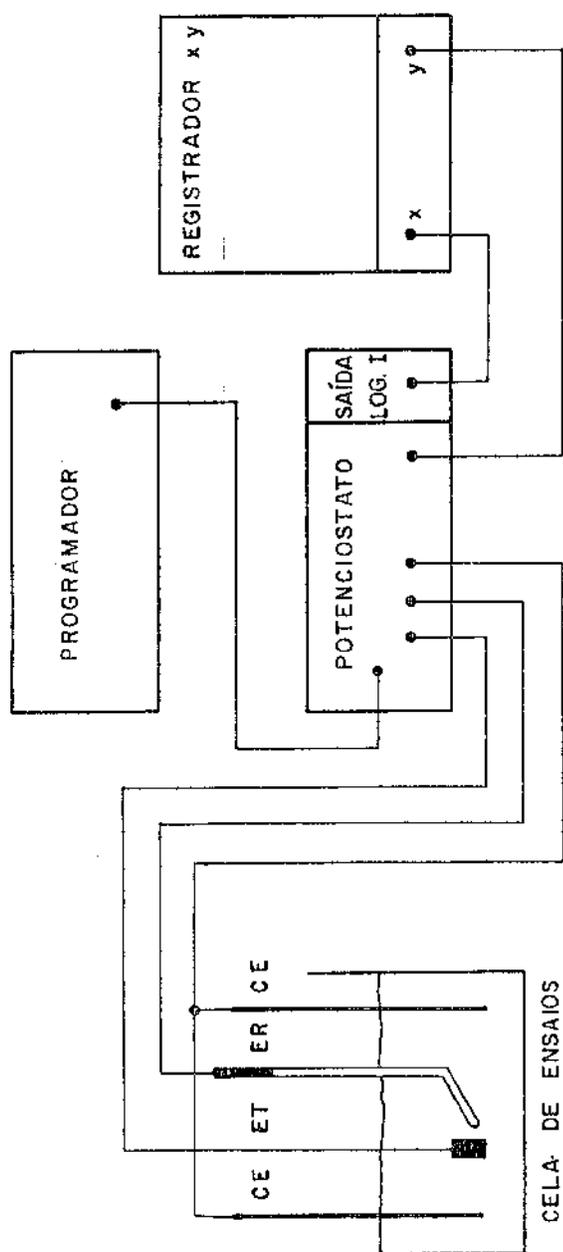
2.8 - Microscópio ótico

Para observação das camadas do depósito, utilizou-se microscópio ótico, marca Olympus, modelo PME.

3 - DESCRIÇÃO DA EXPERIÊNCIA

3.1 - Definição do meio de exposição

A liga alumínio-silício (12% silício), fundida, que se tomou como substrato metálico para o estudo dos revestimentos de alumínio e zinco depositados por aspensão, é o material das quais são constituídas caixas de repetidores regenerativos dos sistemas de comunicações telefônicas. Essas caixas permanecem instaladas em galerias cujo meio de exposição consiste de águas poluídas com



CE - CONTRA - ELETRODO

ET - ELETRODO DE TRABALHO (AMOSTRA)

ER - ELETRODO DE REFERÊNCIA

FIGURA VI.2 - Esquema do circuito utilizado para levantamento das curvas potencioestáticas.

esgotos industriais e domiciliares. A composição química dessas águas apresenta-se na Tabela VI.2. Como características marcantes, destaca-se teores críticos de cloreto, cobre e ferro. A faixa de pH encontra-se entre 6,8 - 8,0 e a temperatura em aproximadamente 25°C.

A partir dessas análises foram preparadas soluções com a mesma composição e levantadas curvas potencioestáticas para a liga. Essas curvas foram comparadas com as curvas obtidas para solução de cloreto de sódio 3%, indicando que o efeito corrosivo era devido principalmente ao íon cloreto.

Baseado nessas informações e no objetivo da proteção da liga nesse meio, determinou-se que o meio de exposição para o estudo da proteção exercida pelos revestimentos de alumínio ou zinco seria a solução de cloreto de sódio 3%.

3.2 - Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova foram obtidos diretamente das caixas fabricadas para uso convencional. Inicialmente foram obtidas peças com dimensão 100 x 50 x 10 mm. Essas peças foram revestidas com alumínio (99%) ou zinco (99,9%) de pureza comercial. Ambos os revestimentos foram aplicados com espessuras equivalentes a 100 e 150 μm , por processo que utiliza arame metálico para alimentação da pistola. Após o processo de deposição, cortou-se das peças anteriores cilindros com aproximadamente 20mm de diâmetro que foram utilizados para os diferentes ensaios realizados. Devido ao corte, as bordas que ficaram expostas foram protegidas com resina poliuretana alifática

Também utilizou-se como substrato, o vidro. Revestiu-se placas de vidro (3mm de espessura) com alumínio ou zinco (50 μm)

TABELA VI.2 - Composição média das águas nas câmaras.

ÍON	TEOR (g/l)
Cloretos	18,083
Sulfatos	1,975
Nitratos	0,175
Cobre	$0,11 \times 10^{-3}$
Ferro	$1,27 \times 10^{-3}$

dos quais foram obtidos os corpos de prova

3.3 - Ensaaios realizados

a) Medidas da variação do potencial em condições de circuito aberto, com o tempo.

A análise do comportamento de revestimentos em serviço ou em condições de ensaio, para obtenção de resultados quantitativos, é feita mais frequentemente através da aplicação de métodos eletroquímicos. As medidas do potencial de circuito aberto indicam a quebra de um revestimento que possui caráter catódico em relação ao substrato, ou a proteção galvânica oferecida por um revestimento que possui caráter anódico em relação à base.

Com o intuito de se verificar o tipo de proteção galvânica exercido pelos revestimentos de alumínio ou zinco realizou-se um ensaio para medidas da variação do potencial de circuito aberto com o tempo.

Esse ensaio foi realizado para os seguintes corpos de prova: revestimento de alumínio (100 μm) sobre a liga alumínio-silício, revestimento de alumínio sobre o vidro, revestimento de zinco (100 μm) sobre a liga alumínio-silício, revestimento de zinco sobre vidro e liga alumínio-silício.

As medidas foram realizadas para os corpos de prova expostos à solução de cloreto de sódio 3%, havendo um acompanhamento semanal da variação dos potenciais durante um período de 55 dias, correspondendo a 1300 horas de ensaio.

b) Medidas de densidade de corrente galvânica e potencial galvânico.

O grau de proteção galvânica exercido por um revestimento

ativo é uma consideração bastante importante na seleção de um re co br i m e n t o. Medidas de potencial para o substrato, para o substrat o com revestimento e para pares galvânicos substrato - substrato com r e v e s t i m e n t o, são usadas para verificar efeitos galvânic o s.

No ensaio anterior foram determinados os potenciais para o substrato e para o sistema substrato-revestimento.

Nesse ensaio pretende-se determinar, então, o potencial de corrosão para pares galvânicos substrato-substrato com revestiment o (potencial galvânico), além de se determinar a densidade de corrente galvânica estabelecida pelos pares que se pretende estud a r^{133,134}. Com essas medidas é possível observar-se a iniciação de corrosão por pites, a inversão de polaridade dos revestimentos, além da proteção galvânica exercida pelos depósitos em estudo. Particularmente para a determinação da corrosão localizada, necessit a - s e, geralmente de longos períodos de indução para que possa ser observada.

Para realização das medidas utiliza-se um potenciostato com potencial aplicado igual a zero. Um dos membros do par galvân i c o é conectado ao terminal do eletrodo de trabalho e outro memb r o ao terminal do eletrodo de referência. O terminal do contra eletrodo é conectado diretamente ao terminal do eletrodo de refer ê n c i a. Para medida do potencial de corrosão conectou-se ao elet r o d o de trabalho um eletrodo de referência, ou mais especificam e n t e, um eletrodo de calomelano saturado (Figura VI.2, ítem 2.6).

Nesse estudo analisou-se a influência da espessura do r e v e s t i m e n t o e do meio de corrosão. Assim traçou-se as curvas para os corpos de prova com revestimento não submetidos e submetidos à exposição em solução salina por um período de 7 dias. Para tanto os seguintes pares foram considerados:

- i) alumínio (100 e 150 μ m) sobre alumínio-silício / alumí

nio-silício.

- ii) alumínio (100 e 150 μm) sobre alumínio-silício após exposição/alumínio-silício.
- iii) zinco (100 e 150 μm) sobre alumínio-silício / alumínio-silício.
- iv) zinco (100 e 150 μm) sobre alumínio-silício após exposição/alumínio-silício.

c) Ensaio gravimétricos

Um dos fatores que mais tem contribuído ao uso frequente dos métodos gravimétricos para análise quantitativa da corrosão, é a disponibilidade, na maioria dos laboratórios, de equipamentos apropriados para esse fim, tais como as balanças analíticas que garantem uma boa exatidão dos resultados obtidos. Esse método é pouco útil quando o interesse primordial refere-se à corrosão localizada (por pites, intergranular ou seletiva). Entretanto a perda ou ganho de peso é muito conveniente quando se deseja medir a corrosão generalizada.

A determinação do ganho de peso é mais útil e apropriada quando o corpo de prova retém os produtos de corrosão e não está contaminado por materiais estranhos. Quando o produto de corrosão é aderente e de composição constante, o método de aumento de peso permite determinações periódicas exatas sobre o mesmo corpo de prova, sendo bastante apropriado para o estudo das curvas corrosão/tempo.

Neste trabalho, o ensaio gravimétrico teve como objetivo central determinar se ocorreria a formação de produtos de corrosão aderentes sobre os depósitos de zinco e alumínio, propiciando a selagem dos poros dos revestimentos, oriundos do processo de deposição. Para tanto, utilizou-se a determinação do ganho de peso do corpo de prova.

As medidas gravimétricas foram realizadas para os seguintes corpos de prova: revestimento de alumínio (100 μm) sobre a liga alumínio-silício, revestimento de alumínio sobre vidro, revestimento de zinco (100 μm) sobre a liga alumínio-silício, revestimento de zinco sobre vidro e liga alumínio-silício.

d) Levantamento de curvas potencioestáticas

A corrosão de metais em eletrólitos aquosos ocorre por mecanismo eletroquímico. Isso implica na existência de duas reações distintas, ou seja, reação catódica e reação anódica ocorrendo na superfície do metal. Devido à natureza eletroquímica das reações de corrosão, os ensaios eletroquímicos têm se tornado bastante atraentes para muitos pesquisadores, devido a operar no mecanismo do processo de corrosão, oferecendo um caminho para aceleração desses processos. Mais, especificamente, as técnicas eletroquímicas podem ser usadas para medir a cinética do processo eletroquímico (por exemplo, velocidade de corrosão) em um meio específico, e também para medir ou controlar o poder oxidante (isto é, o potencial) do meio, podendo-se dessa forma, obter informações sobre características específicas de um dado material, tais como passivação, sem a necessidade da adição de agentes oxidantes.

A eletroquímica envolvida no processo natural de corrosão e a corrosão provocada por uma polarização anódica não são fundamentalmente diferentes. A similaridade dessas reações de corrosão podem ser justificadas pela proximidade de valores encontrados para velocidades de corrosão e tipo de corrosão encontrados nessas diferentes condições, e pela eficiência dos ensaios potencioestáticos em reproduzir a corrosão observada durante as exposições naturais.

Dessa forma, utilizou-se, para avaliação do comportamento dos revestimentos de alumínio e zinco como sistema de proteção contra a corrosão para a liga alumínio-silício, ensaios potencioestá

ticos baseados no levantamento de curvas de polarização anódica além dos ensaios já mencionados nos itens anteriores. As curvas foram determinadas para avaliar a influência do substrato (liga alumínio-silício ou vidro), da espessura do depósito e do meio de exposição (solução de cloreto de sódio 3%), e para permitir uma comparação do comportamento de ambos os revestimentos quando submetidos às condições anteriores. Mais especificamente as seguintes curvas foram levantadas:

- i) curvas potencioestáticas para revestimento de alumínio (100 e 150 μm) sobre a liga alumínio-silício e revestimento de alumínio sobre vidro (varredura de -1,0 a +1,0V).
- ii) curvas potencioestáticas para revestimento de alumínio (100 e 150 μm) sobre a liga alumínio silício e revestimento de alumínio sobre vidro, depois de expostos à solução 3% NaCl por um período de 7 dias (varredura de -1,2 a 0,5V).
- iii) curvas potencioestáticas para revestimento de zinco (100 e 150 μm) sobre a liga alumínio-silício e revestimento de zinco sobre vidro (varredura de -1,2 a +0,5V).
- iv) curvas potencioestáticas para revestimento de zinco (100 e 150 μm) sobre a liga alumínio-silício e revestimento de zinco sobre vidro, depois de expostos à solução 3% NaCl, por um período de 7 dias (varredura de -1,2 a 0,5V).

As curvas foram traçadas por método potencioestático sendo a variação de potencial aplicado equivalente a 10mV para cada 5 minutos de estabilização.

e) Análise microscópica

Para observação da microestrutura e das camadas dos depósitos obtidos pelo processo de deposição por aspersão térmica, utilizou-se a microscopia eletrônica e a microscopia ótica, respectivamente.

A microscopia eletrônica proporciona um meio útil de observação qualitativa do caráter da corrosão, especialmente no que se refere à relação da corrosão com a estrutura do metal. Dessa forma, procurou-se observar os corpos de prova sem exposição e após exposição por um período correspondente a 7 dias e a 55 dias em solução 3% NaCl.

Paralelamente às observações da superfície através da microscopia eletrônica, foram feitas observações das camadas do depósito por microscopia ótica, com o intuito de associar o aspecto da superfície e o aspecto das camadas (corte transversal) para definição do tipo de corrosão que estaria ocorrendo no sistema.

CAPÍTULO VII

RESULTADOS E DISCUSSÕES

1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

No capítulo anterior foram definidos os diferentes tipos de ensaios realizados para determinação do comportamento dos revestimentos de zinco e alumínio depositados por aspersão térmica. Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos.

Em todos os ensaios o meio corrosivo utilizado consiste de solução 3% NaCl aerada. Trabalha-se com o pH 6-7 e temperatura ambiente, aproximadamente igual a 25°C. Utilizou-se para o estudo o eletrodo de calomelano saturado (SCE) como eletrodo de referência. No caso onde os corpos de prova são expostos à solução salina, para análise da influência da exposição ao meio corrosivo, a condição de exposição equivale à imersão contínua.

As espessuras dos depósitos foram determinados com microscópio ótico e apresentaram as seguintes variações: alumínio 50 μm (40-125), alumínio 100 μm (60-180); alumínio 150 μm (100-200); zinco 50 μm (40-100); zinco 100 μm (75-125) e zinco 150 μm (100-200).

A composição química do substrato (liga alumínio - silício) e dos metais de revestimento (alumínio ou zinco) foram determinadas pelo método da absorção atômica e são encontrados na Tabela VII.1.

TABELA VII.1 - Composição química da liga alumínio-silício,
alumínio e zinco

	LIGA ALUMÍNIO- SILÍCIO	REVESTIMENTO DE ALUMÍNIO	REVESTIMENTO DE ZINCO
Al	Restante	Restante	$\leq 0,01$
Zn	0,30	0,02	Restante
Si	22,18	-	-
Fe	0,51	0,20	0,02
Mn	0,020	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$
Ni	0,020	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$
Cd	-	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$
Mg	1,52	0,02	0,02
Cu	0,046	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$

2. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os primeiros resultados que serão considerados são os resultados obtidos com a determinação do potencial em condições de circuito aberto, para os diferentes sistemas estudados. A partir desses dados poderemos observar qual é a relação galvânica entre o revestimento de alumínio e a liga alumínio-silício e, o revestimento de zinco e a liga alumínio-silício.

A Tabela VII.2 apresenta os resultados obtidos para os sistemas submetidos a esses ensaios, ou melhor, revestimento de alumínio (100 μm) sobre a liga alumínio-silício, revestimento de alumínio sobre vidro, revestimento de zinco (100 μm) sobre a liga alumínio-silício, revestimento de zinco sobre vidro e liga alumínio-silício.

A Figura VII.1 representa graficamente os dados para os depósitos de zinco e a Figura VII.2 representa graficamente os dados para os depósitos de alumínio.

Serão discutidos inicialmente os resultados obtidos para os revestimentos de zinco.

Ao analisarmos a Tabela VII.2, podemos observar que o revestimento de zinco apresenta sempre um caráter anódico em relação à liga alumínio-silício, independentemente ao substrato sobre o qual foi aplicado, o que promoverá a proteção galvânica da base através dos poros do revestimento, ou em caso de ruptura da camada por ação corrosiva ou mecânica. O valor do potencial para o revestimento de zinco sobre a liga alumínio-silício, permanece entre aqueles observados para a própria liga e para o revestimento sobre vidro, sendo o seu valor muito mais próximo ao determinado para o revestimento sobre o vidro, Figura VII.1. Também é possível notar que após 1300 horas de ensaio não houve estabilização desse potencial, possivelmente devido à estrutura da superfície

TABELA VII.2 - Potenciais de corrosão para os sistemas com depósitos de zinco e alumínio e liga alumínio-silício.

Material Tempo (dias)	Zinco sobre vidro (mV)	Zinco sobre Al - Si (mV)	Alumínio sobre vidro (mV)	Alumínio sobre Al - Si (mV)	Al - Si (mV)
0	-1065	-1060	- 875	- 700	-700
1	-1050	-1040	- 850	-1140	-670
7	-1038	-1035	-1054	-1198	-700
14	-1025	-1023	-1040	-1165	-705
21	-1015	-1015	- 950	-1150	-720
28	-1005	- 988	- 890	-1110	-750
35	-1002	- 985	- 800	-1085	-765
45	- 980	- 987	- 800	-1023	-720
55	- 980	- 973	- 785	- 995	-685

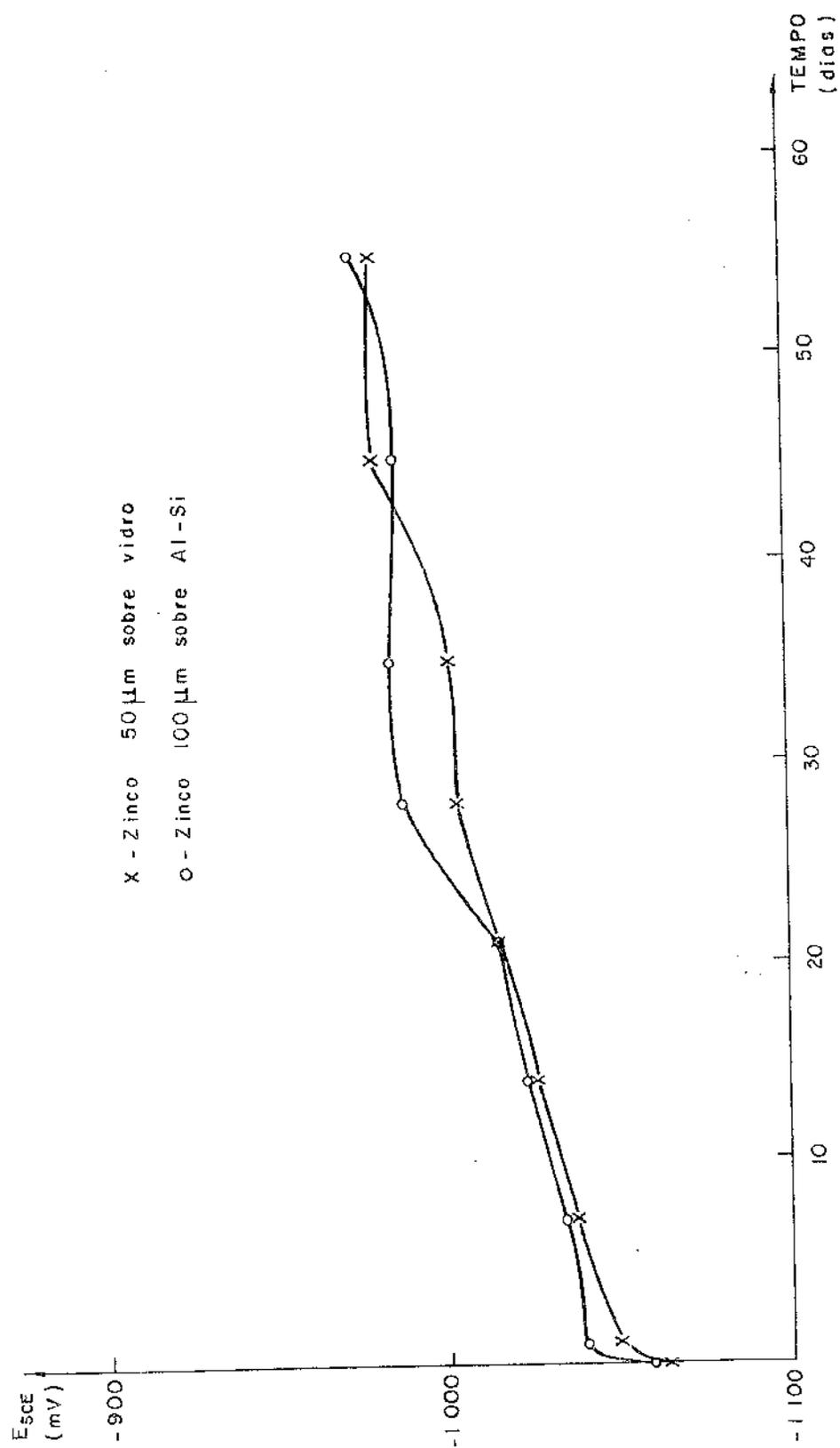


FIGURA VII.1 - Variação do potencial de circuito aberto com o tempo para o depósito de zinco.

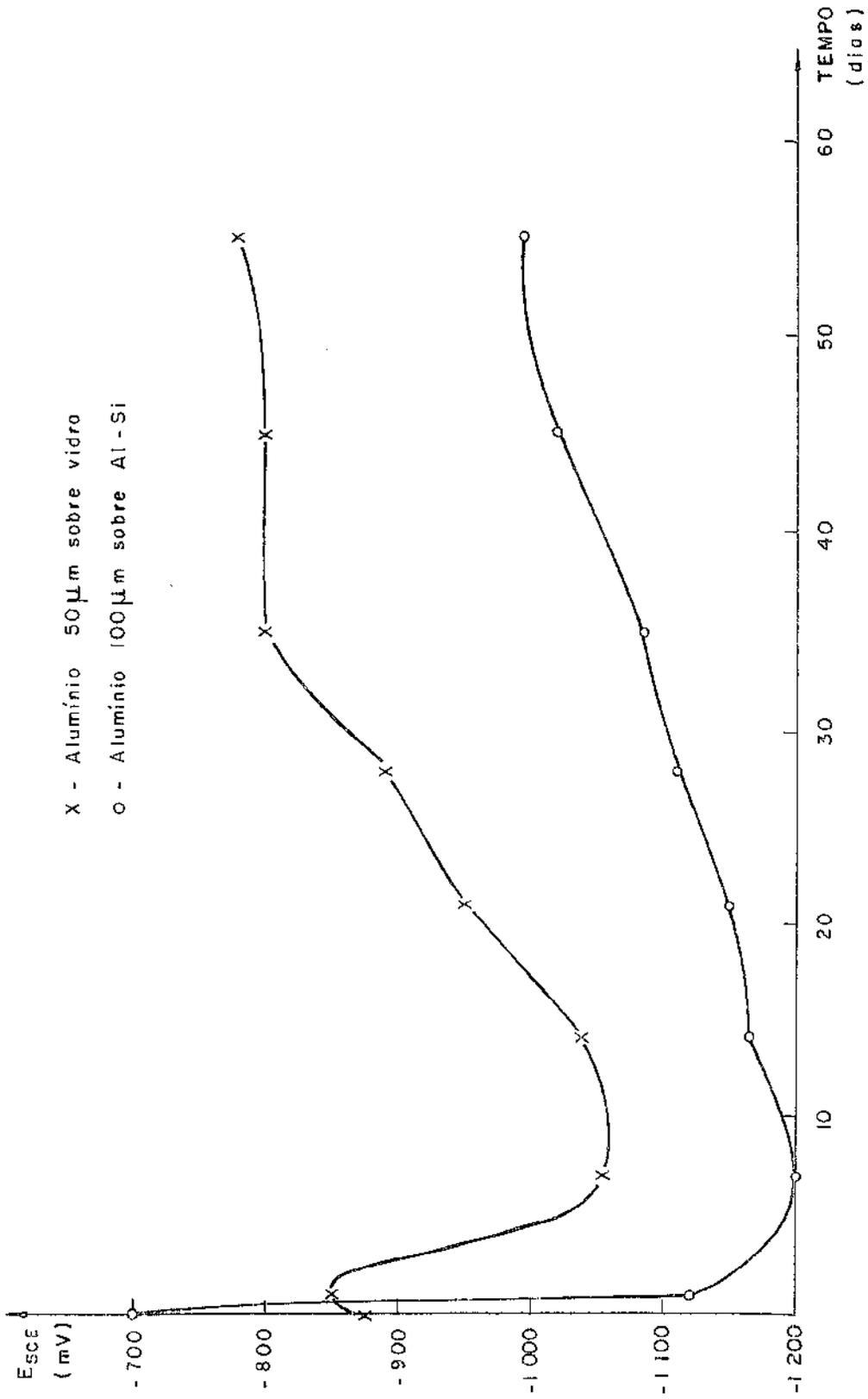


FIGURA VII.2 - Variação do potencial de circuito aberto com o tempo para depósito de alumínio.

que permite a exposição de uma grande área superficial ao meio corrosivo. A observação da superfície desses depósitos serão posteriormente consideradas quando forem discutidos os resultados obtidos com as análises micrográficas.

A discussão simples realizada para o revestimento de zinco já não pode ser feita para o revestimento de alumínio.

Considerando inicialmente a Tabela VII.2 pode-se observar uma grande diferença no comportamento dos depósitos de alumínio sobre a liga alumínio-silício e sobre o vidro. No primeiro caso, o valor do potencial de corrosão encontra-se inicialmente, a -700 mV, ou seja, apresenta um valor de potencial bastante próximo ao da liga alumínio-silício, o que permite concluir que no início da exposição existe um ataque corrosivo na base. Esse fato poderá ser melhor observado quando analisarmos os ensaios para os pares galvânicos substrato-revestimento/substrato. Para o revestimento de alumínio sobre vidro, pode-se notar um valor de potencial de corrosão com caráter anódico em relação à liga alumínio-silício, o qual propiciaria uma proteção catódica da base através dos poros do revestimento ou se houvesse a ruptura da camada por motivo de corrosão ou dano mecânico. Deve ser observado também que o potencial do revestimento sobre a liga alumínio-silício não se encontra entre o potencial da própria liga e o potencial do revestimento sobre vidro, como é observado para os depósitos de zinco.

Através da Figura VII.2, podemos observar duas coisas :
1) para ambos os sistemas ocorre uma diminuição bastante grande no valor do potencial de corrosão, após exposição ao meio corrosivo, a qual é mais rápida para o depósito de alumínio sobre a liga alumínio-silício e 2) a existência de uma grande diferença nos valores do potencial de corrosão observados para os dois sistemas desde o início e no decorrer das medições, embora ambos apresen-

tem a mesma tendência de comportamento, ou seja, o valor do potencial começa a aumentar após certo tempo de exposição. Assim como para os depósitos de zinco não houve estabilização do potencial após 1300 horas de ensaio.

De acordo com MAGOME^{126,127} o processo de deposição por aspersão causa a ativação do alumínio (ou perda de resistência à corrosão) sendo que o valor do potencial de corrosão encontrado para esse material, quando exposto à solução de cloreto de sódio 3%, encontra-se numa faixa entre -1,22 e -1,15 V, dependendo da pureza do material. Esses valores realmente foram observados, após um período curto de exposição ao meio. No início da exposição, ambos os sistemas apresentaram valores de potencial acima daqueles esperados. Isso talvez se deva à formação de uma camada de óxido durante exposição atmosférica que é mais nobre que o alumínio⁶⁴. Aparentemente essa camada não é suficiente para selar os poros do depósito e também recobrir toda a superfície. Assim, no sistema cujo substrato é a liga alumínio-silício esse fato poderá resultar na corrosão da base.

A diferença observada nos valores de potencial de corrosão do sistema com depósito de alumínio sobre a liga alumínio-silício e o sistema com depósito de alumínio sobre vidro, é bastante notória, e os ensaios realizados não proporcionam uma resposta evidente para tal questão. Entretanto, seria razoável supor que uma reação anódica paralela poderia estar ocorrendo na interface substrato-revestimento, somando ao valor do potencial de corrosão do meio, o potencial de corrosão da reação que estaria ocorrendo na interface.

No caso dos depósitos de zinco MAGOME define-o como pertencente ao grupo de materiais que, aparentemente, não sofre ativação pelo processo de deposição por aspersão, ou, então, torna-se passivo; esse último efeito seria atribuído ao crescimento de

uma camada de óxido formada ao ar, enquanto a superfície está ainda quente, após a aspersão.

Para estabelecer uma relação mais definida sobre a proteção galvânica exercida pelos depósitos de zinco e alumínio sobre a liga alumínio-silício, foram realizados ensaios para determinação da corrente galvânica e potencial galvânico para os pares estabelecidos pelo item 3.3b do capítulo anterior. Os resultados obtidos estão graficamente representados pelas Figuras VII.3 e VII.4 para os revestimentos de zinco e Figuras VII.5 e VII.6 para os revestimentos de alumínio.

Na montagem do sistema eletroquímico considerou-se como eletrodo de trabalho o sistema substrato-revestimento e como eletrodo de referência a liga alumínio-silício (substrato).

Iniciaremos a discussão, analisando os dados referentes aos depósitos de zinco sobre a liga alumínio-silício. São considerados nesse estudo a influência da espessura do depósito e do meio corrosivo.

Na Figura VII.3 encontram-se os resultados obtidos para o revestimento de zinco com espessura igual a 100 μm sobre a liga alumínio-silício. São apresentadas as curvas para a corrente galvânica e potencial galvânico (potencial de corrosão) do sistema em estudo.

Na Figura VII.4 encontram-se os resultados obtidos para o revestimento de zinco com espessura igual a 150 μm sobre a liga alumínio-silício. São apresentadas as curvas para corrente galvânica e potencial galvânico do sistema em estudo.

Com relação à espessura do revestimento podemos observar que uma maior corrente galvânica é registrada para os depósitos com 150 μm de espessura comparativamente à que se observa para os depósitos com 100 μm de espessura. Isso se deve, provavelmente, à maior área superficial, do depósito mais espesso, expos

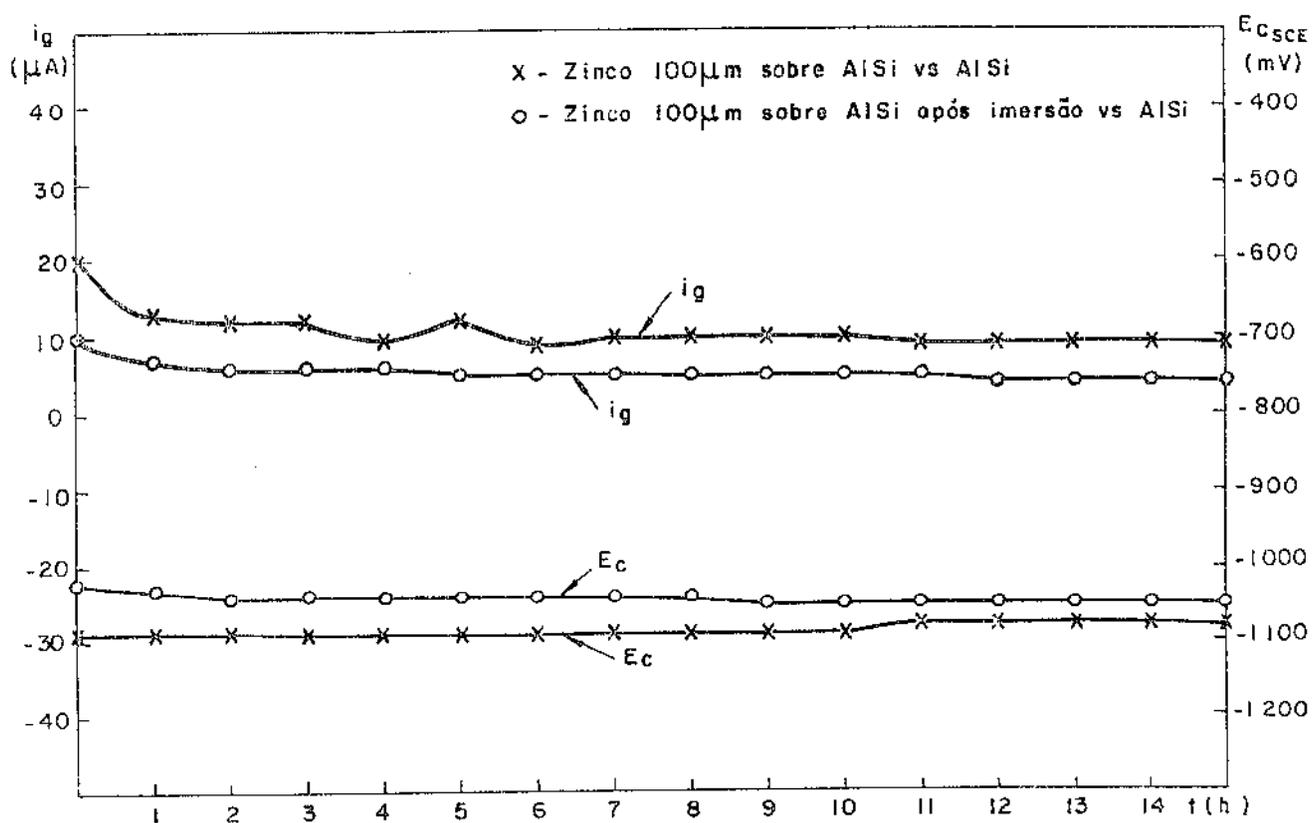


FIGURA VII.3 - Potencial galvânico e corrente galvânica
 para o par zinco 100 μ m sobre alumínio -
 silício/alumínio-silício.

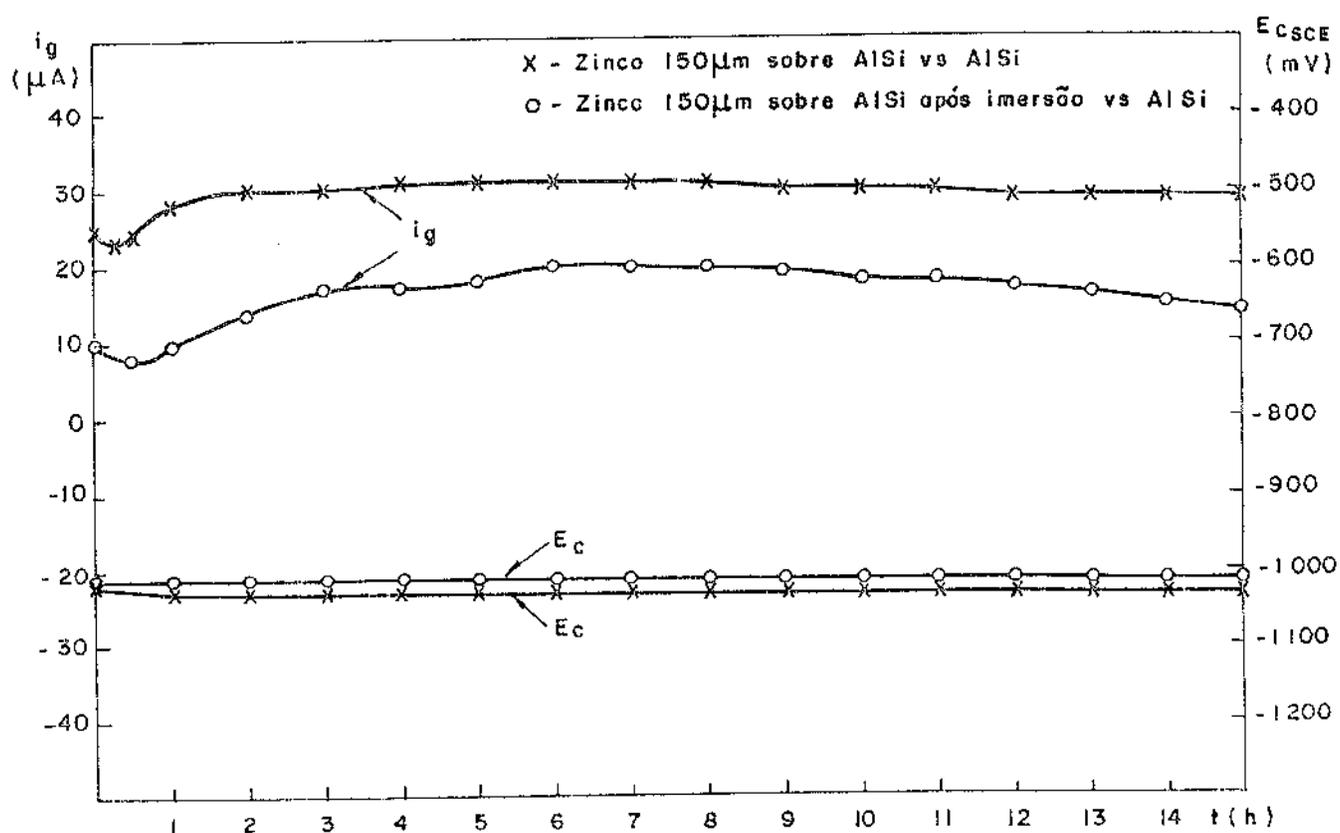


FIGURA VII.4 - Potencial galvânico e corrente galvânica para o par zinco $150\mu m$ sobre alumínio - silício/alumínio - silício.

ta ao meio corrosivo. Entretanto, em ambos os casos ocorre a proteção galvânica do substrato, já que o sistema apresenta um valor de corrente positiva, indicando a circulação de uma corrente anódica referente ao eletrodo de trabalho. Ainda analisando os dados relativos às correntes galvânicas, podemos observar que em ambos os casos as correntes determinadas para os corpos de prova expostos por uma semana à ação da solução corrosiva, apresentam valores menores que aqueles observados para os corpos de prova não expostos ao meio. Isso indica a formação de uma camada de produto de corrosão que oferece proteção ao metal do recobrimento.

Considerando, agora, os valores de potenciais galvânicos podemos dizer que apresentam-se na mesma ordem de grandeza dos potenciais de corrosão determinados pelos ensaios anteriores. Também pode ser observado, para ambas espessuras de depósito, que o valor do potencial para os corpos de prova expostos por uma semana ao meio de corrosão são mais nobres que aqueles observados para os corpos de prova sem exposição ao meio. Isso é um fato já estabelecido, em vista das medidas de potenciais de corrosão realizadas anteriormente, e demonstra que o produto de corrosão tende a ter um caráter catódico em relação ao metal do recobrimento.

Para a análise dos depósitos de alumínio sobre a liga alumínio-silício, os mesmos fatores de influência serão considerados, ou seja, espessura do depósito e meio de corrosão.

A Figura VII.5 representa graficamente os resultados obtidos para o revestimento de alumínio com 100 μm de espessura, sobre a liga alumínio-silício. São apresentadas as curvas para a corrente galvânica e o potencial galvânico do sistema em estudo.

A Figura VII.6 representa graficamente os resultados obtidos para o revestimento de alumínio com 150 μm de espessura, sobre a liga alumínio-silício. São apresentadas as curvas para a corrente galvânica e o potencial de corrosão do sistema em estudo.

Com as medições realizadas para determinação dos potenciais de circuito aberto, pudemos observar que no início da exposição ao meio corrosivo o potencial do sistema revestimento de alumínio sobre a liga alumínio-silício é bastante próximo ao da liga alumínio-silício e pudemos analisar os motivos para que isso ocorresse. Ao analisarmos, agora, as curvas representativas das correntes galvânicas podemos observar as consequências do caráter catódico do sistema anteriormente mencionado.

De acordo com as Figuras VII.5 e VII.6 podemos verificar que para ambas as espessuras de depósito, ocorre, inicialmente, a corrosão do substrato, já que nesses pontos a corrente apresenta um sinal negativo, ou seja, é uma corrente catódica que circula no eletrodo de trabalho. Entretanto, é importante notar que existe uma diferença no tempo de permanência dessa corrente catódica. Para os depósitos com 100 μm de espessura, a corrente passa a ser anódica após 9 horas de ensaio, enquanto que para os depósitos com 150 μm de espessura esse tempo equivale a 3 horas. Dessa forma, podemos concluir que a espessura dos depósitos de alumínio influenciam a proteção galvânica exercida pelo mesmo, havendo uma tendência ao desaparecimento da corrosão do substrato com o aumento da espessura da camada depositada.

A exposição ao meio corrosivo provoca no caso dos revestimentos de alumínio um efeito contrário ao observado para o revestimento de zinco, no tempo de ensaio considerado. Nesse caso os valores da corrente galvânica, para os corpos de prova com revestimento expostos por uma semana à solução salina, são maiores que os observados para os corpos de prova sem exposição prévia. Isso significa que a superfície do revestimento encontra-se mais ativa, confirmando os resultados encontrados nos ensaios de determinação do potencial de circuito aberto. Nesse caso podemos dizer que não ocorreu a formação de uma camada de produto de corrosão prote

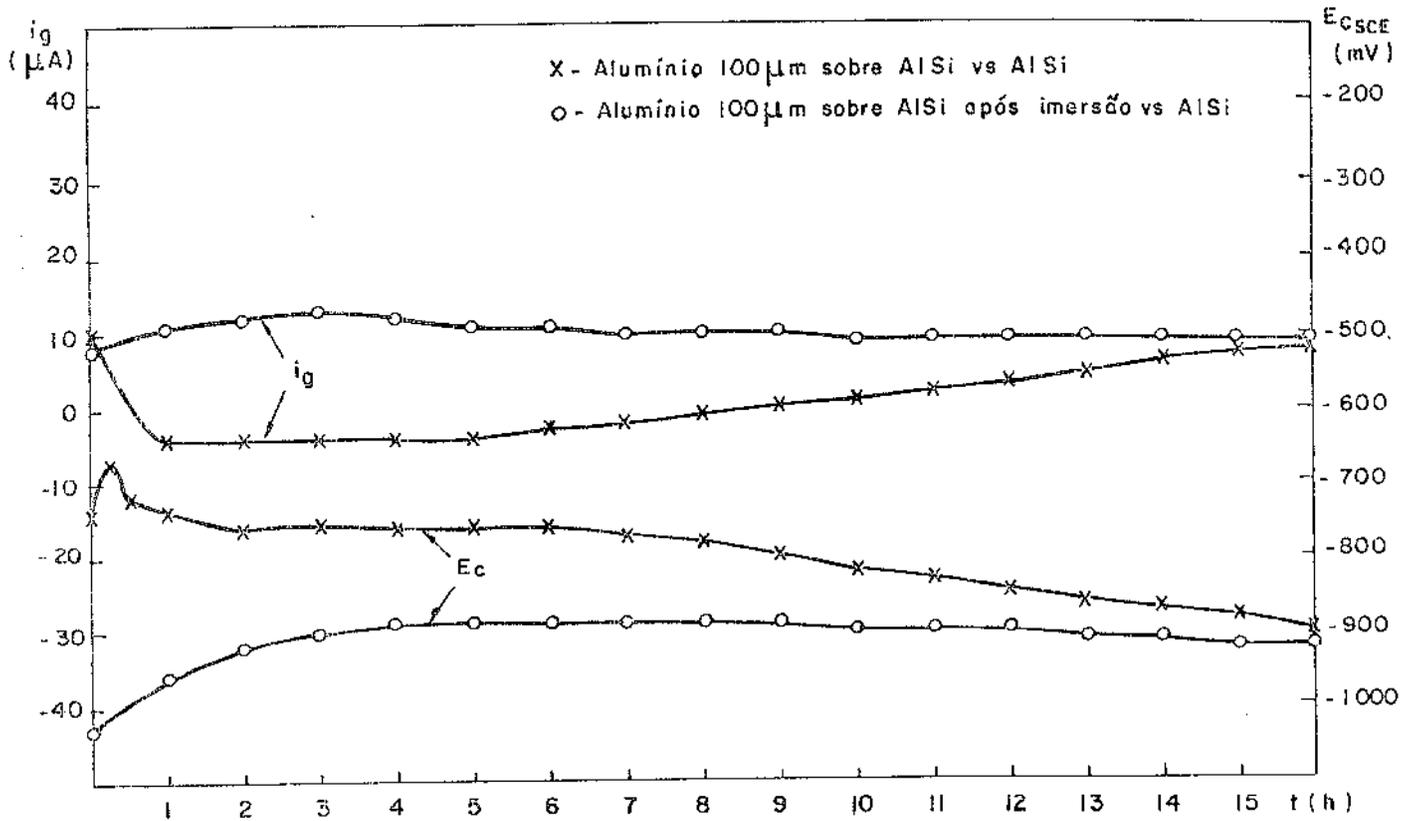


FIGURA VII.5 - Potencial galvânico e corrente galvânica para o par alumínio 100 μm sobre alumínio-silício / alumínio-silício.

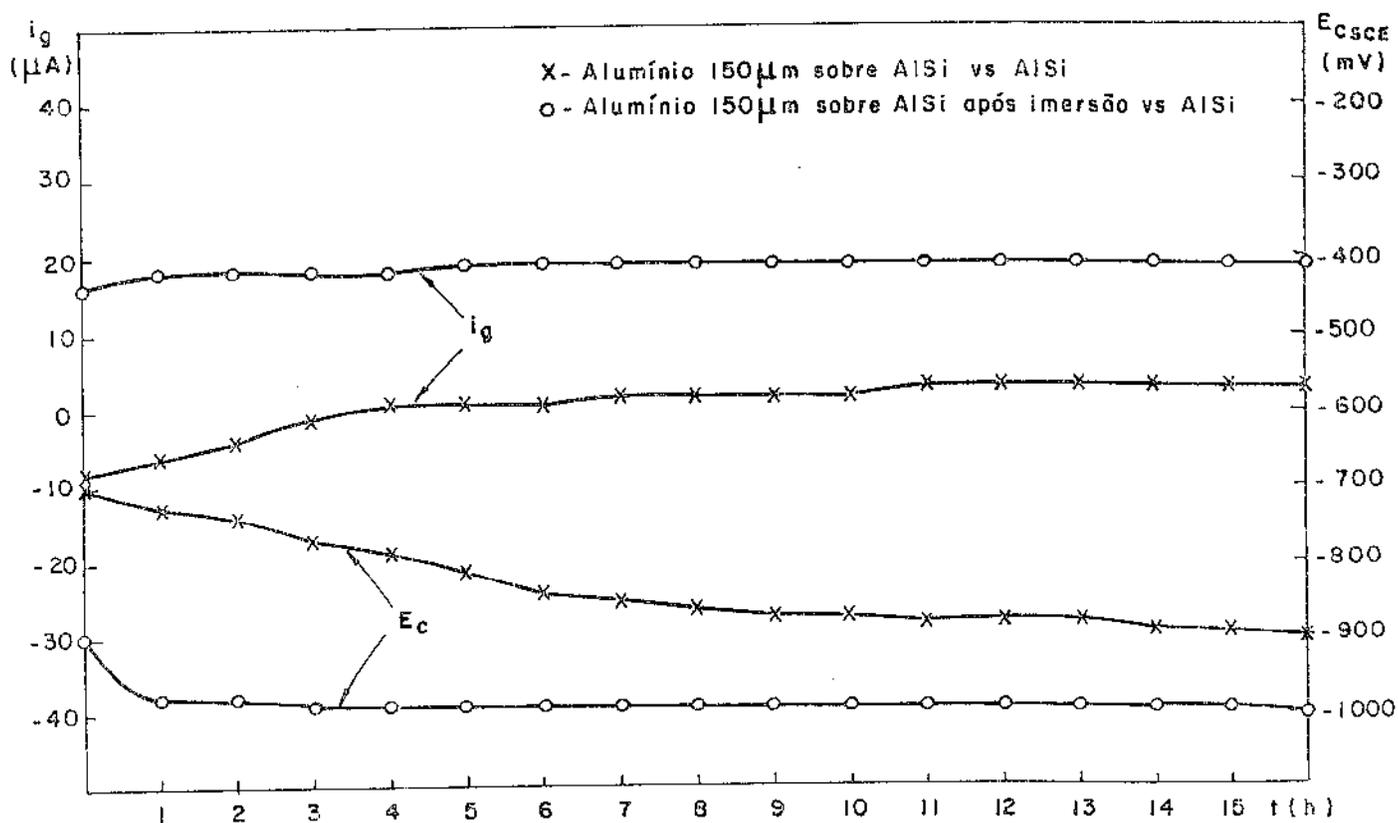


FIGURA VII.6 - Potencial galvânico e corrente galvânica para o par alumínio 150 μm sobre alumínio-silício / alumínio-silício.

tora, durante o tempo de exposição considerado.

Quanto aos potenciais galvânicos determinados, eles tendem a valores mais negativos, o que seria de esperar com as determinações prévias dos potenciais de circuito aberto.

É importante considerar que essas análises são válidas para curtos espaços de tempo, já que na determinação dos potenciais de circuito aberto pudemos observar que após 14 dias de exposição ao meio corrosivo, a tendência é de diminuir-se a ativação do depósito, caminhando-se para valores mais positivos de potencial.

Para podermos determinar se ocorre ou não a formação de uma camada de produto de corrosão protetora, foram realizados ensaios gravimétricos e determinado o ganho de peso dos corpos de prova, após a retirada do produto de corrosão não aderente. Os resultados obtidos nesse ensaio encontram-se na Tabela VII.3.

Os corpos de prova ensaiados incluem aqueles onde o revestimento é aplicado sobre o vidro e aqueles onde o revestimento é aplicado sobre a liga alumínio-silício. Assim é importante considerar que as áreas de exposição ao meio de corrosão não são iguais, já que os corpos de prova com depósito sobre a liga alumínio-silício apresentam duas faces de exposição. Entretanto é possível comparar-se os dois tipos de revestimentos relativos ao mesmo substrato.

De uma forma geral todos os corpos de prova, inclusive a liga alumínio-silício, apresentam aumento de peso indicando a formação de produto de corrosão aderente.

Analisando inicialmente os resultados obtidos para os revestimentos de alumínio e zinco sobre o vidro podemos ver pela Tabela VII.3, que para ambos os revestimentos a alteração de peso só é detectada para o período de tempo correspondente a uma semana de exposição, havendo indicação de formação de produto de cor

TABELA VII.3 - Resultados obtidos com os ensaios gravimétricos para os sistemas com depósitos de zinco e alumínio e liga alumínio-silício.

Material Tempo (dias)	Zinco sobre vidro (mg/área/dia)	Zinco sobre Al - Si (mg/área/dia)	Alumínio sobre vidro (mg/área/dia)	Alumínio sobre Al - Si (mg/área/dia)	Al - Si (mg/área/dia)
1	-	1,0	-	7,0	-
7	0,9	-	1,3	1,2	2,7
14	-	-	-	0,6	0,9
21	-	-	-	-	-
28	-	-	-	-	-
35	-	-	-	-	-

rosão protetor, já que nas semanas seguintes nenhuma alteração foi observada tanto no sentido de ganho como no sentido de perda de peso.

Passando, agora, aos resultados obtidos para os corpos de prova cujo revestimento é aplicado sobre a liga alumínio - silício, podemos observar uma diferença marcante no comportamento de ambos os materiais, ao compararmos os valores obtidos para o aumento de peso. Ambos os materiais apresentam alterações de peso após um dia de imersão no meio, o que não foi observado para ambos os materiais quando depositados sobre o vidro. Entretanto, a diferença se faz presente quando se compara as alterações de peso sofrida por esses materiais.

O zinco sofre um aumento de peso equivalente a 1,0 mg/área/dia, na primeira medição realizada, não havendo alterações de peso posteriores.

O revestimento de alumínio, apresenta alteração de peso durante três semanas, numa ordem decrescente de valores. Inicialmente determinou-se um aumento de 7,0 mg/área/dia, o que indica uma forte reação de corrosão com formação de produto de corrosão aderente. Esse fato pode ser diretamente relacionado à diminuição de potencial observada para esses depósitos durante a determinação dos potenciais de circuito aberto. Após a terceira semana não mais se observou alterações, portanto, o produto de corrosão formado protege a superfície sobre a qual se depositou.

As curvas de polarização anódicas para os revestimentos de zinco e alumínio são apresentadas nas figuras que se seguem. São analisados em ambos os casos a influência do substrato e da exposição prévia do corpo de prova ao meio corrosivo.

Inicialmente serão discutidas as curvas obtidas para os revestimentos de zinco.

A Figura VII.7 apresenta os resultados para a polarização

anódica do revestimento de zinco sobre vidro sem exposição e após exposição por um período de 7 dias em solução salina. As Figuras VII.8 e VII.9 apresentam os mesmos resultados anteriores para os revestimentos de zinco com 100 μm e 150 μm de espessura, respectivamente, depositados sobre a liga alumínio-silício.

O que pode ser observado com esses dados é que o zinco apresenta características de metal ativo durante sua polarização anódica até que seja atingida uma corrente limite, proveniente de uma polarização por concentração associada a uma polarização por ativação¹³⁵. Nessas curvas não foi observado o fenômeno de passivação do material. Também não foram constatadas diferenças de comportamento para os depósitos sobre vidro e sobre a liga alumínio-silício, assim como, para os mesmos depósitos após serem expostos ao meio corrosivo.

Resultados bastante próximos aos determinados neste estudo são encontrados no trabalho de NAGASAKA¹³⁰ para revestimentos de zinco depositados por aspensão térmica.

Para a análise das curvas de polarização dos revestimentos de alumínio serão consideradas as Figuras VII.10, VII.11 e VII.12.

A Figura VII.10 apresenta os resultados obtidos para a polarização do revestimento de alumínio sobre vidro sem exposição e após exposição por um período de 7 dias no meio corrosivo.

As Figuras VII.11 e VII.12 apresentam os resultados obtidos para a polarização anódica dos revestimentos de alumínio com 100 μm e 150 μm de espessura, respectivamente, depositados sobre a liga alumínio-silício. Nessas figuras também são incluídas as curvas para os mesmos sistemas após serem expostos à solução salina por 7 dias.

O comportamento desse material difere-se daquele observado para o zinco. Curvas semelhantes são apresentadas por

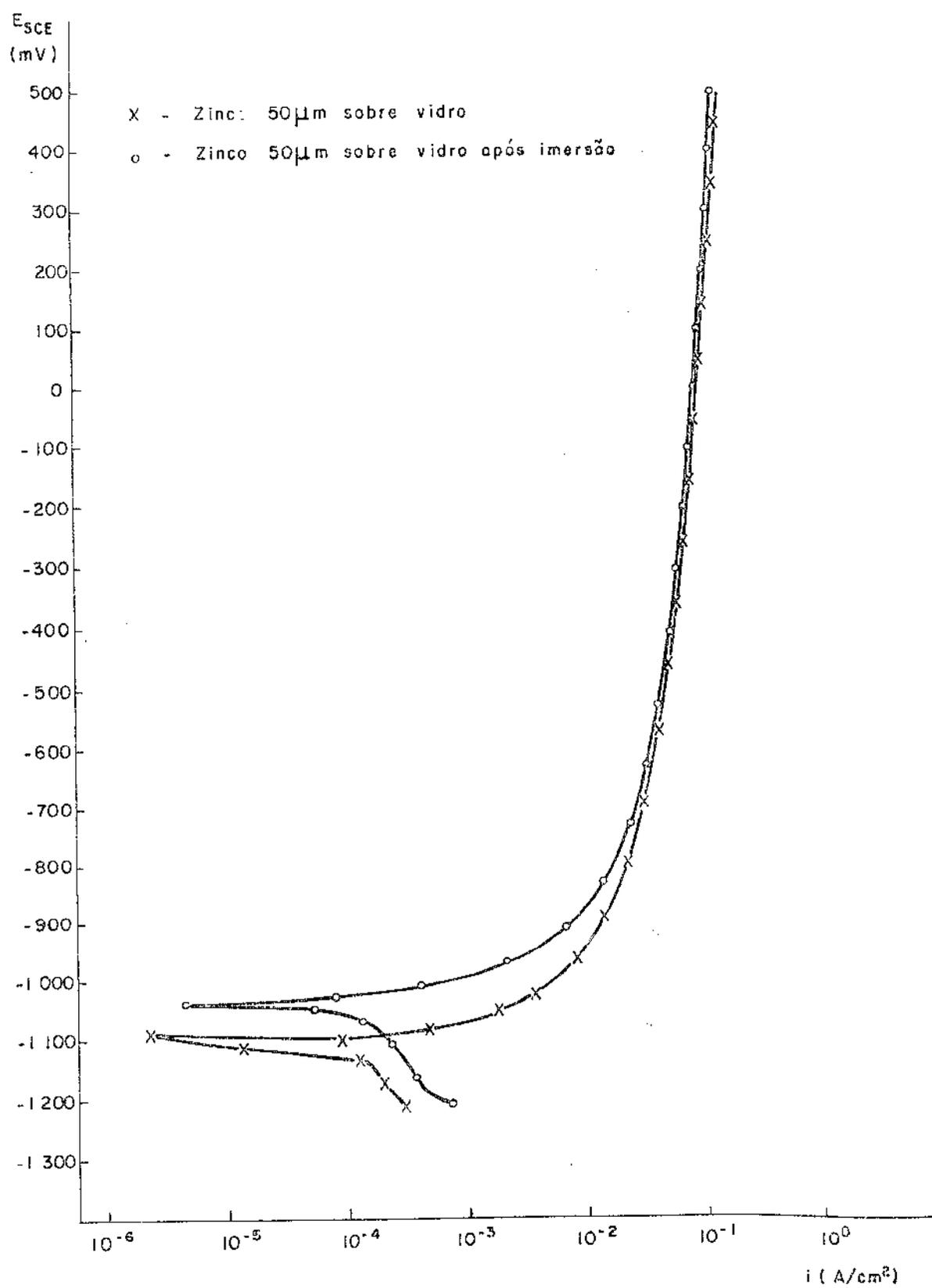


FIGURA VII.7 - Curvas potenciostáticas anódicas para o revestimento de zinco sobre vidro.

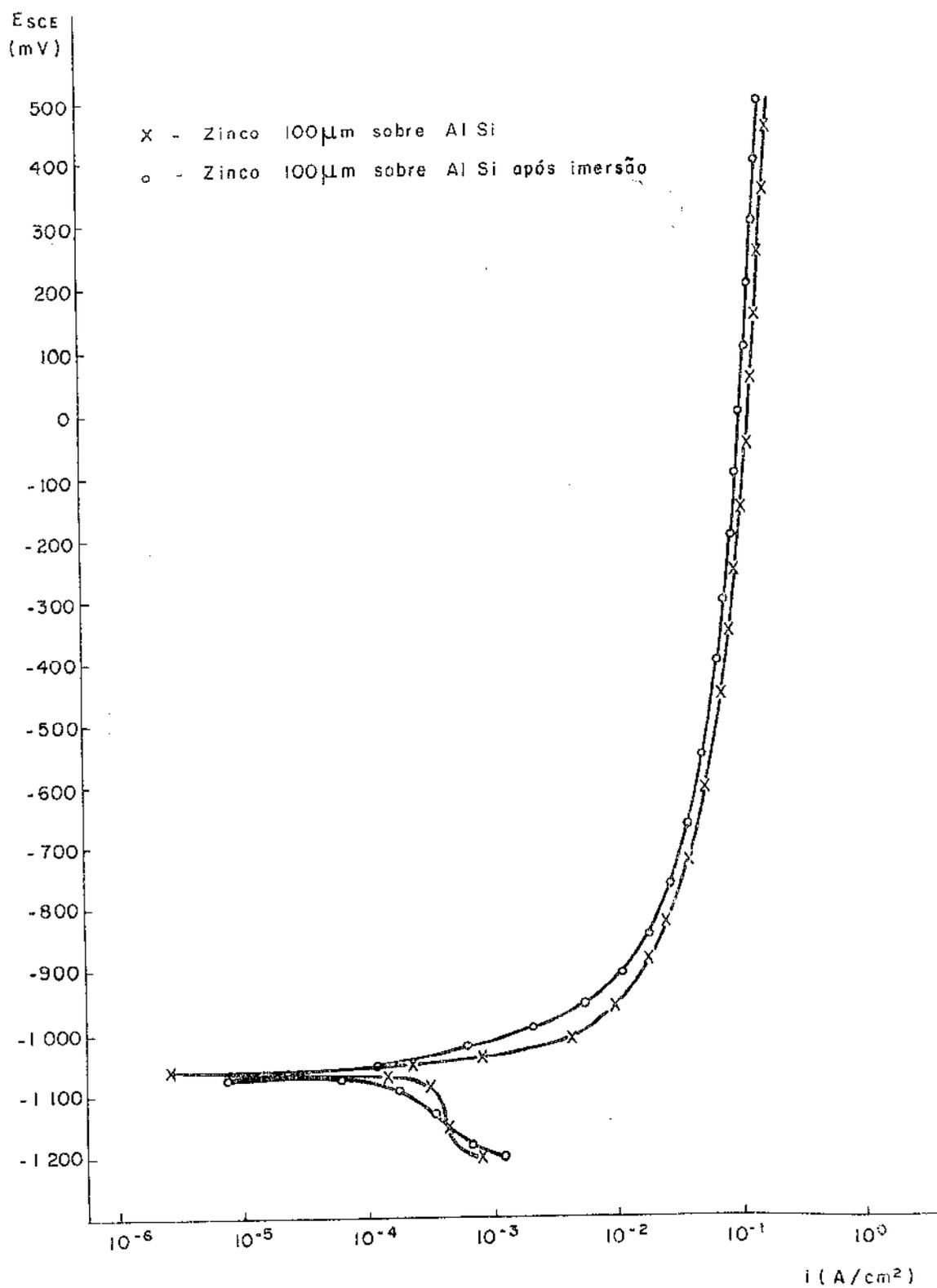


FIGURA VII.8 - Curvas potenciostáticas anódicas para o revestimento de zinco (100 µm) sobre a liga alumínio-silício.

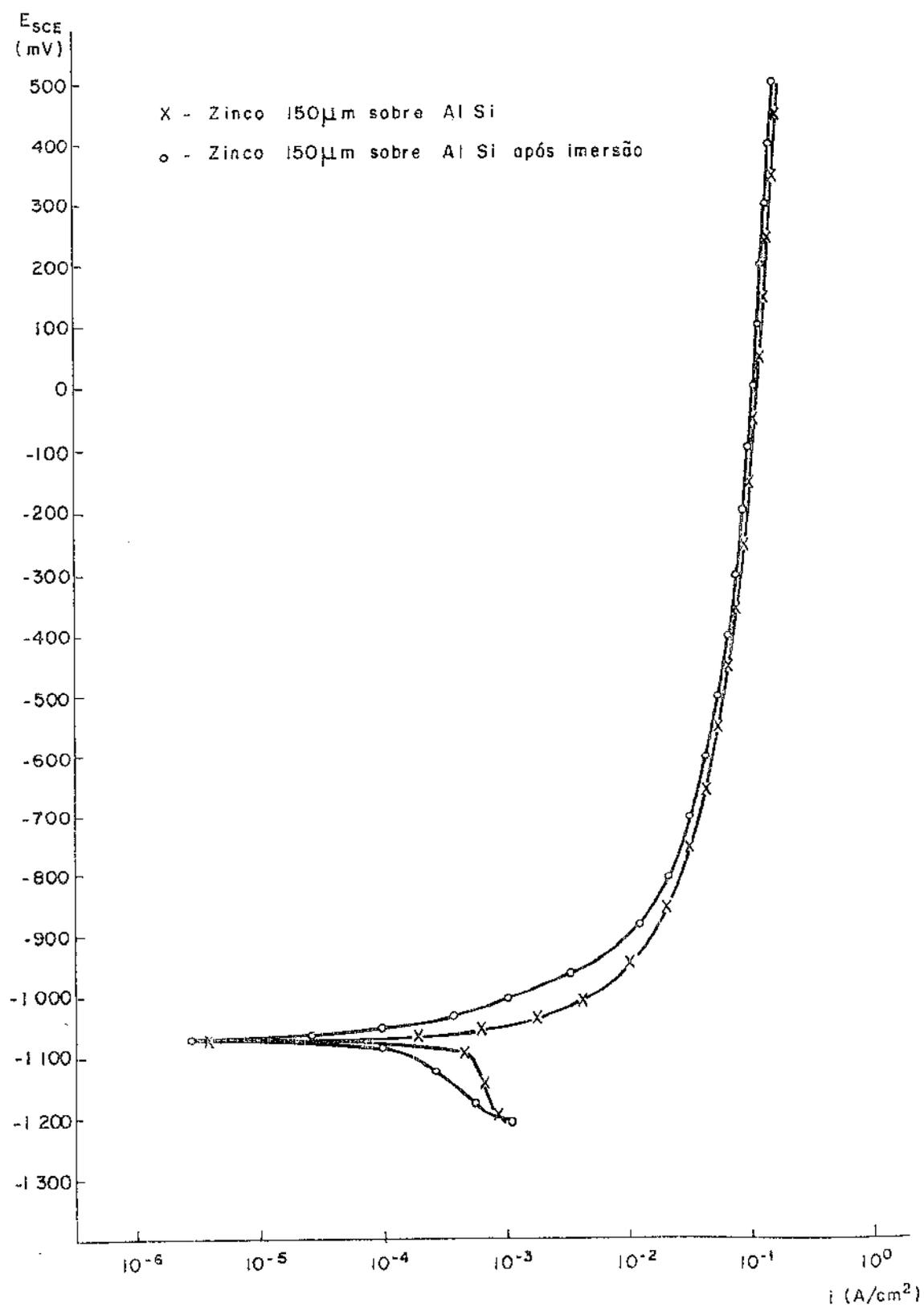


FIGURA VII.9 - Curvas potenciostáticas anódicas para o revestimento de zinco (150 μ m) sobre a liga alumínio-silício.

NAGASAKA¹³⁰ para revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica. Esse mesmo tipo de curva também é apresentado por KRUGER¹³⁶ para uma liga Al-Zn-Mg num trabalho onde pretende-se estudar as origens da corrosão localizada. De acordo com esse último estudo, os tipos de curva obtidos para o revestimento de alumínio implicariam na ocorrência de corrosão localizada que pode ser por pites, intergranular ou seletiva. CHAMPION⁹⁶ realizando ensaios em solução salina observou, após 19 meses de exposição de amostras no meio corrosivo, que revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica, apresentaram corrosão localizada na forma de pites. As análises metalográficas, que serão considerados a seguir, apresentam uma forma de corrosão mais próxima da corrosão generalizada. Entretanto em nenhum dos trabalhos encontrados menciona-se qual seria o potencial de pite desse material. Assim, pelas análises realizadas neste trabalho poder-se-ia concluir que o potencial de corrosão do revestimento de alumínio não atingiu o valor do potencial de pite para o material nesse meio corrosivo; não foi realmente detectada corrosão por pites através das análises metalográficas.

Para podermos correlacionar os resultados obtidos através de todos os ensaios anteriores com o tipo de estrutura do depósito e com o tipo de corrosão observado no material, serão apresentadas, a seguir, micrografias da superfície do depósito antes e depois de sofrer corrosão e, também, fotografias das camadas de revestimentos (obtidos por corte transversal do corpo de prova) nas mesmas condições.

Serão apresentadas, inicialmente, as fotografias relativas ao revestimento de zinco e posteriormente aquelas referentes ao depósito de alumínio.

Numa primeira análise, é interessante considerarmos o aspecto visual dos corpos de prova antes e após sofrerem corrosão.

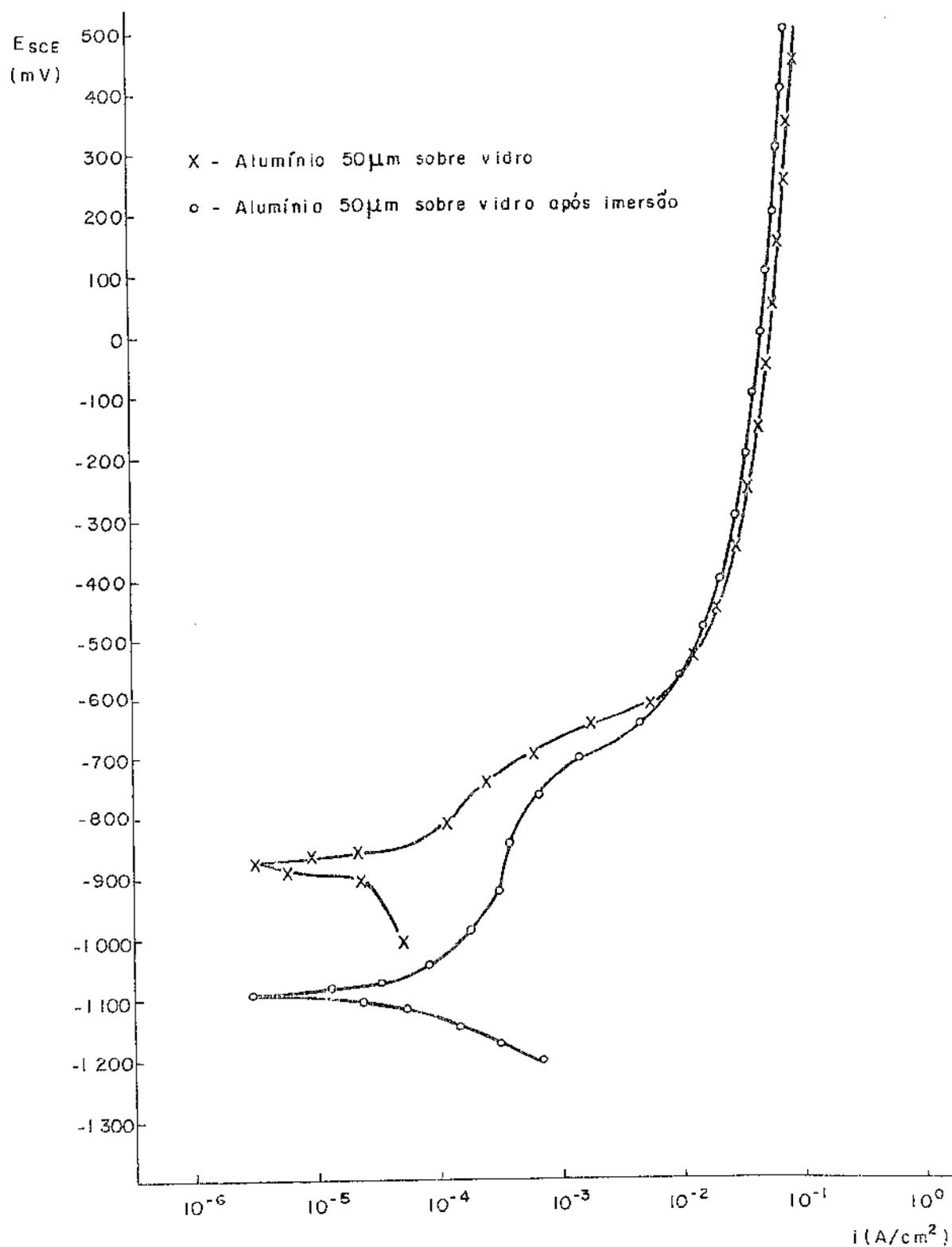


FIGURA VII.10 - Curvas potenciostáticas anódicas para o revestimento de alumínio sobre vidro

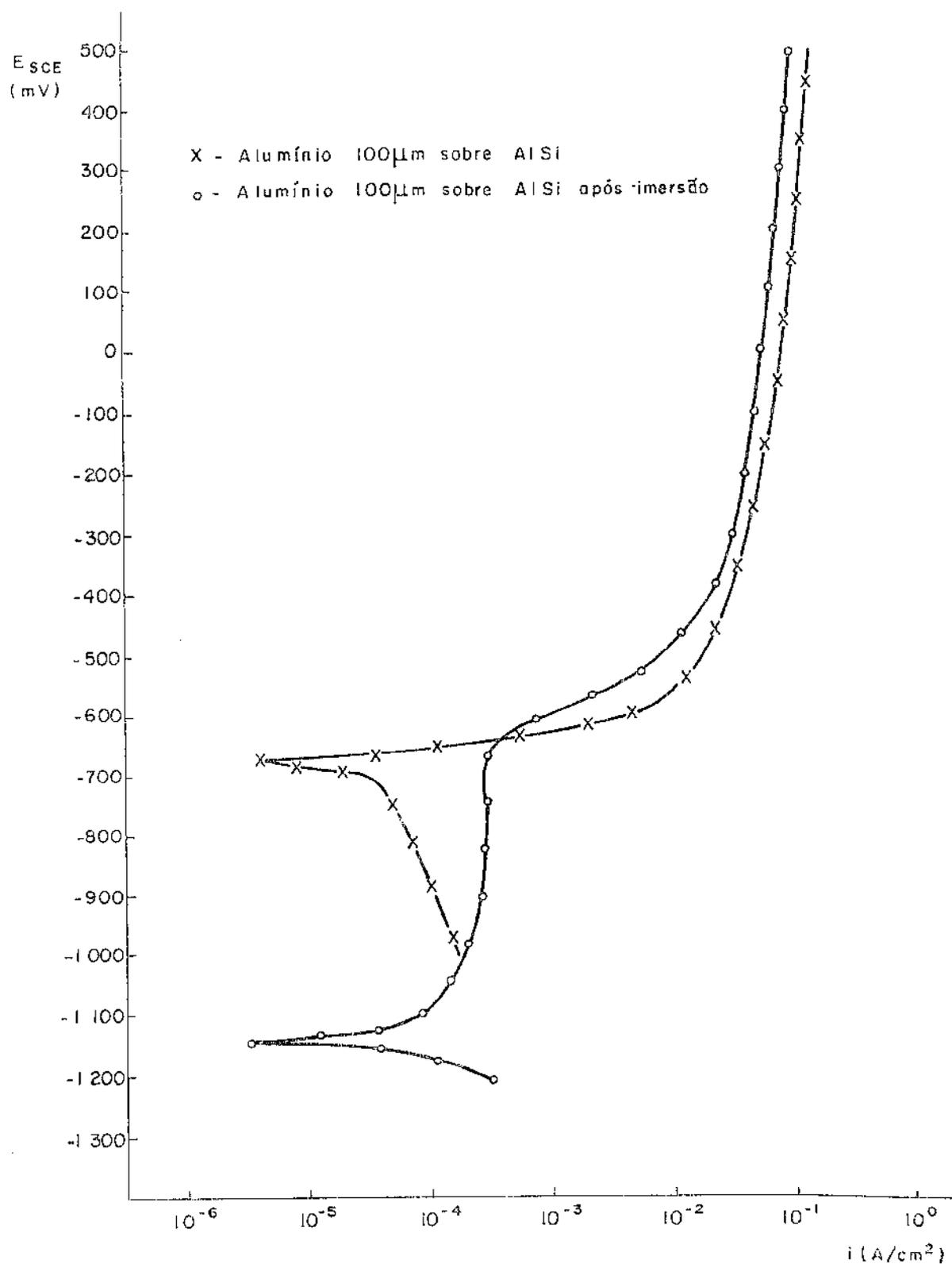


FIGURA VII.11 - Curvas potenciostáticas anódicas para o revestimento de alumínio (100 μ m) sobre a liga alumínio-silício.

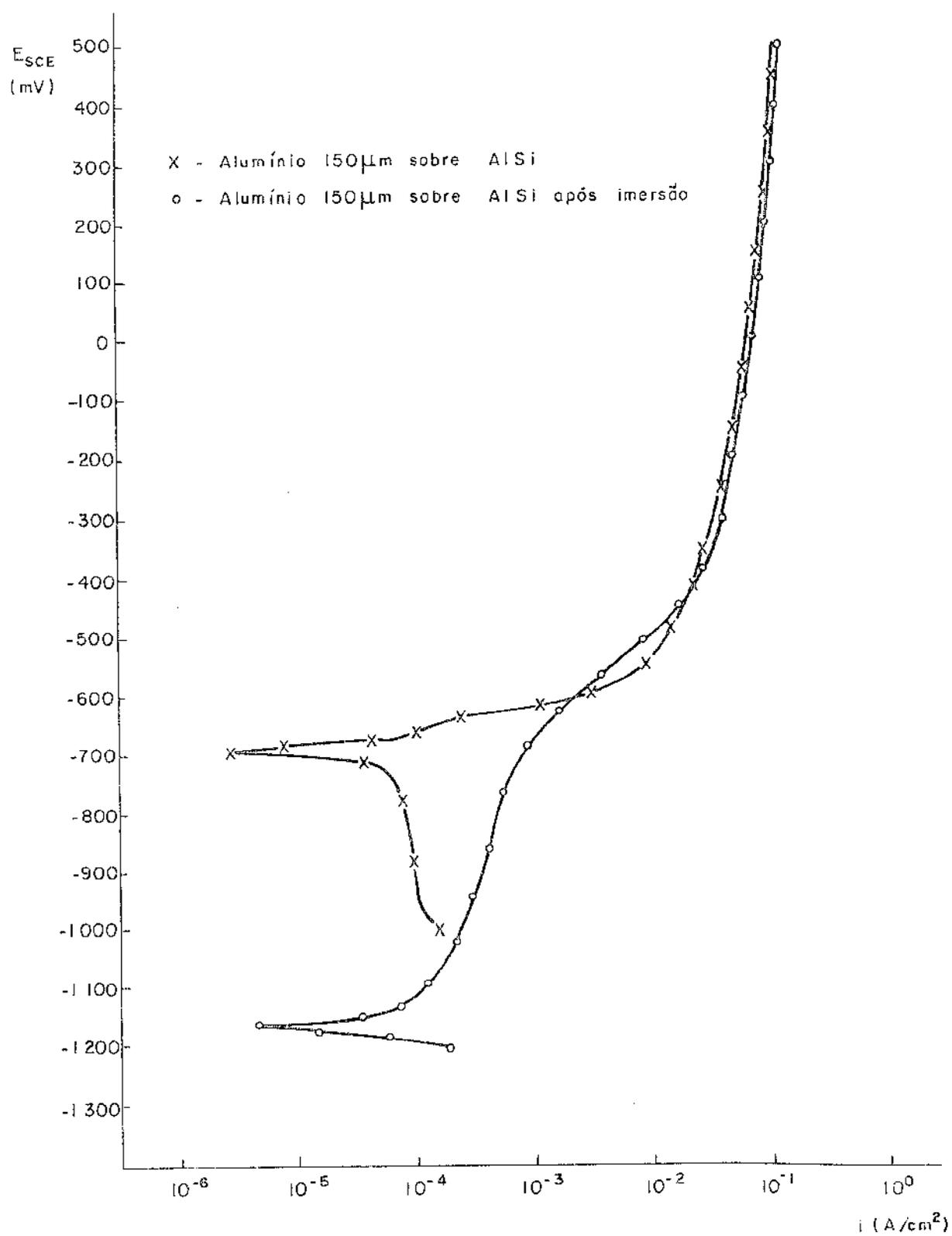


FIGURA VII.12 - Curvas potenciostáticas anódicas para o revestimento de alumínio (150 μ m) sobre a liga alumínio-silício.

A Figura VII.13 permite a observação dos corpos de prova com revestimento de zinco sobre a liga alumínio-silício antes e após a corrosão, e a Figura VII.14 permite o mesmo tipo de observação para o revestimento de zinco sobre vidro. Pode-se notar por essas fotografias a formação de uma camada de produto de corrosão, a qual poderá ser melhor observada através das micrografias.

A Figura VII.15 permite a observação da superfície do depósito de zinco com um aumento de 100 vezes e a Figura VII. 16 permite a mesma observação com um aumento de 500 vezes. Por essas fotografias pode-se notar a irregularidade da superfície dos depósitos aspergidos, o que possibilita a existência de uma grande área ativa além da presença de porosidade na camada.

As Figuras VII.17 e VII.18 mostram o aspecto da superfície do depósito de zinco após sete dias no meio corrosivo. Para essas fotografias somente foram removidos os produtos de corrosão não aderentes. Na primeira dessas fotos é possível notar um depósito de produto de corrosão sobre toda a superfície, enquanto na segunda foto, o produto de corrosão apresenta-se depositado por entre as partículas.

As duas figuras seguintes, também referem-se à superfície do revestimento de zinco após ter sofrido corrosão. Entretanto, nesses casos utilizou-se limpeza química (solução de cloreto de amônia saturado) e ultrassom para remoção do produto de corrosão. Na Figura VII.19 utilizou-se um aumento de 600 vezes e corresponde à corrosão sofrida pelo depósito de zinco após 7 dias de exposição ao meio, podendo-se observar um aspecto de corrosão generalizada. A Figura VII.20 corresponde à corrosão sofrida pelo depósito após dois meses de exposição ao meio, com um aumento de 200 vezes. O aspecto geral da superfície continua sendo o da corrosão generalizada.

Para observação do tipo de camada referente ao revesti

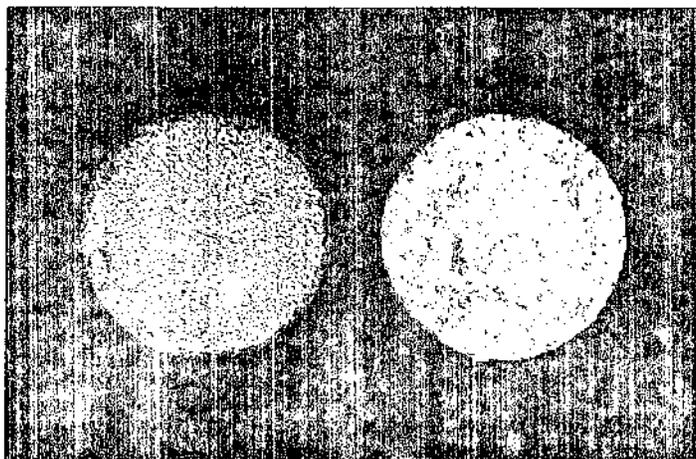


FIGURA VII.13 - Comparação entre os corpos de prova com revestimento de zinco sobre a liga alumínio-silício, anteriormente e posteriormente à corrosão.

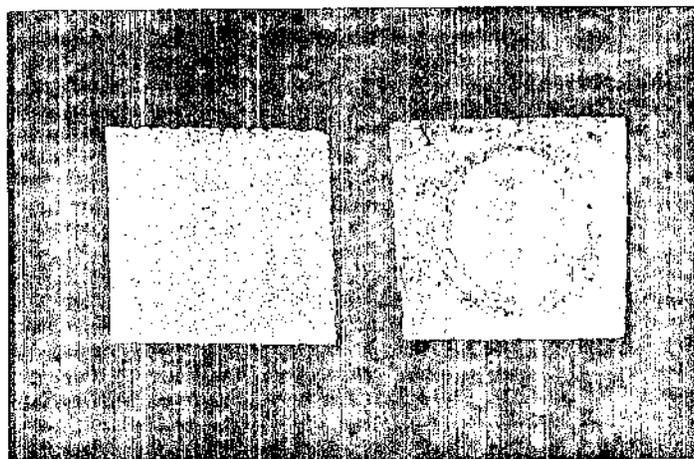


FIGURA VII.14 - Comparação entre os corpos de prova com revestimento de zinco sobre vidro anteriormente e posteriormente à corrosão.

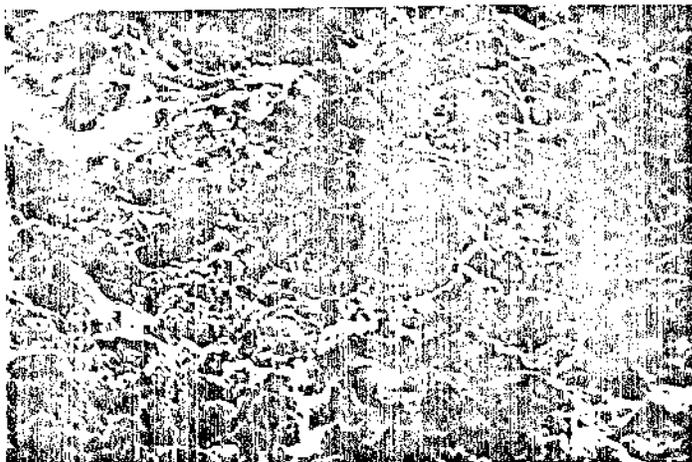


FIGURA VII.15 - Revestimento de zinco (microscópio eletrônico - 100 x)

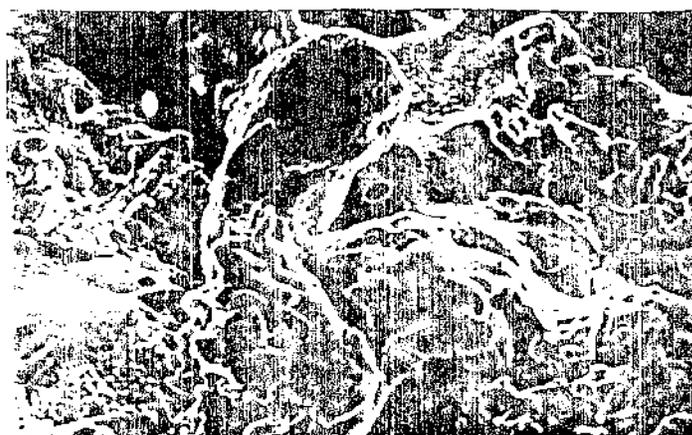


FIGURA VII.16 - Revestimento de zinco (microscópio eletrônico - 500 x)

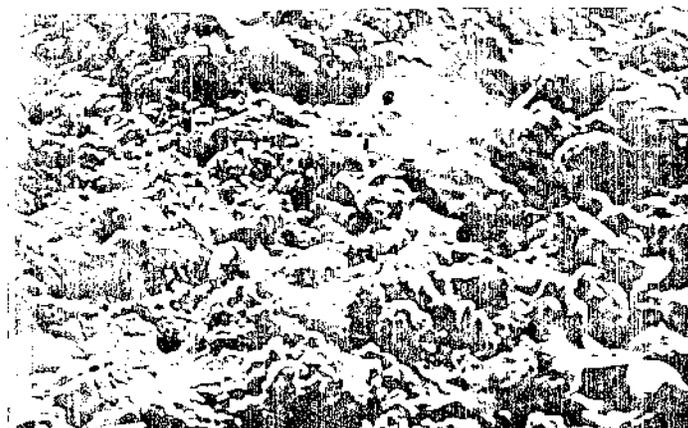


FIGURA VII.17 - Revestimento de zinco após corrosão (microscópio eletrônico 180 x)

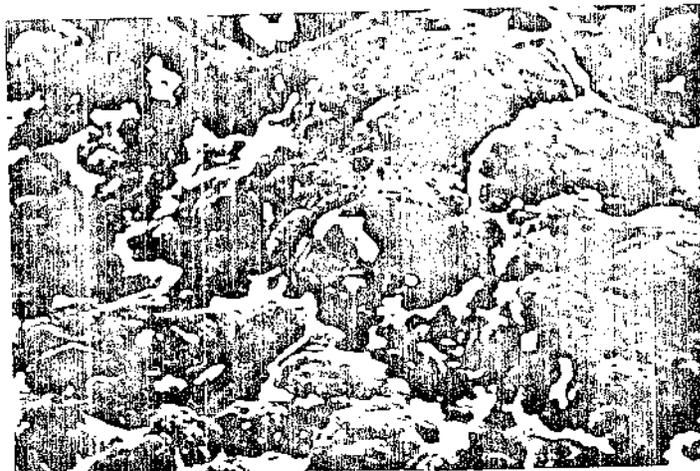


FIGURA VII.18 - Revestimento de zinco após corrosão (microscópio eletrônico 240 x)



FIGURA VII.19 - Revestimento de zinco após corrosão (microscópio eletrônico 600 x)

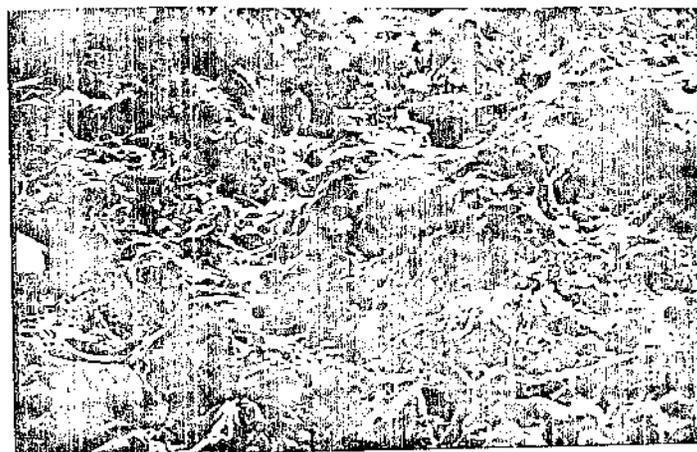


FIGURA VII.20 - Revestimento de zinco após corrosão (microscópio eletrônico 200 x)

mento de zinco depositado por aspersão, fez-se um corte transversal nos corpos de prova de forma a possibilitar a exposição da camada para visualização microscópica.

As Figuras VII.21 e VII.22 apresentam o aspecto dessa camada. Para essa observação utilizou-se ataque metalográfico com solução 5% HCl em etanol. A Figura VII.21 corresponde a um aumento de 270 vezes e a Figura VII.22 a um aumento de 540 vezes. Através dessas fotografias é possível visualizar-se a estrutura lamelar dessas camadas, a presença de buracos na mesma, além de falhas na interface substrato-revestimento.

A Figura VII.23 apresenta o aspecto da corrosão (parte escura) através do corte transversal do corpo de prova. Nesse caso não foi utilizado ataque metalográfico e o aumento é igual a 270 vezes.

Os mesmos tipos de análise foram feitos para os revestimentos de alumínio.

Assim, serão inicialmente apresentadas as fotografias obtidas com a análise visual dos corpos de prova com revestimento de alumínio e posteriormente aquelas obtidas com análise por microscópio.

A Figura VII.24 permite a observação dos corpos de prova com revestimento de alumínio sobre a liga alumínio-silício antes e após a corrosão, e a Figura VII.25 permite o mesmo tipo de observação para o revestimento de alumínio sobre vidro, podendo-se observar em ambos os casos, a formação de uma camada de produto de corrosão, a qual poderá ser melhor observada através das análises micrográficas.

As Figuras VII.26 e VII.27 permitem a observação da superfície dos revestimentos de alumínio depositados por aspersão, sendo que na primeira delas o aumento é igual a 100 vezes e na segunda 500 vezes; essas fotografias permitem a visualização da



FIGURA VII.21 - Camada do revestimento de zinco (microscópio ótico - 270 x)



FIGURA VII.22 - Camada do revestimento de zinco (microscópio ótico - 540 x)

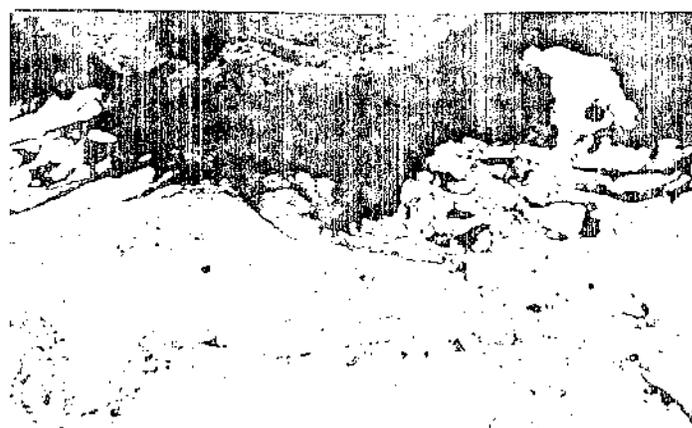


FIGURA VII.23 - Camada do revestimento de zinco após corrosão (microscópio ótico - 270 x)

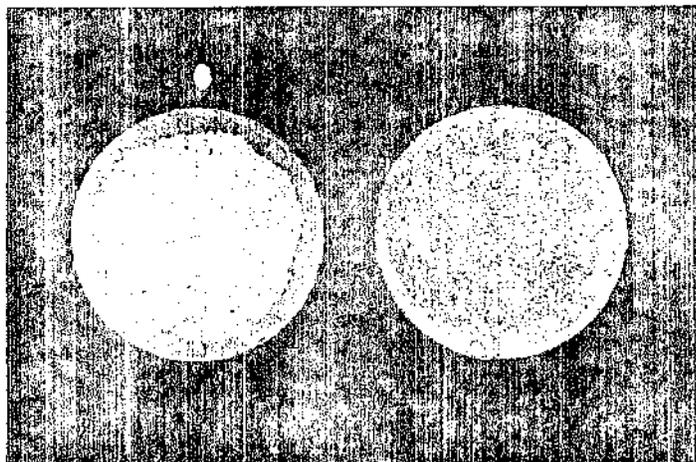


FIGURA VII.24 - Comparação entre os corpos de prova com revestimento de alumínio sobre a liga alumínio-silício anteriormente e posteriormente à corrosão.

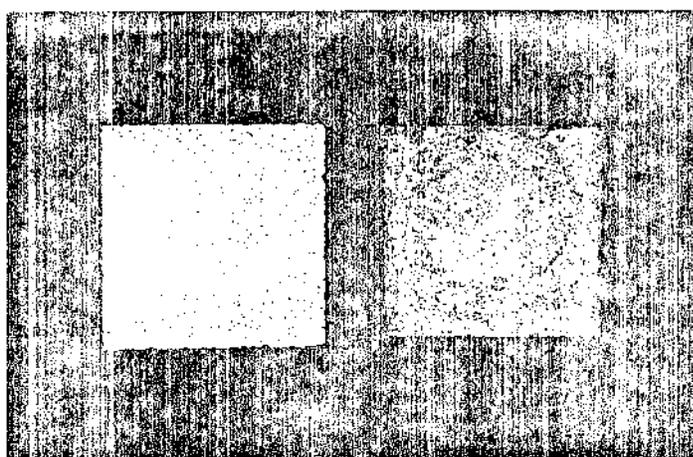


FIGURA VII.25 - Comparação entre os corpos de prova com revestimento de alumínio sobre vidro anteriormente e posteriormente à corrosão.

grande área ativa do revestimento e da presença de porosidade.

As quatro fotografias seguintes visam definir o tipo de processo corrosivo que ocorreu sobre a superfície do recobrimento.

A Figura VII.28 corresponde à superfície do revestimento de alumínio que ficou exposta durante uma semana ao meio corrosivo. Nesse caso não foi feita nenhuma limpeza podendo-se observar um processo de corrosão generalizada.

As Figuras VII.29, VII.30 e VII.31 referem-se, também, ao revestimento de alumínio após corrosão, entretanto, aqui, foi realizada uma limpeza com ácido nítrico concentrado. As duas primeiras figuras correspondem ao processo corrosivo observado após 7 dias de exposição no meio, com aumentos equivalentes a 200 e 5000 vezes, respectivamente. A última dessas figuras, Figura VII.31, corresponde à corrosão observada após dois meses de exposição no meio. Nessas fotografias pode-se observar que apesar da limpeza química realizada, ainda existe uma camada bastante aderente de produto de corrosão. O tipo de corrosão observado é característico de um processo de corrosão generalizada.

As três fotos que se seguem foram feitas para observação da estrutura da camada dos depósitos de alumínio aspergidos antes e após a corrosão.

As duas primeiras fotografias referem-se às camadas de depósito sem sofrer corrosão. Foi utilizado ataque metalográfico com solução 10% NaOH em água. A Figura VII.32 mostra a camada de revestimento com um aumento de 270 vezes e a Figura VII.33 apresenta a mesma camada para um aumento de 540 vezes.

Através dessas fotografias pode-se observar a estrutura lamelar das camadas e os buracos existentes no interior da mesma.

Por fim, a Figura VII.34 mostra a camada de alumínio após exposição ao meio de corrosão por 7 dias. Aqui não foi utilizado ataque metalográfico. Nessa fotografia pode-se observar uma

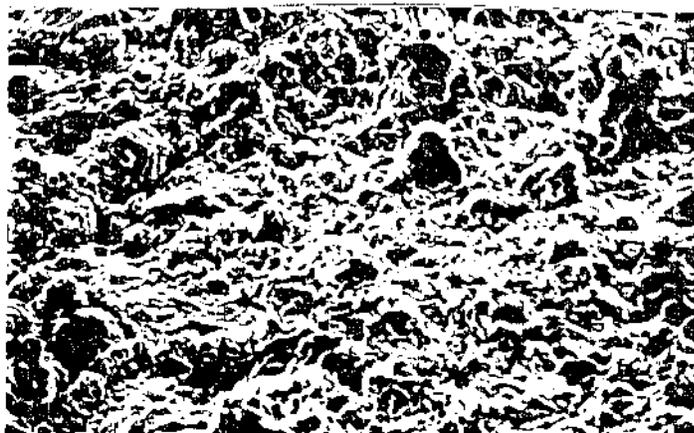


FIGURA VII.26 - Revestimento de alu
mínio (microscópio
eletrônico - 100 x)



FIGURA VII.27 - Revestimento de alu
mínio (microscópio
eletrônico - 500 x)



FIGURA VII.28 - Revestimento de alu
mínio após corrosão
(microscópio eletrô
nico - 260 x)

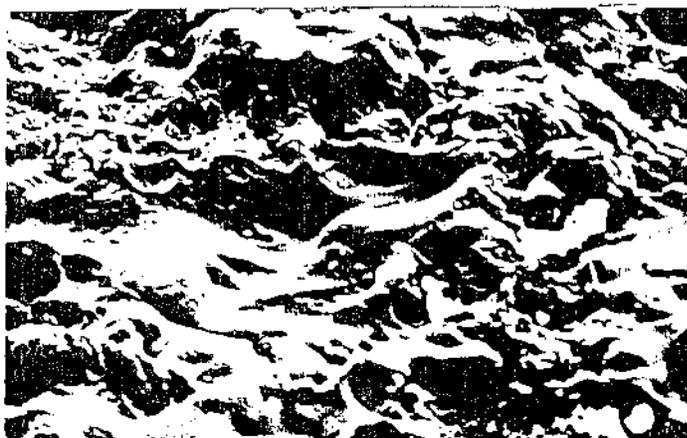


FIGURA VII.29 - Revestimento de alumínio após corrosão (microscópio eletrônico - 200 x)

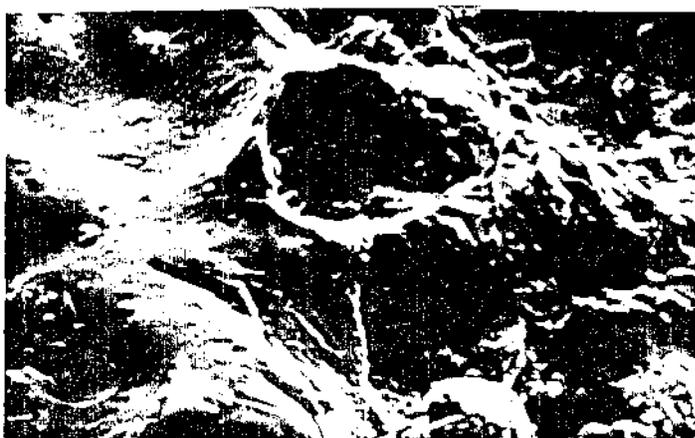


FIGURA VII.30 - Revestimento de alumínio após corrosão (microscópio eletrônico - 5000 x)

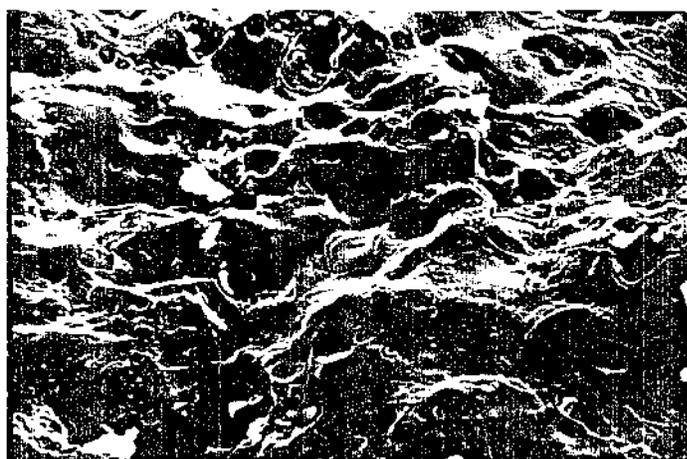


FIGURA VII.31 - Revestimento de alumínio após corrosão (microscópio eletrônico - 200 x)



FIGURA VII.32 - Camada do revestimento de alumínio (microscópio ótico-270x)

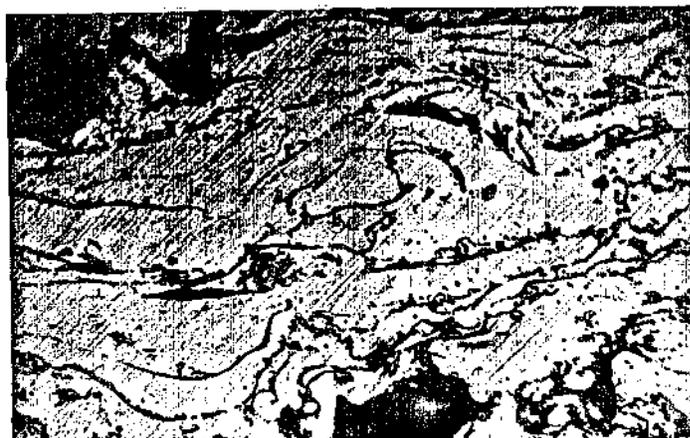


FIGURA VII.33 - Camada do revestimento de alumínio (microscópio ótico-540x)



FIGURA VII.34 - Camada do revestimento de alumínio após corrosão (microscópio ótico - 270 x)

penetração até o substrato, embora, não se possa afirmar que isso caracterize um processo de corrosão localizada, pois não foi observado em outros pontos da camada.

CAPÍTULO VIII

CONCLUSÕES

1. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos através dos diferentes ensaios realizados, pudemos chegar às seguintes conclusões quanto ao comportamento dos revestimentos de zinco e alumínio depositados por aspersão térmica sobre vidro e sobre a liga alumínio-silício, em meio cloretado:

1.1 Os revestimentos de zinco e alumínio proporcionam proteção galvânica ao substrato constituído pela liga alumínio-silício. Entretanto deve-se observar que os depósitos de alumínio propiciam a corrosão da base nos primeiros estágios de exposição ao meio.

1.2 Os revestimentos de zinco e alumínio formam produtos de corrosão aderentes e protetores os quais selam os poros da camada depositada e interpõem uma barreira entre o metal e o meio, dificultando o prosseguimento da corrosão.

1.3 As espessuras do depósito de alumínio adotadas influenciam no grau de proteção galvânica exercido pelo revestimento, já que pode ser observado uma diminuição no tempo de corrosão da base para espessuras maiores de recobrimento. A proteção galvânica exercida pelos depósitos de zinco não é influenciada pelas espessuras do recobrimento

1.4 O revestimento de zinco não sofre influência dos subtratos adotados (liga alumínio-silício e vidro), ou seja, não foi observado diferença no comportamento do zinco depositado sobre a liga alumínio-silício, ou sobre o vidro. O revestimento de alumínio, entretanto, sofre influência do substrato.

1.5 As curvas de polarização, no caso do revestimento de zinco, mostram um comportamento de metal ativo. Por outro lado, as curvas de polarização para o revestimento de alumínio não estão perfeitamente definidas. Foi observado por análises microscópicas processo de corrosão generalizada para os revestimentos de zinco e alumínio.

2. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Neste trabalho procurou-se determinar o comportamento dos revestimentos de alumínio e zinco depositados por aspersão térmica sobre a liga alumínio-silício, na condição de imersão contínua em meio cloretado.

Dessa forma, seria interessante considerar, para continuação desse estudo, os seguintes tópicos:

2.1 Determinar a resistência à corrosão e a proteção exercida pelos revestimentos de zinco e alumínio depositados por aspersão térmica sobre a liga alumínio-silício em diferentes meios químicos.

2.2 Determinar a possibilidade de utilização de revestimentos de ligas alumínio-zinco para proteção da liga alumínio - silício em meio cloretado.

2.3 Utilizar ensaios em condição de imersão parcial e imersão intermitente e ensaios em câmaras climáticas com o objetivo da ampliação de dados para comparação da resistência à corrosão e da proteção exercida pelos revestimentos de zinco e alumínio sobre a liga alumínio-silício.

2.4 Aprofundar os estudos sobre as curvas de polarização obtidas para o revestimento de alumínio, em meio cloretado, para possibilitar melhor interpretação, com dados de laboratório, do processo corrosivo sofrido por esse depósito nesse meio.

2.5 Determinar a resistência à corrosão e a proteção exercida, através de ensaios de campo em diferentes condições, por depósitos aspergidos de zinco e alumínio sobre diferentes substratos, e correlacioná-los com dados de laboratório.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01 - CARTER, V.E., Metallic Coatings for Corrosion Control, Londres, Newnes-Butterworths, 1977, capítulo 5.
- 02 - Id. ibid., ref.1, capítulo 3.
- 03 - Metallic Coatings, Engineering, Technical File 86, i-vi, fevereiro 1981.
- 04 - Metal Spraying, Engineering Material Design , 13,(3),315-318, março 1970.
- 05 - ETT, R.H., Deposição a Jato e outros Processos de Metalização, in: BRADASHIA, C., coord. Corrosão e Tratamentos Superficiais dos Metais. São Paulo, Associação Brasileira de Metais, 1971, pp. 400-426.
- 06 - BALLARD, W.E., Metal Spraying and the Flame Deposition of Ceramics and Plastics, 4ª edição, Londres, Charles Griffin, 1963, pp. 1-6.
- 07 - SCHOOP, M.U. e DAESCHLE, C.H., Handbuch der Metallspritztechnik, Rascher e Cie A.G., Zurich, 1935, in ref. 6.
- 08 - KREMITH, R.D., Plasma Spray Coatings, Machinery, 117, (3008), 58-61, 8 julho 1970.
- 09 - Metal Spraying Developments, British Welding Journal, 14, (12), 627-632, dezembro 1967.
- 10 - TODD, M.A., Sprayed Coatings for Protection against Wear and Corrosion, The Chemical Engineer, (244), CE 432-435, dezembro 1970.
- 11 - HAAGENRUD, S.E. e KLINGE, R., Atmospheric Corrosion Testing

- of Metallized, Metallized and Painted and Painted Steel, 9th International Thermal Spraying Conference, artigo 15, pp. 385-399, 1980.
- 12 - SULIT, R.A. et alii, Corrosion Control Using Wire Sprayed Aluminium in the U.S.Navy, 9th International Thermal Spraying Conference, artigo 15, pp. 49-52, 1980.
- 13 - COCHRAN, W.C., Thermally Sprayed Aluminum Coatings on Steel, Metal Progress, 37-40, dezembro 1982.
- 14 - BONNER, P.E. e STANNERS, J.F., Protection of Steel by Metal Spraying: A Review, British Corrosion Journal, 1, 339-343, novembro, 1966.
- 15 - Metal Spraying, Metals Handbook, 8ª edição, American Society for Metals, Ohio, Volume 2, pp. 507-515.
- 16 - INGHAM, H.S., Flame Sprayed Protective Coatings Made from Refractory Materials, Materials Protection, 1, (1), 74-78, janeiro 1962.
- 17 - BLASINGAME, J., Metallizing Takes Back Seat to Flame Spray, Materials Protection, 7, (9), 21-23, setembro 1968.
- 18 - DENNISON, R.C., Flame Spraying, Machine Design, 169-172, 8 de zembro 1966.
- 19 - Metallizing Makes a Difference, Iron Age, 201, (5), 66-67, 1 fevereiro 1968.
- 20 - MOST, C.R., Comparing Coatings for Wear and Corrosion Resistance, Chemical Engineering, 77, (2), 140, 142, 144-145, 26 janeiro 1970.
- 21 - JAMES, D.H., Progress in Thermal Spraying for Corrosion.

- Protection, Anti-Corrosion Method Materials, 11-15, julho 1983.
- 22 - JAMES, D.H., The Properties and Applications of Arc Sprayed Coatings, Transaction of the Institute of Metal Finishing, 60, (2), 49-53, summer 1982.
- 23 - JAMES, D.H., Component Reclamation by Plasma Spraying, 8th International Thermal Spraying Conference pp. 148-154, 1976.
- 24 - FISHER, I.A., Variables Influencing the Characteristics of Plasma-Sprayed Coatings, International Metallurgical Reviews, 17, 117-129, 1972.
- 25 - KREMITH, R.D., Plasma Spray Coatings, Machinery, 49-52, fevereiro 1970.
- 26 - WALLACE, F.J., Advances in Plasma Technology, Plating and Surface Finishing, 559-564, junho 1975.
- 27 - GRIFFITHS, H. e RESS, F.A., Plasma Coating Process, Electroplating and Metal Finishing, 17-18, dezembro 1973.
- 28 - SWAIN, D., Understanding Plasma Sprayed Coatings, Machine Design, 91-96, 12 março 1981.
- 29 - NICOLL, J., Surface Protection with Sprayed Metal Coating, Corrosion Prevention and Control, 22, (6), 6-8, dezembro 1975.
- 30 - Design Guidelines for Thermal Spraying, Welding in the World, 21, (3-4), 46-51, 1983.
- 31 - Quality Control of Sprayed Coatings, 8th International Thermal Spraying Conference, pp. 195-202, 1976.
- 32 - LONGO, F.N., The Use of Flame Sprayed Bond Coatings, Plating,

- 61, (10), 906-911, outubro 1974.
- 33 - KARTASCHMAR, I., Variants of Metal Spraying and Problems of Atomisation in Electric Arc Spraying, 7th International Metal Spraying Conference, artigo 17, pp. 47-52.
- 34 - BALLARD, W.E., Metal Spraying and the Flame Deposition of Ceramics and Plastics, 4ª edição, Londres, Charles Griffin, 1963, capítulo 5.
- 35 - INGHAM, H.S. e SHEPARD, A.P., Flame Spray Handbook, Metco Inc., 1969, Volume 1, pp. 9-35.
- 36 - Id. ibid. ref. 35, pp. 70-73.
- 37 - Id. ibid. ref. 35, pp. 136-146.
- 38 - Id. Ibid. ref. 6, pp. 218-230.
- 39 - KNIEWALD, D. et alii, Contributions to the Problems of Preliminary Treatment of Surface by means of Blasting and it's Influence on the Properties of Metal Spraying Coatings, 8th International Thermal Spraying Conference, pp.482-491, 1976.
- 40 - COOKSON, C. e COOKSON, C.J.P., The Influence of Surface Preparation on the Bond Strength of Powder Metal Sprayed Coatings, Welding and Metal Fabrication, 45, (8), 501-503, outubro 1977.
- 41 - SHEPPARD, J.A., The Scope of Protective Metal Spraying, Anti-Corrosion Methods Materials, 19, (7), 8-10, julho 1972.
- 42 - ROUND, M.J., The Development and Use of Electric Arc Sprayed Aluminium Coatings for Corrosion Protection, 9th International Thermal Spraying Conference, artigo 86, pp.392-

599, 1980.

- 43 - ROUND, M.J., Metal Sprayed Coatings Systems for Corrosion Protection, Corrosion Prevention and Control, 22 (6), 5-8, abril 1979.
- 44 - Id. ibid. ref.6, pp. 438-442.
- 45 - DELPEUC'H, Y., Peinture sur Métallisation, Corrosion et Anti Corrosion, 14, (3), 135-138, abril-maio 1966.
- 46 - Finishing with Combination Flame Sprayed Metal and Organic Coating Systems Prolongs Service Life, Industrial Heating, 36, (10), 2005-2006, 2008-2010, outubro 1969.
- 47 - STANNERS, J.F. e WATKINS, K.O., Painting of Metal Sprayed Structural Steelwork. Report on the Condition of Specimens after Five Years' Exposure, British Corrosion Journal, 4, (1), 7-14, janeiro 1969.
- 48 - WALLINGTON, R.H., Painting of Flame Sprayed Zinc Coatings, British Corrosion Journal, 9, (2), 72-83, 1974.
- 49 - Id. ibid. ref. 6, capítulo 11.
- 50 - Protection by Sprayed Metal Coatings, The Welding Institute in Cooperation with Aluminium Federation and Zinc Development Association, Londres 1969.
- 51 - GUNTER-SCHOOP, Das Schoopsche Metallspritzverfahren, publicado pela Verlog der Technischen Monatsheft, Stuttgart, 1917, in ref.49.
- 52 - ARNOLD, H., Metal Industrie, 12, 121, 146, 165, 1918 in ref. 49.
- 53 - MATTING, A. e RAABE, Aufbau von Metall - Spritzschichten,

- Schweissen u. Schneiden 8, 10, 369-374, 1956, in ref. 49.
- 54 - THORMANN, H. Untersuchungen über das Metallspritzverfahren
Nach Schoop, Karlsruhe, Badische Technische Hochschule
Frederinciana, 1933, in ref. 49.
- 55 - BALLARD, W.E., The Formation of Metal Sprayed Deposits, The
Proceedings of the Physical Society, 57, (320), 67-83,
parte 2, março 1945.
- 56 - TURNER, T.H. e BALLARD, W.E., Metal Spraying and Sprayed
Metal, Journal of the Institute of Metals, 32, (2), 291-
312, 1924,
- 57 - ROLLANSON, E.C., Metal Spraying: Process and some
Characteristics of the Deposits, Journal of the Institute of
Metals, 60, (1), 35-66, 1937.
- 58 - MATTING, A. e BECKER, K., An Experimental Investigation of
the Metal Spraying Process, Electroplating and Metal
Finishing, 127, abril 1956, in ref. 49.
- 59 - MATTING, A., Metal Spraying and its Possibilities, Second
International Metal Spraying Conference, Birmingham, 1956,
Association of Metal Sprayers, in ref. 49.
- 60 - ROLLANSON, E.C., Porosity in Spraying Coatings and its
Measurement, Metallurgia, 16, 125-128, agosto, 1937.
- 61 - WERNICK, S. e PINNER, R., Surface Treatment of Aluminium, 4ª
edição, Robert Droper, 1952, Volume II, Capítulo 19.
- 62 - EVERTS, T., Die Dichtigkeit gespritzter Metallüberzüge, Z.
Metallkunde, 28, 143-150, 1936, in ref. 57, 64.

- 63 - KESSNER e EVERTS, Die Harte gespritzter Metallschichten Z. Metallkunde, 27, 104 - 107, 1935, in 57.
- 64 - Id. ibid. ref. 6, capítulo 12.
- 65 - GEBHARDT, E. e SEGHEZZR, H.D., Properties of Sprayed Zinc Coatings, V.D.I. Zeitschrift, Janeiro, 1956, in ref.64.
- 66 - LIPPERT, T.W., A Microscopic Analysis of Sprayed Metals, The Iron Age, 30 agosto 1934.
- 67 - Id. ibid. ref. 35, pp. 57-63.
- 68 - BAILEY, J.C., Progress in Metal Spraying Technique and Application, Transaction of the Institute of Metal Finishing, 53, (1), 43-48, Spring Conference, 1975.
- 69 - LEIDHEISER Jr, H. et alii, Metal/Flame-Sprayed-Aluminum Interface as Studied by Emission Mossbauer Spectroscopy, Journal of Electrochemical Society, 131, (6), 1348-1349, junho, 1984.
- 70 - BARDAL, E. et alii, Arc and Flame Sprayed Aluminium and Zinc Coatings on Mild Steel: Bond Strength Surface Roughness, Structure and Hardness, British Corrosion Journal, 8, (1), 16 - 19, janeiro 1973.
- 71 - ZAKHAROV, B.M. et alii, Bond Strength of Coatings Applied by Flame Plating Technique, Sov. Powder Met. Metal. Ceram., (11(951)) , 925-929, novembro 1970.
- 72 - CATHERALL, J.A. e KORTEGAS, K.F., Measurement of Bond Strength of Flame Sprayed Deposits, Metal Construction and British Welding Journal, 4, (1), 11-13, janeiro 1972.
- 73 - MANSFORD, R.E., Focus on Zinc - 9 - Depositing Zinc by Metal

Spraying, Anti-Corrosion Methods Materials, 17, (7), 20-22, julho 1970.

- 74 - WAGNER, J. e VESELY, V., Applications of Arc Metallization to Corrosion Protection and in Mechanical Engineering, Protection of Metals, 15, (3), 223-227, maio-junho 1979.
- 75 - Construction Steelwork Metals and Material, Metal Spraying Issue, fevereiro 1972.
- 76 - STANTON, W.E., Metal Spraying Techniques and Applications, Finishing Industries, 3, (2), 60, 62, 64, fevereiro 1979.
- 77 - Corrosion Test of Flame Sprayed Coated Steel, 19-Year Report, American Welding Society, 1974.
- 78 - Corrosion Tests of Metallized Coated Steel, 12-Year Report, American Welding Society, 1967.
- 79 - British Standard Specification for Sprayed Metal Coating, BS 2569, Parte 1, 1964.
- 80 - BRITTON, S.C. e EVANS, V.R., Journal of Society Chemistry Industrie, 51, 217, 1932; 55, 340, 1936 in ref. 64.
- 81 - EVANS, V.R., Corrosion at Discontinuities in Metallic Protective Coatings, Journal of the Institute of Metals, 40, 99-133, 1928.
- 82 - SUTTON, H. e BRAITHWAITE, C., Fifth Report of Corrosion Committee, Iron & Steel Institute n° 21, in. ref. 64.
- 83 - CAMPBELL, H.S., Sprayed Aluminium and Zinc, Protect against Corrosion by Aqueous Solution, Anti-Corrosion Method Materials, 29, (8), 10-12, agosto 1982.
- 84 - DAVIES, C. e HANFORD, N.J., Metallic Coatings for the Protection

- of Mild Steel from Corrosion at Ambient Temperatures - 2-Aluminium Coatings, *Anti-Corrosion Method Materials*, 17, (7), 20-22, julho 1970.
- 85 - GIMENEZ, et alii, Experimental pH-Potencial Diagram of Aluminum for Sea Water, *Corrosion*, 37, (12), 673-682, dezembro 1981.
- 86 - CHAMPION, F.A., Sprayed Aluminium-Base Coatings for Aluminium Alloys, *Metal Industry*, 79, (17), 355-358, 1951.
- 87 - CHAMPION, F.A., Sprayed Aluminium-Base Coatings for Aluminium Alloys, *Metal Industry*, 79, (18), 384-385, 1951.
- 88 - CHAMPION, F.A. e WALKIDEN, G.W., *Chemistry & Industry*, 76-77, 21 janeiro 1956.
- 89 - JONES, W.D., Flame Spraying by Application of Powdered Materials, *Metal Industry*, pp.63-65, 25 janeiro 1946.
- 90 - SCOTT, D.J., Aluminium Sprayed Coatings: Their Use for the Protection of Aluminium Alloys and Steel, *Trans. Inst. of Metal Finishing*, 49, 111-122, 1971.
- 91 - BELL, W.A. e CAMPBELL, H.S., Aluminium in Fresh Waters, *British Corrosion Journal*, 1, 72-79, 1965.
- 92 - PORTER, F.C., BNFEMRA. Res Rep, N° A. 1086, abril 1955, in ref. 91.
- 93 - LIDDIARD, E.A.G. et alii, The Exfoliation Corrosion of Aluminium Alloys, *Journal of the Institute of Metals*, 89, 377-384, 1960-61.
- 94 - CARTER, V.E. e CAMPBELL, H.S., The Prevention of Exfoliation Corrosion of Aluminium Alloys by Sprayed Metal Coatings,

- Journal of the Institute of Metals, 89, 472-475, 1960-61.
- 95 - LIDDIARD, E.A. e BELL, W.A., The Influence of Extrusion Direction on the Corrosion and Stress-Corrosion of Aluminium-Copper-Magnesium Alloys, Journal of the Institute of Metals, 82, 426-432, 1953-54.
- 96 - CARTER, V.E. e CAMPBELL, H.S., Protecting Strong Aluminium Alloys against Stress-Corrosion with Sprayed Metal Coatings, British Corrosion Journal, 4, (1), 15-20, janeiro 1969.
- 97 - BOWERS, J.E. et alii, The Prevention of Fretting Fatigue in Aluminium Alloys, Proc. Inst. Mech. Engrs., 182, pt 1, (33), 703-711, 1967-68.
- 98 - LIDDIARD, E.A.G. e WHITTAKER, J.A., Atmospheric Corrosion Behaviour of Two Structural Aluminium, Journal of the Institute of Metals, 89, 423-428, 1960-61.
- 99 - DAVIES, C. e HANFORD, N.J., Metallic Coatings for the Protection of Mild Steel from Corrosion at Ambient Temperatures-1- Introduction and Zinc Coatings, Anti-Corrosion Method Materials, 17, (6), 11-12, 14, 16, 1970.
- 100- HUDSON, J.C. e STANNERS, J.F., Journal of Applied Chemistry, 3, 86, 1953, in ref. 51, 64.
- 101- HUDSON, J.C. e BANFIELD, T.A., The Protection of Iron and Steel by Metallic Coatings: Results of Five Years Exposure Tests, artigo 21, 1946, Corrosion Committee, Iron and Steel Institute, in ref. 64.
- 102- Protection with Zinc, Engineering Materials and Design, 13, (5), 601, 603, 605-606, maio 1970.

- 103 - HORVICK, E.W., What to Consider in Specifying Zinc Coatings, Metal Progress, 97,(6), 125-126, 131-132, 134, junho 1970.
- 104 - SLUNDER, C.J. e BOYD, W.K., Zinc: It's Corrosion Resistance, 1ª edição, Columbus, Ohio, Batelle Memorial Institute, 1971.
- 105 - VERNON, W.H.J., Trans. Faraday Soc., 31, 1678, 1935, in ref. 106.
- 106 - TAYLOR, C.G. e TOLLEY, G., Some Properties of Unsupported Sprayed Zinc Films, Journal of the Institute of Metals, 90, 114-120, 1961-62.
- 107 - UHLIG, H.H., Tests for Metal Coatings, The Corrosion Handbook, New York, John Wiley, 1948, pp. 1030-1034.
- 108 - CHAMPION, F.A., Ensayos de Corrosion, 2ª edição, Bilbao, Edições Urmo, 468 páginas, 1963.
- 109 - AILOR, W.H., Handbook on Corrosion Testing and Evolution, New York, John Wiley, 1971, p. 118.
- 110 - CHAVES, R., Corrosão Atmosférica, in TANAKA, D.K., coord., Corrosão e Proteção contra Corrosão de Metais, 3ª impressão, São Paulo, IPT, 1982, pp. 55-69, 1982.
- 111 - LAQUE, F. e KNAPP, B.B., Corrosion and Materials Protection, abril 1945, in ref. 108.
- 112 - LAQUE, F., Proc. Soc. Test. Met., 51, 495, 1951, in ref. 108.
- 113 - KUTZELNIGG, A., Testing Metallic Coatings, Robert Draper, Teddington, pp. 105-128, 1963.
- 114 - NIXON, C.F., Monthly Review, 32, 1104, 1945, in ref. 108.

- 115 - MCMASTER, W.D., Metal Finishing, 54, (11), 49, 1956 in ref. 108.
- 116 - BABOIAN, R., editor, Electrochemical Techniques for Corrosion, NACE, 1976, 117 páginas.
- 117 - AILOR, W.H., Handbook on Corrosion Testing and Evaluation, N.Y., John Wiley, 1971, pp 599-615.
- 118 - Material Metálico Revestido e não Revestido - Corrosão por Exposição à Névoa Salina, Norma ABNT-NBR 8094, julho 1983.
- 119 - Salt Spray (Fog) Testing, Norma ASTM - B 117-73.
- 120 - Acetic Acid-Salt Spray (Fog) Testing, Norma ASTM-B 287-74.
- 121 - Copper-Accelerated Acetic Acid-Salt Spray (Fog) Testing (CASS test), Norma ASTM - B 368-68.
- 122 - Testing in Alternating Condensation Atmosphere Containing Sulphur Dioxide, Norma DIN - 50018, maio 1978.
- 123 - Atmospheres and their Technical Application - Constant Test Atmosphere, Norma DIN - 50015, agosto 1975.
- 124 - Ensayos de Materiales de Elementos de Construccion y de Aparatos - Solicitud en Climats de Agua de Vapor Condensado, Norma DIN - 50017, dezembro 1963.
- 125 - PAYER, J.H., Electrochemical Methods for Corrosion Study and Evaluation, in: BABOIAN, R., editor, Electrochemical Techniques for Corrosion, NACE, 1976.
- 126 - MAGOME, M. et alii, The Active State in Sprayed Metal Coatings, Surfacing Journal, 13, (2), 37-40, 1982.

- 127 - MAGOME, M. et alii, Sprayed Metals and Alloys in a Galvanic Series Based on Potencial Measurements in Sea Water, 9th International Thermal Spraying Conference, 377-381, 1980.
- 128 - STEFFENS, H.D., Eletrochemical Studies of Cathodic Protection against Corrosion by means of Sprayed Coatings, 7th International Metal Spraying Conference, 123-127, 1972.
- 129 - VESELY, V. e HORKY, J., Eletrochemical and Corrosion Properties of Thermally Sprayed Coatings of Aluminium Alloys 8th International Thermal Spraying Conference, 430-435, 1976.
- 130 - NAGASAKA, H. e SUZUKI, R., Corrosion Behaviour of Various Compositions of Zinc-Aluminium Alloys and Coatings Sprayed from them, 10th International Thermal Spraying Conference, 191-194, 1983.
- 131 - ROSENFEL'D, I.L. et alii, Eletrochemical Study of the Protective Properties of Metal Spray Coatings, Protection of Metals, 8, (2), 212-216, março-abril, 1972.
- 132 - LECLERCQ, M., The Eletrochemical Determination of the Proportions of Metal and Oxide in Zinc-Base Coatings Obtained by Hot Spraying, Anti-Corrosion Method Materials, 25, (9), 5 - 11, setembro 1978.
- 133 - VON FRAUNHOFER, J.A. - BANKS C.H., Potenciostat and it's Applications, 1ª edição, Londres, Newnes-Butterworths, 1972, pp 35-39.
- 134 - BABOIAN, R., Predict Galvanic Corrosion Using Eletrochemical Techniques, in: BABOIAN, R., editor, Eletrochemical

Techniques for Corrosion, Houston, NACE Corrosion/76 Meeting, 1976, pp 73-78.

135 - SCULLY, J.C., The Fundamentals of Corrosion, 2ª edição, N.Y., Pergamon Press, 1975, pp 78-81.

136 - KRUGER, J., New Approaches to the Study of Localized Corrosion, in: BABOIAN, R., editor, Electrochemical Techniques for Corrosion, Houston, NACE Corrosion/76 Meeting, 1976, pp 35-41.

BIBLIOGRAFIA

- Acetic Acid-Salt Spray (Fog) Testing, Norma ASTM - B 287-74
- AILOR, W.H., Handbook on Corrosion Testing and Evaluation, N.Y., John Wiley, 1971.
- Atmospheres and their Technical Application-Constant Test Atmosphere, Norma DIN - 50015, agosto 1975.
- BABOIAN, R., editor, Electrochemical Techniques for Corrosion, NACE, 1976.
- BABOIAN, R., Predict Galvanic Corrosion Using Electrochemical Techniques, in: BABOIAN, R., editor, Electrochemical Techniques for Corrosion, Houston, NACE Corrosion/76 Meeting, 1976, pp 73-78.
- BAILEY, J.C., Progress in Metal Spraying Techniques and Application, Transaction of Institute of Metal Finishing, 53, (1), 43-48, Spring Conference, 1975.
- BALLARD, W.E., Metal Spraying and the Flame Deposition of Ceramics and Plastics, 4^a edição, Londres, Charles Griffin, 1963.
- BALLARD, W.E., The Formation of Metal Sprayed Deposits, The Proceedings of the Physical Society, 57, (320), 67-83, parte 2, março 1945:
- BARDAL, E. et alii, Arc and Flame Sprayed Aluminium and Zinc Coatings on Mild Steel: Bond Strength Surface Roughness, Structure and Hardness, British Corrosion Journal, 8, (1), 16-19, janeiro 1973.

- BELL, W.A. e CAMPBELL, H.S., Aluminium in Fresh Waters, British Corrosion Journal, 1, 72-79, 1965.
- BLASINGAME; J., Metallizing Takes Back Seat to Flame Spray, Materials Protection, 7, (9), 21-23, setembro de 1968.
- BONNER, P.E. e STANNERS, J.F., Protection of Steel by Metal Spraying: A Review, British Corrosion Journal, 1, 339-343, novembro 1966.
- BOWERS, J.E. et alii, The Prevention of Fretting Fatigue in Aluminium Alloys, Proc. Inst. Mech. Engrs., 182, pt 1, (33), 703-711, 1967 - 68.
- British Standard Specification for Sprayed Metal Coatings, BS 2569, Parte 1, 1964.
- CAMPBELL, H.S., Sprayed Aluminium and Zinc, Protect against Corrosion by Aqueous Solution, Anti-Corrosion Method Materials, 29, (8), 10-12, agosto 1982.
- CATHERALL, J.A. e KORTEGAS, K.F., Measurement of Bond Strength of Flame Sprayed Deposits, Metal Construction and British Welding Journal, 4, (1), 11-13, janeiro 1972.
- CARTER, V.E., Metallic Coatings for Corrosion Control, Londres, Newnes Butterworths, 1977.
- CARTER, V.E. e CAMPBELL, H.S., Protecting Strong Aluminium Alloys against Stress-Corrosion with Sprayed Metal Coatings, British Corrosion Journal, 4, (1), 15-20, janeiro 1969.
- CARTER, V.E. e CAMPBELL, H.S., The Prevention of Exfoliation Corrosion of Aluminium Alloys by Sprayed Metal Coatings, Journal of The Institute of Metals, 89, 472-475, 1960 - 61.

- CHAMPION, F.A., Ensayos de Corrosion, 2^a edição, Bilbao, Edições Urmo, 1963.
- CHAMPION, F.A., Sprayed Aluminium-Base Coatings for Aluminium Alloys, Metal Industry, 79, (17), 355-358, 1951.
- CHAMPION, F.A., Sprayed Aluminium-Base Coatings for Aluminium Alloys, Metal Industry, 79, (18), 384-385, 1951.
- CHAMPION, F.A. e WALKIDEN, G.W., Chemistry e Industry, 76-77, 21 janeiro 1956.
- CHAVES, R., Corrosão Atmosférica, in TANAKA, D.K., coord., Corrosão e Proteção contra Corrosão de Metais, 3^a impressão, São Paulo, IPT, 1982, pp.55-69.
- COCHRAN, W.C., Thermally Sprayed Aluminium Coatings on Steel, Metal Progress, 37-40, dezembro 1982.
- Construction Steelwork Metals and Materials, Metal Spraying Issue, 1972.
- COOKSON, C. e COOKSON, C.J.P., The Influence of Surface Preparation on The Bond Strength of Powder Metal Sprayed Coatings, Welding and Metal Fabrication, 45, (8), 501-503, outubro 1977.
- Cooper-Accelerated Acetic Acid-Salt Spray (Fog) Testing (CASS test), Norma ASTM-B 368-68
- Corrosion Test of Flame Sprayed Coated Steel, 19-Year Report, American Welding Society, 1974.
- Corrosion Test of Metallized Coated Steel, 12-Years Report, American Welding Society, 1976.
- DAVIES, C. e HANFORD, N.J., Metallic Coatings for the Protection of Mild Steel from Corrosion at Ambient Temperatures - 1 -

Introduction and Zinc Coatings, Anti-Corrosion Method
Materials, 17, (6), 11-12, 14, 16, 1970.

DAVIES, C. e HANFORD, N.J., Metallic Coatings for the Protection
of Mild Steel from Corrosion at Ambient Temperatures - 2 -
Aluminium Coatings, Anti-Corrosion. Method Materials, 17, (7),
20-22, julho 1970.

DELPEUC'H, Y., Peinture sur Métallisation, Corrosion et Anti
Corrosion, 14, (3), 135-138, abril-maio 1966.

DENNISON, R.C., Flame Spraying, Machine Design, 169-172, 8 dezem
bro 1966.

Design Guidelines for Thermal Spraying, Welding In the World, 21,
(3-4), 46-51, 1983.

Ensayos de Materiales de Elementos de Construction y de Aparatos-
Solicitation en Climas de Agua de Vapor Condensado, Norma DIN-
50017, dezembro 1963.

ETT, R.H., Deposição a Jato e outros Processos de Metalização, in:
BRADASHIA, C., coord., Corrosão e Tratamentos Superficiais dos
Metais, São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1971, pp.400
-426.

EVANS, V.R., Corrosion at Discontinuities in Metallic Protective
Coatings, Journal of the Institute of Metals, 40, 99-133, 1928.

Finishing with Combination Flame Sprayed Metal and Organic Coating
Systems Prolongs Service Life, Industrial Heating, 36, (10),
2005-2006, 2008-2010, outubro 1969.

FISHER, I.A., Variables Influencing the Characteristics of Plasma -
Sprayed Coatings, International Metallurgical Reviews, 17, 117-
129, 1972.

- GIMENEZ, et alii, Experimental pH - Potential Diagram of Aluminum for Sea Water, Corrosion, 37, (12), 673-682, dezembro 1981.
- GRIFFITHS, H. e RESS, F.A., Plasma Coatings Process, Electroplating and Metal Finishing, 17-18, dezembro 1973.
- HAAGENRUD, S.E. e KLINGE, R., Atmospheric Corrosion Testing of Metallized, Metallized and Painted and Painted Steel, 9th International Thermal Spraying Conference, artigo 15, pp.385-399, 1980.
- HORVICK, E.W., What to Consider in Specifying Zinc Coatings, Metal Progress, 97, (66), 125-126, 131-132, 134, junho 1970.
- INGHAM, H.S., Flame Sprayed Protective Coatings Made from Refractory Materials, Materials Protection, 1, (1), 74-78, janeiro 1962.
- INGHAM, H.S. e SHEPARD, A.P., Flame Spray Handbook, Metco Inc., volume 1, pp.9-35.
- JAMES, D.H., Component Reclamation by Plasma Spraying, 8th International Thermal Spraying Conference, pp.148-154, 1976.
- JAMES, D.H., Progress in Thermal Spraying for Corrosion Protection, Anti-Corrosion Method Materials, 11-15, julho 1983.
- JAMES, D.H., The Properties and Applications of Arc Sprayed Coatings, Transaction of the Institute of Metal Finishing, 60, (2), 49-53, summer 1982.
- JONES, W.D., Flame Spraying by Application of Powdered Materials, Metal Industry, pp.63-65, 25 de janeiro 1946

- KARTASCHMAR, I., Variants of Metal Spraying and Problems of Atomisation in Electric Arc Spraying, 7th International Metal Spraying Conference, artigo 17, pp. 47-52.
- KNIEWALD, D. et alii, Contributions to the Problems of Preliminary Treatment of Surface by means of Blasting and its Influence on the Properties of Metal Spraying Coatings, 8th International Thermal Spraying Conference, pp.482-491, 1976.
- KREMITH, R.D., Plasma Spray Coatings, Machinery, 49-52, fevereiro 1970.
- KREMITH, R.D., Plasma Spray Coatings, Machinery, 117, (3008), 58-61, 8 julho 1970.
- KRUGER, J., New Approaches to the Study of Localized Corrosion, in: BABOIAN, R., editor, Electrochemical Techniques for Corrosion, Houston, NACE Corrosion 76 Meeting, 1976, pp.73-78.
- KUTZELNIGG, A., Testing Metallic Coatings, Teddington, Robert Draper, 1963, pp.105-128.
- LECLERCQ, M., The Electrochemical Determination of the Proportions of Metal and Oxide in Zinc-Base Coatings Obtained by Hot Spraying, Anti-Corrosion Method Materials, 25, (9), 5-11, setembro 1978.
- LEIDHEISER: Jr, H. et alii, Metal/Flame-Sprayed-Aluminum Interface as Studied by Emission Mossbauer Spectroscopy, Journal of Electrochemical Society, 131, (6), 1348-1349, junho 1984.
- LIDDIARD, E.A.G. et alii, The Exfoliation Corrosion of Aluminium Alloys, Journal of the Institute of Metals, 89, 377-384, 1960-61.

- LIDDIARD, E.A.G. e BELL, W.A., The Influence of Extrusion Direction on the Corrosion and Stress Corrosion of Aluminium-Copper-Magnesium Alloys, Journal of the Institute of Metals, 82, 426-432, 1953-54.
- LIDDIARD, E.A.G. e WHITTAKER, J.A., Atmospheric Corrosion Behaviour of Two Structural Aluminium, Journal of the Institute of Metals, 89, 423-428, 1960-61.
- LIPPERT, T.W., A Microscopic Analysis of Sprayed Metals, The Iron Age, 30 agosto 1934.
- LONGO, F.N., The Use of Flame Sprayed Bond Coatings, Plating, 61, (10), 906-911, outubro 1974.
- MAGOME, M. et alii, The Active State in Sprayed Metal Coatings, Surfacing Journal, 13, (2), 37-40, 1982.
- MAGOME, M. et alii, Sprayed Metals and Alloys in a Galvanic Series Based on Potential Measurements in Sea Water, 9th International Thermal Spraying Conference, 377-381, 1980.
- MANSFORD, R.E., Focus on Zinc - 9 - Depositing Zinc by Metal Spraying, Anti-Corrosion Methods Materials, 17, (7), 20-22, julho 1970.
- Material Metálico Revestido e não Revestido - Corrosão por Exposição à Névoa Salina, Norma ABNT-NBR 8094, julho 1983.
- Metal Spraying Developments, British Welding Journal, 14, (12), 627-632, dezembro 1967.
- Metal Spraying, Engineering Material Design, 13, (3), 315-318, março 1970.
- Metal Spraying, Metals Handbook, 8ª edição, American Society for

Metals, Ohio, Volume 2, pp. 507-515.

Metallic Coatings, Engineering, Technical File 86, i - vi, fevereiro 1981.

Metallizing Makes a Difference, Iron Age, 201, (5), 66-67, 1 fevereiro 1968.

MOST, C.R., Comparing Coatings for Wear and Corrosion Resistance, Chemical Engineering, 77, (2), 140, 142, 144 - 145, 26 janeiro 1970.

NAGASAKA, H. e SUZUKI, R., Corrosion Behaviour of Various Compositions Zinc-Aluminium Alloys and Coatings Sprayed from them, 10th International Thermal Spraying Conference, 191-194, 1983.

NICOLL, J., Surface Protection with Sprayed Metal Coating, Corrosion Prevention and Control, 22, (6), 6-8, dezembro 1975.

PAYER, J.H., Eletrochemical Methods for Corrosion Study and Evalution, in: BABOIAN, R., editor, Eletrochemical Techniques for Corrosion, NACF, 1976.

Protection by Sprayed Metal Coatings, The Welding Institute in Cooperation with Aluminium Federation and Zinc Development Association, Londres 1969.

Protection with Zinc, Engineering Materials and Design, 13, (5), 601, 603, 605-608, maio 1970.

Quality Control of Sprayed Coatings, 8th International Thermal Spraying Conference, pp 195-202, 1976.

ROLLANSON, E.C., Metal Spraying: Process and some 760 Characteristics of the Deposits, Journal of the Institute of Metals, 60, (1),

35-66, 1937.

- ROLLANSON, E.C., Porosity in Spraying Coatings and its Measurement, *Metallurgia*, 16, 125-128, agosto 1937.
- ROSENFEL'D, I.L. et alii, Electrochemical Study of the Protective Properties of Metal Spray Coatings, *Protection of Metals*, 8, (2), 212-216, março-abril, 1972.
- ROUND, M.J., Metal Sprayed Coatings Systems for Corrosion Protection, *Corrosion Prevention and Control*, 22, (6), 5-8, abril 1979.
- ROUND, M.J., The Development and Use of Electric Arc Sprayed Aluminium Coatings for Corrosion Protection, 9th. International Thermal Spraying Conference, artigo 86, pp 392-399, 1980.
- Salt Spray (Fog) Testing, Norma ASTM - B 117 - 73.
- SCOTT, D.J., Flame Spraying by Application of Powdered Materials, *Metal Industry*, 63-65, 25 janeiro 1946.
- SCULLY, J.C., The Fundamentals of Corrosion, 2ª edição, N.Y., Pergamon Press, 1975.
- SHEPPARD, J.A., The Scope of Protective Metal Spraying, *Anti-Corrosion Methods Materials*, 19, (7), 8-10, julho 1972.
- SLUNDER, C.J. e BOYD, W.K., Zinc: It's Corrosion Resistance, 1ª edição, Columbus, Ohio, Batelle Memorial Institute, 1971.
- STANNERS, J.F. e WATKINS, K.O., Painting of Metal Sprayed Structural Steelwork. Report on the Condition of Specimens after Five Years' Exposure, *British Corrosion Journal*, 4, (1), 7-14, janeiro 1969.
- STANTON, W.E., Metal Spraying Techniques and Applications, *Finishing Industries*, 3, (2), 60, 62, 64, fevereiro 1979.

- STEFFENS, H.D., Eletrochemical Studies of Cathodic Protection against Corrosion, by means of Sprayed Coatings, 7th International Metal Spraying Conference, 123-127, 1972.
- SULIT, R.A. et alii, Corrosion Control Using Wire Sprayed Aluminium in the U.S. Navy, 9th International Thermal Spraying Conference, artigo 15, pp. 49-52, 1980.
- SWAIN, D., Understanding Plasma Sprayed Coatings, Machine Design, 91-96, 12 março 1981.
- TAYLOR, C.G. e TOLLEY, G., Some Properties of Unsupported Sprayed Zinc Films, Journal of the Institute of Metals, 90, 114-120, 1961-62.
- Testing in Alternating Condensation Atmosphere Containing Sulphur Dioxide, Norma DIN - 50018, maio 1978.
- TODD, M.A., Sprayed Coatings for Protection against Wear and Corrosion, The Chemical Engineer, (244), CE 432-435, dezembro 1970.
- TURNER, T.H. e BALLARD, W.E., Metal Spraying and Sprayed Metal, Journal of the Institute of Metals, 32, (2), 291-312, 1924.
- UHLIG, H.H., Tests for Metal Coatings, The Corrosion Handbook, N.Y., John Wiley, 1948, pp. 1030-1034.
- VESELY, V. e HORKY, J., Eletrochemical and Corrosion Properties of Thermally Sprayed Coatings of Aluminium Alloys, 8th International Thermal Spraying Conference, 430-435, 1976.
- VON FRAUNHOFER, J.A. e BANKS, C.H., Potenciostat and it's Applications, 1ª edição, Londres, Newnes-Butterworths, 1972, pp. 35-39.

- WAGNER, J. e VESELY, V., Applications of Arc Metallization to Corrosion Protection and in Mechanical Engineering, Protection of Metals, 15, (3), 223-227, maio-junho 1979.
- WALLACE, F.J., Advances in Plasma Technology, Plating and Surface Finishing, 559-564, junho 1975.
- WALLINGTON, R.H., Painting of Flame Sprayed Zinc Coatings, British Corrosion Journal, 9, (2), 72-83, 1974.
- WERNICK, S. e PINNER, R., Surface Treatment of Aluminium, 4ª edição, Robert Draper, 1952, Volume II.
- ZAKHAROV, B.M. et alii, Bond Strength of Coatings Applied by Flame Plating Techniques, Sov. Powder Met. Metal Ceram., (11(951)), 925-929, novembro 1970.

ANEXO I

RELAÇÃO DE FIGURAS

II. 1-	Fluxogramas típicos de alguns processos de revestimen <u>to</u>	16
II. 2-	Esquema dos diferentes processos de deposição de reves <u>timento</u> por aspersão	19
II. 3-	Esquema das etapas de preparação de superfície neces <u>sárias</u> para metalização de peças cilíndricas	25
II. 4-	Esquema do condicionamento das arestas de superfícies planas para a deposição por aspersão	27
III.1-	Efeito da duração da deposição sobre a temperatura da base	38
III.2-	Temperatura da corrente gasosa a várias distâncias do bocal da pistola	41
III.3-	Diagrama da forma do jato pulverizador	45
III.4-	a) Diagrama representativo da formação do "splash" ...	47
	b) Representação esquemática da porosidade dos reves <u>timentos</u> obtidos por aspersão	47
III.5-	Efeito das condições do processo sobre a dureza dos depósitos	51
IV. 1-	Diagrama potencial vs pH para alumínio imerso em água a 25°C	62
IV. 2-	Diagrama experimental potencial vs pH para a liga 5086 (alumínio-magnésio) em meio cloretado	64
IV. 3-	a) efeito da umidade relativa e espessura do filme na corrosão do zinco aspergido	76

b) Corrosão do zinco aspergido (-) e de uma chapa de zinco (--) expostas a atmosferas com umidade variável, contendo 1% de dióxido de enxofre (SO ₂).	76
IV. 4- Diagrama potencial vs pH para zinco imerso em água a 25°C	78
IV. 5- Diagrama potencial vs pH para zinco imerso em água contendo CO ₂ (1g mol/ l) a 25°C	78
V. 1- Comportamento potencial vs tempo do aço revestido com zinco, com 50Zn-50Al e com alumínio durante exposição em condição de imersão alternada	117
V. 2- Fenômeno de ativação causado pelo processo de deposição	121
VI. 1- Esquema do circuito utilizado para determinação da corrente e do potencial galvânico	127
VI. 2- Esquema do circuito utilizado para levantamento das curvas potencioestáticas	129
VII.1- Variação do potencial de circuito aberto com o tempo para o depósito de zinco	142
VII.2- Variação do potencial de circuito aberto com o tempo para depósito de alumínio.....	143
VII.3- Potencial galvânico e corrente galvânica para o par zinco 100µm sobre alumínio-silício/alumínio-silício.	147
VII.4- Potencial galvânico e corrente galvânica para o par zinco 150µm sobre alumínio-silício/alumínio-silício.	148
VII.5- Potencial galvânico e corrente galvânica para o par alumínio 100µm sobre alumínio-silício/alumínio-silício	151

VII.6-	Potencial galvânico e corrente galvânica para o par alumínio 150µm sobre alumínio-silício/alumínio-silício	152
VII.7-	Curvas potenciostáticas anódicas para revestimento de zinco sobre vidro	157
VII.8	Curvas potenciostáticas para o revestimento de zinco (100µm) sobre a liga alumínio-silício	158
VII.9-	Curvas potenciostáticas anódicas para o revestimento de zinco (150µm) sobre a liga alumínio-silício.....	159
VII.10-	Curvas potenciostáticas anódicas para o revestimento de alumínio sobre vidro	161
VII.11-	Curvas potenciostáticas anódicas para o revestimento de alumínio (100µm) sobre a liga alumínio-silício....	162
VII.12-	Curvas potenciostáticas anódicas para o revestimento de alumínio (150µm) sobre a liga alumínio-silício....	163
VII.13-	Comparação entre os corpos de prova com revestimento de zinco sobre a liga alumínio-silício, anteriormente e posteriormente à corrosão	165
VII.14-	Comparação entre os corpos de prova com revestimento de zinco sobre vidro anteriormente e posteriormente à corrosão	165
VII.15-	Revestimento de zinco (microscópio eletrônico-100x)..	166
VII.16-	Revestimento de zinco (microscópio eletrônico-500x)..	166
VII.17-	Revestimento de zinco após corrosão (microscópio eletrônico 180x).....	166
VII.18-	Revestimento de zinco após corrosão (microscópio eletrônico 240x)	167

VII.19- Revestimento de zinco após corrosão (microscópio eletrônico 600x).....	167
VII.20- Revestimento de zinco após corrosão (microscópio eletrônico 200x)	167
VII.21- Camada do revestimento de zinco (microscópio ótico 270x)	169
VII.22- Camada do revestimento de zinco (microscópio ótico 540x)	169
VII.23- Camada do revestimento de zinco após corrosão (microscópio ótico-270x)	169
VII.24- Comparação entre os corpos de prova com revestimento de alumínio sobre a liga alumínio-silício anteriormente e posteriormente à corrosão	170
VII.25- Comparação entre os corpos de prova com revestimento de alumínio sobre vidro anteriormente e posteriormente à corrosão	170
VII.26- Revestimento de alumínio (microscópio eletrônico 100x)	172
VII.27- Revestimento de alumínio (microscópio eletrônico 500x)	172
VII.28- Revestimento de alumínio após corrosão (microscópio eletrônico 260x)	172
VII.29- Revestimento de alumínio após corrosão (microscópio eletrônico 200x)	173
VII.30- Revestimento de alumínio após corrosão (microscópio eletrônico 5000x)	173
VII.31- Revestimento de alumínio após corrosão (microscópio eletrônico 200x)	173

VII.32- Camada do revestimento de alumínio (microscópio óptico 270x).....	174
VII.33- Camada do revestimento de alumínio (microscópio óptico 540x)	174
VII.34- Camada do revestimento de alumínio após corrosão (microscópio óptico 270x)	174

ANEXO II

RELAÇÃO DE TABELAS

I. 1- Comportamento dos revestimentos após 10 meses de teste	05
III.1- Velocidade necessária para ocorrer a fusão no impacto (cálculo de Arnold).....	36
III.2- Velocidade de corrosão do alumínio e do zinco em diferentes atmosferas	55
III.3- Tempo de vida mínimo para revestimentos de zinco e alumínio	57
III.4- Espessuras do revestimento especificadas	58
IV. 1- Diferença de potencial de dissolução para várias ligas de alumínio	66
IV. 2- Composição das ligas estudadas por CHAMPION	68
IV. 3- Resultados dos ensaios para a liga Al-Zn-Mg-Cu (DTD 687A)	69
IV. 4- Resultados dos ensaios para a liga alumínio-cobre (HE 15TF)	70
IV. 5- Resultados para depósitos de alumínio com 99,5% de pureza	71
IV. 6- Velocidade de corrosão e tempo de vida para revestimentos de zinco em diferentes atmosferas	74
IV. 7- Resistência à corrosão em diferentes atmosferas dos vários tipos de revestimentos de zinco	75
IV. 8- Influência de álcalis e sais sobre a velocidade de corrosão do zinco	79

IV. 9-	Corrosão do zinco em soluções contendo os vários componentes da água do mar	81
IV.10-	Corrosão do zinco em água cloretada: efeito da pulverização com ácido sulfúrico ou cloreto de sódio	82
V. 1-	Ciclo de exposição para ensaio Kesternich	106
V. 2-	Ciclos de exposição para ensaios de condensação alternada	110
V. 3-	Ciclos de exposição para ensaios de imersão intermitente	111
V. 4-	Potencial de eletrodo para materiais na forma de arame e de seus revestimentos	119
V. 5-	Potencial de eletrodo para materiais na forma de pó e de seus revestimentos	120
VI. 1-	Composição química da liga alumínio-silício	124
VI. 2-	Composição média das águas nas câmaras	131
VII.1-	Composição química da liga alumínio-silício, alumínio e zinco	139
VII.2-	Potenciais de corrosão para os sistemas com depósitos de zinco e alumínio e liga alumínio-silício	141
VII.3-	Resultados obtidos com os ensaios gravimétricos para os sistemas com depósitos de zinco e alumínio e liga alumínio-silício	154