
Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Influência do pré-aquecimento no desempenho corrosivo do aço carbono revestido com alumínio (Al) por aspersão térmica imerso em solução de cloreto.

Silva J. Maurilio^a, Vanat K. Juliana^b, Pukasiewicz A. G. Marenza^c, Paredes R. S. Cortes^d

Abstract

In this work were applied two types of pré-heatings during application of coating, for thermal aspersion in process HVOF (High Velocity Oxi-Fuel), for the steel AISI 1045, with the aluminum powder form. For coatings characterization, they were applied electrochemistries techniques, being used as eletrolite 3,5% sodium chloride solution (NaCl) with pH of 6,67. To compare aluminum coating behavior in chloride solution, it was studied two types of pré-heatings: one to 25 °C and another to 150 °C. The investigation results indicate a progress in the protective behavior of the aluminum when studied the pré-heating with 150 °C. This protection improvement, it is possibly, related with barrier protection, improving in the molhability and better coating adherence. During pré-heating of 150 °C, there was aluminum migration inside basic metallic.

Keywords: thermal aspersion, aluminum, metallic coating, technical electrochemistries.

Resumo

Neste trabalho foram aplicados dois tipos de pré-aquecimentos durante aplicação de revestimento anticorrosivo, por aspersão térmica em processo HVOF (High Velocity Oxi-Fuel), para o aço AISI 1045, com o alumínio na forma de pó. Para as caracterizações corrosivas dos revestimentos, foram aplicadas técnicas eletroquímicas, utilizando-se como eletrólito, a solução de 3,5 % de cloreto de sódio (NaCl) com pH de 6,67. Para comparar o comportamento do revestimento de alumínio aspergido na solução de cloreto, estudou-se dois tipos de pré-aquecimentos: um à 25 °C e outro à 150 °C. Os resultados desta investigação indicam um avanço no comportamento protetivo do alumínio aspergido quando se faz o pré-aquecimento com 150 °C mantendo o ângulo de deposição ou aplicação do depósito em 60 graus. Esta melhora na proteção está, possivelmente, relacionada com uma melhora na proteção por barreira, devido à um amento na molhabilidade, conferindo uma melhor aderência e selagem do revestimento com a migração de alumínio para o interior do metal base durante o pré-aquecimento de 150 °C.

Palavras-chave: aspersão térmica, alumínio, revestimento metálico, técnicas eletroquímicas.

^a Doutor - Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - LACTEC

^b Mestre - Universidade Federal do Paraná - UFPR

^c Mestre - Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

^d Doutor - Universidade Federal do Paraná - UFPR

Introdução

Em complementação aos sistemas de proteções superficiais existentes para as estruturas expostas em ambientes de cloretos, optou-se em avaliar o revestimento superficial de alumínio aplicado por aspersão térmica HVOF. A escolha do alumínio baseou-se nas características dos seus elementos constituintes. O alumínio tem como característica a formação de filmes compactos e estáveis, com alta aderência e, por consequência, alta resistência à corrosão. Além disso, o alumínio apresenta uma boa qualidade protetora quando é formado um filme de óxido de alumínio passivo na sua superfície do metal base [01]. Nesse mesmo trabalho da literatura, os autores verificaram a propriedade anódica do alumínio em relação ao aço carbono, protegendo-o galvanicamente em ambiente marinho, e por isso, é usado em aplicação OFFSHORE para este propósito.

O processo HVOF, utilizado na deposição de materiais na forma de pó, está bem difundido na literatura [02-06] e foi utilizado neste trabalho no sentido de formular e validar uma proteção superficial aos processos de corrosão ao aço AISI 1045, para sua aplicação em ambientes ricos em cloretos.

A avaliação experimental foi realizada comparando os resultados obtidos nas técnicas eletroquímicas sobre o aço AISI 1045 revestido com alumínio, imersos em uma solução de 3,5 % de NaCl.

Revisão da literatura

Em relação as técnicas eletroquímicas, na caracterização dos revestimentos metálicos é comum estudar os parâmetros eletroquímicos tais como: o potencial de repouso [07], a curva de Tafel catódica [08,09] e a resistência de polarização linear [10]. O potencial de repouso pode ser usado junto com o diagrama de Pourbaix [11] para verificar o desempenho corrosivo de revestimentos sobre materiais metálicos. O potencial de repouso, também pode ser usado junto com curvas voltamétrica [12] para verificar o desempenho corrosivo dos revestimentos metálicos. A interface de um metal imerso em uma solução pode ser caracterizada por uma relação corrente-potencial e por esta razão o estudo eletroquímico desta interface pode ser analisado pelas curvas de polarização em condições estacionárias ou curvas de Tafel [13,14]. A relação entre a corrente e a sobretensão de ativação foi deduzida por Butler-Volmer [15] para casos de equilíbrio eletroquímico. Nos casos de corrosão, utiliza-se uma analogia às equações de Butler-Volmer verificada empiricamente por Tafel [15].

Os ensaios de curvas potenciodinâmicas anódicas são realizados para obter um melhor entendimento do comportamento de corrosão do aço nas soluções em estudo. Assim como já comentado durante a discussão no estudo da reta de Tafel, mas agora fazendo polarização na direção contrária (direção anódica). **A curva anódica pode ser satisfatória sempre que a reação oposta contribui com menos de 1% da corrente em estudo e, conseqüentemente, a sobretensão deve ser por volta de 100 mV. Nestas condições é perfeitamente possível ter idéia do comportamento da oxidação do material em estudo.** Nestas condições é comum verificar a dissolução ativa do aço carbono em soluções aquosas, sempre que o potencial aplicado externamente estiver se distanciando do potencial de repouso para a direção anódica ou evoluindo a valores de potenciais mais positivos. Ao medir a densidade de

corrente à 100 mV mais positivo que o potencial de repouso, verifica-se que os valores refletem a intensidade do processo de corrosão (já que o sistema encontra-se na zona ativa de oxidação metálica). Em linhas gerais, pode-se considerar que, quanto mais elevados os valores de corrente, mais intensa será a corrosão. Este trabalho foi feito por BUENO [16] para o estudo do aço em vários extratos aquosos de solos, para solução sintética de solo e para solução sintética de solo com tiosulfato de sódio. Nestes meios foi demonstrado por BUENO [16] que os resultados apresentaram grandes variações nas densidades de correntes anódicas e ficou evidente que cada extrato aquoso, solução sintética e solução sintética com tiosulfato apresentaram agressividades diferentes. Aquela solução que apresentou maior corrente anódica foi confirmada como aquela solução de maior agressividade.

Em relação à aspersão térmica sabe-se que esta é um grupo de processos de deposição de revestimentos em que os materiais são depositados sobre uma variedade de componentes, em estado fundido ou semifundido, para formar um revestimento [17]. No processo de aspersão térmica HVOF o gás combustível e o oxigênio se misturam antes de passar através dos orifícios para a câmara de combustão, resultando em uma combustão estável, limpa e uniforme. O material de deposição na forma de pó é introduzido no bocal utilizando gás nitrogênio; o pó é aquecido ao passar por uma câmara quente, onde além de aquecido é acelerado à elevadas velocidades para fora do bocal da tocha [18]. As camadas de alumínio (pó) depositadas por este processo HVOF [19] se caracterizam por manter a forma original das partículas (levemente deformadas) quando depositadas no substrato, permitindo a obtenção de maior aderência e menor porosidade [20].

Metodologia

PARTE EXPERIMENTAL – Preparação dos corpos de provas

Os corpos de prova foram usinados em aço carbono, em formato cilíndrico com 1” (25,4 mm) de diâmetro e 25 mm de comprimento. A preparação da superfície do substrato foi realizada com jateamento abrasivo de óxido de alumínio branco 36 mesh. Pó de alumínio puro foi depositado por aspersão térmica HVOF, com equipamento Sulzer Metco Diamond Jet 2700, cujas variações de parâmetros de deposição são apresentadas na Tabela 1, obtidas com planejamento experimental utilizando o método de Taguchi [21]:

Tabela 1–Parâmetros utilizados no processo HVOF para a deposição do alumínio sobre aço AISI 1045.

Ensaio	Fatores de Controle		
	Pré-aquecimento (°C)	Ângulo de incidência (Graus)	Fluxo de nitrogênio (m ³ /h)
E1	25	60	28
E2	25	90	32
E3	150	60	32
E4	150	90	28

Outros parâmetros de deposição como a distância pistola-substrato (200 mm), pressão de oxigênio (1034 kPa), fluxo de oxigênio (15,88 m³/h), pressão de propano (827 kPa) e fluxo de propano (4,1 m³/h) foram mantidos constantes.

Devido à baixa variação do fluxo de N₂, não foi verificada uma influência significativa deste parâmetro, como já observado em trabalhos realizados anteriormente [22], onde o fluxo de nitrogênio influenciou pouco na formação do revestimento de alumínio, para taxas de 30 m³/h a 60 m³/h sendo alterada levemente a ductilidade. Já para fluxos de 120 m³/h aumentou a porosidade devido à baixa deformabilidade e temperatura de impacto das partículas, diminuindo a ductilidade e a resistência, sendo mais significativa a influência do fluxo de nitrogênio neste caso.

A aderência do revestimento foi avaliada com auxílio de ensaio de riscamento linear [23], com carga constante, adaptado das normas C1624-05 [24] e ISO/WD27307 [25]. A carga utilizada no ensaio foi uma carga constante de 54 N, aplicada com indentador Brinell, na interface do revestimento com o substrato, como no exemplo da Figura 4.

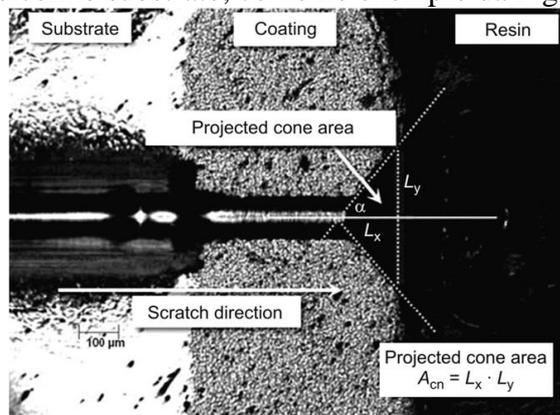


Figura 1. Imagem de microscópio óptico da área projetada do cone e a respectiva nomenclatura [23].

Este ensaio realizado na interface substrato/revestimento foi feito pela primeira vez em 1998 [26], para revestimentos aspergidos termicamente. Foi feito o risco partindo do substrato em direção ao revestimento. A análise da aderência, conforme as normas, realizada pelo cálculo da área projetada do cone formado após o risco, identificada na Figura 4, comparando de forma qualitativa as áreas calculadas das amostras. Os resultados do riscamento também foram avaliados com perfilometria óptica, através da medição da profundidade do risco formado nos revestimentos (vide Tabela 2).

Tabela 2–Variações da aderência das deposições do Al por aspersão térmica HVOF.

Ensaio	Aderência	
	Área projetada do cone (μm ²)	Profundidade do risco (μm)
E1	36,62	30,6
E2	25,89	20,4
E3	35,49	23
E4	32,08	23,6

Como observado na Tabela 2, o ensaio E3 produziu a maior aderência na interface substrato/revestimento do que o ensaio E1, com a menor área projetada do cone, o que indica que E3 resistiu mais ao risco se comparado ao ensaio E1. Este mesmo resultado se repete na medição da profundidade do risco.

PARTE EXPERIMENTAL - Caracterização físico-química dos sistemas estudados

Em um processo corrosivo [27-31], durante a polarização, o metal se transforma em cátions passando para a solução eletrolítica, onde teremos uma semi-reação $M \rightarrow M^{z+} + Ze$ anódica liberando “Ze” na superfície do metal ao produzir um cátion na solução. Esta reação anódica só poderá ocorrer se houver uma outra semi-reação $2H^+ + 2e \Leftrightarrow H_2$ catódica que consuma esses elétrons, podendo ser o hidrogênio e/ou o oxigênio $O_2 + H_2O + 4e \Leftrightarrow 4OH^-$.

Estes equilíbrios podem existir em qualquer solução aquosa dependendo do pH da mesma, conforme mostra o comparativo entre o equilíbrio existente no eletrodo de hidrogênio e a reação catódica de redução do hidrogênio (vide equação 16).

$$E^{Est,P,I=0}_{H_2/H^+} = -60 \text{ pH} \quad (16)$$

Sendo:

$E^{Est,P,I=0}_{H_2/H^+}$ é o potencial estacionário quando a corrente é zero nas condições padrões.

O potencial obtido na equação 16 está referenciado com o eletrodo de hidrogênio. Como o potencial de repouso está referenciado ao eletrodo de referência calomelano, necessitamos fazer a diferença entre o potencial de repouso com o potencial estacionário do hidrogênio nas condições padrões. Para isso, será necessário uniformizar as unidades. Para um pH de 6,67, o potencial em relação ao calomelano será de - 640 mV, conforme mostra a Figura 5.

$$E^{Est, I=0}_{H_2/H^+} = -60 pH = -60 \cdot 6,67 = -400 mV$$

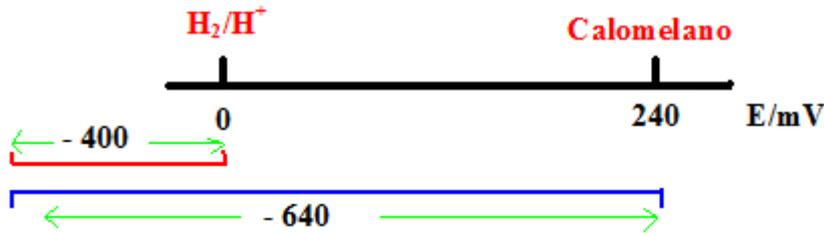


Figura 2. Conversão de unidades para relacionar o potencial da equação 16 com o potencial de repouso.

O potencial de repouso da maioria dos metais em meio aquoso é negativo. Em um potencial negativo o H^+ e/ou o “ O_2 ” poderão estar recebendo os elétrons produzidos pela oxidação do metal. Este sistema do metal se corroendo é um processo que pode atingir um estado estacionário, onde as duas velocidades (anódica e catódica) das meias reações se igualam e não mais mudam por um longo tempo. No presente caso há produção de massa, o processo é irreversível (fora do equilíbrio), com produção de entropia, não sendo governado pelas leis do equilíbrio eletroquímico. A cinética do processo irá determinar se a corrosão irá progredir ao longo do tempo ou se será diminuída formando algum tipo de óxido na superfície do metal. O potencial de repouso (E_{rep}) é definido por duas polarizações, uma anódica e outra catódica, é portanto, um potencial cinético sem carácter termodinâmico.

A sobretensão do hidrogênio (STH_2) pode ser obtida pela diferença entre o potencial de repouso e o potencial estacionário do hidrogênio para corrente externa zero conforme equação 17.

$$STH_2 = E_{rep} - E^{Est, I=0}_{H_2/H^+} \quad (17)$$

Sendo:

STH_2 a sobretensão do hidrogênio e o valor do potencial estacionário do hidrogênio para $I=0$ é de -640 mV.

Foi escolhida a solução de cloretos de sódio 3,5 % para a realização deste trabalho. Para a caracterização físico-química dos sistemas estudados, foram realizados os seguintes ensaios físico-químicos:

- Obtenção do pH da solução de cloreto de sódio 3,5 %;
- Obtenção do potencial de repouso;
- Determinação da sobretensão do hidrogênio.

Os resultados dos ensaios físico-químicos dos sistemas estudados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados físico-químicos dos sistemas estudados.

Parâmetros	Resultados
pH	6,67
E _{repouso} (mV) Ensaio 1	-750
E _{repouso} (mV) Ensaio 2	-730
E _{repouso} (mV) Ensaio 3	-700
E _{repouso} (mV) Ensaio 4	-700
STH ₂ (mV) Ensaio 1	-110
STH ₂ (mV) Ensaio 2	-90
STH ₂ (mV) Ensaio 3	-60
STH ₂ (mV) Ensaio 4	-60

Legenda:

- E_{repouso}: potencial de repouso;
- STH₂: Sobretensão de hidrogênio;

PARTE EXPERIMENTAL - Caracterização de Tafel catódica a partir da corrente limite de redução do O₂.

Os dados de uma curva de Tafel que descrevem a relação entre a corrente (μA) e o potencial eletroquímico (mV) envolvendo a reação anódica contrapondo com duas reações catódicas (redução do hidrogênio e redução do oxigênio) podem ser descritas conforme a equação (4). A solução usada para este estudo apresentou pH=6,67 (pouca reação catódica de redução do hidrogênio) e resistividade mínima próxima de $1 \Omega \text{ m}$ (pouca Queda Ohmica do eletrólito). Valores de correntes e potenciais do aço foram obtidos da curva experimental mostrado na Figura 6 e foi usado o procedimento numérico (vide equação (4) e Tabela 4) para determinar: a corrente limite da reação catódica de redução do oxigênio (**IL**), a corrente do processo anódico (**Ia**), a corrente do oxigênio (**Ic1**), a corrente do hidrogênio (**Ic2**) e a corrente teórica total para o aço. Os valores de log das correntes e potenciais experimentais e teóricos para o aço estão apresentados na Figura 6.

Tabela 4 – Comparação dos parâmetros experimentais com parâmetros teórico para o aço, ensaio 4 AM2.

pH=6,67			E _{rep} =-700mV			Experimento				Fórmula			
			corrente impressa	medido em campo	ia	IL	Ic1	Ic2	corrente total teórica	quadrado da diferença	logiexp	iteorico	logiteorico
Parâmetros da reação de oxidação do Ferro													
min	fia	max	1	-712	9,974	10,000	0,000	1,822	-1,796	7,8193	0,00		
-900	-850	-350	1,4	-720	8,729	10,000	0,000	1,948	-0,677	4,3134	0,15	1,00	0,00
min	ba	max	2,2	-740	6,255	10,000	0,000	2,301	1,444	0,5710	0,34	1,60	0,20
20	60	60	2,8	-760	4,482	10,000	0,000	2,718	2,800	0,0000	0,45	2,80	0,45
			3,5	-780	3,211	10,000	0,000	3,211	3,577	0,0060	0,54	3,50	0,54
Parâmetros da reação de redução do Oxigênio													
min	fic1	max	4	-800	2,301	10,000	0,000	3,794	3,905	0,0090	0,60	3,90	0,59
-900	590	-350	9	-838	1,221	10,000	0,000	5,207	3,572	29,4673	0,95	3,60	0,56
min	bc1	max											
20	60	60											
min	iL	max											
10	10	100											
Parâmetros da reação de evolução do Hidrogênio													
min	fic2	max											
-900	-640	-350											
min	bc2	max											
20	120	120											

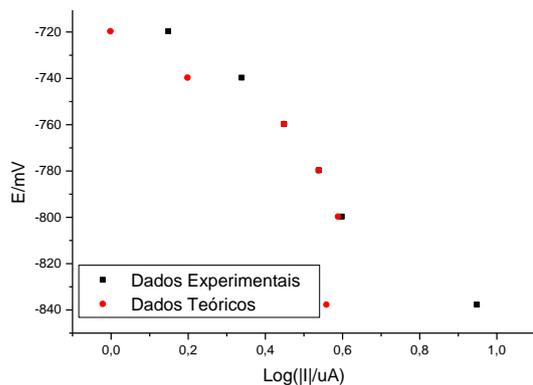


Figura 3. Curva de polarização experimental e teórica calculada (E vs $\log|I|$) para o aço imerso em cloreto de sódio 3,5 %; resistividade próximo de $1 \Omega \text{ m}$, $\text{pH}=6,67$, $E_{\text{rep,Aço}}=-700 \text{ mV}$; ensaio 4 AM2.

Ao comparar os dados experimentais com os dados teóricos para o aço, observa-se uma perfeita similaridade entre eles, para a região de -740 mV a -800 mV de potenciais. Isto mostra que ao usar a corrente no potencial de repouso como corrente de corrosão, o erro inserido pode ser considerado desprezível.

PARTE EXPERIMENTAL - Materiais e equipamentos

O trabalho foi realizado por intermédio de um equipamento potenciostato/galvanostato. A área metálica de estudo foi de $0,2 \text{ cm}^2$. A célula eletroquímica usada foi conforme mostra a Figura 7. O eletrodo de referência foi o calomelano. O contra eletrodo foi um fio de platina de $6,28 \text{ cm}^2$. A solução de trabalho foi cloreto de sódio (NaCl) de 3,5 % à temperatura controlada de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Os eletrodos de trabalhos foram retiradas de réplicas de cada corpo de prova, conforme mostra a Figura 8.



Figura 4. Célula eletroquímica usada para caracterizar os revestimentos de alumínio.

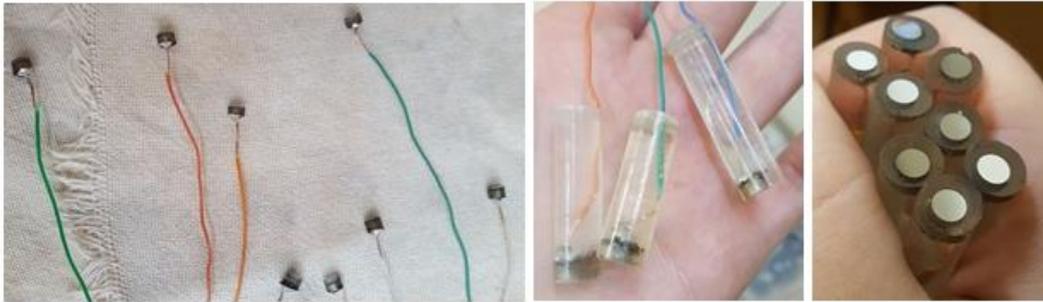


Figura 5. Eletrodos de trabalhos usados nos ensaios de caracterização eletroquímica.

A preparação metalográfica dos eletrodos de trabalhos foi realizada a partir do corte das amostras com disco de corte abrasivo específico para revestimentos aspergidos, em uma cortadeira automática de precisão. As amostras foram então embutidas em baquelite, e então o lixamento foi realizado com granulometrias de 320, 400, 600 e 1200 mesh, respectivamente, com posterior polimento utilizando suspensão de diamante de 3 e 0,25 μm , e sílica coloidal 0,04 μm . Ambos os processos foram realizados em politriz automática, com 15 N de carga aplicada. Os ensaios foram efetuados em uma célula eletroquímica (vide Figura 7) contendo os três eletrodos mergulhados na solução de NaCl, em condições estacionárias. Potencial de circuito aberto por 55 minutos antes das polarizações eletroquímicas, com polarização linear de ± 30 mV em torno de E_{corr} , partindo de potenciais mais catódicos que E_{corr} em direção a potenciais mais anódicos, a uma velocidade de varredura de 1 mV/s, para determinar a resistência de polarização R_{PL} . Polarizações catódicas e anódicas de ± 150 mV em torno de E_{corr} , para determinação dos coeficientes de Tafel anódico (ba) e catódico (bc). O ensaio de corrosão por polarização potenciodinâmica foi efetuado com o intuito de determinar a susceptibilidade dos revestimentos à corrosão localizada, de acordo com as normas ASTM G61-86 [09] e G59-91 [10].

Resultados e discussão

Monitoramento do potencial de repouso

O potencial de repouso do ensaio 1 foi de -750 mV, enquanto que o potencial de repouso do ensaio 2 foi de -730 mV (vide Tabela 3). O estudo foi feito em duplicata, para o ensaio 1 e obteve-se o valor médio. Para o ensaio 2 foi desprezado uma amostra em virtude do potencial de repouso daquela amostra ter sido apresentado como um valor atípico.

Antes do levantamento das curvas de resistência de polarização linear, foi registrado o potencial de repouso ou potencial de circuito aberto em função do tempo, objetivando iniciar as técnicas eletroquímicas após a estabilização do potencial de repouso. É sabido que a variação do potencial de repouso com o tempo antes da construção das curvas eletroquímicas, gera alterações na interface metal/eletrólito. Em particular tem sido verificado que o pH na interface metal/eletrólito aumenta com o passar do tempo [28,29], coincidindo com a evolução do potencial de repouso para valores mais negativos com o passar do tempo. O aumento do pH tende a estabilizar em um valor próximo de $\text{pH}=8$. Este aumento do pH e a evolução do potencial de repouso à valores mais negativos, podem estar relacionados com a formação de uma camada de óxido durante o preparo do eletrodo de trabalho. Este óxido pode estar dissolvendo após a sua imersão no eletrólito, ao mesmo tempo em que pode estar

havendo a redução do hidrogênio em menor escala e a redução do oxigênio de forma predominante.

O potencial de repouso do ensaio 3 foi de -700 mV e o potencial de repouso do ensaio 4 foi de -700 mV (vide Tabela 3). O estudo foi feito em duplicata, porém tanto no ensaio 3 quanto no ensaio 4 foi desprezado uma amostra de cada, em virtude dos potenciais de repouso terem sido apresentados como valores atípicos.

Obtenção da resistência de polarização linear (R_{PL})

Com objetivo de reduzir a camada de óxido previamente formada durante a estabilização do potencial de repouso, aplicou-se um potencial de -30 mV vs calomelano saturado, mais negativo que o valor do potencial de repouso, em seguida foi iniciada a varredura do ramo catódico em direção ao anódico. Usou-se uma varredura de 1 mV/s no sentido anódico. No caso do ensaio 1 a R_{PL} obtida foi de 28 k Ω cm². No caso do ensaio 2 a R_{PL} obtida foi de 210 k Ω cm². No caso do ensaio 3 a R_{PL} obtida foi de 504 k Ω cm² e no caso do ensaio 4 a R_{PL} obtida foi de 46 k Ω cm².

Obtenção da densidade de corrente existente no potencial de repouso

Ao levantar as curvas de Tafel catódica para os ensaios 1 e 2 (vide Figura 6) e para os ensaios 3 e 4 (vide Figura 7) e com objetivo de reduzir uma possível camada de óxido previamente formada durante a estabilização do potencial de repouso, aplicou-se um potencial de -150 mV vs calomelano saturado, mais negativo que o valor do potencial de repouso. Em seguida foi iniciada a varredura do ramo catódico em direção ao anódico (vide Figuras 6 e 7). No caso da curva iniciada no ramo catódico (-150 mV e 70 μ A/cm²), com possível aumento do pH ocorrido durante o salto catódico deve ter sido suficiente para provocar a redução de um óxido dissolutivo previamente formado, além da redução do hidrogênio e da redução do oxigênio. Com uma varredura de 1 mV/s no sentido anódico, atinge-se o potencial máximo de varredura ou potencial de vértice (vide Figuras 6 e 7). Ao levantar a reta linear tangenciando a curva catódica até encontrar a reta perpendicular situada no potencial de repouso, obtiveram-se as correntes nos potenciais de repouso (I_{rep}). As densidades de correntes nos potenciais de repouso (i_{rep}) foram obtidas dividindo-se as correntes pela área do eletrodo de trabalho. Para o ensaio 1 a i_{rep} foi de 1 μ A/cm². Para o ensaio 2 a i_{rep} foi de $0,02$ μ A/cm². Para o ensaio 3 a i_{rep} foi de $0,03$ μ A/cm² e para o ensaio 4 a i_{rep} foi de $0,3$ μ A/cm².

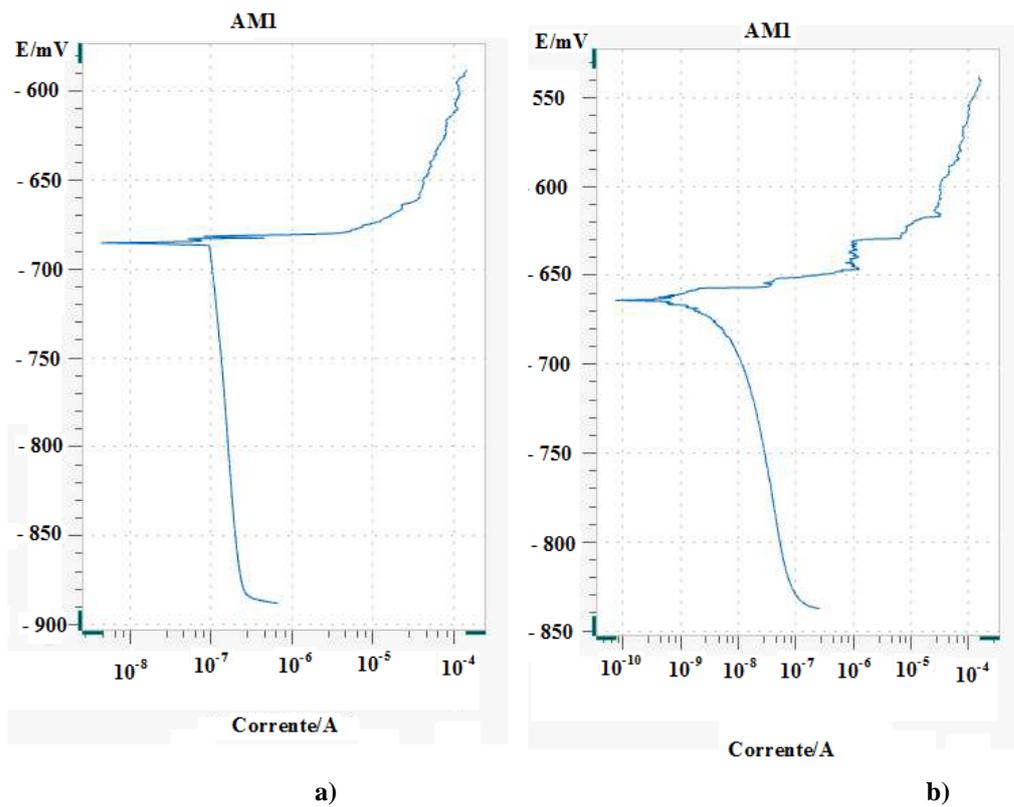


Figura 6. Obtenção da corrente no potencial de repouso (I_{rep}) para: a) ensaio 1, b) ensaio 2.

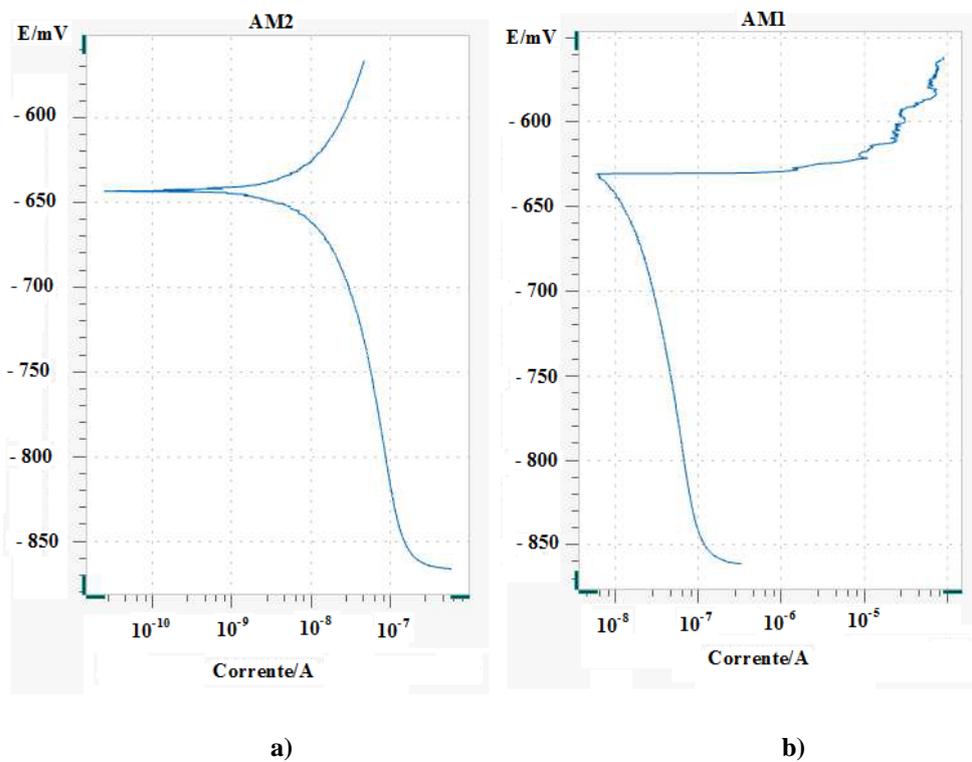


Figura 7. Obtenção da corrente no potencial de repouso (I_{rep}) para: a) ensaio 3, b) ensaio 4.

Obtenção da taxa de corrosão

A taxa de corrosão (Tx) foi determinada a partir das densidades de correntes no potencial de repouso juntamente com a resolução da equação 15. Para o ensaio 1 a Tx foi de 10 $\mu\text{m}/\text{ano}$. Para o ensaio 2 a Tx foi de 0,2 $\mu\text{m}/\text{ano}$. Para o ensaio 3 a Tx foi de 0,3 $\mu\text{m}/\text{ano}$. Para o ensaio 4 a Tx foi de 3 $\mu\text{m}/\text{ano}$.

Obtenção das inclinações catódicas

No caso do ensaio 1, a inclinação catódica (bc) obtida foi de 420 mV/dec. No caso do ensaio 2 a inclinação catódica foi de 72 mV/dec. No caso do ensaio 3 a inclinação catódica foi de 82 mV/dec e no caso do ensaio 4 a inclinação catódica foi de 120 mV/dec.

Obtenção da corrente em 100 mV positivo pela polarização anódica

Ao medir a densidade de corrente à 100 mV mais positivo que o potencial de repouso ($I_{100\text{mV}}$), verifica-se que os valores refletem a intensidade do processo de corrosão (já que o sistema encontra-se na zona ativa de oxidação metálica). Em linhas gerais, pode-se considerar que, quanto mais elevados os valores dessa corrente, mais intensa será a corrosão. A Figura 13 foi usada para obtenção desse parâmetro nos ensaios 1 e 2. A Figura 14 foi usada para obter a corrente em 100 mV mais anódico que o potencial de repouso nos ensaios 3 e 4. Para o ensaio 1 a $I_{100\text{mV}}$ foi de 100 μA . Para o ensaio 2 a $I_{100\text{mV}}$ foi de 100 μA . Para o ensaio 3 a $I_{100\text{mV}}$ foi de 0,1 μA . Para o ensaio 4 a $I_{100\text{mV}}$ foi de 100 μA .

Resumo dos parâmetros eletroquímicos obtidos

A Tabela 5 mostra o resumo dos parâmetros eletroquímicos obtidos durante os ensaios de caracterização do revestimento de alumínio sobre aço carbono 1045 por aspensão térmica.

Tabela 5 – Parâmetros eletroquímicos obtidos durante os ensaios de caracterização do revestimento.

Ensaio	Pré- aquec %	Ângulo °C	Poros %	Erep Mv	STH2 mV	Rp k Ωcm^2	Incl cat bc mV/dec	i_{rep} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Tx $\mu\text{m}/\text{ano}$	$I_{100\text{mV}}$ μA
E1	25	60	0,63	-750	-110	28	420	1	10	100
E2	25	90	0,23	-730	-90	210	72	0,02	0,2	100
E3	150	60	0,96	-700	-60	504	82	0,03	0,3	0,1
E4	150	90	0,53	-700	-60	46	120	0,3	3	100

A Tabela 6 mostra que ao passar do ensaio E1 para o ensaio E3 (onde o pré-aquecimento variou de 25 para 150 °C), o **potencial de repouso evoluiu para valores mais positivos**, enobrecendo o revestimento. Também mostra que a **sobretensão do hidrogênio diminuiu**, indicando que o deslocamento da estabilidade da reação catódica de redução do hidrogênio diminuiu para valores quase desprezíveis. Também mostra que a **resistência de polarização linear aumentou**, indicando que o revestimento de alumínio apresentou uma melhora na proteção por barreira contra a corrosão do material base. Também mostra que a **inclinação**

catódica diminuiu, indicando que o revestimento de alumínio dificulta o deslocamento das estabilidades das reações catódicas. Também mostra que a **densidade de corrente no potencial de repouso ou densidade de corrente de corrosão diminuiu** e por consequência a **taxa de corrosão** diminuiu, indicando que o revestimento de alumínio apresentou uma melhora na proteção por barreira contra a corrosão do material base. Também mostra que a **densidade de corrente à 100 mV mais positivo que o potencial de repouso diminuiu**, indicando que o revestimento de alumínio está se oxidando em uma menor quantidade de corrente.

AGRADECIMENTOS

A equipe técnica agradece à UTFPR/PONTA GROSSA, à UFPR e ao LACTEC pelo apoio dado e disponibilização da infraestrutura, que tornou viável a realização deste trabalho.

Conclusões

Ao analisar a totalidade dos parâmetros eletroquímicos conclui-se que houve uma acentuada melhora no enobrecimento do revestimento de alumínio sobre aço carbono 1045, quando foi realizado pré-aquecimento mantendo ângulo de deposição a 60 graus durante o uso do HVOF na aspersão térmica do material. Tudo leva a crer que com o pré-aquecimento houve uma melhor molhabilidade do material base, proporcionando uma melhor selagem e/ou aderência do revestimento devido, possivelmente, a um aumento na migração de átomos de alumínio para o interior do metal base ao passar de 25 para 150 °C. Deve-se destacar a correlação existente entre a melhor aderência (avaliada com auxílio de ensaio de riscamento linear, com carga constante, adaptado das normas C1624-05 [20] e ISO/WD27307 [21]) com o melhor comportamento nos parâmetros corrosivos do revestimento de alumínio sobre o aço carbono 1045.

Referências bibliográficas

- [01] Rodriguez, R.M.H.P; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2003.
- [02] Habib, K.A.; Saura, J.J.; Ferrer, C.; Damra, M.S.; Giménez, E.; Cabedo, L.; *SCTEEJ SM*. 2006, 201, 1436.
- [03] Cano, C.; Osendi, M.I.; Belmonte, M.; Miranzo, P.; *SCTEEJ SM*. 2006, 201, 3307.
- [04] Uyulgan, B.; Dokumaci, E.; Celik, E.; Kayatekin, I.; Ak Azem, N.F.; Ozdemir, I.; Toparli, M.; *Journal of Materials Processing Technology*. 2007, 190, 204.
- [05] Cano, C.; Garcia, E.; Fernandes, A.L.; Osendi, M.I.; Miranzo, P.; *Journal of the European Ceramic Society*. 2008, 28, 219.
- [06] Bandyopadhyay, P.P.; Hadad, M.; Jaeggi, C.; Siegmann, St.; *SCTEEJ SM*. 2008, 203, 35.
- [07] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard test method for half-cell potentials of uncoated reinforcing steel in concrete; C876-87. **Annual Book of ASTM Standard**, v.04.02, sec.4, p.429-433, 1990.
- [08] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing; G 3-94. **Annual Book of ASTM Standard**, v.03.02 (1994).

- [09] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localized corrosion susceptibility of iron-nickel, or cobalt-based alloys; G61-86. **Annual Book of ASTM Standard**, v.03.02 (1986).
- [10] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard practice for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements; G59-91. **Annual Book of ASTM Standard**, v.03.02 (1990).
- [11] POUBAIX, M. **Lições de Corrosão Eletroquímica**. 3. ed. Bruxelas: CEBELCOR, 1987.
- [12] SILVA, J. M. **Formação e redução eletroquímica de óxidos sobre ferro em solução de bicarbonato de sódio 0,75 M**. 1993. Tese (Doutorado em Físico-química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 199.
- [13] VETTER K.J. – **Electrochemical Kinetics – Theoretical and Experimental Aspects** – Academic Press Inc. New York (1967).
- [14] WOLYNEC S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão** –Edusp – Editora da Universidade de São Paulo. São Paulo (2003).
- [15] TANAKA, D.K. **Corrosão e proteção contra corrosão de metais**. IPT Institutos de Pesquisas do Estado de São Paulo 3ª Edição (1982).
- [16] BUENO ALYSSON HELTON SANTOS – **Avaliação integrada de mecanismos de falha por corrosão em dutos** – Engenharia metalúrgica e de materiais – COPPE/UFRJ – Rio de Janeiro (2007) 269p.
- [17] DAVIS, J. R. **Handbook of Thermal Spray Technology**, Ed., ASM International, Materials Park, OH, 2004.
- [18] MENEZES, D. D. **Avaliação da resistência à corrosão de revestimentos de alumínio aplicados pelas técnicas de arco elétrico e chama convencional, em meio cloreto**. Tese (Doutorado) COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.
- [19] KREYE, H. **High velocity flame spraying – process and coating characteristics**, in 2nd Plasma Technik Symposium, Blum-Sandmaier, S., Eschnauer, H., and Nicoll, A.R. (Eds), Vol. 1, Plasma Technik, Wohlen, Switzerland, p. 39–47, 1991.
- [20] CORTES, R. S. P. **Estudos de Revestimentos de Alumínio Depositados por três Processos de Aspersão Térmica para a Proteção do Aço contra a Corrosão Marinha**. Tese (Doutorado). UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 1998.
- [21] Taguchi, G., **Systems of Experimental Design**, American Supplier Institute Inc., Dearborn (Miami, 1991).
- [22] Shreir, L. L. *et al.*, Metal/Environment Reactions, **Corrosion**, Vol. 1, 3rd ed. Butterworth/Heinemann, Oxford (UK, 1994).
- [23] Vencel, A. *et al.*, “Evaluation of adhesion/cohesion bond strength of the thick plasma spray coatings by scratch testing on coatings cross-sections”, **Tribology International**, Vol. 44 (2011), pp. 1281-1288.
- [24] ASTM C1624-05, *Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing*, **ASTM International**, West Conshohocken (PA, 2015).
- [25] ISO/WD27307, *Evaluation of adhesion/cohesion of thermal sprayed ceramic coatings by transverse scratch testing*, **International Organization for Standardization**, Geneva, (Switzerland, 2015).
- [26] Erickson, L. C. *et al.*, “Cohesion in plasma-sprayed coatings – a comparison between evaluation methods”, **Wear**, Vol. 214 (1998), pp. 30-37.

- [27] BUTLER, J. A. V. Studies in Heterogeneous equilibria. Part II – The kinetic interpretation of the Nernst theory of electromotive force. **Transactions of the Faraday Society**, v. 19, p. 729-733, 1924.
- [28] ERDEY-GRUZ, T.; VOLMER, M. Zur Theorie der Wasserstoffüberspannung. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 150, p. 203-213, 1930.
- [29] WAGNER, V. C.; TRAUD, W. On the interpretation of corrosion processes through the superposition of electrochemical partial processes and on the potential of mixed electrodes,” with a perspective by F. Mansfeld. **Corrosion**, v. 62, p. 843-855, 2006.
- [30] FRANKEL, G. S. “Wagner-Traud to Stern-Geary: development of corrosion kinetics”. In: _____; ISAACS, H. S.; SCULLY, J. R.; SINCLAIR, J. D. “Corrosion science: A retrospective and current status in honor of Robert P. Frankenthal”. Pennington: ECS, 2002. p. 33-41.
- [31] MATTOS, O.R. Uma visão crítica de alguns conceitos utilizados na polarização dos metais. **INTERCORR 2014 – Congresso Internacional de Corrosão**. Fortaleza/CE. 19 a 23 maio (2014).
- [32] PANOSSIAN, Z.; SANTOS, C.A.L.; CARDOSO, J.L.; SILVA, A.L.N.; CAMARGO, R.A. Interpretação de curvas de polarização. **INTERCORR 2014 – Congresso Internacional de Corrosão**. Fortaleza/CE. 19 a 23 maio (2014).
- [33] CARDOSO, J.L, PANOSSIAN, Z.; **INTERCORR 2012 Congresso Internacional de Corrosão**, Salvador, Brasil, 2012.

* * *