

LUCIANE KUTIANSKI MARCHIS

**CORRELAÇÃO DOS MECANISMOS DE OXIDAÇÃO COM
PARÂMETROS DE ASPERSÃO TÉRMICA A ARCO
ELÉTRICO NA DEPOSIÇÃO DE ALUMÍNIO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador:
Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortés Paredes

**CURITIBA
2008**

Dedico este trabalho aos meus pais, Maria e Nelino

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, aos meus pais por todos os ensinamentos, dedicação e amor incondicional, que nos momentos mais difíceis estiveram ao meu lado fazendo com que eu acreditasse que todo o esforço seria recompensado.

À tia Isabel pelo apoio e por mostrar o lado positivo dos acontecimentos. Ao meu primo André por sempre ser muito querido, nossas conversas me deixavam mais feliz e mais leve.

À minha irmã Cristiane que, tenho certeza, deseja meu melhor. Às minhas queridas e lindas sobrinhas Amanda e Bárbara que transformaram esta fase mais doce, aliás, desde o momento que vi seus rostinhos pela primeira vez, o mundo tornou-se mais belo.

À minha madrinha tia Nelcy e Andressa pela confiança no desenvolvimento da pesquisa.

Agradeço, também, as “Super PowerPuff Girls” Gilcélia e Maisa pela disposição, prontidão em ajudar, por entender minha ausência em alguns “presépios” e, principalmente, pela amizade.

À Claudine, amiga para todas as horas, sempre atenciosa e cheia de novidades.

À Roseli, amiga companheira de longa data, nossas experiências servem como base para análise das situações cotidianas e quando páro para lembrar, muitas coisas boas e engraçadas vêm a mente.

Ao Rudolf, dedicado e apaixonante. Seu incentivo e carinho confortantes foram, e continuam sendo, essenciais.

Aos meus companheiros de curso Rodrigo e Thatianna pelas divertidas e produtivas (nem todas) tardes de estudo. Ao colega Ivono pelas dicas e incentivo e ao Anderson, Evandro, Guimarães pela compreensão e ajuda teórica e prática.

Ao meu orientador, professor Ramón, pelos ensinamentos e oportunidade de crescimento pessoal e profissional.

Aos colegas e professores do Departamento de Química da UFPR: Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin, Dr^a. Maria Aparecida BIASON Gomes, Dr. Patricio Peralta-Zamora pelas discussões do trabalho.

Aos colegas e professores do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPR.

Aos professores das Bancas de Qualificação e Defesa: Dr^a. Cláudia Eliana Bruno Marino, Dr^a. Marcela Mohallem Oliveira, Dr. Sandro Campos Amico e Dr^a. Thais Helena Sydenstricker Flores-Sahagun pelos elogios e sugestões.

Ao Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná (PIPE).

Ao CNPq pelo apoio financeiro e ao Departamento de Engenharia Mecânica da UFPR (DEMEC).

Ao Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC), ao Laboratório de Óptica de Raios-X e Instrumentação do Departamento de Física da UFPR (LORXI) e ao Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) pelo apoio técnico.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A aplicação de revestimentos protetores através da aspersão térmica tem o objetivo de diminuir a taxa de desgaste e aumentar a resistência à corrosão dos materiais. Neste trabalho, foi utilizado o processo de aspersão térmica por arco elétrico que possui um arco elétrico como fonte de calor para fundir o arame de deposição. Este arco é obtido no bico de uma pistola a qual chegam dois arames do material de deposição. O material é acelerado através de gás de arraste (geralmente ar comprimido) contra um substrato atingindo boa aderência na formação do revestimento que, no entanto, pode conter poros, vazios e óxidos. Neste processo, os materiais ficam expostos à elevada oxidação pela presença de oxigênio a elevada temperatura.

O propósito da pesquisa é estudar os fenômenos de oxidação no arco elétrico e na região de transferência quando utilizado o alumínio como material a ser depositado. Foram testadas diferentes condições variando a exposição do alumínio líquido ao oxigênio e foi estudada a correlação entre os mecanismos de oxidação e os parâmetros de aspersão térmica a arco elétrico. Os parâmetros analisados foram a distância pistola-substrato e a pressão do gás de transporte em revestimentos de alumínio.

O material foi aspergido em substratos de aço inoxidável e vidro e a quantidade de poros, vazios e óxidos foram quantificadas e, dentre outros resultados, quanto menor a pressão do gás mais poros são produzidos. As análises realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura revelaram que à medida que a pressão aumenta, as lamelas ficam mais finas e são formados mais óxidos.

De maneira geral, os resultados indicaram que com a variação de parâmetros de aspersão os teores de óxidos e poros são alterados e foi proposto que a pressão do gás de transporte tem mais influência na formação de óxidos do que a distância pistola-substrato; o revestimento que apresentou maior teor de óxidos foi o submetido à maior pressão e menor distância.

Palavras-chave: Revestimentos protetores. Aspersão Térmica a Arco Elétrico. Alumínio. Formação de óxidos.

ABSTRACT

The application of protecting coatings in thermal spray process has the aim of decreasing wear rate and increasing the material corrosion resistance. In this work, arc spray process, which has an electric arc as the heat source to melt the deposition wires, was used. This arc is obtained at the nozzle gun where two deposition wires of the material are located. The material is accelerated through a transport gas (generally compressed air) against a surface attaining good particle adhesion in the formation of the coating which, however, may contain pores, voids and oxides. At this process, the materials are exposed to high oxidation by the presence of oxygen at high temperature.

The purpose of this research is to study the oxidation phenomena in the electric arc and in the transfer area when aluminum is used as the sprayed material. Different conditions were tested varying the exposure of liquid aluminum to oxygen and the relation between oxidation mechanisms and the electric arc spray parameters was studied. The analysed parameters were gun-substrate distance and transport gas pressure in aluminum coatings.

The material was sprayed on stainless steel and glass substrates and the amount of pores, voids and oxides was measured. Among other results, the lower the gas pressure, the higher the amount of pores. The analysis via Scanning Electron Microscopy revealed that the higher the gas pressure, the thinner the splat and more oxides were obtained.

In general, the results indicate that varying the parameters the content of oxides and pores are altered and it was proposed that transport gas pressure has more influence in the formation of oxides than gun-substrate distance; the aluminum coating that produced more oxide content was submitted to higher transport gas pressure and lower gun-substrate distance.

Keywords: Protective coatings. Arc Spray Process. Aluminum. Oxide formation.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.	PROCESSOS DE ASPERSÃO TÉRMICA.	2
FIGURA 2.	DIAGRAMA DE REFINARIA PARA OBTENÇÃO DO ALUMÍNIO.	10
FIGURA 3.	DIAGRAMA DE UMA CÉLULA DE REDUÇÃO PARA OBTENÇÃO DO ALUMÍNIO.	11
FIGURA 4.	ESTRUTURA QUÍMICA DO Al_2O_3 .	14
FIGURA 5.	CONDIÇÕES TEÓRICAS DE CORROSÃO, IMUNIDADE E PASSIVAÇÃO DO ALUMÍNIO, A 25°C: (a) PASSIVAÇÃO DO FILME DE ÓXIDO - HIDRARGILITA $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, (b) PASSIVAÇÃO DO FILME DE BOEHMITA $Al_2O_3 \cdot H_2O$.	23
FIGURA 6.	CARACTERÍSTICAS DA FORMAÇÃO DA CAMADA DEPOSITADA.	24
FIGURA 7.	EQUIPAMENTOS DO PROCESSO A ARCO ELÉTRICO: (a) ESQUEMA DAS INSTALAÇÕES, (b) PASSAGEM DO AR COMPRIMIDO PRIMÁRIO E SECUNDÁRIO.	29
FIGURA 8.	ESQUEMA DAS FONTES/ZONAS DE OXIDAÇÃO.	31
FIGURA 9.	RELAÇÃO ENTRE POROSIDADE E DISTÂNCIA DE ASPERSÃO – ASP.	37
FIGURA 10.	METALIZAÇÃO EM SUBSTRATO DE VIDRO E CONSUMÍVEL Al.	42
FIGURA 11.	EQUIPAMENTO UTILIZADO DE ASPERSÃO TÉRMICA A ARCO ELÉTRICO.	43
FIGURA 12.	PISTOLA UTILIZADA DE ASPERSÃO TÉRMICA A ARCO ELÉTRICO.	43
FIGURA 13.	REPRESENTAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA E LOCAIS DAS MEDIDAS DA RUGOSIDADE E ESPESSURA DO REVESTIMENTO DE ALUMÍNIO.	47
FIGURA 14.	MOMENTO LOGO APÓS A ASPERSÃO NA QUAL A CAMADA DESTACA-SE DA PLACA DE VIDRO.	51

FIGURA 15.	REVESTIMENTOS ASPERGIDOS EM VIDRO COM VISTA POSTERIOR: (a) SUBSTRATO DE VIDRO, (b) 1VD100P40, (c) 2VD300P40, (d) 3VD100P55, (e) 4VD300P55, (f) 5VD100P70, (g) 6VD300P70.	52
FIGURA 16.	PERFIS DE RUGOSIDADE R_y DOS REVESTIMENTOS.	54
FIGURA 17.	ENSAIO DE ADERÊNCIA DOS REVESTIMENTOS: (a) 1D100P40, (b) 2D300P40, (c) 3D100P55, (d) 4D300P55, (e) 5D100P70, (f) 6D300P70.	55
FIGURA 18.	DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS REVESTIMENTOS 1D100P40 E 6D300P70.	58
FIGURA 19.	MICROGRAFIA EM TRÊS FASES: (a) SEM TRATAMENTO, (b) ACINZENTADA E (c) COM TRATAMENTO DE IMAGEM.	59
FIGURA 20.	MICROGRAFIA COM MENOR TEOR DE POROS.	60
FIGURA 21.	MICROGRAFIA COM MAIOR TEOR DE ÓXIDOS.	61
FIGURA 22.	MICROGRAFIAS DE VISTA ANTERIOR DOS REVESTIMENTOS 1VD100P40 AO 3VD100P55: (a) 1VD100P40 100x, (b) 1VD100P40 500x, (c) 2VD300P40 100x, (d) 2VD300P40 500x, (e) 3VD100P55 100x, (f) 3VD100P55 500x.	64
FIGURA 23.	MICROGRAFIAS DE VISTA ANTERIOR DOS REVESTIMENTOS 4VD300P55 AO 6VD300P70: (a) 4VD300P55 100x, (b) 4VD300P55 500x, (c) 5VD100P70 100x, (d) 5VD100P70 500x, (e) 6VD300P70 100x, (f) 6VD300P70 500x.	65
FIGURA 24.	ESPECTRO CARACTERÍSTICO DE VISÃO ANTERIOR DOS REVESTIMENTOS ASPERGIDOS.	66
FIGURA 25.	MICROGRAFIAS COM VISTA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO 1D100P40 COM AUMENTOS DE (a) 100x, (b) 500x, (c) 2000x e (d) 4000x.	67

FIGURA 26.	MICROGRAFIAS COM VISTA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO 2D300P40 COM AUMENTOS DE (a) 200x, (b) 500x E (c) 2000x.	68
FIGURA 27.	MICROGRAFIAS COM VISTA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO 3D100P55 COM AUMENTOS DE (a) 200x E (b) 500x.	68
FIGURA 28.	MICROGRAFIAS COM VISTA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO 4D300P55 COM AUMENTOS DE (a) 200x E (b) 500x.	69
FIGURA 29.	MICROGRAFIAS COM VISTA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS (a) 5D100P70 E (b) 6D300P70 COM AUMENTOS DE 500x.	69
FIGURA 30.	ESPECTRO CARACTERÍSTICO DA VISTA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS COM AUMENTO DE 100 A 500 X.	70
FIGURA 31.	ESPECTRO CARACTERÍSTICO DA VISTA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS COM AUMENTO DE 2000 X.	71
FIGURA 32.	ESPECTRO CARACTERÍSTICO DA VISTA DE SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS COM AUMENTO DE 4000 X.	72
FIGURA 33.	MICROGRAFIAS DE VISÃO POSTERIOR AO REVESTIMENTO DE ALUMÍNIO DEPOSITADO EM SUBSTRATO DE VIDRO COM AUMENTOS DE (a) 20X, (b) 159X E (c) 634X.	73
FIGURA 34.	ESPECTRO REFERENTE À VISÃO POSTERIOR.	73
FIGURA 35.	MECANISMO DE OXIDAÇÃO 1: DISSOCIAÇÃO, PASSIVAÇÃO E FORMAÇÃO DE COMPOSTOS.	77
FIGURA 36.	MECANISMO DE OXIDAÇÃO 2: ÁREA DE TRANSFERÊNCIA DAS PARTÍCULAS.	79
FIGURA 37.	MECANISMO DE OXIDAÇÃO 3: ÁREA QUE ENVOLVE A ZONA DE TRANSFERÊNCIA.	81

FIGURA 38. MECANISMO DE OXIDAÇÃO 4: ANCORAMENTO NO SUBSTRATO.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.	RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DE ALGUNS METAIS.	6
TABELA 2.	VALORES DE ΔH° E ΔG° .	8
TABELA 3.	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LIGA 1050.	13
TABELA 4.	RELAÇÃO DE HIDRÓXIDOS E ÓXIDOS DE ALUMÍNIO.	18
TABELA 5.	DADOS TERMODINÂMICOS (25°C).	21
TABELA 6.	DADOS TERMODINÂMICOS (227°C).	21
TABELA 7.	DADOS TERMODINÂMICOS (2727°C).	21
TABELA 8.	ESPESSURA DOS REVESTIMENTOS EM FUNÇÃO DO AMBIENTE CORROSIVO (μm)	38
TABELA 9.	PARÂMETROS CARACTERÍSTICOS DOS PROCESSOS DE AT.	39
TABELA 10.	PARÂMETROS UTILIZADOS PARA ASP EM ALUMÍNIO E NOMENCLATURA UTILIZADA PARA OS REVESTIMENTOS.	45
TABELA 11.	CRITÉRIO DE AVALIAÇÃO DOS ENSAIOS DE DOBRAMENTO PARA APROVAÇÃO DAS CAMADAS.	48
TABELA 12.	VALORES DA RUGOSIDADE R_y DOS SUBSTRATOS 5D100P70 E 6D300P70 EM μm .	53
TABELA 13.	VALORES DAS MEDIDAS DE RUGOSIDADE R_a DOS REVESTIMENTOS EM μm .	53
TABELA 14.	VALORES DAS MEDIDAS DE RUGOSIDADE R_y DOS REVESTIMENTOS EM μm .	54
TABELA 15.	VALORES DAS MEDIDAS DE ESPESSURA DOS REVESTIMENTOS EM μm .	55
TABELA 16.	RESUMO DOS RESULTADOS DA ANÁLISE DE ÓXIDOS PRESENTES NAS AMOSTRAS.	56
TABELA 17.	MÉDIAS DOS TEORES DE POROS E ÓXIDOS OBTIDOS POR MICROSCÓPIO ÓPTICO.	60
TABELA 18.	RESULTADOS DA QUANTIFICAÇÃO DE ÓXIDOS E POROS.	62

TABELA 19.	QUANTIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (2000X)	71
TABELA 20.	QUANTIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (4000X)	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA:	ALUMINUM ASSOCIATION
ABNT:	ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS
ALCOA:	ALUMINUM COMPANY OF AMERICA
ASM:	AMERICAN SOCIETY FOR METALS
ASP:	ASPERSÃO TÉRMICA A ARCO ELÉTRICO
ASTM:	AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS
AT:	ASPERSÃO TÉRMICA
CONTEC:	COMISSÃO DE NORMAS TÉCNICAS
DRX:	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X
EDS:	ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X
ESCA:	ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA PARA ANÁLISE QUÍMICA (XPS - X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY)
FRX:	ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X
FS:	ASPERSÃO TÉRMICA À CHAMA (<i>FLAME SPRAY</i>)
HVOF:	ASPERSÃO TÉRMICA À CHAMA DE ALTA VELOCIDADE (<i>HIGH VELOCITY OXI-FUEL</i>)
L2F:	VELOCIMETRIA <i>LASER DUAL FOCUS</i> (<i>DUAL FOCUS LASER VELOCIMETRY</i>)
MEV:	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA
MO:	MICROSCOPIA ÓPTICA
NBR:	NORMA BRASILEIRA
PS:	ASPERSÃO TÉRMICA À PLASMA (<i>PLASMA SPRAY</i>)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. CORROSÃO	5
3.2. ALUMÍNIO	9
3.3. ASPERSÃO TÉRMICA	24
3.3.1. Oxidação na Aspersão Térmica	25
3.4. ASPERSÃO TÉRMICA A ARCO ELÉTRICO	27
3.4.1. Oxidação na Aspersão Térmica a Arco Elétrico	30
3.5. PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DE DEPOSIÇÃO E DE REVESTIMENTOS DE ALUMÍNIO	36
4. PARTE EXPERIMENTAL	41
4.1. INTRODUÇÃO	41
4.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	41
4.3. METODOLOGIA	44
4.3.1. PARÂMETROS DO PROCESSO	44
4.3.2. PREPARAÇÃO PARA ANÁLISE METALOGRAFICA	45
4.3.2.1. Corte	45
4.3.2.2. Embutimento	45
4.3.2.3. Lixamento e Polimento	45
4.3.2.4. Ataque Químico	46
4.4. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS	46
4.4.1. RUGOSIDADE DOS REVESTIMENTOS DE ALUMÍNIO	46
4.4.2. ESPESSURA DOS REVESTIMENTOS DE ALUMÍNIO	47
4.4.3. ADERÊNCIA POR DOBRAMENTO	47
4.4.4. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X - FRX	48
4.4.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X - DRX	49
4.4.6. QUANTIFICAÇÃO DOS TEORES DE ÓXIDOS, POROS E VAZIOS	49

4.4.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV ACOPLADO COM ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X - EDS	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1. DEPOSIÇÃO	51
5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS DE ALUMÍNIO	52
5.2.1. RUGOSIDADE	52
5.2.2. ESPESSURA	55
5.2.3. ADERÊNCIA POR DOBRAMENTO	55
5.2.4. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	56
5.2.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	57
5.2.6. QUANTIFICAÇÃO DOS TEORES DE ÓXIDOS, POROS E VAZIOS	58
5.2.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X	63
5.3. FENÔMENOS DE OXIDAÇÃO	74
5.3.1. MECANISMO 1 - ARCO ELÉTRICO/BICO DA PISTOLA	75
5.3.2. MECANISMO 2 - ZONA DE TRANSFERÊNCIA DAS PARTÍCULAS	78
5.3.3. MECANISMO 3 – ÁREA QUE ENVOLVE A ZONA DE TRANSFERÊNCIA	80
5.3.4. MECANISMO 4 – REVESTIMENTO ANCORADO NO SUBSTRATO	81
6. CONCLUSÕES	84
7. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	86
REFERÊNCIAS	87

1. INTRODUÇÃO

A aspersão térmica (*thermal spray*), ou AT, é uma tecnologia composta de diversos processos nos quais partículas aspergidas em condição fundida ou parcialmente fundida são depositadas em uma superfície sobre um substrato preparado, formando um depósito para revestir superfícies. As partículas achatam-se, resfriam-se e aderem às irregularidades da superfície originando-se assim uma camada de estrutura típica lamelar chamada panqueca diferente de qualquer outra forma metalúrgica. Essa estrutura típica apresenta inclusões de óxidos, vazios e porosidade (RODRIGUEZ, 2003).

No início, a AT era dirigida para a proteção de superfícies contra a corrosão, utilizando na maioria dos casos o zinco (Zn) como material pulverizado. A evolução dos materiais e dos processos de aspersão fez o seu uso ser difundido e novos materiais começaram a ser utilizados como aços inoxidáveis, ligas níquel-alumínio (NiAl), alumínio (Al), zinco-alumínio (ZnAl), alumínio-zinco (AlZn), carbetos, cerâmicos e outros. Qualquer material que não se decomponha quando fundido pode ser utilizado como revestimento.

A aplicação de revestimentos protetores tem o objetivo de diminuir a taxa de desgaste e aumentar a resistência à corrosão dos materiais e também pode ser utilizada em peças que necessitam de isolamento térmico, isolamento elétrico e compatibilidade biológica.

Basicamente, o processo de AT está classificado pelo tipo de fonte de calor utilizada na pistola de aspersão podendo ser gerada através de combustão ou através de energia elétrica. No processo por combustão destaca-se o mais antigo que utiliza o gás acetileno (C_2H_2), conhecido como processo à chama e que, se o material utilizado estiver na forma de arame, é chamado *flame spray* - FS. No processo por energia elétrica, a energia pode ser gerada através de plasma (*plasma spray* – PS) ou por arco elétrico (*arc spray process* – ASP). No processo à chama de alta velocidade (*high velocity oxi-fuel* - HVOF), a energia é gerada através de combustão. Para a seleção do revestimento e do processo de deposição a serem usados, devem ser conhecidas as propriedades de superfície que a peça ou componente deve ter em função do tipo de desgaste ou corrosão presente. Para se obter bons resultados na AT, além de se escolher adequadamente os materiais e os processos, devem-se produzir camadas aspergidas com alto grau de aderência e

baixa porosidade. Na Figura 1 é exibida a classificação dos processos de aspersão térmica.

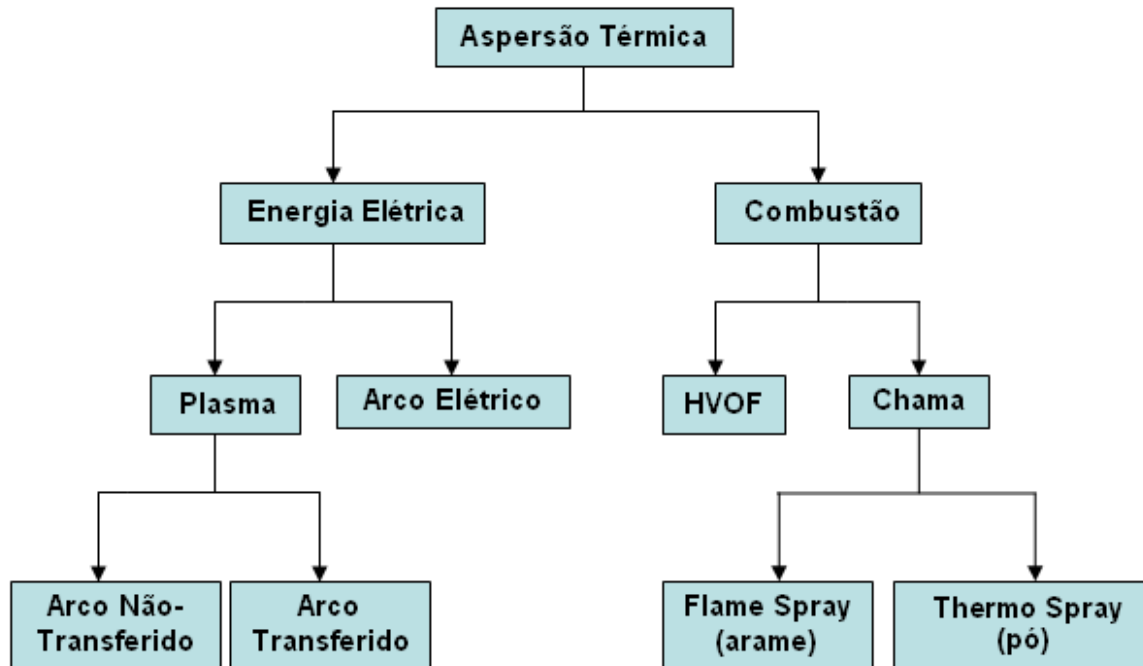


FIGURA 1. PROCESSOS DE ASPERSÃO TÉRMICA.

FONTE: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SOLDAGEM, 1994.

As camadas de aspersão térmica são formadas por sucessivos impactos permitindo a aderência e a coesão entre as panquecas (partículas fundidas solidificadas individualmente). Dependendo das condições do procedimento empregado durante o processo de aspersão, depósitos são produzidos com uma variedade de microestruturas e propriedades (DESHPANDE; SAMPATH; ZHANG, 2005).

A aspersão térmica por arco elétrico é um processo que utiliza um arco elétrico como fonte de calor para fundir o arame de deposição. Este arco é obtido por diferença de potencial no bico de uma pistola a qual chegam dois arames do material de deposição. Um forte jato de gás de arraste (geralmente ar comprimido) é dirigido ao arco elétrico, na região onde o material se funde, atomizando-o e projetando-o contra o substrato.

O processo à arco elétrico tradicionalmente é utilizado para proteger superfícies contra a corrosão e o desgaste. Mesmo com a existência de muitos parâmetros no processo que podem afetar a estrutura e as propriedades dos

revestimentos há poucos estudos detalhados sobre a interação entre os parâmetros, o arco e as características dos revestimentos (WANG *et al.*, 1994).

Os revestimentos de alumínio, zinco e suas ligas têm sido utilizados na AT como proteção anti-corrosiva devida à alta capacidade destes metais de protegerem catodicamente o aço e de possuírem resistência mecânica superior aos sistemas de pintura (RODRIGUEZ; SILVA; PAREDES, 2002).

A melhor condição para a formação de óxidos é quando a atmosfera do arco é de N_2 e O_2 , como é o caso da aspersão térmica a arco elétrico. Isto ocorre devido ao fato do oxigênio ter bastante afinidade com metais.

Há quatro mecanismos de oxidação na aspersão térmica e, quando o alumínio é utilizado para a metalização, o óxido de alumínio é formado em maior quantidade no bico da pistola. Este óxido é desejável para o revestimento já que o protegerá contra a corrosão. É importante controlar a extensão da formação de óxido durante a pulverização para o controle microestrutural e é necessário compreender como e onde a oxidação ocorre durante cada processo de aspersão (DESHPANDE; SAMPATH; ZHANG, 2005).

O avanço tecnológico dos materiais e processos impulsionou os estudos microestruturais dos revestimentos produzidos pela aspersão térmica e a formação e quantificação dos teores de óxidos tornou-se um desafio à ciência.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho de pesquisa teve como proposta a correlação dos mecanismos de oxidação com parâmetros de aspersão térmica. O objetivo principal foi estudar os fenômenos que ocorrem no arco voltaico e na região de transferência até o substrato, para obter uma melhor compreensão sobre a formação de óxidos de alumínio, protetores contra a corrosão, a alta temperatura ($> 4000^{\circ}\text{C}$) e pressão. Como objeto de estudo foi selecionado o processo de aspersão térmica a arco elétrico, importante técnica na aplicação de revestimentos protetores, utilizando-se alumínio.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

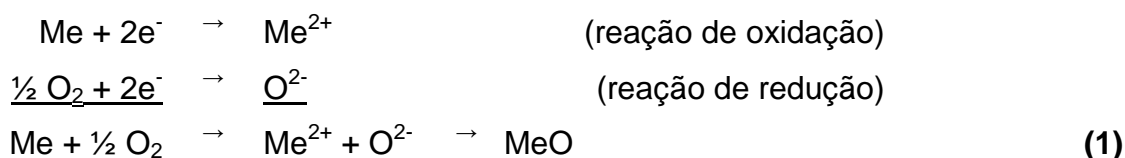
- i. Pesquisar os fenômenos de oxidação presentes no processo e de que forma podem ser controlados.
- ii. Analisar a influência dos parâmetros de AT/ASP na formação de óxidos e poros.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. CORROSÃO

A corrosão pode ser definida como sendo a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos.

Um material metálico em contato com a atmosfera oxidante corrói-se quimicamente pela transferência direta dos elétrons que cada átomo do metal cede à átomos do oxidante (na maioria dos casos é o oxigênio).



A quase totalidade dos metais usados industrialmente (Fe, Cu, Al, Zn, entre outros) bem como suas ligas, é suscetível de sofrer corrosão quando exposta a agentes oxidantes como por exemplo oxigênio, enxofre, halogênios, dióxido de enxofre (SO₂), gás sulfídrico (H₂S) e vapor de água. Esse comportamento resulta do fato das reações desses metais com esses oxidantes serem exotérmicas sendo, portanto, termodinamicamente possíveis.

De acordo com Pilling e Bedworth (1923) a relação entre volume do óxido formado e volume do metal consumido é:

$$\frac{\text{Volume óxido}}{\text{Volume metal}} = \frac{M}{nmD} \quad \text{(2)}$$

sendo:

M: massa molecular do óxido

D: densidade do óxido

m: massa atômica do metal

n: número de átomos metálicos na fórmula molecular do óxido (exemplo, n= 2 para o Al₂O₃)

d: densidade do metal

Pilling e Bedworth (1923) propuseram que a resistência de oxidação deveria estar relacionada à relação de volume de óxido e metal por átomo grama de metal. Uma relação de volume de menos que 1,0 produz uma película insuficiente para cobrir o metal sendo não protetora. Semelhantemente, uma relação muito maior que 1,0 tende a introduzir grande tensão de compressão na película causando baixa resistência à oxidação devido a trincas. A relação ideal, de acordo com estes investigadores, estaria perto de 1,0.

Alguns valores dessa relação são apresentados na Tabela 1. Como mostrado, esta relação não prediz resistência de oxidação com precisão, embora haja alguma previsão qualitativa. Em geral, metais com relações de volume menor que 1,0 formam óxidos não protetores, como os com relações de volume muito altas (2 a 3). Para estar protegida da reação de oxigênio uma película de óxido tem que possuir boa aderência, alto ponto de fusão, boa plasticidade a alta temperatura para resistir à fratura, e baixa condutividade elétrica ou baixos coeficientes de difusão para íons de metal e oxigênio. Para temperaturas cíclicas o metal e o óxido deveriam possuir coeficientes semelhantes de expansão. Deste modo, a resistência de oxidação de um metal ou liga depende de vários fatores complexos (PONTE, 2003).

TABELA 1. RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DE ALGUNS METAIS

Metal	Óxido	Volume Óxido/Volume Metal
Ca	CaO	0,41
Al	Al ₂ O ₃	1,24
Zn	ZnO	1,58
Ni	NiO	1,60
Cu	Cu ₂ O	1,71
Fe	Fe ₂ O ₃	3,6

FONTE: GENTIL (1982).

Conclui-se, então:

- a) metais cujos óxidos ocupam menores volumes do que os metais consumidos, fornecem películas porosas não protetoras pois a película é formada sob

tração, o que favorece a fratura, expondo conseqüentemente a superfície metálica.

- b) metais cujos óxidos ocupam maiores volumes do que os metais formam películas contínuas protetoras pois a mesma é formada sob compressão.

Desta maneira, o cálcio não forma película protetora contínua; o ferro, níquel e cobre formam películas compactas e o alumínio forma película compacta e contínua.

Em temperaturas elevadas, onde o decréscimo de energia livre é menor, a reação é mais favorecida cineticamente e a velocidade de oxidação é consideravelmente maior. A possibilidade de formação de um óxido, sulfeto ou outro composto, sobre um determinado material metálico pode ser determinada termodinamicamente pelo cálculo de variação de energia livre do sistema respectivo: metal e oxigênio formando óxido, ou metal e enxofre formando sulfeto, ou metal, e outra substância qualquer formando o composto correspondente.

A Tabela 2 apresenta os valores de ΔH° (variação de entalpia) e ΔG° (variação de energia livre) para alguns óxidos. Dentre os compostos descritos nesta tabela, a formação do óxido de alumínio é mais favorável.

Quanto mais negativo o valor de ΔH o produto é energeticamente mais estável que o reagente em seu estado padrão (T, p), então calor é liberado e a reação é exotérmica. Quanto mais negativo o valor de ΔG há maior espontaneidade em função das propriedades do sistema (MAHAN; MYERS, 1997):

$\Delta G = 0$ reversível a p e T constantes – equilíbrio

$\Delta G < 0$ irreversível a p e T constantes – espontâneo

$\Delta G > 0$ reação direta não espontânea mas inversa espontânea

Embora o nitrogênio seja o componente de maior porcentagem no ar, tem pouca influência na oxidação dos metais aquecidos ao ar, sendo completamente superado pelo oxigênio.

TABELA 2. VALORES DE ΔH° E ΔG°

Óxido	ΔH° (kJ. mol ⁻¹ de óxido), 25°C	ΔG° (kJ. mol ⁻¹ de óxido), 25°C
Al ₂ O ₃	- 1670,6	- 1582,0
SiO ₂	- 851,2	- 797,0
Fe ₂ O ₃	- 830,9	- 749,7
CaO	- 635,0	- 604,0
NiO	- 244,5	- 216,4

FONTE: GENTIL (1982).

NOTA: DADOS EQUIVALENTES AOS ELEMENTOS ENCONTRADOS POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (TABELA 16).

O oxigênio é capaz de combinar-se com a maior parte dos demais elementos com geração de calor. Entretanto, em geral é necessário o aquecimento a uma certa temperatura (OHLWEILER, 1973).

O oxigênio diatômico se dissocia termicamente, alcançando a proporção de oxigênio atômico em equilíbrio sob 1 atm 3×10^{-39} % a 0°C, 1 % a 2300°C e 96% a 4730°C. O oxigênio atômico não tem existência estável, conforme se desprende, do calor de dissociação do oxigênio diatômico que é igual a 494,8 kJ.mol⁻¹. O oxigênio atômico reverte-se rapidamente à forma diatômica e reage com oxigênio diatômico segundo a Equação (3) (OHLWEILER, 1973).



Porém, o ozônio assim formado é convertido em oxigênio diatômico por nova colisão com oxigênio atômico:



O oxigênio atômico reage lentamente com hidrogênio formando água. Também é lenta a reação com monóxido de carbono (CO).

3.2. ALUMÍNIO

O alumínio é um elemento químico metálico que faz parte do Grupo 13, ou Família IIIA da Tabela Periódica dos Elementos. Possui número atômico 13, o estado de oxidação mais comum é o +3 e sua configuração eletrônica é $[\text{Ne}]3s^2 3p^1$ (COUTINHO, 1980). O alumínio possui ponto de fusão de 660°C (pureza de 99,80%) e ponto de ebulição de 2467°C (LEE, 1996).

Com relação a ordem de resistência mecânica de alguns metais, o alumínio ocupa o sexto lugar de acordo com esta ordem crescente: cobre, níquel, ferro, magnésio, zinco, alumínio, chumbo, estanho e cobalto (JEFFERSON; WOODS, 1954).

O alumínio segue o ferro/aço entre os metais de maior consumo, sendo o mais importante dos metais não-ferrosos. A variedade do uso do alumínio está relacionada com suas características físico-químicas, com destaque para seu baixo peso específico, comparado com outros metais de grande consumo, resistência à corrosão, alta condutibilidade térmica e elétrica e infinita reciclagem (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2007).

O alumínio foi descoberto por Humphrey Davy em 1809, tendo sido isolado pela primeira vez em 1825 por H. C. Oersted. Porém, apenas em 1886 foi desenvolvido um processo industrial econômico de redução. Neste ano, dois cientistas trabalhando independentemente, Charles Martin Hall nos Estados Unidos e Paul Louis Héroult na França, inventaram o mesmo procedimento eletrolítico para reduzir a alumina em alumínio (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2007).

O alumínio é o elemento metálico mais abundante e o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre. Além de sua larga ocorrência em minerais silicatos, o alumínio é também encontrado em grandes depósitos de bauxita, $\text{AlO}(\text{OH})$, que é a principal fonte de alumínio e é refinada pelo processo Bayer (LEE, 1996), de acordo com a Figura 2.

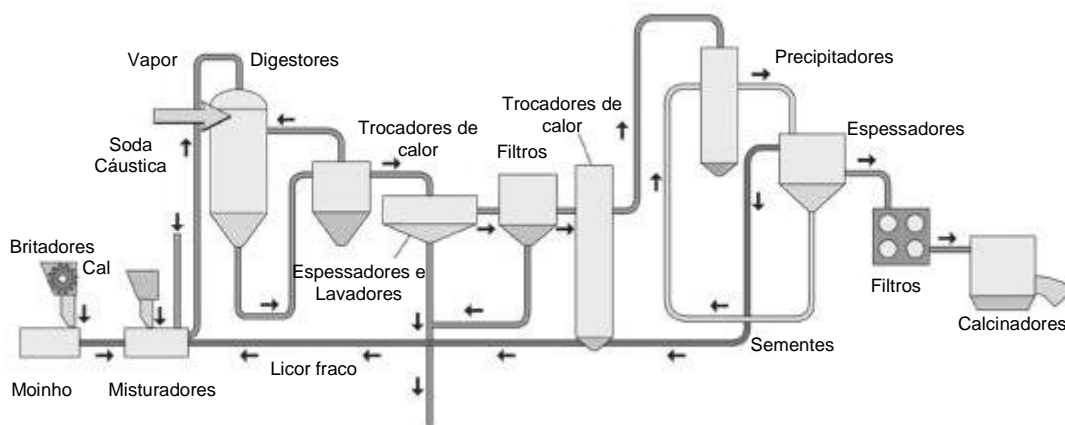
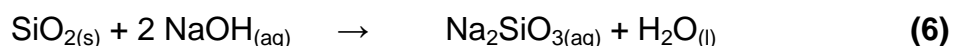
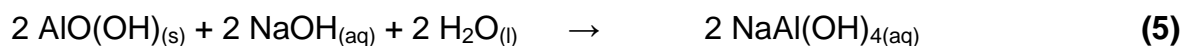


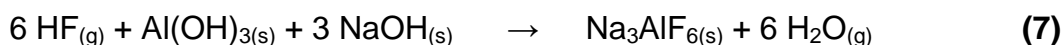
FIGURA 2. DIAGRAMA DE REFINARIA PARA OBTENÇÃO DO ALUMÍNIO.

FONTE: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2007.

O primeiro passo é dissolver o minério em uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH). A bauxita tem caráter anfótero, e dissolve-se formando aluminato de sódio, NaAl(OH)_4 . As rochas sílicas dissolvem-se formando silicato de sódio, Na_2SiO_3 , de acordo com as Reações (5) e (6) abaixo:



A solução de aluminato e silicato é resfriada e semeada com AlO(OH) ou Al_2O_3 , que precipita o Al(OH)_3 mas deixa o silicato em solução. O Al(OH)_3 resultante é colocado para reagir com HF (ácido redutor) e NaOH em um recipiente de chumbo para obter criolita, Na_3AlF_6 , de acordo com a reação abaixo. A criolita é usada para obter alumínio pelo processo Hall, reação de eletrólise.



No processo de eletrólise, a alumina é carregada de forma controlada, em um eletrólito fundido, formado por sais de criolita e fluoreto de alumínio. A passagem de corrente elétrica na célula eletrolítica promove a redução da alumina, decantando o alumínio metálico no fundo da célula e o oxigênio liberado reage com o ânodo de carbono, formando dióxido de carbono, CO_2 . A temperatura da eletrólise é entre 800 e 1000°C. A Figura 3 mostra o diagrama de uma célula de redução. Em valores

aproximados são necessários 5 kg de bauxita para produzir 2 kg de alumina e 1 kg de alumínio primário pelo processo de redução (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2007).

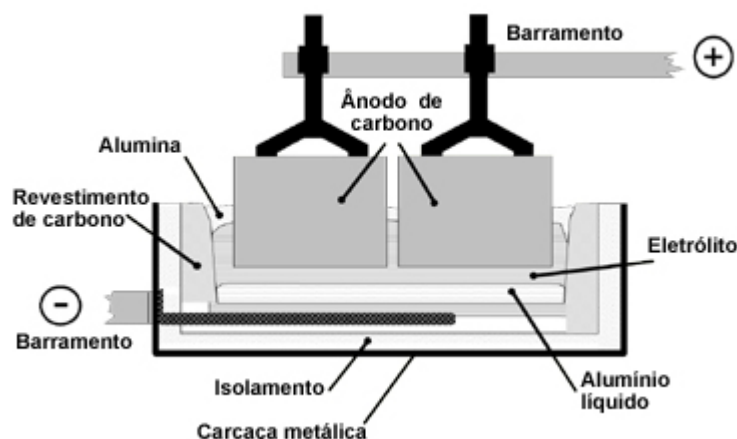


FIGURA 3. DIAGRAMA DE UMA CÉLULA DE REDUÇÃO PARA OBTENÇÃO DO ALUMÍNIO.

FONTE: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2007.

Quando o alumínio possuía custo elevado, as primeiras aplicações foram limitadas a trabalhos suntuosos, tais como estatuetas e placas comemorativas. No final do século XIX foi gradualmente utilizado em utensílios de cozinha e em alguns dos primeiros automóveis que já possuíam painéis revestidos de alumínio comercialmente puro; entretanto a resistência limitada do metal comercialmente puro restringia sua aplicação. Com o tempo as indústrias começaram a trabalhar na produção de ligas de alumínio com propriedades mecânicas mais elevadas (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2007). Atualmente o alumínio tem diversas aplicações, como:

- metal estrutural em aviões, navios, automóveis e trocadores de calor
- construção civil: portas, janelas, divisórias
- embalagens para bebidas, tubo de creme dental, papel alumínio
- cabos elétricos
- $\text{Al}(\text{OH})_3$ é muito usado como antiácido.

A composição química do alumínio e suas ligas é expressa em porcentagem, obedecendo à NBR 6834 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), 1981), que abrange o sistema de classificação e a densidade nominal das ligas de fundição e de alumínio primário em lingotes para refusão (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2007). O ponto de fusão das ligas é mais baixo do que o do alumínio (LEE, 1996).

A impureza mais prejudicial do alumínio é o ferro, que forma o composto Al_3Fe , devendo ser mantido em algumas ligas abaixo de 0,2-0,8%, pois reduz a trabalhabilidade (COUTINHO, 1980).

Uma liga muito utilizada - 3003 - contém 1,2% de manganês. Suas propriedades, principalmente a conformabilidade e a resistência à corrosão, são similares às do alumínio comercialmente puro, com propriedades mecânicas um pouco maiores, particularmente quando deformadas a frio (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2007).

As mais resistentes são as ligas da série alumínio-magnésio, disponíveis em vários formatos como lâminas, chapas, perfis, tubos, arames, entre outros. Elas também possuem elevada resistência à corrosão e são facilmente produzidas e soldadas (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2007).

As ligas tratadas termicamente de média resistência que contém magnésio e silício possuem elevada resistência à corrosão, mas perdem um pouco da sua trabalhabilidade. As que contêm cobre ou zinco como principais elementos de liga são tão resistentes quanto o aço estrutural porém necessitam de proteção superficial. Estas ligas são utilizadas quando a maior relação resistência/peso for a principal consideração, como na aviação (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2007).

Existem vários tipos de ligas de Al e a composição química utilizada neste trabalho possui código 1050, alumínio comercialmente puro, e seus dados estão descritos na Tabela 3.

As ligas 1050 e 1100 são caracterizadas pelo alumínio comercialmente puro sendo muito dúcteis no estado recozido, indicadas para deformação a frio. Estas ligas têm excelente resistência à corrosão, a qual é crescente com o aumento da pureza da liga. São aplicadas em equipamentos para indústrias alimentícias, químicas, bebidas, trocadores de calor, utensílios domésticos (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2007).

Há alguns catálogos e normas para a designação do alumínio (COUTINHO, 1980): ASTM, ALCOA, ASM, ALCAN, DIN 1712 e 1725 (normas alemãs), ABNT TB-57 de 1969, AA.

TABELA 3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LIGA 1050

LIGA	Elementos (% em peso)								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Outros (cada)	Al
AA/ABNT (NBR 6834)									
1050	0,25	0,40	0,05	0,05	0,05	0,05	0,03	0,03	99,50

FONTE: CASTOLIN EUTECTIC [19--].

A facilidade pela qual o alumínio pode ser fabricado em várias formas é uma de suas mais importantes vantagens. Depois do ferro, é o material mais utilizado na fabricação de peças. O alumínio pode ser fundido por qualquer método, pode ser laminado em qualquer espessura, chapas de alumínio podem ser estampadas, cunhadas, repuxadas e corrugadas. Pode ser extrudado numa infinidade de perfis de seção transversal constante e de grande comprimento e também pode ser forjado ou impactado (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2007).

Para a maioria das aplicações, o alumínio não necessita de revestimentos de proteção. Acabamentos mecânicos como polimento, jateamento ou escovamento satisfazem a maioria das necessidades. Onde a superfície pura do alumínio não é suficiente ou onde a proteção adicional é requerida, qualquer acabamento superficial da grande variedade existente pode ser aplicado como os acabamentos químico e eletroquímico (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2007).

O alumínio é um metal reativo com forte afinidade com o oxigênio (GUILLEN; WILLIAMS, 2006; BREThERICK, 1985) e, finamente dividido, se inflama ao ar aquecido, formando óxido com grande despreendimento de calor (OHLWEILER, 1973). A reação com oxigênio ocorre de acordo com a Reação **(8)**:



A energia livre de formação do óxido de alumínio é negativa, de acordo com a Equação (9):

$$\Delta G^{\circ}_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} = - 1582 \text{ kJ. mol}^{-1} \text{ a } 25^{\circ} \text{ C.} \quad (9)$$

A estrutura química do Al_2O_3 está indicada na Figura 4.

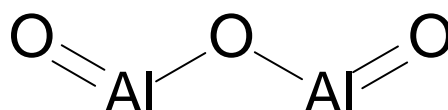
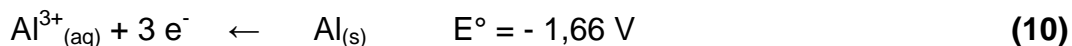


FIGURA 4. ESTRUTURA QUÍMICA DO Al_2O_3 .

FONTE: NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY, 2007.

O alumínio é um forte agente redutor, isto é, oxida (MAHAN; MYERS, 1997). O potencial padrão de redução do sistema $\text{Al}_{(s)}/\text{Al}_{(aq)}$ é:

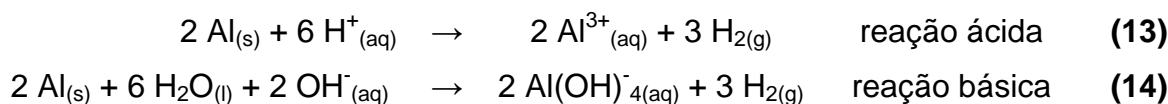


O potencial padrão mede a tendência dos reagentes de formar os produtos. A semi-reação acima é espontânea no sentido da direita para a esquerda e quanto mais negativo o valor de E° , mais espontânea será a reação neste sentido.

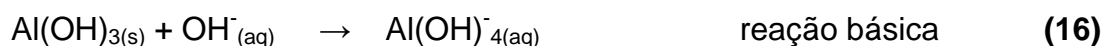
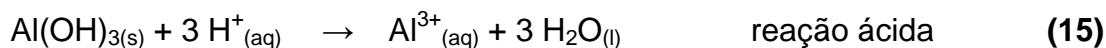
Há evidência (RAIJOLA; DAVIDSON, 1956) de que quando o Al dissolve-se anodicamente, inicialmente formam-se Al^{3+} e Al^{+} , e então o íon monovalente reduz a H_2O para formar o íon trivalente com evolução de H_2 , segundo as Reações (11) e (12) (UHLIG, 1975):



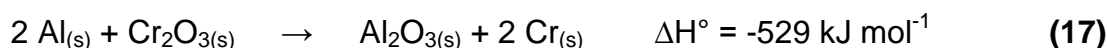
O alumínio possui caráter anfótero, dissolve-se tanto em bases quanto em ácidos. Reações anfóteras do alumínio:



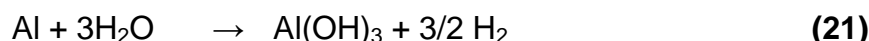
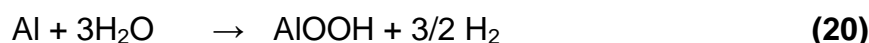
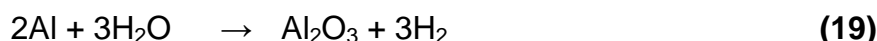
Os hidróxidos e óxidos de alumínio também são anfóteros, em soluções aquosas de pH intermediário a solubilidade é muito baixa:



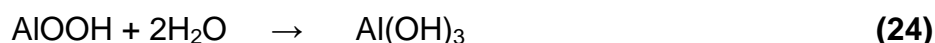
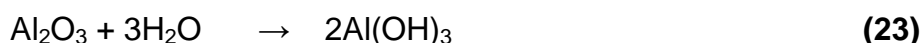
O óxido de alumínio, que é comumente chamado de alumina, é um composto extremamente estável. Esta estabilidade é evidenciada pela habilidade do alumínio em reduzir muitos óxidos metálicos aos metais correspondentes na reação termita. A Equação (17) traz um exemplo:



O alumínio pode formar um ou mais compostos conforme as seguintes Reações (RODRIGUEZ, 2003):



Reações entre o filme de óxido, formado na superfície, com água e/ou umidade são controladas pela pressão de vapor de água ($p_{\text{H}_2\text{O}}$) e pela temperatura (RODRIGUEZ, 2003).



Camadas de óxidos desenvolvidas a temperatura ambiente atingem espessura de 2-4 nm após várias horas (WEFERS; MISRA, 1987).

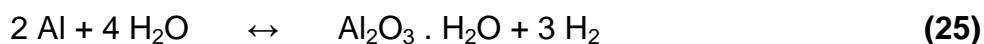
O efeito do vapor de água na oxidação do alumínio puro não é claramente conhecido. Sob temperaturas acima de 377°C, os mecanismos parecem ser semelhantes em atmosferas secas e úmidas. Os produtos de reação são Al_2O_3 e H_2 , de acordo com a Reação (19). A evidência da formação de hidróxidos não foi acusada. Nem a composição nem a morfologia do filme na superfície do alumínio são uniformes (WEFERS; MISRA, 1987).

Em altas temperaturas e pressões, os produtos de reação são o diásporo α - AlOOH e o corundum α - Al_2O_3 (ALWITT, 1976).

Basicamente a estabilidade química do Al se produz pela sua reação com o oxigênio contido no ar, formando um filme de óxido de alumínio denominado hidrargilita ou gibbsita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sistema cristalino monoclinico. O crescimento do filme de óxido depende da temperatura e da umidade. A hidrargilita, após algumas semanas de exposição ao ar e a temperatura ambiente, forma a bayerita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ de maior espessura que a hidrargilita que também possui sistema cristalino monoclinico (PAREDES, 1998).

Pelo efeito do aquecimento do Al na presença de ar (temperaturas > 100°C), se produz o aumento da espessura do filme de óxido. O aumento do filme inicia-se a partir da bayerita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, e após algum tempo forma-se a boehmita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sistema cristalino romboédrico. O filme de boehmita é 100 vezes mais espesso e pode atingir resistência química de 10 a 40 vezes superior à bayerita. A boehmita pode-se apresentar de duas formas: como boehmita- γ L e como boehmita- γ S; a boehmita- γ S é dificilmente solúvel, sendo mais favorável para a proteção frente à corrosão (REIPRICH; VON ZWEHL, 1959). A transição para a transformação de γ L \rightarrow γ S é mais rápida quanto maior for a temperatura (PAREDES, 1998).

A película de óxido natural, responsável pela estabilidade química do alumínio, é formada por Al_2O_3 amorfo incolor e é predominantemente isenta de poros. A camada superior desta película é coberta de forma homogênea de bayerita e se, esta mesma película for submetida a vapores de água a boehmita é formada, de acordo com a Equação (25) (REIPRICH; VON ZWEHL, 1959):



Segundo Rodriguez (2003), o processo de passivação é complexo e conseqüentemente as tentativas de explicá-lo são geralmente restringidas às distintas partes do processo. Normalmente, pode-se dividir os processos nos seguintes estágios:

- Adsorção química inicial do ar, ou do oxigênio puro
- Crescimento de uma fina película, não necessariamente um óxido
- Término da passivação devido à saturação
- Resistência ou sacrifício da superfície ao eventual ataque do meio corrosivo

A parte mais externa do filme contínuo é formada por hidróxidos, mas devido à alta afinidade do alumínio com o oxigênio admite-se que a região mais externa do filme é óxido recoberto por moléculas de água, dificultando diferenciar óxidos hidratados de hidróxidos (RODRIGUEZ, 2003).

A bayerita forma-se sobre as superfícies de alumínio quando exposto à umidade e a boehmita quando exposto ao vapor de água (REIPRICH; VON ZWEHL, 1959).

A película protetora de Al_2O_3 apresenta alta resistividade elétrica (dificulta a difusão de elétrons retardando a corrosão) e pouco transporte catiônico, pois praticamente não há vazios na rede catiônica (o movimento de cátions será tanto mais difícil quanto menos lugares vazios existirem na rede catiônica). A película de Al_2O_3 é invisível a olho nu e possui de 50 a 200 Å. Observa-se que quanto mais tênue, mais aderente é a película (GENTIL, 1982).

A alumina, Al_2O_3 , ocorre principalmente em duas formas cristalinas denominadas $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou corundum e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e existe também uma forma fibrosa comercial. O corundum é um mineral e também pode ser sintetizado aquecendo-se $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ acima de 1000°C. É extremamente duro, valor 9 na Escala de Mohs (ALCAN, 1993) e é usado no polimento de vidros. Uma forma impura do corundum, contaminada com óxido de ferro e sílica é conhecida como esmeril e é usada para fabricar lixas para polir metais. O corundum tem ponto de fusão superior a 2000°C, sendo utilizado como material refratário (LEE, 1996).

A γ - Al_2O_3 é sintetizada pela hidratação do $\text{Al}(\text{OH})_3$ abaixo de 450°C , e ao contrário da α - Al_2O_3 , dissolve-se em ácidos, água e é utilizada para cromatografia (LEE, 1996).

Outras formas em que se pode apresentar o Al_2O_3 são: β - Al_2O_3 , χ - Al_2O_3 , κ - Al_2O_3 , θ - Al_2O_3 , η - Al_2O_3 , ρ - Al_2O_3 e δ - Al_2O_3 (RODRIGUEZ, 2003).

A Tabela 4 exhibe a relação de hidróxidos e óxidos de alumínio.

TABELA 4. RELAÇÃO DE HIDRÓXIDOS E ÓXIDOS DE ALUMÍNIO

Nome do Mineral	Composição Química	Fórmula Química	Forma Cristalina	Nomenclatura ALCOA (1930)
Hidrargilita/ Gibbsita	Trihidróxido de alumínio	γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Monoclínica/ Triclínica	Alfa alumina trihidrato
Bayerita	Trihidróxido de alumínio	α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Monoclínica	Beta alumina trihidrato
Nordstrandita	Trihidróxido de alumínio	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Triclínica	-
Boehmita	Hidróxido óxido de alumínio	γ - AlOOH ou α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ortorrômbica	Alfa alumina monohidrato
Diásporo	Hidróxido óxido de alumínio	α - AlOOH ou β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ortorrômbica	Beta alumina monohidrato
Corundum	Óxido de alumínio	α - Al_2O_3	Romboédrica	Alfa Alumina

FONTE: WEFERS; MISRA (1987); RODRIGUEZ (2003).

A nordstrandita possui estrutura e características de crescimento muito similares à bayerita e seu retículo cristalino parecido com o da bayerita e da hidrargilita (WEFERS; MISRA, 1987).

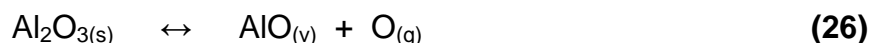
Além dos minerais citados na Tabela 4, há um trihidróxido de alumínio chamado doyleita de simetria triclínica e com fórmula química $\text{Al}(\text{OH})_3$ e um hidróxido-óxido de alumínio chamado tohdita de simetria hexagonal e fórmula química $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Há ainda dois sub-óxidos de alumínio confirmados em fase gasosa: Al_2O e AlO embora identificações espectroscópicas de outros compostos,

tais como Al_2O_2 e AlO_2 tenham sido relatadas em altas temperaturas (WEFERS; MISRA, 1987).

Um dos métodos para obtenção da alumina é através da desidratação dos compostos citados na Tabela 4. A obtenção da forma final de Al_2O_3 depende do composto inicial que sofrerá a desidratação e da temperatura utilizada no processo (RODRIGUEZ, 2003). Weiping e Brown (1999) confirmam que a hidratação de Al_2O_3 em temperaturas variáveis até 55°C produziu bayerita.

Quando a alumina cristalina contém traços de certos íons de metais de transição, pode adquirir belas cores. O rubi é uma α -alumina que contém pequena quantidade de Cr^{3+} , enquanto a safira azul é uma α -alumina contaminada por Fe^{2+} , Fe^{3+} e Ti^{3+} (MAHAN; MYERS, 1997).

O Al_2O_3 volatiliza a temperaturas muito elevadas, provavelmente dissociando segundo a Reação (26) (OHLWEILER, 1973):



O sistema alumina-água tem sido muito estudado e a seqüência de fases deste sistema com aumento de temperatura ou ordem cristalina está descrita abaixo (WEFERS; MISRA, 1987):

- Géis

- Trihidróxidos de Alumínio:

- a) Hidrargilita – bauxita. Geralmente contém íons alcalinos que estabilizam sua estrutura.
- b) Bayerita – mais densa que hidrargilita.
- c) Nordstrandita - possui estrutura parecida com a bayerita e o retículo cristalino entre o da bayerita e o da hidrargilita.
- d) Doyleita – possui empacotamento similar ao da hidrargilita triclinica e o da nordstrandita. Possui como contaminantes: SiO_2 , FeO , N_2O , CaO .

- Hidróxidos-Óxidos de Alumínio

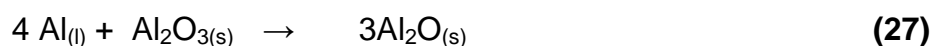
- a) Boehmita γ -AlOOH - bauxita. Precipita perto de 100°C.
- b) Diásporo α -AlOOH – formado em alta pressão e acima de 400°C, mas também em pressão e temperatura ambientes. Cresce em corundum natural, formado pelo desgaste da ação atmosférica do óxido de alumínio.
- c) KI-Al₂O₃ ou Tohdita 5 Al₂O₃ . H₂O – formado entre 377 a 527°C e pressão de 100 a 300 bar (98,69 a 296,07 atm). A desidratação ocorre entre 827 e 927°C, transformando-se em AlOOH. Possui retículo cristalino parecido com o da κ -Al₂O₃.

- Óxido de Alumínio

- a) Corundum α -Al₂O₃ – único óxido de alumínio estável termodinamicamente. Formado pela desidratação térmica dos hidróxidos de alumínio. Possui ponto de fusão de 2054°C (+/- 6°C) e ponto de ebulição de 3530°C.

- Sub-Óxidos de Alumínio

Os únicos sub-óxidos de alumínio confirmados são o Al₂O_(s) e o AlO_(s), mas identificações espectroscópicas de outras formas, como Al₂O_{2(g)} e AlO_{2(g)} foram descritas em altas temperaturas na fase gasosa. As Reações **(27)** e **(28)** foram estudadas entre 1027 e 2027°C:



O estudo indicou a formação de Al₂O e AlO sólidos acima de certas temperaturas. A 1027°C as reações não ocorreram mas entre 1100 e 1500°C a Reação **(27)** ocorre. Entre 1500 e 1600°C ambas as reações ocorreram e acima de 1600°C, apenas formou-se o produto da Reação **(28)**. Sob resfriamento ou rápida têmpera, os dois produtos formam de forma desproporcional Al e Al₂O₃.

As Tabelas 5-7 exibem valores termodinâmicos para alguns compostos de alumínio.

TABELA 5. DADOS TERMODINÂMICOS (25°C)

COMPOSTOS	ΔH°_f (kJ. mol ⁻¹)	ΔG°_f (kJ. mol ⁻¹)
Al ₂ O ₃ . 3H ₂ O hidrargilita	- 2586,549	- 2310,125
α-Al(OH) ₃ bayerita	- 1276,120	- 1138,706
Al ₂ O ₃ . H ₂ O boehmita	- 1980,706	- 1831,433
Al ₂ O ₃ . H ₂ O diásporo	- 1999,115	- 1842,033
Al ₂ O ₃ α-corundum	- 1675,692	- 1582,271

FONTE: BARIN; SAUERT (1993).

TABELA 6. DADOS TERMODINÂMICOS (227°C)

COMPOSTOS	ΔH°_f (kJ. mol ⁻¹)	ΔG°_f (kJ . mol ⁻¹)
Al ₂ O ₃ . 3H ₂ O hidrargilita	- 2588,026	- 2121,846
α-Al(OH) ₃ bayerita	- 1276,186	- 1045,254
Al ₂ O ₃ . H ₂ O boehmita	- 1981,929	- 1730,055
Al ₂ O ₃ . H ₂ O diásporo	- 2005,397	- 1733,948
Al ₂ O ₃ α-corundum	- 1676,054	- 1518,712

FONTE: BARIN; SAUERT (1993).

TABELA 7. DADOS TERMODINÂMICOS (2727°C)

COMPOSTO	ΔH°_f (kJ . mol ⁻¹)	ΔG°_f (kJ . mol ⁻¹)
Al ₂ O ₃ α-corundum	- 2099,365	- 707,899

FONTE: BARIN; SAUERT (1993).

Analisando os valores de ΔH°_f e ΔG°_f descritos nas Tabelas 5-7, pode-se fazer algumas comparações. À temperatura ambiente, o composto mais favorável a ser formado é a hidrargilita o que pode ser explicado devido à sua hidratação. Na temperatura de 227°C a hidrargilita também é a mais favorável de ser formada e dados em altas temperaturas, como 2727°C, apenas está disponível para α-corundum.

A condição da estabilidade termodinâmica do filme óxido em soluções aquosas pode ser expresso pelos diagramas de Pourbaix (1966) (potencial v/s pH), como mostra a Figura 5. Pourbaix mostrou que se podia prever a resistência à corrosão através do diagrama termodinâmico potencial x pH, no qual as reações termodinâmicas do sistema metal - eletrólito estariam representadas. Estes diagramas mostram as condições teóricas de corrosão do Al na presença da água permitindo nessas condições a passivação do alumínio.

Através destes diagramas, são determinadas a área de corrosão do metal pela formação de compostos solúveis, áreas de passividade pela formação de fases sólidas e áreas de imunidade onde o metal é termodinamicamente estável. Esses diagramas são bastante úteis, sendo um exemplo de aplicação prática para proteção catódica. Entretanto, não apresenta nenhuma informação útil a respeito da corrosão por pites que ocorre na área de passividade.

A Figura 5a, refere-se à formação de um filme de passivação de hidrargilita, que passiva na faixa de pH de 4 a 9. A Figura 5b apresenta a formação do filme de passivação da boehmita, que passiva na faixa de pH de ~ 4,3 a 6,2.

O limite da faixa de pH varia com a temperatura, com a forma específica do filme de óxido presente e com a presença de substâncias que podem formar sais solúveis ou insolúveis com o Al. Na prática, o comportamento da corrosão no Al é determinado essencialmente pelo comportamento do filme óxido com respeito ao meio corrosivo. Casos de baixa resistência à corrosão são sempre correlacionados a uma mudança no filme óxido, principalmente no grau de hidratação e porosidade (PAREDES, 1998).

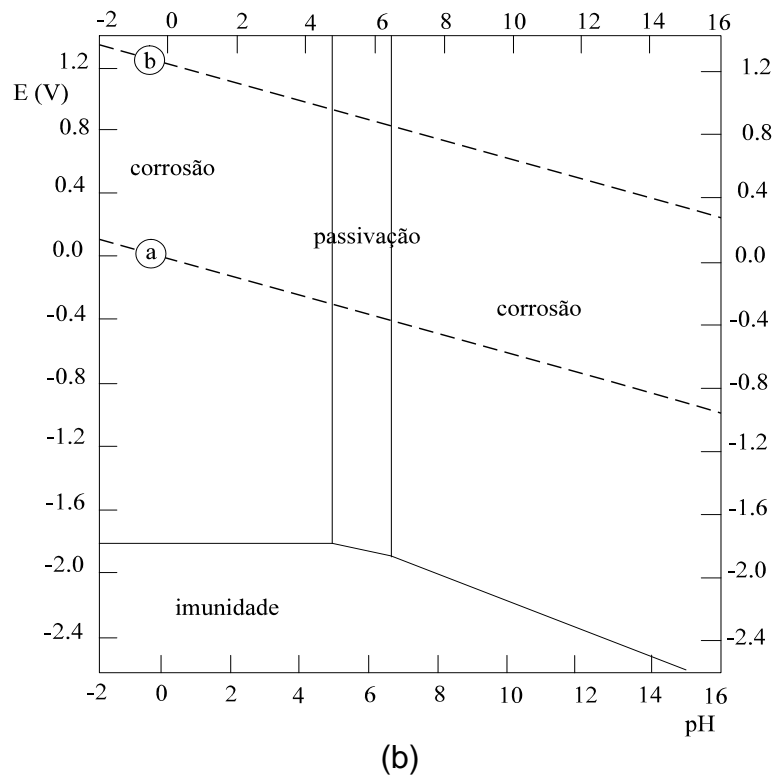
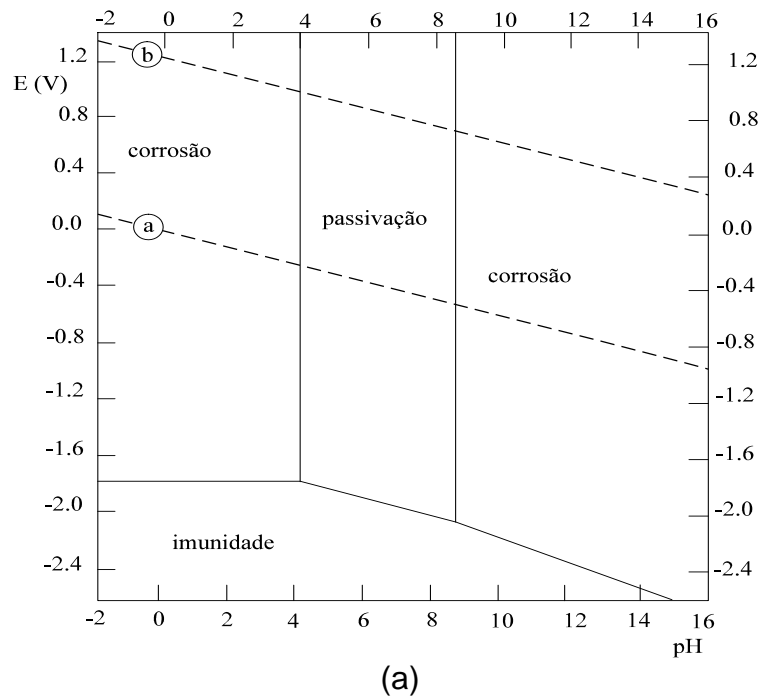


FIGURA 5. CONDIÇÕES TEÓRICAS DE CORROSÃO, IMUNIDADE E PASSIVAÇÃO DO ALUMÍNIO, A 25°C: (a) PASSIVAÇÃO DO FILME DE ÓXIDO - HIDRARGILITA $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (b) PASSIVAÇÃO DO FILME DE BOEHMITA $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

FONTE: POURBAIX, 1966.

comportamento do impacto pode envolver recobrimento da superfície, salpicos, deformação extensiva a altas taxas de tensão e rápida solidificação. O alto aquecimento das partículas leva à vaporização dos seus elementos constituintes (NEWBERY; GRANT; NEISER, 2005).

De acordo com os tipos de aplicação de revestimentos protetores, classificam-se três grandes grupos:

- Os que envolvem fusão do metal e do material de aporte
- Os que envolvem somente a fusão do material de aporte
- Os que envolvem processo de difusão

Diversos tipos de peças podem ser recuperadas através da AT, a escolha do processo depende do reparo que deseja-se obter. As aplicações têm maior peso na indústria metalúrgica, porém com o avanço tecnológico os processos estão sendo utilizados em outras áreas como: indústria aero-espacial, papel e celulose.

3.3.1. Oxidação na Aspersão Térmica

Um aspecto importante das camadas de metal termicamente aspergidas é a oxidação envolvida durante o processo. A oxidação de materiais aspergidos termicamente pode influenciar significativamente na composição de fase, microestrutura, propriedades e então no desempenho dos revestimentos. Óxidos interiores da camada modificam as propriedades do material depositado se comparado com o material de base. Óxidos metálicos são frágeis, seus coeficientes de expansão térmica são diferentes do que o metal ao redor e interrompem a uniformidade química das superfícies expostas aos ambientes corrosivos. Camadas de óxidos frágeis podem reduzir potencialmente a força e ductilidade do depósito. Em alguns casos, entretanto, óxidos metálicos aprimoram certas propriedades como resistência ao desgaste ou força sob carga compressiva (DESHPANDE; SAMPATH; ZHANG, 2005).

Substâncias ferrosas, por exemplo, oxidam facilmente na presença de O_2 e para amenizar essa questão utiliza-se um gás de transporte inerte, como o argônio. Mas, além de possuir custo elevado apenas ameniza a formação de óxidos no bico

da pistola e os resultados finais não são melhores do que quando se utiliza ar comprimido.

Li, Jiang e Riquier (2005) afirmam que o coeficiente de difusão para fora de um metal é muito maior do que o oxigênio para dentro na escala de óxidos, assim a oxidação dos metais geralmente ocorre na parte externa da superfície. A composição dos óxidos internos difere dos externos por causa da diferença da atmosfera oxidante local, pois existe uma menor pressão parcial de oxigênio disponível. Os óxidos internos estão geralmente localizados de forma randômica. As partículas oxidadas preferencialmente se formam nos contornos de grãos.

Segundo Wang *et al.* (1994), aumentando-se a pressão do gás de transporte, a velocidade do fluxo aumenta e com isso, no momento do impacto no substrato, as partículas rompem-se mais finamente. As partículas menores reagem mais rapidamente com o oxigênio por causa da grande área superficial. Assim, revestimentos aspergidos sob pressões maiores de gás tendem a exibir maior quantidade de óxidos. A oxidação e outras reações na gota podem influenciar a temperatura da mesma (NEWBERY; GRANT; NEISER, 2005).

Os materiais aspergidos por ASP são expostos diretamente numa atmosfera oxidante durante o processo, então a oxidação pode ocorrer em materiais sensíveis à corrosão (TANG; AJDELSZTAJN; SCHOENUNG, 2004).

De um modo geral, consideram-se as propriedades do revestimento dos materiais aspergidos como sendo mais duros e mais resistentes ao desgaste do que as ligas moldadas ou feitas com o mesmo material. Isto é devido à presença dos óxidos finos e uma combinação de endurecimento pelo resfriamento rápido das partículas aspergidas com o impacto sob o substrato. Resfriar-se de maneira rápida ajuda no endurecimento pela formação de formas metaestáveis e na formação de grãos finos dentro da partícula (DORFMAN, 2002).

O impacto do jato de gás pode causar oxidação na superfície da panqueca antes da chegada de uma nova gotícula fundida. A duração do tempo para a oxidação ocorrer é determinada pelo tempo entre duas sucessivas panquecas e isto depende da alimentação do arame, velocidade do *spray* e a eficiência de deposição do processo (DESHPANDE; GRANT; NEISER, 2005).

A oxidação pós-impacto ocorre na superfície mais externa da panqueca em solidificação, ao qual é exposta ao rico oxigênio da atmosfera. Quando novas gotículas chocam-se na panqueca já depositada, a cinética de espalhamento,

salpico e deformação são muito diferentes comparados ao substrato. A resistência térmica da camada oxidada é muito relevante mas o fator primário é o molhamento. Isto determina a natureza do contato entre as duas panquecas consecutivas e dita a taxa de solidificação e a microestrutura (DESHPANDE; GRANT; NEISER, 2005).

De acordo com Tang, Ajdelsztajn e Schoenung (2004), a composição e a microestrutura dos óxidos formados nos revestimentos são significativamente afetadas pelo conteúdo de oxigênio nos revestimentos.

A estrutura e as propriedades dos revestimentos depositados por AT dependem significativamente dos níveis de oxidação (SOBOLEV; GUILMANY, 1998).

Dallaire, Levert e Legoux (2001) em seus estudos relatam que os óxidos interlamelares mais internos reduzem a fragilidade aumentando a resistência da erosão por desgaste dos revestimentos.

O alto ponto de fusão do metal assegura, praticamente sempre, que o óxido esteja presente como uma película líquida quando a gota incide sobre o substrato.

3.4. ASPERSÃO TÉRMICA A ARCO ELÉTRICO

A aspersion térmica a arco elétrico (ASP) é um processo de deposição de revestimentos no qual é geralmente utilizado ar comprimido para transferir as partículas fundidas por um arco elétrico até um substrato. Sendo que o ar comprimido quando passa pelo arco elétrico ($T > 4000^{\circ}\text{C}$) dissocia permitindo que a atmosfera de transferência seja de oxigênio e nitrogênio atômicos.

Dentre as outras técnicas de aspersion térmica, é a que oferece maior taxa de deposição de materiais (DALLAIRE; LEVERT; LEGOUX, 2001). É um método com boa relação custo-benefício e é tradicionalmente usada para possibilitar resistência ao desgaste em pequenos componentes industriais ou resistência à corrosão em grandes estruturas como pontes, tubulações, navios, entre outros. Nestas aplicações, uma pistola, geralmente manual, é usada para formar uma camada com largura de 0,2-10 mm. Estão incluídos nos materiais da camada zinco, alumínio, e ligas base níquel assim como muitos graus de aços (HOILE *et al.*, 2004).

O processo envolve a projeção de gotas superaquecidas de metal em um substrato e é usado para depositar uma variedade de camadas protetoras anti-

corrosão, resistência ao desgaste e outras aplicações. Essas camadas são geralmente menores do que 1 mm de espessura e tem microestrutura lamelar em interseção devido a uma rede de discretas panquecas de gotas intercaladas (NEWBERY; RAYMENT; GRANT, 2004).

A aspersão a arco elétrico tem sido usada para filmes finos manufaturados (geralmente 10-30 μm), conchas de aço carbono posicionadas livremente em três dimensões para manufatura de matrizes ou formas em ferramentas de pressão e injeção de polímeros moduladores (HOILE *et al.*, 2004).

Os principais parâmetros que afetam a microestrutura de revestimentos ASP são: pressão do gás de transporte, tensão, corrente, distância de aplicação, pré-aquecimento e limpeza do substrato. As características morfológicas que mais são afetadas com as variações dos parâmetros são: adesão das partículas no substrato, quantidade e espessura dos óxidos interlamelares, formação de salpicos, distribuição de tamanho das partículas fundidas e dimensões das lamelas formadas no revestimento (HOILE *et al.*, 2004; NEWBERY; RAYMENT; GRANT, 2004; NEWBERY; GRANT; NEISER, 2005; PUKASIEWICZ, 2006).

O acionamento do mecanismo de alimentação contínua do arame pode ser feito por meio de pequena turbina movida a ar comprimido ou por motor elétrico. A energia cinética de projeção das partículas atinge 250 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Na unidade de controle são ajustados a alimentação dos arames, o suprimento de ar comprimido e a energia elétrica. O retificador de corrente contínua trabalha entre 18 e 40 V e permite operação com vários materiais puros ou ligas (sólidos e tubulares). A abertura do arco e o tamanho das partículas aumentam com a elevação da voltagem. A voltagem deve ser mantida nos níveis mais baixos para manter a estabilidade do arco. A temperatura gerada no arco elétrico alcança de 4000 a 6000°C e quaisquer materiais utilizados no processo são fundidos.

A pistola do processo a arco elétrico cria uma névoa de gotas metálicas através de um arco DC entre dois arames condutores. O arco funde a ponta dos arames, e um gás com alta pressão atomiza o material fundido e impulsiona as gotas resultantes no substrato com velocidade mínima de 100 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Uma densa camada é construída pela adição sucessiva de camadas de panquecas. No impacto com a superfície, as gotas aspergidas do arco elétrico estão superaquecidas, extremamente fluidas e espalham rapidamente sobre a superfície para replicar a topografia. Uma rápida solidificação pode prevenir completa fusão com a camada

anterior e também inibe o completo preenchimento de interstícios na estrutura da camada intercalada assim, a porosidade é uma característica das conchas aspergidas. Já que a pulverização não é realizada em atmosfera inerte, a oxidação das gotas conduz a óxidos entre as panquecas comprometendo a aderência das mesmas. As propriedades das camadas aspergidas termicamente são determinadas pelas propriedades das interfaces entre panquecas e as propriedades do próprio material aspergido (NEWBERY; RAYMENT; GRANT, 2004).

Na aspensão térmica a arco elétrico, a aspensão de gotículas metálicas fundidas é criada pelo impacto do gás de transporte com o consumível de arame no arco DC formado entre os arames (NEWBERY; GRANT; NEISER, 2005).

Na Figura 7 são mostrados os componentes normais de um equipamento a arco elétrico e um esquema da pistola onde em estão localizados em (a) o fluxo de ar comprimido primário e em (b) o fluxo de ar comprimido secundário.

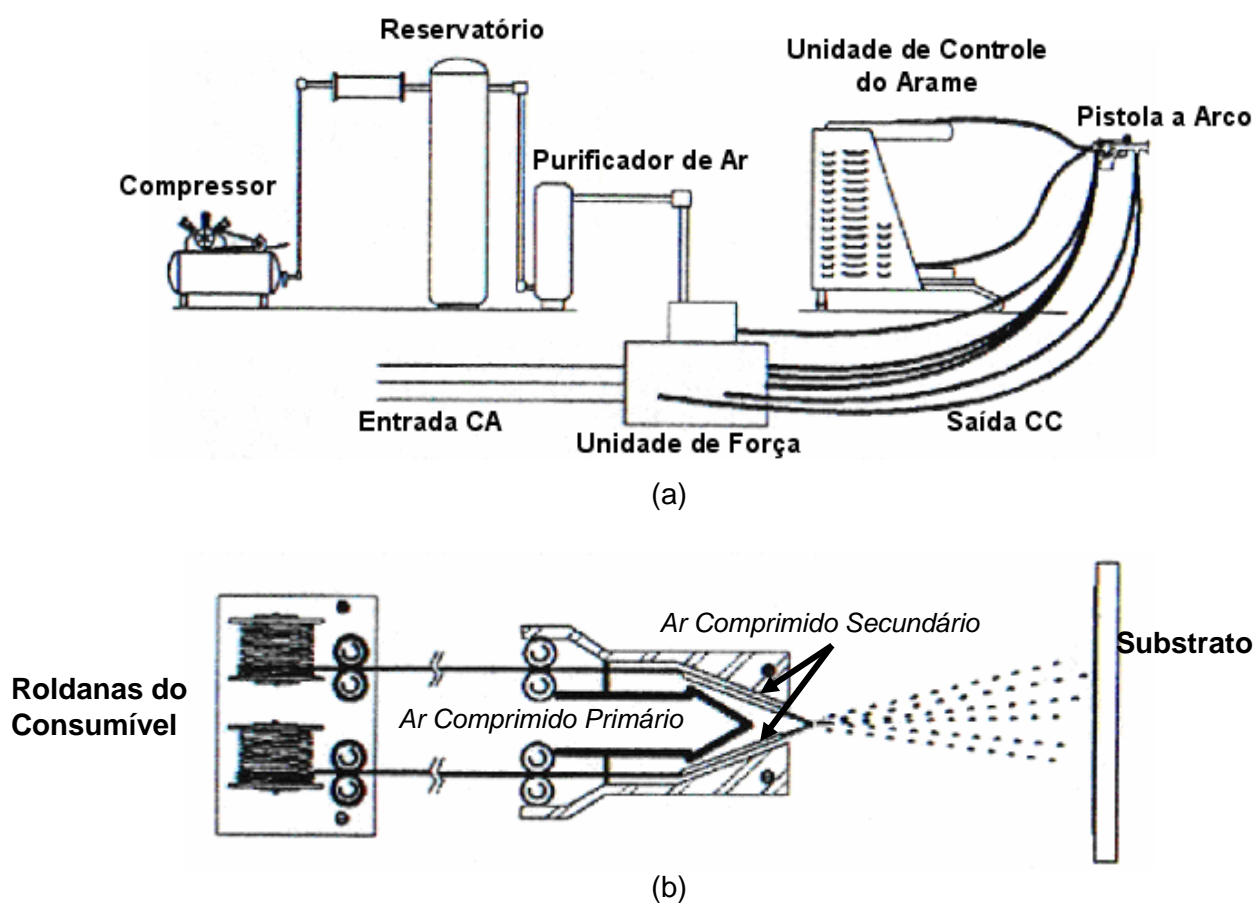


FIGURA 7. EQUIPAMENTOS DO PROCESSO A ARCO ELÉTRICO: (a) ESQUEMA DAS INSTALAÇÕES, (b) PASSAGEM DO AR COMPRIMIDO PRIMÁRIO E SECUNDÁRIO.

FONTE: ADAPTADO DE PAREDES, 2004.

Por causa das flutuações do arco elétrico e as alterações resultantes nas condições locais de atomização inerentes ao processo de aspersão térmica a arco, perturbações no perfil da superfície do depósito são inevitáveis. A amplitude das perturbações é relativamente alta por causa dos diâmetros relativamente grandes das gotas, e similarmente à natureza heterogênea das microestruturas aspergidas pelo arco elétrico (HOILE *et al.*, 2004).

3.4.1. Oxidação na Aspersão Térmica a Arco Elétrico

No arco elétrico, com a dissociação do ar comprimido em oxigênio e nitrogênio atômicos, são geradas condições favoráveis à oxidação, mais especificamente a passivação instantânea e benéfica do alumínio (RODRIGUEZ *et al.*, 2001).

Forças dinâmicas do fluxo do gás de transporte agem no arco e nas gotículas levando a diferentes tamanhos, o que pode determinar o conteúdo de óxido e porosidade dos revestimentos aspergidos (WANG *et al.*, 1994).

Kowalsky *et al.* (1992) em seus estudos, utilizaram o equipamento de Velocimetria Laser Dual Focus (*Dual Focus Laser Velocimetry – L2F*) para investigar o comportamento da partícula produzida por arco elétrico e constataram que a velocidade para o alumínio aspergido com ar comprimido chega a 180 m.s^{-1} e que a velocidade é maior com consumível de arame de menor diâmetro. Estes autores destacam ainda que partículas mais leves possuem maior energia cinética e os revestimentos produzidos com consumível de menor diâmetro possuem panquecas mais finas.

A formação de óxidos está relacionada com a atmosfera na qual partículas fundidas ou superaquecidas no bico das pistolas de cada processo de AT são transferidas e depositadas. As fontes de oxidação, de acordo com a Figura 8, são: o gás de transporte (Mecanismo 2), geralmente ar comprimido (FS, ASP), além disso, temos o ar do meio ambiente (Mecanismo 3) que envolve a zona de transferência das partículas e por último as partículas e/ou camadas já ancoradas ao substrato (Mecanismo 4) e que ficam expostas ao ar do meio ambiente após deslocamento da pistola. Rodriguez (2003) propôs mais um mecanismo de oxidação (Mecanismo 1) que localiza-se no arco elétrico (bico da pistola).

Rodriguez (2003) provou que os processos de oxidação no processo a arco elétrico ocorrem de acordo com quatro mecanismos, ou zonas de oxidação.

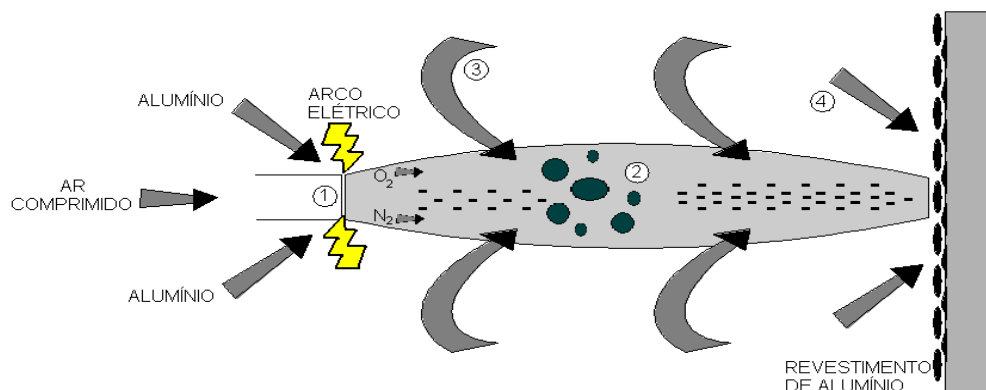


FIGURA 8. ESQUEMA DAS FONTES/ZONAS DE OXIDAÇÃO.

NOTA: O MECANISMO NÚMERO 1 INDICA O FATOR DE OXIDAÇÃO MAIS RELEVANTE NO PROCESSO ASP.

FONTE: RODRIGUEZ, 2003.

- Mecanismo 1 – fonte de calor (arco elétrico), partículas que têm o primeiro e mais relevante contato com ambiente oxidativo. Exclusivo para o processo ASP.
- Mecanismo 2 – considerando a oxidação entre a partícula e o gás de transporte (geralmente ar comprimido). Há a reação entre a partícula de oxigênio ou elementos oxidantes presentes nos gases expelidos pela pistola.
- Mecanismo 3 – o ar do meio ambiente que envolve a zona de transferência das partículas devido ao fluxo turbulento dos gases.
- Mecanismo 4 - partículas e/ou camadas já ancoradas ao substrato e que ficam expostas ao ar do meio ambiente após o deslocamento da partícula.

A oxidação pelos Mecanismos 2 e 3 é considerada como sendo o tempo em que a partícula leva até atingir o substrato (~1 ms). Pelo Mecanismo 4, o tempo para a oxidação é considerado em torno de 1 s (RODRIGUEZ, 2003).

A oxidação que ocorre na área de transferência tem sido pesquisada e modelada por vários grupos, de acordo com Deshpande, Sampath e Zhang (2005), dependendo fortemente da quantidade de oxigênio na área de transferência,

temperatura da partícula, natureza e turbulência do *spray*. Para estes autores, durante a oxidação na área de transferência uma camada de óxido é formada na partícula fundida devido a reações químicas entre a superfície da fase líquida e o oxigênio ou à difusão do oxigênio no líquido. A mistura turbulenta da parte líquida da partícula destrói a camada superficial dos óxidos e causa uma distribuição mais uniforme no *bulk* da partícula. Mas quando a temperatura começa a cair na parte final do trajeto, esses óxidos começam a solidificar-se e uma fina camada de óxido é formada em torno da gotícula.

Utilizando-se ar comprimido e alumínio pode ocorrer a formação de vários tipos de óxidos, entre eles um filme de passivação, e nitretos. Mudanças importantes são produzidas nas propriedades dos revestimentos obtidos por causa da formação dos óxidos e nitretos.

Deshpande, Sampath e Zhang (2005) verificaram em seus estudos que quanto maior a temperatura da partícula e a entrada de ar atmosférico na região de transferência, ocasiona oxidação significativa.

Podem-se utilizar gases que diminuam a oxidação do revestimento como o nitrogênio e argônio ao invés do ar comprimido (menor custo). Contudo, para o processo ASP a formação de óxidos é benéfica e o ar comprimido possibilita melhores resultados devido à formação dos óxidos. Em temperaturas elevadas, as reações de oxidação são favorecidas possibilitando maiores interações do oxigênio com o alumínio e nitrogênio, e também alumínio com nitrogênio formando nitretos de alumínio.

Segundo Britton (1988), na atmosfera do processo ASP há apenas oxigênio e nitrogênio dissociados quando o ar comprimido é utilizado.

Utilizando-se alumínio como consumível, a formação do óxido de alumínio está relacionada com a fonte de calor e com a atmosfera no arco elétrico onde o alumínio é fundido e transferido por ar comprimido até o substrato. Destaca-se ainda que a formação inicia à alta temperatura (> 4000°C) e no momento do impacto as partículas rompem o filme óxido permitindo a deposição do alumínio sendo possível a difusão do mesmo no substrato (RODRIGUEZ *et al.*, 2001).

Os teores de óxidos são variados, entre 5 e 15%, e a oxidação das partículas depende da fonte de calor (tensão/corrente), da distância pistola-substrato e pressão do ar comprimido (PAREDES; BUSCHINELLI; PIZA, 1987). O tipo de óxido formado

a altas temperaturas no processo ASP tem características da boehmita (hidróxido-óxido) (REIPRICH; VON ZWEHL, 1959).

Os diferentes momentos em que ocorre a oxidação podem ser analisados quando se alteram os parâmetros de processamento dos revestimentos depositados por ASP, por exemplo:

- redução na pressão de atomização aumenta o diâmetro médio das gotas diminuindo a relação área superficial/volume das partículas, diminuindo assim a oxidação e conseqüentemente a temperatura durante o arco voltaico e a projeção das partículas (HOILE *et al.* 2004; NEWBERY; RAYMENT; GRANT, 2005; PUKASIEWICZ, 2006;).
- diminuição da distância de deposição reduz o tempo de exposição ao ar e, portanto, a oxidação durante a projeção (HOILE *et al.*, 2004; NEWBERY; RAYMENT; GRANT, 2005; PUKASIEWICZ, 2006;).
- a redução na tensão do arco reduz a temperatura e então, a reatividade das partículas fundidas (NEWBERY; RAYMENT; GRANT 2005).
- modificações no bico que promovem um aumento na velocidade ou diminuição na distribuição de tamanho de partículas alteram a formação de óxidos de maneira análoga aos itens citados acima (PUKASIEWICZ, 2006).
- o gás de transporte é outro fator que afeta a formação dos óxidos, pois a deposição utilizando nitrogênio como gás de transporte reduz a quantidade de oxigênio do ar que reage com as partículas, diminuindo a quantidade de óxidos formados modificando principalmente a aderência entre as lamelas (HOILE *et al.*, 2004; NEWBERY; GRANT, 2006; PUKASIEWICZ, 2006).
- a composição química é outro fator importante para o fenômeno da oxidação, pois altera a quantidade de elementos de liga que promovem a formação de óxidos protetores, diminuindo assim a espessura dos óxidos interlamelares e a perda de elementos de liga. A modificação na viscosidade das partículas fundidas também altera a oxidação (SOBOLEV; GUILMANY, 1998; PUKASIEWICZ, 2006).

De acordo com Wang *et al.* (1994), resultados medidos por Espectroscopia Eletrônica Auger revelam que a porosidade diminui com o aumento da pressão do

gás e aumenta o conteúdo de óxidos, inclusive óxido de alumínio. O estudo mostra de forma qualitativa que a alta pressão do gás resulta em menores gotículas produzidas, e quantitativamente, que partículas fundidas com maior energia cinética se espalham e se deformam mais rapidamente no impacto aumentando assim a resistência do revestimento e diminuindo a porosidade.

Já Dallaire, Levert e Legoux (2001) concluem que revestimentos preparados com maior distância pistola-substrato possuem maior quantidade de óxidos. Hoile *et al.* (2004) também fizeram esta observação utilizando o nitrogênio como gás de arraste e revelaram que a velocidade do consumível afeta a formação de óxidos: maior velocidade, maior quantidade de óxidos formados porque a tendência de formar panqueca, que rapidamente oxida, é aumentada. Entretanto, o estudo aponta que a velocidade do consumível não é um parâmetro usual para o controle dos teores de óxidos.

De acordo com Paredes, Buschinelli e Piza (1987), para o processo ASP o pré-aquecimento é desnecessário, mesmo que melhore as propriedades de aderência da camada, porque a temperatura do substrato não influencia na formação de óxidos no bico da pistola.

A reação de oxidação é altamente exotérmica e o pequeno tamanho das partículas oferece uma grande área superficial disponível para oxidação. Elétrons passam do metal via efeito de tunelamento mecânico quântico ao oxigênio adsorvido na superfície do filme. Cátions formam-se na interface metal-óxido e ânions de oxigênio formam-se na interface óxido-ar. O forte campo elétrico estabelecido do lado oposto do filme fino de óxido restabelece os íons no filme. A reação de oxidação cessa quando a camada de óxido isolante se torna suficientemente densa para restringir tunelamentos adicionais de elétrons do núcleo metálico (GUILLEN; WILLIAMS, 2006).

A taxa de crescimento do óxido é mais sensível ao conteúdo de oxigênio do fluxo de ar atomizante do que a temperatura da partícula. Já é conhecido que o cisalhamento aerodinâmico induz circulações internas na partícula (GUILLEN; WILLIAMS, 2006).

A reação de oxidação ocorre contanto que haja diferença de velocidade entre a partícula líquida e o fluxo de ar, o qual cria o cisalhamento aerodinâmico e leva a circulação interna na partícula. As altas temperaturas que mantêm a partícula no estado líquido são causadas por uma reação contínua de oxidação do alumínio

fundido com o ar. O óxido que forma-se na superfície da partícula é conduzido para dentro da mesma e misturado com o alumínio líquido por movimento de convecção. A circulação interna afeta a quantidade de óxido nas partículas e como resultado o revestimento aspergido. Em contraste, uma partícula sem circulação interna (partícula sólida) formaria um filme contínuo e auto-limitante na superfície (que serve como barreira a oxidações adicionais) e a partícula teria quantidade duas vezes menor de óxido. Esta grande diferença reforça a hipótese que a circulação interna é um importante mecanismo de oxidação (GUILLEN; WILLIAMS, 2006).

Guillen e Williams (2006) citaram experimentos que mostraram que menos óxidos foram produzidos quando a aspersão é realizada em menor distância pistola-substrato e isto pode ser explicado porque a partícula tem menor tempo disponível para a oxidação contínua gerada pela circulação interna nas gotículas. Estes autores concluem que a circulação interna é o principal contribuinte para a oxidação do revestimento.

É importante controlar a extensão da formação de óxido durante a pulverização para o controle microestrutural e é necessário compreender como e onde a oxidação ocorre durante cada processo de aspersão. A contribuição de diferentes mecanismos de oxidação ao conteúdo de óxidos da camada não depende apenas dos parâmetros de aspersão, mas também da alimentação do consumível (DESHPANDE; SAMPATH; ZHANG, 2005).

A taxa de resfriamento das gotas quando a aspersão é realizada com nitrogênio é muito maior do que com ar comprimido, por causa da redução na oxidação (NEWBERY; GRANT; NEISER, 2005).

De acordo com Newbery, Grant e Neiser (2005) para ambos oxigênio e nitrogênio a temperatura diminui com o aumento da distância pistola-substrato. Estes pesquisadores citam ainda que um aumento no arco voltaico leva a um aumento na temperatura do arco. O aumento no arco voltaico diminui a velocidade de aspersão porque leva a uma diminuição no diâmetro das gotículas geradas na ponta dos arames.

A altitude na qual a aspersão é realizada afeta a quantidade de óxido. A porcentagem poderia ser incrementada operando em baixas altitudes, onde a pressão atmosférica e a pressão parcial de oxigênio são mais altas. O estudo de Guillen e Williams (2006) foi realizado a 1372 m de altitude e a quantidade de óxido

produzida foi menos do que a metade do valor aproximado para locais ao nível do mar (~18%).

3.5. PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DE DEPOSIÇÃO E DE REVESTIMENTOS DE ALUMÍNIO

Há pouca literatura sobre camadas de alumínio depositadas pelo processo AT/ASP (PAREDES; BUSCHINELLI; PIZA, 1987; RODRIGUEZ, 2003).

A conversão $\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ ocorre em maior ou menor grau em função da fonte de calor e do poder oxidante do gás de transporte. Pelo seu alto ponto de fusão (~2000°C), esse óxido funde e solidifica envolvendo as partículas da fase metálica. Para obtenção de uma boa aderência no processo ASP o alumínio deve ser aspergido a temperatura de no mínimo 4000°C (PAREDES; BUSCHINELLI; PIZA, 1987).

A formação do óxido de alumínio está relacionada com a fonte de calor e com a atmosfera no arco elétrico onde o alumínio é fundido e transferido por ar comprimido até o substrato. Destaca-se ainda que a formação inicia à alta temperatura (> 4000°C) e no momento do impacto as partículas rompem o filme óxido permitindo a deposição do alumínio (ancoramento mecânico). Admite-se pontos de micro-soldagem e probabilidade de ocorrer difusão do alumínio no substrato, atuando o mecanismo de aderência metalúrgico (RODRIGUEZ; SILVA; PAREDES, 2002).

Segundo Guillen e Williams (2006), as gotículas de alumínio permanecem no estado líquido em todo o trajeto até o substrato, já que as temperaturas estão muito acima da temperatura de fusão (660°C), contudo abaixo da temperatura de ebulição (2450°C). Os autores revelaram que uma “típica” gotícula do *spray* faz o trajeto com velocidade de 164 m.s⁻¹ e temperatura de 2000°C.

Rodriguez (2003) estudou camadas de alumínio depositadas por ASP e FS e, na análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), as superfícies depositadas por ASP possuíam maior número de salpicos, os quais geram mais óxidos protetores. Ainda no MEV, foi possível comparar a morfologia dos revestimentos utilizando ar comprimido, argônio e nitrogênio com e sem pré-aquecimento. Os revestimentos depositados com argônio geram mais salpicos e a

resistência à corrosão foi a seguinte: argônio, nitrogênio e ar comprimido (mais resistente). A realização do pré-aquecimento não trouxe nenhuma diferença significativa e nitretos foram formados na presença de ar comprimido e nitrogênio. Rodriguez (2003) realizou ensaio de névoa salina e após este teste, os corpos de prova foram submetidos à análise de Raios-X. No revestimento obtido através do processo à chama com pré-aquecimento foi identificada a bayerita como fase principal, além de boehmita e hidrargilita e, no revestimento obtido através do arco elétrico sem pré-aquecimento, o composto principal identificado foi o alumínio, além da presença de bayerita e boehmita.

Quando o alumínio é utilizado para a metalização, o óxido de alumínio é formado em maior quantidade no arco (Mecanismo 1, o qual ocorre na fonte de calor, ou seja, no arco elétrico).

A distância pistola-substrato é considerada fundamental na obtenção de níveis baixos (< 5%) de porosidade, o que pode ser observado através da Figura 9.

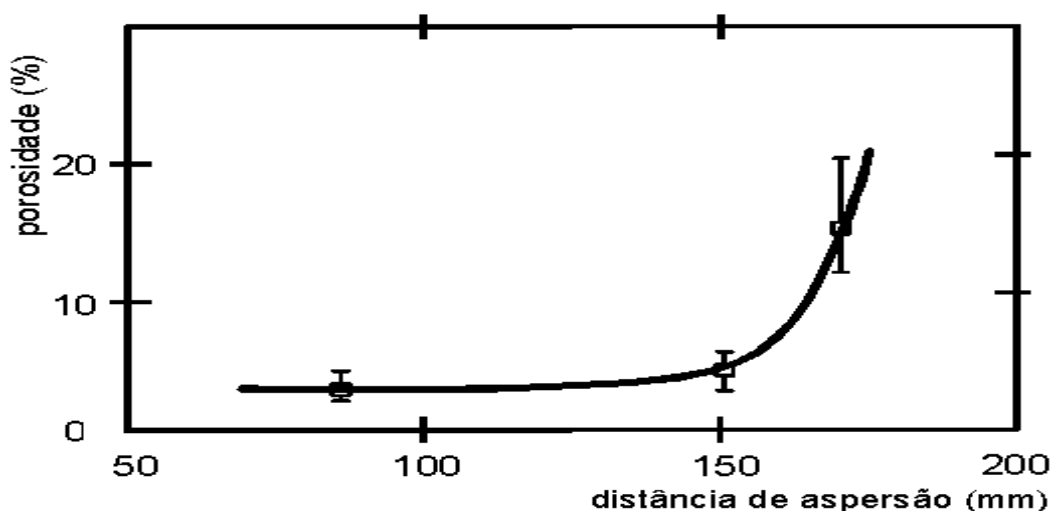


FIGURA 9. RELAÇÃO ENTRE POROSIDADE E DISTÂNCIA DE ASPERSÃO – ASP.

NOTA: CONSUMÍVEL: ARAME DE Al 5% Si, SUBSTRATO: AÇO CARBONO, CORRENTE: 150 A, VOLTAGEM: 27,5 V, PRESSÃO DO AR DE ATOMIZAÇÃO: 0,45 MPa (4,44 atm).

FONTE: PAREDES, 1998.

Segundo dados da literatura (PAREDES, 1998) a proteção contra a corrosão (em especial atmosferas marinhas) é beneficiada pela presença de conteúdos de óxidos na faixa de 2,5% a 3,0% no processo ASP, embutidos na camada e os formados na superfície da camada de Al.

Os revestimentos de alumínio quando aplicados com espessuras superiores a 230 μm fornecem tanto proteção catódica quanto por barreira. Caso a espessura seja inferior a este valor, o revestimento é consumido agindo com ânodo de sacrifício. Em temperaturas superiores a 550°C e até cerca de 900°C, deve-se usar o processo a arco elétrico (espessura mínima de 200 μm). Este procedimento se ajusta a ambientes com gases sulfurosos sendo também bastante conveniente para a proteção de ligas à base de níquel. A Tabela 8 traz informações sobre a espessura adequada do revestimento de acordo com o ambiente corrosivo.

TABELA 8. ESPESSURA DOS REVESTIMENTOS EM FUNÇÃO DO AMBIENTE CORROSIVO (μm)

Al	Marinho	Imersão em água doce	Imersão em água do mar	300–600°C
5-10 anos	175-200	175-200	200-250	250-375
10-20 anos	200-250	200-250	250-300	-
20-40 anos	250-300	250-300	300-350	-
>40 anos	300-375	-	-	-

FONTE: COMISSÃO DE NORMAS TÉCNICAS (1995).

Revestimentos à base de alumínio são recomendados para a proteção de superfície de aço inoxidável austenítico, em substituição a revestimentos orgânicos, quando em contato com atmosferas ricas em cloretos (20 a 150°C), com ou sem isolamento térmico. Nestes casos, a espessura da camada deve de 350 a 500 μm .

Em geral, a temperatura de fusão das ligas de alumínio é em torno de 650°C, enquanto que a temperatura de fusão dos óxidos de alumínio é de ~2050°C. O óxido de alumínio também funde durante o processo e, na fase de solidificação, solidifica a temperaturas mais elevadas que o alumínio puro.

Com base na Tabela 9, analisa-se a influência de processos na porosidade e formação de óxidos para o caso de camadas de Al depositadas pelos processos de aspersão à chama FS (pó e arame), HVOF (pó) e ASP (aramé). Analisando-se esta tabela, a melhor condição para a formação de óxidos é quando a atmosfera do arco é de N_2 e O_2 , como é o caso da aspersão térmica a arco elétrico. Isto é devido ao fato do oxigênio ter bastante afinidade com metais.

TABELA 9. PARÂMETROS CARACTERÍSTICOS DOS PROCESSOS DE AT

PROCESSO PARÂMETROS	FS (pó)	FS (arame)	HVOF (pó)	ASP (arame)
Temperatura Chama/Arco (°C)	2200-3200	2800 -3200	2700 - 3100	4000-6000
Velocidade transferência (m/s)	30 - 150	100 - 250	400 - 1200	100 - 250
Atmosfera da Chama/Arco	CO - CO ₂ - H ₂ O	N ₂ - CO CO ₂ - H ₂ O	N ₂ - CO CO ₂ - H ₂ O	N ₂ - O ₂
Teor de Óxidos (%)	0,4 - 10		1 - 5	2,5 - 15
Porosidade (%)	5 - 15		< 3	3 - 15
Aderência (Mpa)	4 - 20		> 36	10 a 36

FONTE: (BRITTON, 1988; PAREDES, 1998).

Os óxidos de alumínio podem ocorrer em várias formas cristalinas e com grau de hidratação variável, do tipo $Al_2O_3 \cdot x H_2O$. As condições de formação ou processamento do alumínio determinam qual óxido ou hidróxido será formado. Dados da literatura identificaram o $Al_2O_3 \cdot 3 H_2O$, bayerita, em revestimentos de alumínio depositados pelo processo a chama. No entanto, há estudos que evidenciam um comportamento diferenciado comparando o processo a chama com o a arco elétrico. Paredes (1998) sugere que possa haver a formação da $Al_2O_3 \cdot H_2O$, boehmita, no revestimento depositado por arco elétrico o que foi verificado por Rodriguez *et al.* (2001).

O trabalho de Tang, Ajdelsztajn e Schoenung (2004) informa que apesar da concentração de alumínio no revestimento permanecer a mesma, a atividade termodinâmica do alumínio (concentração efetiva) diminui com o aumento da quantidade de oxigênio no revestimento. Quando a concentração de oxigênio é baixa, a atividade do alumínio é alta suficiente para formar α -alumina reagindo com o oxigênio da superfície. O valor crítico da concentração de alumínio efetivo necessária para formar Al_2O_3 puro em uma liga pode ser estimado como uma função de fatores tais como coeficiente de difusão do alumínio e a permeabilidade do oxigênio na liga. A atividade do oxigênio decresce com o aumento na profundidade na escala de óxidos. Baixa concentração de oxigênio no revestimento favorece a formação de α -alumina protetora.

PAREDES (2001) indica que no caso do substrato sem pré-aquecimento, a partícula no momento do impacto não produz o efeito de molhamento homogêneo,

apresentando menor aderência e permite a formação de mais salpicos. No substrato com pré-aquecimento, o fenômeno de molhamento fica favorecido no momento do impacto, formando panquecas homogêneas, mas ainda com salpicos - que não prejudicam a aderência - o que estaria facilitando maior atividade termodinâmica do alumínio como afirmado por Tang, Ajdelsztajn e Schoenung (2004).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. INTRODUÇÃO

Para contribuir nos estudos envolvendo a formação de óxidos na aspersão térmica, o trabalho proposto abrange as atividades descritas a seguir:

- i. Caracterização dos revestimentos produzidos pelo processo a arco elétrico utilizando-se alumínio, como consumível e ar comprimido, como gás de transporte.
- ii. Avaliação da influência dos parâmetros de aspersão sobre a formação de óxidos.

As atividades de metalização foram realizadas no Laboratório de Aspersão Térmica e Soldagens Especiais – LABATS – da Universidade Federal do Paraná, campus Centro Politécnico, situado em Curitiba, PR.

Os parâmetros a serem avaliados na formação de óxidos foram a pressão do gás de transporte e a distância pistola-substrato e para os ensaios de caracterização dos revestimentos foram utilizadas as técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

4.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Nos experimentos desta pesquisa, foram utilizados substratos de aço inoxidável e substratos de vidro como teste e para facilitar algumas análises (FRX e MEV). A Figura 10 exibe a metalização em substrato de vidro.

Utilizaram-se chapas de aço carbono 1020 com espessura de 1,2 mm para ensaio de aderência por dobramento e de 3,2 mm para análise metalográfica.



FIGURA 10. METALIZAÇÃO EM SUBSTRATO DE VIDRO E CONSUMÍVEL AI.

Para a realização das atividades de limpeza e obtenção da rugosidade superficial foi selecionado o jateamento abrasivo com óxido de alumínio branco granulometria 30 Alundum 38 A com pressão de 100 psi (6,8 atm) e distância 100 mm (NORTON ABRASIVOS, 1995). O consumível para metalização foi arame de Al com diâmetro de 2,5 mm da SULZER METCO MAL-12 - Al – 1050: liga com no mínimo 99,50% de alumínio sem controle especial de impurezas.

O grau de limpeza Sa3, foi obtido por comparação com os padrões de qualidade superficial publicados pela norma NACE RM-01-70 (NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS, 1970). A especificação da qualidade do ar comprimido utilizadas durante o jateamento e AT foi avaliada segundo norma Petrobras N-2568 (COMISSÃO DE NORMAS TÉCNICAS, 1995).

As Figuras 11 e 12 mostram o equipamento e a pistola de aspensão térmica a arco elétrico SULZER METCO 300E. O equipamento de jateamento foi o da marca Construções Mecânicas CMV LTDA.

No preparo dos corpos de prova para análise metalográfica, foram utilizados: Politriz APL-2 Arotec, embutidora PRE-30 Arotec, desmoldante D-30 Arotec, lixas Norton 320/400/600/1200, alumina 0,5 μ m, baquelite preta de cura à quente Santana & Branco Ltda., disco de corte com espessura de 1,5 mm da marca Arotec, policorte (*cut off*).



FIGURA 11. EQUIPAMENTO UTILIZADO DE ASPERSÃO TÉRMICA A ARCO ELÉTRICO.



FIGURA 12. PISTOLA UTILIZADA DE ASPERSÃO TÉRMICA A ARCO ELÉTRICO.

Para o ataque químico dos revestimentos utilizados para análise metalográfica, foi utilizada solução 1% de ácido fluorídrico por aproximadamente 30 segundos à temperatura ambiente. O aparelho portátil Mitutoyo Digi-Derm foi utilizado para medir as espessuras e, para a avaliação da rugosidade do substrato de aço, foram efetuadas medidas em cinco áreas de revestimento através do rugosímetro portátil Mitutoyo modelo SJ-201. Após realizar a aspersão, foi medida a espessura dos revestimentos e, como análise qualitativa, foi realizado ensaio de aderência por dobramento, seguindo as normas MILITARY STANDARD (1992) e COMISSÃO DE NORMAS TÉCNICAS (1995).

Para a obtenção de micrografias, foi utilizado o microscópio óptico Olympus BX51M. Difractogramas de Raios-X foram obtidos em equipamento da marca SHIMADZU XRD 7000 X-Ray Diffractometer no Laboratório de Óptica de Raios-X e Instrumentação, UFPR. Os dados de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X foram coletados pelo Sistema de Fluorescência de Raios-X, modelo PW 2400/00, com sampler changer 2510, marca PHILIPS ANALITICAL no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas, UFPR e o equipamento utilizado para as análises e a obtenção de micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura foi da marca Phillips, modelo XL30 acoplado com detector de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) da marca EDAX no Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, LACTEC.

O programa Image Pro-Express foi usado para calcular a espessura e tonalizar em cinza as fotos feitas no microscópio óptico e o *software* Clemex Version 3.5 foi utilizado para quantificar óxidos, poros e vazios.

Foram revestidos doze corpos de prova de aço e seis de vidro. Os seis corpos de prova de aço de menor espessura foram utilizados para o ensaio de aderência por dobramento, os outros seis foram utilizados nas análises de espessura, rugosidade, quantificação de óxidos, poros e vazios, DRX, MEV, EDS e os seis de vidro para FRX e MEV.

4.3. METODOLOGIA

4.3.1. PARÂMETROS DO PROCESSO

Nesta pesquisa, a voltagem e a corrente permaneceram constantes, 32 V e 160 A, respectivamente. O grau de limpeza utilizado foi o Sa3, as distâncias pistola-substrato foram de 100 mm e 300 mm e as pressões do gás de arraste foram de 40 psi, 55 psi e 70 psi. O pré-aquecimento não foi realizado porque PAREDES (1998) revelou que este parâmetro não influencia nos resultados de formação de óxidos. Com relação às pressões do gás de arraste, o ar comprimido secundário é o “pulmão” do compressor de ar e é fixado em 120 psi (8,16 atm) e o primário foi utilizado de acordo com a Tabela 10.

TABELA 10. PARÂMETROS UTILIZADOS PARA A ASP COM ALUMÍNIO E NOMENCLATURA UTILIZADA PARA OS REVESTIMENTOS

	1D100P40	2D300P40	3D100P55	4D300P55	5D100P70	6D300P70
Distância (mm)	100	300	100	300	100	300
Pressão (psi)	40	40	55	55	70	70
Voltagem (V)	32	32	32	32	32	32
Corrente (A)	160	160	160	160	160	160

4.3.2. PREPARAÇÃO PARA ANÁLISE METALOGRÁFICA

Esta atividade foi realizada considerando os dados da literatura (SULZER METCO, 1971; PETZOW, 1978; BLANN, 1991, 1992; METALOG GUIDE, 1996).

4.3.2.1. Corte

O corte do corpo de prova em máquina de corte com disco abrasivo de pequena espessura foi realizado da camada de Al para o aço com pouca pressão do disco.

4.3.2.2. Embutimento

O embutimento foi realizado com resina de cura à quente e com desmoldante para facilitar a retirada do corpo de prova embutido do equipamento.

4.3.2.3. Lixamento e Polimento

O lixamento foi feito com lixas 220 a 1000 com pouca pressão e lavagem com água e o polimento foi realizado com alumina. Depois de polidas, foram manuseadas com cuidado para que não fossem riscadas.

4.3.2.4. Ataque Químico

Para acentuar a textura da camada foi realizado ataque químico das amostras embutidas com ataque por ácido fluorídrico em solução de 1% por cerca de 30 segundos à temperatura ambiente.

4.4. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS ALUMINIZADOS

Os revestimentos foram analisados por análises de espessura, rugosidade, aderência por dobramento, FRX, DRX, quantificação de óxidos, MEV e EDS.

4.4.1. RUGOSIDADE DO REVESTIMENTO DE ALUMÍNIO

As medições tomam como base medidas verticais, medidas horizontais e medidas proporcionais. Dentre as medidas de profundidade da rugosidade tem-se:

- desvio médio aritmético, R_a – mais conhecido e aplicado mundialmente, sendo utilizado em praticamente todos os processos de fabricação. Sua desvantagem reside no fato de apresentar uma média de rugosidade, os valores podem ser alterados pela presença de grandes picos ou vales.
- altura das irregularidades de 10 pontos, R_z – útil na comparação entre duas superfícies oriundas de um mesmo processo de preparação da superfície.
- altura máxima das irregularidades, R_y – com este parâmetro, é possível determinar as condições de pré-acabamento necessárias e é útil para determinar qual o desgaste que a superfície da peça sofre com o uso contínuo do processo.

Nas medições horizontais tem-se o espaçamento médio das irregularidades, S_m (PAREDES, 1998). Este parâmetro oferece informações sobre os períodos com os quais os desvios geométricos na evolução do perfil podem aparecer (MARANHO, 1996).

As medidas de rugosidade dos revestimentos aspergidos sobre o aço obedeceram a ordem exibida na Figura 13. Foram feitas medidas nos revestimentos nas áreas A, B, C, D e E e então, a média dos valores foi encontrada.

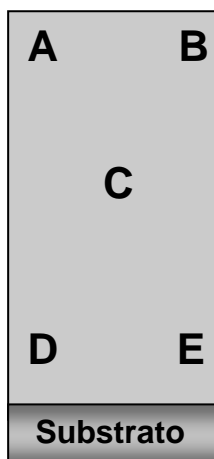


FIGURA 13. REPRESENTAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA E LOCAIS DAS MEDIDAS DA RUGOSIDADE E ESPESSURA DO REVESTIMENTO DE ALUMÍNIO.

4.4.2. ESPESSURA DO REVESTIMENTO DE ALUMÍNIO

Como na prática a espessura de um revestimento depende tanto das variáveis inerentes ao equipamento de aspersão como do operador, é necessário que se façam várias medições. Verificaram-se desvios entre as medições, porém sempre dentro de limites aceitáveis de espessura. Para a verificação da espessura média das camadas, foram efetuadas cinco medições em diferentes posições dentro da superfície do revestimento utilizando equipamento portátil e *software* computacional.

Nas avaliações dos ensaios de dobramento as espessuras foram de 175 a 250 μm , conforme recomendações da literatura (MILITARY STANDARD, 1992).

4.4.3. ADERÊNCIA POR DOBRAMENTO

A resistência mecânica de um revestimento efetuado por AT depende da aderência entre a camada e o substrato bem como da coesão entre as partículas depositadas. Como verificado na literatura (PAREDES, 1998), existem numerosos e

diversificados testes para determinação da aderência de camadas depositadas por AT. Nesta pesquisa foi aplicado o ensaio padronizado de dobramento para determinar qualitativamente a aderência e a qualidade das camadas.

O ensaio de dobramento fornece um comparativo da ductilidade da camada indicando sua maior ou menor aderência ao substrato. A metodologia do ensaio segue estritamente o recomendado pela norma MIL 2138-A (MILITARY STANDARD, 1992) e Petrobras N-2568 (COMISSÃO DE NORMAS TÉCNICAS, 1995). Os critérios de avaliação constam na Tabela 11.

Os seis revestimentos aspergidos em aço de menor espessura foram caracterizados em relação à aderência através do ensaio por dobramento após ensaios de espessura e rugosidade.

TABELA 11. CRITÉRIO DE AVALIAÇÃO DOS ENSAIOS DE DOBRAMENTO PARA APROVAÇÃO DAS CAMADAS

CONDIÇÃO	APARÊNCIA DA SUPERFÍCIE
IDEAL	Sem micro trincas, ou micro trincas superficiais
MARGINAL	Contém micro trincas, sem destacamento ou delaminação da camada
REJEITADA	Contém trincas e fendas com destacamento e delaminação da camada

FONTE: COMISSÃO DE NORMAS TÉCNICAS (1995); RODRIGUEZ (2003)

4.4.4. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X – FRX

Com o objetivo de caracterizar os componentes químicos dos revestimentos de alumínio depositados nas condições pré-estabelecidas, realizou-se a análise por FRX. Os dados gerados correspondem à análise semi-quantitativa e estão representados na forma de óxidos. A precisão é a partir de 0,1%, concentrações abaixo deste valor são estimadas e os valores são normalizados.

Foram utilizados os revestimentos aspergidos no vidro porque destacam-se do substrato logo após a aspersão. As camadas foram cortadas com cerca de 1 cm² de área necessária para a análise e não foram submetidos à ataques ou ensaios anteriores. Os seis revestimentos aspergidos no vidro foram submetidos à esta técnica.

4.4.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X – DRX

Na tentativa de identificar os compostos na superfície dos revestimentos metalizados, adotou-se a técnica de Difração de Raios-X. Os revestimentos selecionados para este ensaio foram os de aço denominados 1D100P40 e 6D300P70 e não houve a necessidade de corte, lixamento ou polimento.

Os difratogramas foram obtidos utilizando-se monocromador $\text{CuK}\alpha$ com faixa angular (intervalo de medida 2θ) de 15° a 90° , voltagem 40 kV e corrente de 20 mA.

4.4.6. QUANTIFICAÇÃO DOS TEORES DE ÓXIDOS, POROS E VAZIOS

A quantificação dos teores de óxidos dos revestimentos de alumínio foi feita a partir dos corpos de prova embutidos após terem sido fotografados por microscópio óptico. As imagens foram tratadas pelos *softwares* Image Pro-Express e Clemex. Também foi possível quantificar os teores de poros e vazios presentes nas camadas.

4.4.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV ACOPLADO COM ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X – EDS

Para identificar as características da morfologia dos revestimentos aspergidos pelo processo a arco elétrico, foi utilizada a análise MEV e, para a caracterização química, EDS.

Os revestimentos aspergidos em substrato de aço foram embutidos, lixados, polidos e atacados com solução ácida para observação da seção transversal e os depósitos em vidro não foram submetidos a nenhum ensaio, apenas foram cortados com área de $\sim 0,5 \text{ cm}^2$ para observação anterior (vista do revestimento) e posterior (vista inferior ao revestimento).

As características da morfologia dos revestimentos aspergidos foram identificadas pela técnica de elétrons retro-espalhados (BSE), que analisa as imagens de acordo com o tamanho atômico e secundários (SE) que analisa de acordo com a topografia. Visão geral em 100x, zoom de 500x em uma panqueca e 2000x e 4000x para melhor visualização dos óxidos.

Nesta pesquisa, foram usados os mesmos parâmetros para ambos os substratos (Tabela 10). Os revestimentos aspergidos sobre o aço foram designados:

1D100P40, 2D300P40, 3D100P55, 4D300P55, 5D100P70 e 6D300P70; e os aspergidos sobre o vidro: 1VD100P40, 2VD300P40, 3VD100P55, 4VD300P55, 5VD100P70 e 6VD300P70.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. DEPOSIÇÃO

Foram preparados 18 corpos de prova revestidos com alumínio - 12 corpos de prova de aço e 6 de vidro. A Figura 14 mostra um revestimento de alumínio destacando logo após o ensaio.



FIGURA 14. MOMENTO LOGO APÓS A ASPERSÃO NO QUAL A CAMADA DESTACA-SE DA PLACA DE VIDRO.

O fato do revestimento destacar do substrato foi importante como teste e para facilitar algumas análises já que o mesmo pode ser cortado com tesoura comum. Quando o revestimento destaca da placa, uma fina camada de vidro fica aderida na parte posterior à superfície em estudo. Tentou-se retirar o vidro aderido para garantir um manuseio mais seguro e para que o excesso de vidro não interfira nos resultados.

Na Figura 15, observa-se a parte posterior dos seis revestimentos já destacados e, em (a), é exibida uma placa de vidro com pequena quantidade de revestimento não destacado totalmente. Apenas os revestimentos 1VD100P40 (b) e 2VD300P40 (c) não se partiram, podendo ser devido à menor pressão praticada em comparação aos outros corpos de prova e assim, à menor temperatura das gotas na chegada ao substrato. Os revestimentos aspergidos em substrato de vidro não apresentaram diferenças significativas e possuíam aparência homogênea.

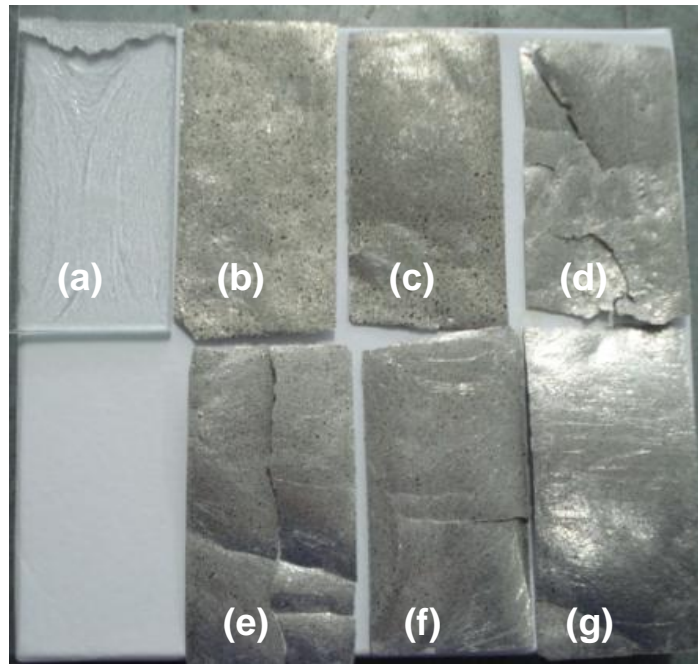


FIGURA 15. REVESTIMENTOS ASPERGIDOS EM VIDRO COM VISTA POSTERIOR: (a) SUBSTRATO DE VIDRO, (b) 1VD100P40, (c) 2VD300P40, (d) 3VD100P55, (e) 4VD300P55, (f) 5VD100P70, (g) 6VD300P70.

Zhang *et al.* usaram revestimentos aspergidos em vidro e compararam resultados para o molibdênio aspergido em substrato de aço inoxidável e em vidro. Apesar da resistência térmica do Mo no vidro ser a mesma para o aço inoxidável, a temperatura da panqueca de Mo no vidro é mais uniforme por causa da baixa condutividade térmica deste substrato. Os autores também afirmaram que esta é a principal razão para o tamanho de grão ser mais grosseiro para o Mo metalizado no vidro. A taxa de nucleação é maior e acontece antes no substrato de aço inoxidável.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS DE ALUMÍNIO

5.2.1. RUGOSIDADE

A Tabela 12 exhibe os dados das medidas de rugosidade R_y dos substratos dos corpos de prova 5D100P70 e 6D300P70 pré-metalização para comparar com os dados dos revestimentos metalizados. As Tabelas 13 e 14 mostram os dados de rugosidades R_a e R_y , respectivamente, dos revestimentos.

TABELA 12. VALORES DA RUGOSIDADE Ry DOS SUBSTRATOS 5D100P70 E 6D300P70 EM μm

POSIÇÃO	5D100P70	6D300P70
1	47,27	53,07
2	42,43	42,31
3	46,10	47,45
4	45,17	41,87
5	46,35	45,19
Média	45,46	45,98

A média das rugosidades Ry dos substratos 5D100P70 e 6D300P70 (Tabela 12) são, respectivamente: 45,46 e 45,98 μm e comparando-se com os dados dos respectivos revestimentos (Tabela 14) 77,31 e 70,04 μm , constata-se que existe aumento da área superficial exposta ao meio ambiente e, conseqüentemente, mais área possível para ocorrer oxidação.

Analisando os valores de rugosidades Ra e Ry percebe-se que o mais rugoso é o revestimento 2D300P40 e o menos rugoso é o 3D100P55, para os dois casos sendo assim, a média Ra tem a mesma tendência da Ry.

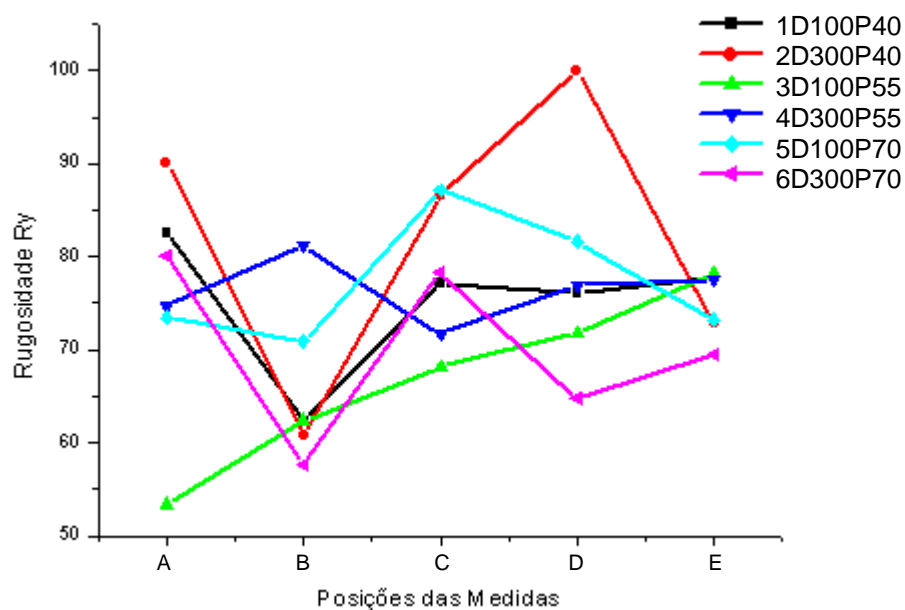
TABELA 13. VALORES DAS MEDIDAS DE RUGOSIDADE Ra DOS REVESTIMENTOS EM μm

Posição	1D100P40	2D300P40	3D100P55	4D300P55	5D100P70	6D300P70
A	15,59	18,11	10,69	13,67	16,42	14,78
B	11,41	12,84	12,52	15,61	14,81	10,27
C	14,36	18,84	12,92	14,60	17,66	15,26
D	15,49	19,80	13,35	15,30	17,14	14,07
E	16,05	15,05	16,34	13,42	14,67	12,93
Média	14,58	16,93	13,16	14,52	16,14	13,46

TABELA 14. VALORES DAS MEDIDAS DE RUGOSIDADE Ry DOS REVESTIMENTOS EM μm

Posição	1D100P40	2D300P40	3D100P55	4D300P55	5D100P70	6D300P70
A	82,58	90,02	53,36	74,68	73,48	80,01
B	62,42	60,77	62,42	81,26	70,94	57,56
C	77,15	86,54	68,13	71,72	87,20	78,33
D	76,13	100,08	71,79	76,94	81,67	64,68
E	77,76	72,77	78,31	77,53	73,25	69,60
Média	75,21	82,04	66,80	76,43	77,31	70,04

A Figura 16 traça um comparativo entre as curvas de rugosidade Ry dos revestimentos.

**FIGURA 16.** PERFIS DE RUGOSIDADE Ry DOS REVESTIMENTOS.

A curva relativa ao revestimento 4D300P55 mostrou um comportamento mais homogêneo que as demais.

5.2.2. ESPESSURA

As medidas obedeceram à ordem exibida na Figura 13 e a Tabela 15 traz a média dos valores encontrados da espessura dos seis revestimentos de aço.

O revestimento de maior espessura, de acordo com o aparelho, é o 1D100P40 (819,6 μm) e para o *software* Image Pro-Express é o 3D100P55 (962,84 μm). Os dados obtidos pelo aparelho portátil são mais exatos, pois os locais medidos são pré-determinados (Figura 13) e, pelo *software*, as regiões avaliadas são aleatórias.

TABELA 15. VALORES DAS MEDIDAS DE ESPESSURA DOS REVESTIMENTOS EM μm

Medidas	1D100P40	2D300P40	3D100P55	4D300P55	5D100P70	6D300P70
Aparelho	819,6	372,0	791,0	342,0	467,0	181,0
Software	851,4	398,9	962,8	297,3	154,1	133,3

5.2.3. ADERÊNCIA POR DOBRAMENTO

A Figura 17 mostra as camadas dos corpos de prova submetidos ao teste. Os resultados foram excelentes mesmo com ensaios muito agressivos. Não houve presença de trincas e micro trincas caracterizando condição ideal, segundo a norma mencionada (Tabela 11) para todos os revestimentos.

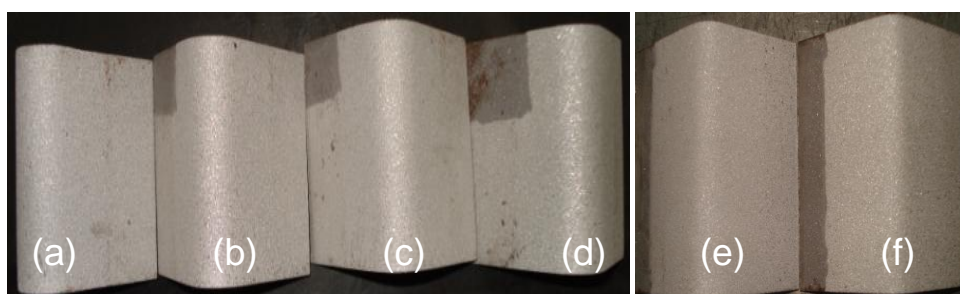


FIGURA 17. ENSAIO DE ADERÊNCIA DOS REVESTIMENTOS: (a) 1D100P40, (b) 2D300P40, (c) 3D100P55, (d) 4D300P55, (e) 5D100P70, (f) 6D300P70.

De acordo com os resultados de Paredes (1998), a distância pistola-substrato não influencia nos resultados de aderência por dobramento. A pressão do ar comprimido primário é importante (quanto maior a pressão, maior a aderência)

então, os revestimentos submetidos à maior pressão, permitindo, com isso a obtenção de maior aderência foram o 5D100P70 e o 6D300P70.

A fonte de calor transfere energia às partículas permitindo, com isso, que algumas atinjam o substrato ainda líquidas. Portanto, além do ancoramento mecânico, também podem haver pontos de micro-soldagem e difusão do Al no aço, caracterizando o mecanismo de aderência metalúrgico. Isto pode justificar os excelentes resultados de aderência por dobramento mesmo sem pré-aquecimento do substrato.

5.2.4. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Os dados dos espectros obtidos estão na Tabela 16. Não foi possível realizar análise quantitativa porque não há padrões internacionais de aspersão térmica em vidro para possibilitar a construção de uma curva de calibração. Os dados estão normalizados e mesmo que estejam representados na forma de óxidos, não significa que toda a porcentagem de determinado elemento esteja presente como óxido e nem mesmo que exista óxido de tal elemento. Como já foi provada a presença de óxidos de alumínio na literatura por outras técnicas, estes dados são interessantes para se conhecer os outros elementos presentes nas amostras. A precisão é a partir de 0,1%, ou seja, concentrações abaixo deste valor são estimadas – se houver qualquer traço de um elemento químico, a partir do flúor, o equipamento detecta.

TABELA 16. RESUMO DOS RESULTADOS DA ANÁLISE DE ÓXIDOS PRESENTES NAS AMOSTRAS

	1VD100P40	2VD300P40	3VD100P55	4VD300P55	5VD100P70	6VD300P70
Al₂O₃	97,6	97,5	96,6	97,2	97,4	96,2
P₂O₅	1,0	1,0	1,2	1,1	1,0	1,4
Fe₂O₃	0,5	0,6	0,6	0,6	0,5	0,7
SiO₂	0,4	0,4	0,9	0,6	0,6	0,9
CaO	0,4	0,4	0,6	0,5	0,4	0,6
SO₃	~0,1	~0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
NiO	~0,1	~0,1	~0,1	~0,1	-	~0,1

LEGENDA: ~0,1 – CONCENTRAÇÃO PRÓXIMA DE 0,1%; - ELEMENTO NÃO PRESENTE NA AMOSTRA EM QUESTÃO.

Segundo os dados da Tabela 16, os principais constituintes encontrados nas amostras em concentrações variadas foram: fósforo, ferro, cálcio, silício, enxofre, níquel. O silício e os outros componentes são provenientes do arame de alumínio e/ou do substrato de vidro e o gálio é contaminante apenas do arame.

A liga de alumínio 1050 possui no mínimo 99,50% de alumínio sem controle especial de impurezas (CASTOLIN EUTECTIC, [19--]) daí os diferentes elementos nos resultados de FRX. De acordo com a Tabela 3, os elementos Mn e Mg fazem parte desta liga, mas não foram detectados.

5.2.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os planos característicos do alumínio metálico foram identificados via Difração de Raios-X nos revestimentos selecionados, 1D100P40 e 6D300P70, metalizados sobre o aço. Na Figura 18 estão os difratogramas do ensaio.

Os filmes de óxido são muito finos, não sendo possível sua identificação por esta técnica, fato confirmado por Rodriguez (2003). Além disso, frações volumétricas menores que 5% não são detectadas pelo equipamento e os picos confundem-se com a radiação de fundo.

Os revestimentos não passaram por ataques ou ensaios anteriores já que o objetivo deste trabalho é caracterizar os óxidos formados durante o processo de AT.

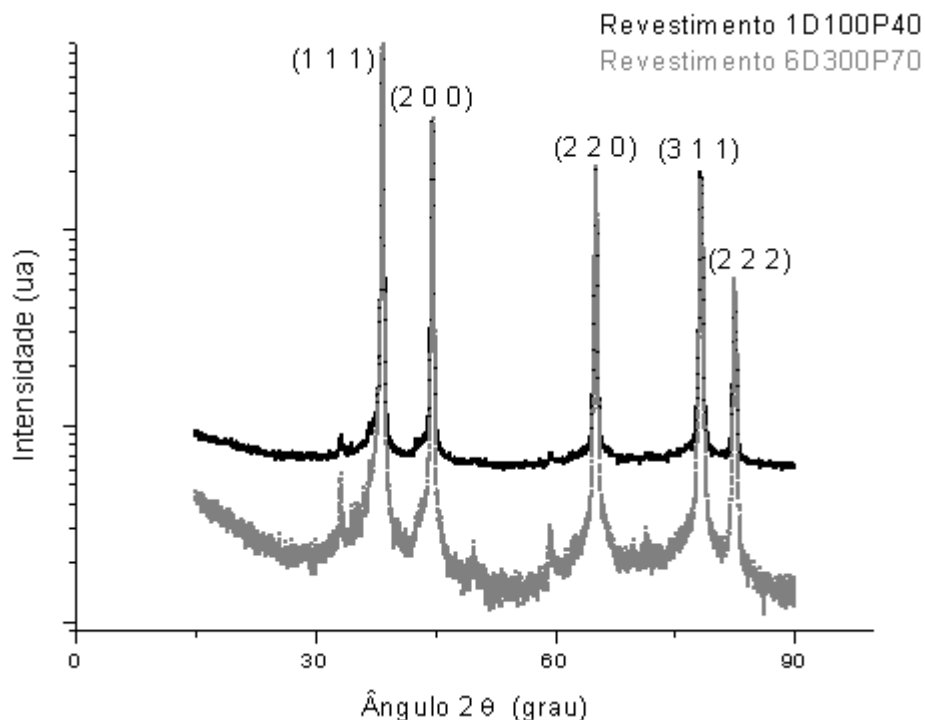


FIGURA 18. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS REVESTIMENTOS 1D100P40 E 6D300P70.

5.2.6. QUANTIFICAÇÃO DOS TEORES DE ÓXIDOS, POROS E VAZIOS

Aumentando ou diminuindo a pressão do ar comprimido e a distância de aspersão, formam-se mais ou menos óxidos no arco voltaico e na região de transferência até o substrato. Para entender a influência dos parâmetros foi realizada a quantificação dos teores de óxidos, poros e vazios em todos os revestimentos aspergidos em aço após preparo metalográfico: corte, embutimento, lixamento, polimento, ataque químico e com ajuda das micrografias feitas em microscópio óptico com aumento de 500x.

A morfologia dos revestimentos é semelhante, verificando-se a presença de óxidos e poros/vazios. A diferenciação entre poros e vazios não é simples porque o poro encontra-se dentro da lamela e o vazio entre lamelas, portanto nos dados encontrados para porcentagem de poros também estão inclusos os vazios. A diferenciação entre poros e óxidos foi feita através da coloração presente nas micrografias:

- coloração cinza escuro e/ou preto para poros

- coloração cinza intermediário para óxidos

Tem-se ainda a coloração cinza claro indicando a fase metálica, neste caso, alumínio.

A Figura 19 mostra uma micrografia obtida por Microscopia Óptica com vista da seção transversal do revestimento 2D300P40 em três fases: a primeira é a imagem sem tratamento, a segunda já com tonalidade cinza e a terceira com a análise do programa computacional Clemex.

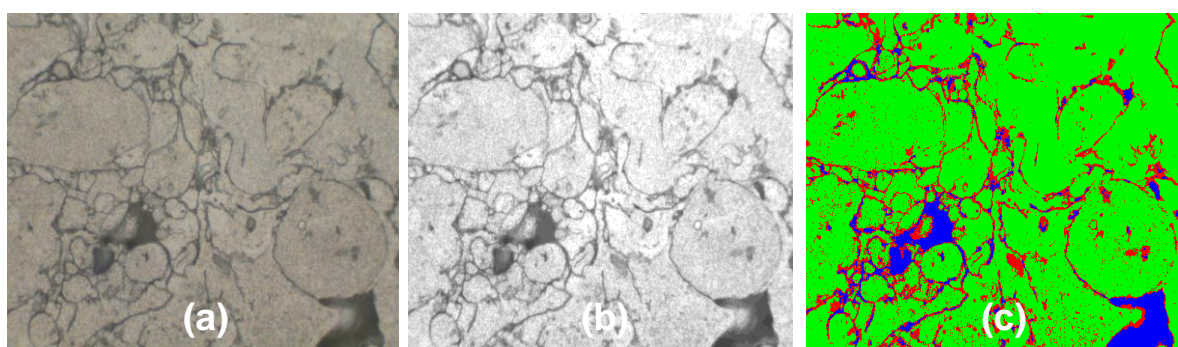


FIGURA 19. MICROGRAFIA EM TRÊS FASES: (a) SEM TRATAMENTO, (b) ACINZENTADA E (c) COM TRATAMENTO DE IMAGEM.

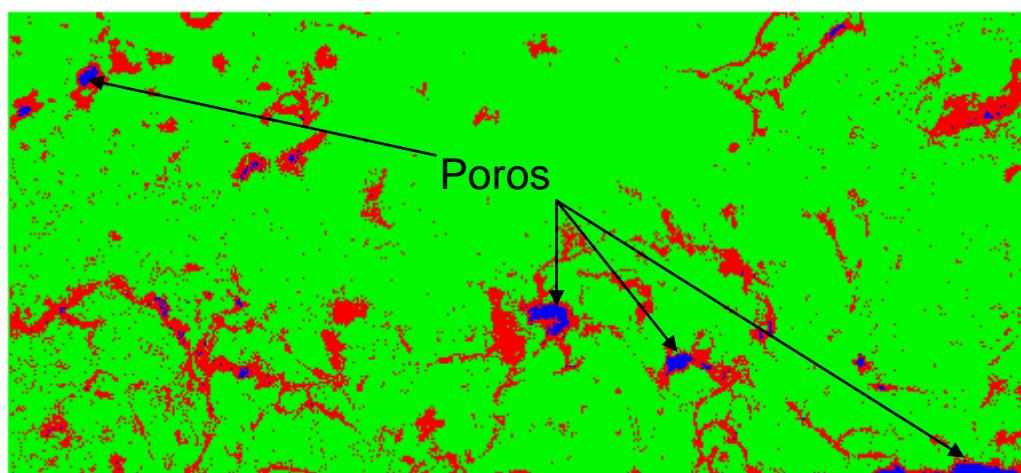
De acordo com a Figura 19 (c) as cores mais escuras foram tonalizadas de azul para indicar os poros, o cinza intermediário foi tonalizado em vermelho indicando os óxidos e o verde representa a fase metálica. Para esta micrografia os dados foram: 13,6% de óxidos, 6,2% de poros e 80,1% de fase metálica.

A Tabela 17 traz as porcentagens médias das cinco medidas para teores de óxidos e poros encontrados para as micrografias obtidas em microscópio óptico. A partir dos dados da Tabela 17 pode-se verificar que a fração de porosidade no processo estudado é muito baixa, com média de 3,35%, o que comprova dados da literatura de que a porcentagem é entre 3 – 15% (Tabela 9). Na Figura 20 observa-se a micrografia que apresentou menor quantidade de poros (6D300P70 - 0,7 %).

TABELA 17. MÉDIA DOS TEORES DE POROS E ÓXIDOS OBTIDOS POR MICROSCÓPIO ÓPTICO

	Poros (%)	Óxidos (%)
1D100P40	5,8	10,3
2D300P40	4,4	16,9
3D100P55	3,3	17,7
4D300P55	2,7	12,1
5D100P70	2,9	19,6
6D300P70	2,9	12,4
Média	3,35	14,8

A presença de 2,5 a 3,0% de óxidos beneficia a proteção contra a corrosão marinha (PAREDES, 1998). Então, todos os revestimentos produzidos para esta pesquisa preenchem este requisito já que o mínimo encontrado foi de 10,3% para a amostra 1D100P40 cujos parâmetros encontram-se na Tabela 10. Na Figura 21 observa-se a micrografia que apresentou maior teor de óxidos (5D100P70 - 29,3%).

**FIGURA 20. MICROGRAFIA COM MENOR TEOR DE POROS.**

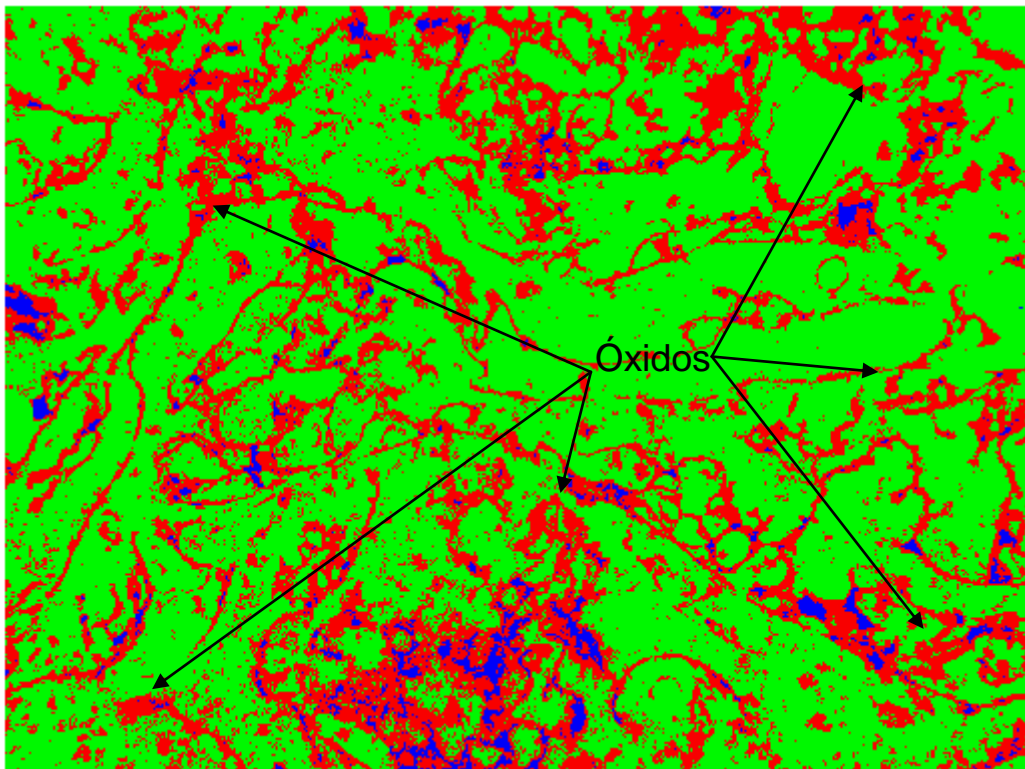


FIGURA 21. MICROGRAFIA COM MAIOR TEOR DE ÓXIDOS.

Os teores de óxidos são variados, 2,5 a 15% (PAREDES, 1998, GUILLEN; WILLIAMS, 2006) justificando os altos valores encontrados neste trabalho, que variam de 10,3 a 19,6%.

A ordem crescente da porcentagem de óxidos e poros encontrada estão descritas a seguir:

- Ordem crescente da porcentagem de óxidos: 1D100P40/ 4D300P55/ 6D300P70/ 2D300P40/ 3D100P55/ 5D100P70
- Ordem crescente da porcentagem de poros: 4D300P55/ 5D100P70/ 6D300P70/ 3D100P55/ 2D300P40/ 1D100P40

Na Tabela 18 estão descritos os parâmetros, os resultados esperados, os resultados obtidos e os comentários sobre a quantificação de óxidos e poros realizada.

TABELA 18. RESULTADOS DA QUANTIFICAÇÃO DE ÓXIDOS E POROS

Parâmetros	Resultado Esperado	Resultado Obtido	Observações/Comentários
↓ p ↑ diâmetro ↓ área superficial ↓ óxidos	1D100P40 e 2D300P40	1D100P40	2D300P40 posiciona-se em 4º lugar na ordem crescente de teor de óxidos.
↓ d ↓ tempo para oxidar ↓ óxidos	1D100P40, 3D100P55 e 5D100P70	1D100P40	3D100P55 e 5D100P70: maiores teores de óxidos porque mesmo submetidos à menor distância as pressões eram maiores, formando assim partículas de tamanho menor com maior área superficial para reagir com o oxigênio em abundância no bico da pistola.
↑ d ↑ óxidos	2D300P40, 4D300P55 e 6D300P70	5D100P70 e 3D100P55	A pressão influenciou mais que a distância na formação de óxidos.
↑ p ↑ óxidos ↓ poros	5D100P70 e 6D300P70	4D300P55	A alta pressão resulta em menores gotículas com maior energia cinética que se espalham e se deformam mais rapidamente no impacto, aumentando assim a resistência do revestimento e diminuindo a porosidade.
↓ p ↑ poros	1D100P40 e 2D300P40	1D100P40 e 2D300P40	O revestimento 2D300P40 deveria ter mais que o 1D100P40.
↑ d ↑ poros	2D300P40, 4D300P55 e 6D300P70	1D100P40	O revestimento 2D300P40 apresentou a segunda maior porcentagem de poros.

LEGENDA: ↑ - maior, ↓ - menor, p - pressão do gás de transporte, d - distância pistola-substrato.

De acordo com Newbery, Grant e Neiser (2005) para ambos, oxigênio e nitrogênio, a temperatura diminui com o aumento da distância pistola-substrato então, neste caso as amostras 2D300P40, 4D300P55 e 6D300P70. Wang *et al.* (1994) relatam que com maior pressão são formados mais óxidos, de acordo com a amostra 5D100P70.

Os parâmetros corrente e voltagem mantiveram-se constantes nesta pesquisa (160 A e 32 V, respectivamente) não influenciando nos resultados.

5.2.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X

Neste ítem serão comparadas as morfologias dos revestimentos de alumínio depositados em aço e vidro. Quanto mais salpicos, maior a oxidação pelo Mecanismo 4 (Figura 8) e, teoricamente, maior a rugosidade do revestimento.

Primeiramente, os revestimentos aplicados sobre o substrato de vidro foram analisados (vista anterior) e escolheu-se uma das amostras para se observar a morfologia na parte posterior, já que o vidro é transparente. Os aspergidos sobre aço foram fotografados via seção transversal.

A Figura 22 mostra as micrografias de vista anterior dos revestimentos aspergidos em vidro 1VD100P40 (a) e (b), 2VD300P40 (c) e (d) e 3VD100P55 (e) e (f) com aumento de 100x e 500x, lado esquerdo e direito, respectivamente. Nota-se que a morfologia dos revestimentos é muito semelhante, com a presença de salpicos e panquecas. A amostra 3D100P55 aparentemente possui mais salpicos; isto pode ser explicado pela maior pressão de trabalho.

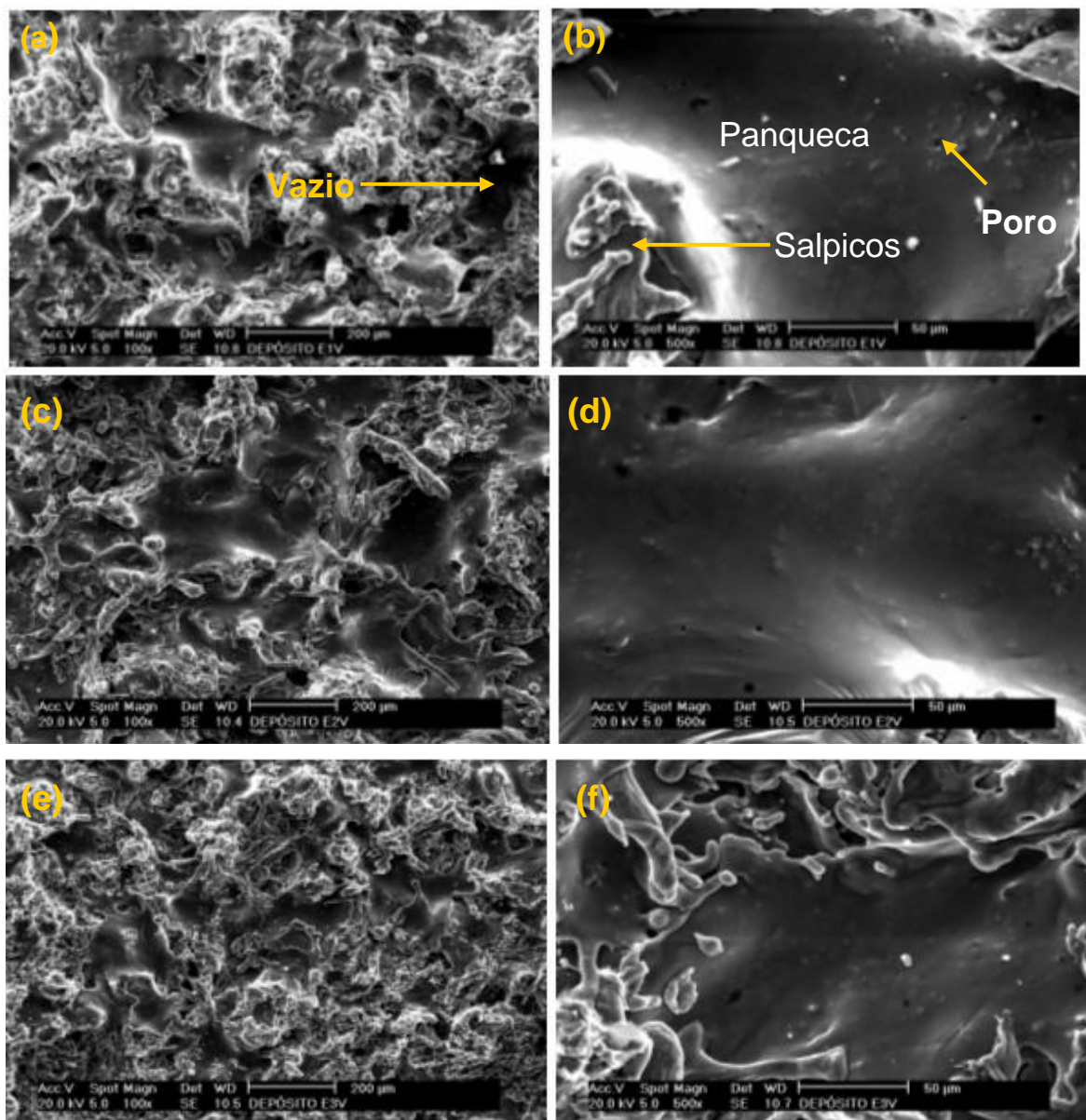


FIGURA 22. MICROGRAFIAS DE VISTA ANTERIOR DOS REVESTIMENTOS 1VD100P40 AO 3VD100P55: (a) 1VD100P40 100x, (b) 1VD100P40 500x, (c) 2VD300P40 100x, (d) 2VD300P40 500x, (e) 3VD100P55 100x, (f) 3VD100P55 500x.

A Figura 23 mostra as micrografias dos revestimentos aspergidos em vidro 4VD300P55 (a) e (b), 5VD100P70 (c) e (d) e 6VD300P70 (e) e (f) com aumento de 100x e 500x, lado esquerdo e direito, respectivamente.

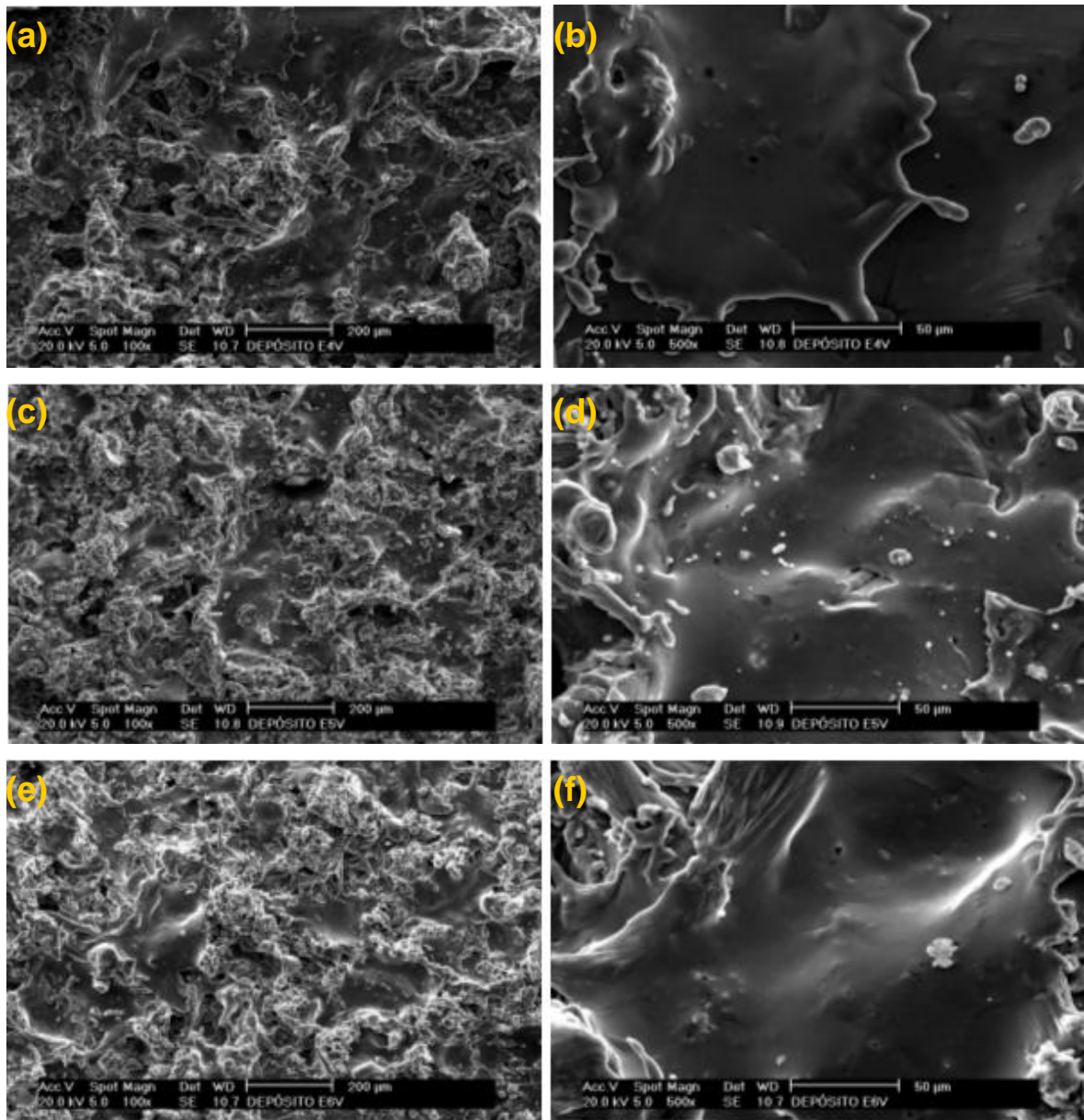


FIGURA 23. MICROGRAFIAS DE VISTA ANTERIOR DOS REVESTIMENTOS 4VD300P55 AO 6VD300P70: (a) 4VD300P55 100x, (b) 4VD300P55 500x, (c) 5VD100P70 100x, (d) 5VD100P70 500x, (e) 6VD300P70 100x, (f) 6VD300P70 500x.

Os revestimentos dos corpos de prova 1D100P40 e 1VD100P40, 2D300P40 e 2VD300P40, 3D100P55 e 3VD100P55, 4D300P55 e 4VD300P55 foram produzidos com 6 passadas de *spray* cada e os revestimentos dos corpos de prova 5D100P70 e 5VD100P70, 6D300P70 e 6VD300P70 com 2 passadas. À medida que são depositadas mais camadas, o gradiente térmico entre a partícula a ser depositada e o substrato tende a diminuir, e assim haverá menos salpicos. Esses salpicos rompem no impacto das gotículas superaquecidas no substrato e somam à formação de óxidos. Desta maneira, pode-se explicar a maior quantidade de salpicos

nos revestimentos 5VD100P70 e 6VD300P70, além do fato de terem sido submetidos à maior pressão.

De acordo com a média dos valores de rugosidade R_y (Tabela 14), o revestimento 2D300P40 é o mais rugoso. Portanto deveria ter maior teor de óxidos, mas segundo a quantificação feita, o 5D100P70 possui mais óxidos. Já que quanto mais óxidos de alumínio, maior proteção, o 5D100P70 obteve melhor resultado porque com a maior pressão houve mais oxigênio para ocorrerem reações no bico da pistola (Mecanismo 1). Para 2D300P40, as gotículas eram maiores e grande parte da oxidação ocorreu nos Mecanismos 2 e 3 (Figura 8).

Os espectros referentes à todas as micrografias, com 100x e 500x de aumento, são muito semelhantes sendo que apenas o Al foi detectado pelo equipamento. Então, selecionou-se o espectro da amostra 6VD300P70 – chamado espectro característico - (Figura 24) para ilustrar esta fase da análise.

Nas vistas anteriores não foi detectado nenhum componente além do alumínio. O limite de detecção da varredura é de micrometros e a espessura dos óxidos é nanométrica. Por este motivo o espectro da Figura 24 representa apenas o alumínio.

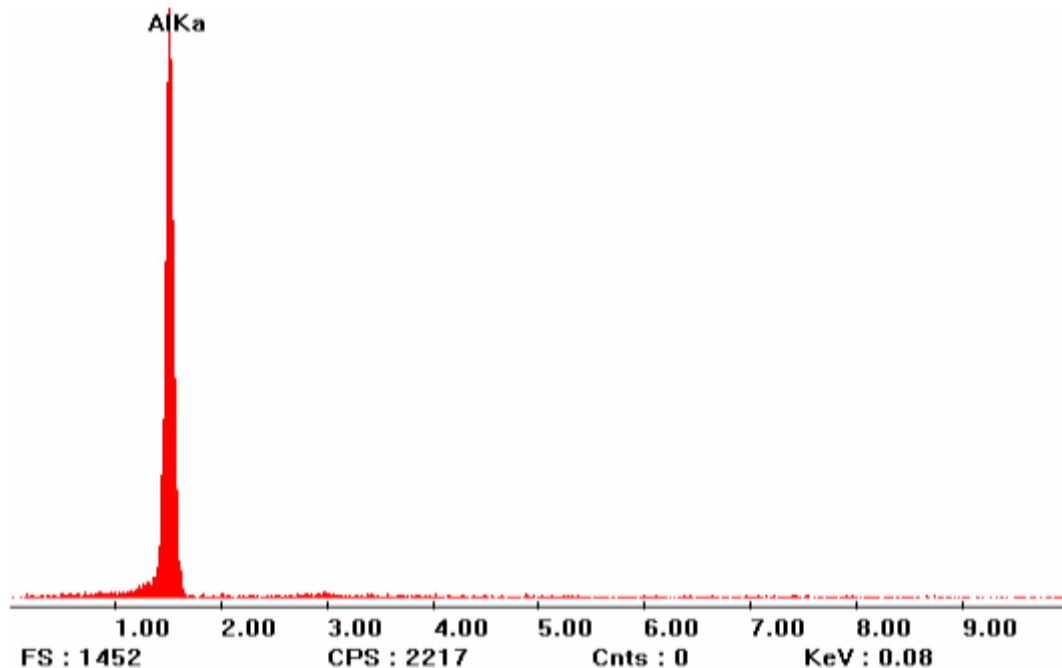


FIGURA 24. ESPECTRO CARACTERÍSTICO DE VISÃO ANTERIOR DOS REVESTIMENTOS ASPERGIDOS.

As micrografias com vista da seção transversal dos revestimentos embutidos aspergidos em aço estão ilustradas nas Figuras 25-29. Observando-se a morfologia dos revestimentos, nota-se a diminuição na espessura das lamelas e o aumento de salpicos com o aumento na pressão do ar comprimido. Conseqüentemente, com maior número de salpicos o teor de óxidos será maior devido à maior relação volume/área superficial disponível para ocorrer reações entre o oxigênio e o alumínio na superfície do revestimento.

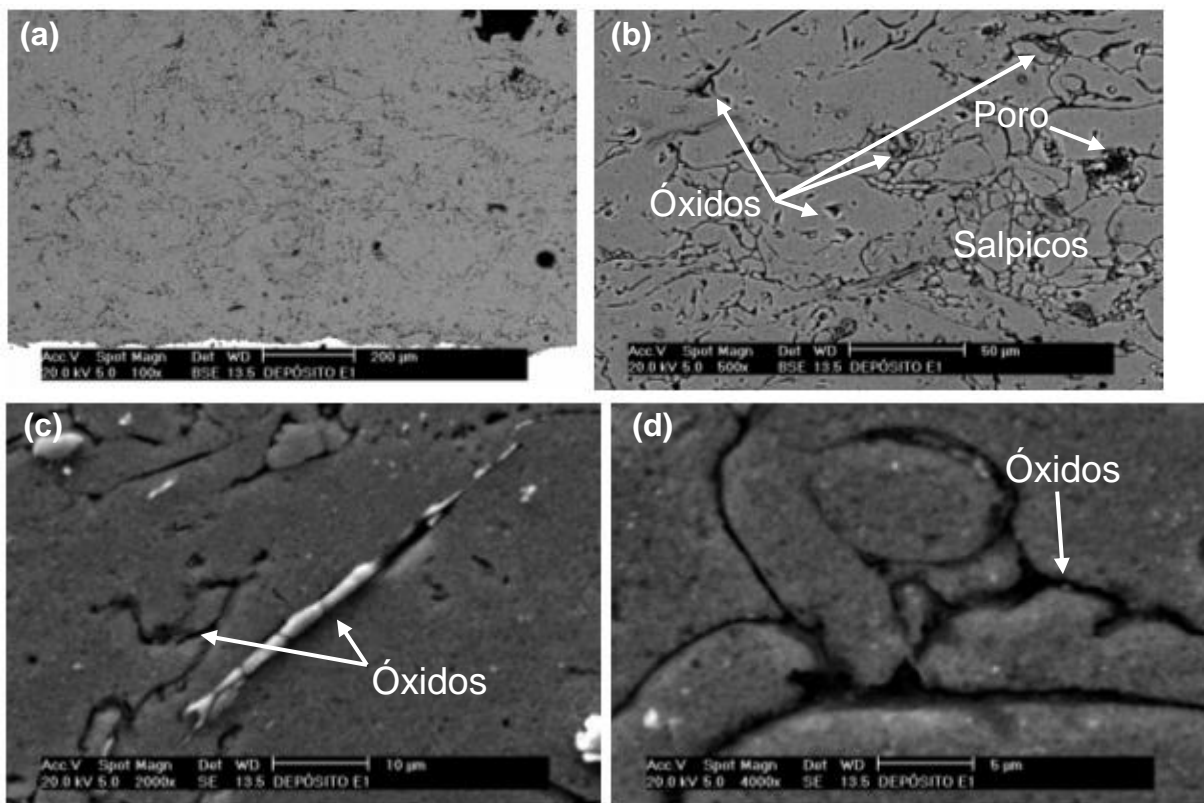


FIGURA 25. MICROGRAFIAS COM VISTA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO 1D100P40 COM AUMENTOS DE (a) 100x, (b) 500x, (c) 2000x e (d) 4000x.

Nas Figuras 25 (c) e (d) são exibidos os óxidos de alumínio na forma de filamento e em contornos de panqueca. A Figura 26 traz as micrografias do revestimento 2D300P40. O lixamento pode arrancar porções da camada, podendo ser observado do lado inferior esquerdo da Figura 26 (b). Este arrancamento pode ser prejudicial com relação à proteção contra a corrosão, pois o substrato pode ficar exposto à agressões externas e há a possibilidade de ocorrer trincas, como se observa na Figura 26 (c) junto ao filamento de óxido de alumínio.

As micrografias dos revestimentos 3D100P55, 4D300P55, 5D100P70 e 6D300P70 estão ilustradas nas Figuras 27-29.

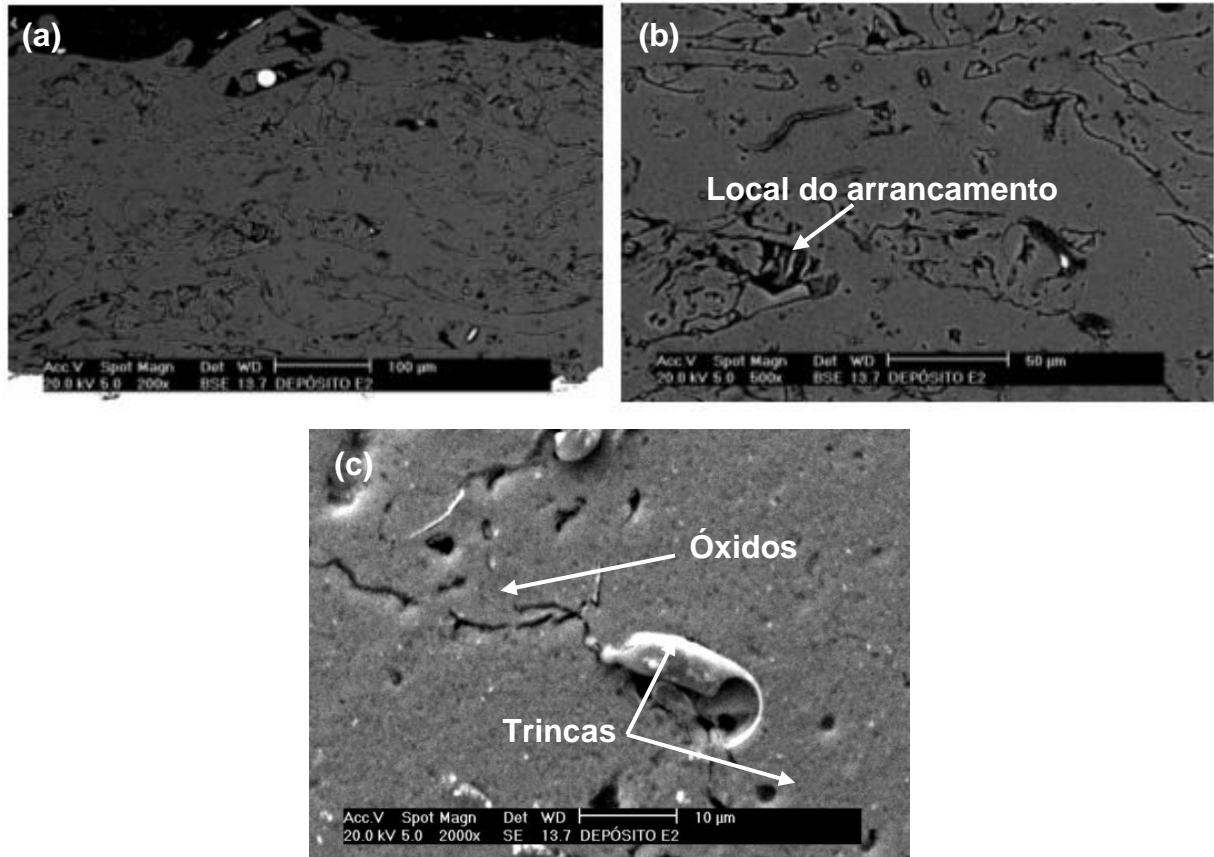


FIGURA 26. MICROGRAFIAS COM VISTA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO 2D300P40 COM AUMENTOS DE (a) 200x, (b) 500x E (c) 2000x.

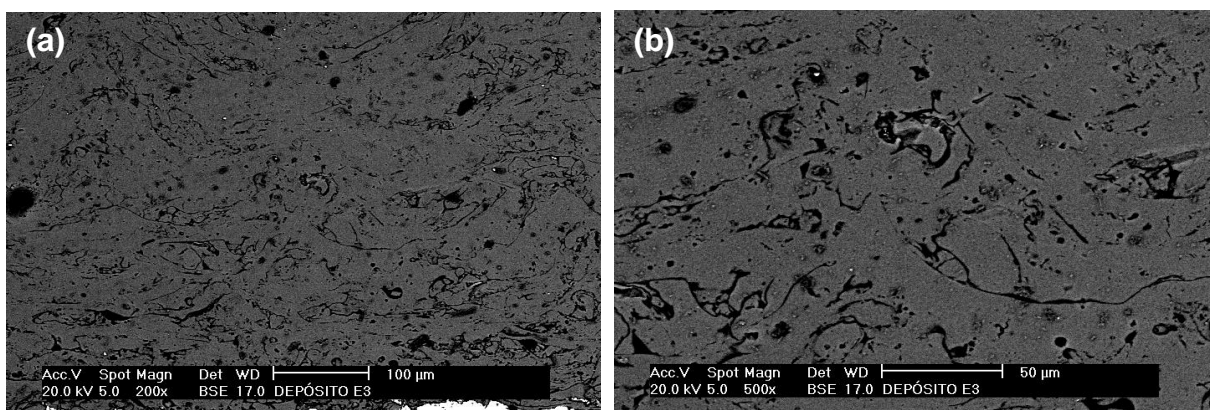


FIGURA 27. MICROGRAFIAS COM VISTA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO 3D100P55 COM AUMENTOS DE (a) 200x E (b) 500x.

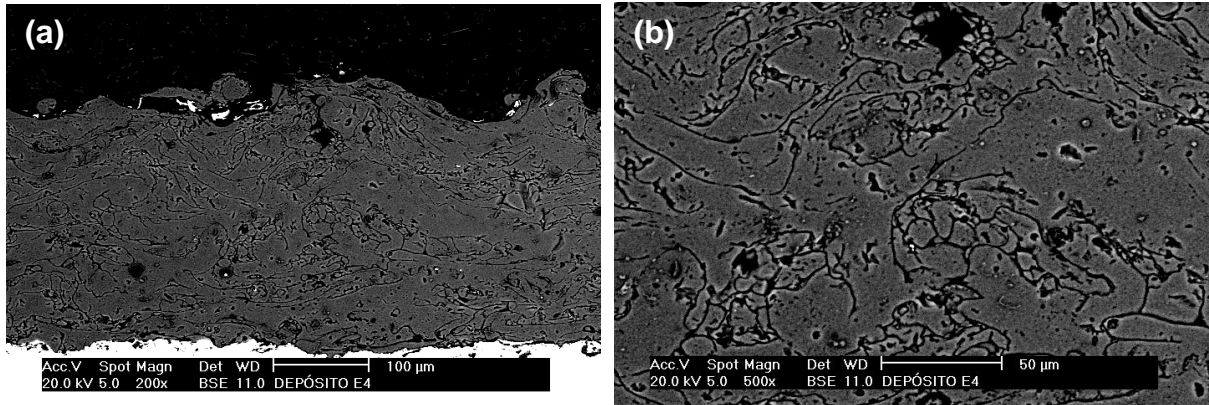


FIGURA 28. MICROGRAFIAS COM VISTA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO 4D300P55 COM AUMENTOS DE (a) 200x E (b) 500x.

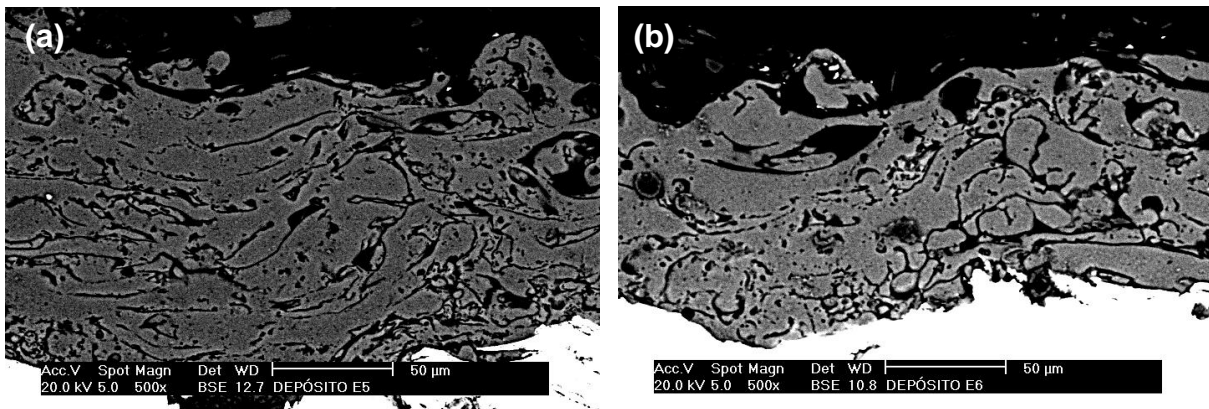


FIGURA 29. MICROGRAFIAS COM VISTA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS (a) 5D100P70 E (b) 6D300P70 COM AUMENTOS DE 500x.

Analisando as Figuras 25 à 29 observa-se que há presença de poros, óxidos, lamelas, salpicos e fase metálica. À medida que a pressão do gás de transporte aumenta, as lamelas ficam mais finas e o teor de óxidos e o número de salpicos também aumentam, porque aumenta a quantidade de oxigênio para reagir e também a energia cinética das partículas. A quantidade de alumínio é a mesma, mas como a de oxigênio é maior, há mais reações de formação de óxidos.

Os espectros característicos dos revestimentos analisados na área da seção transversal são mostrados nas Figuras 30, 31 e 32. Selecionou-se os espectros (característicos) do revestimento 1D100P40, pois todos mostraram-se muito semelhantes para os aumentos analisados de 100x a 4000x.

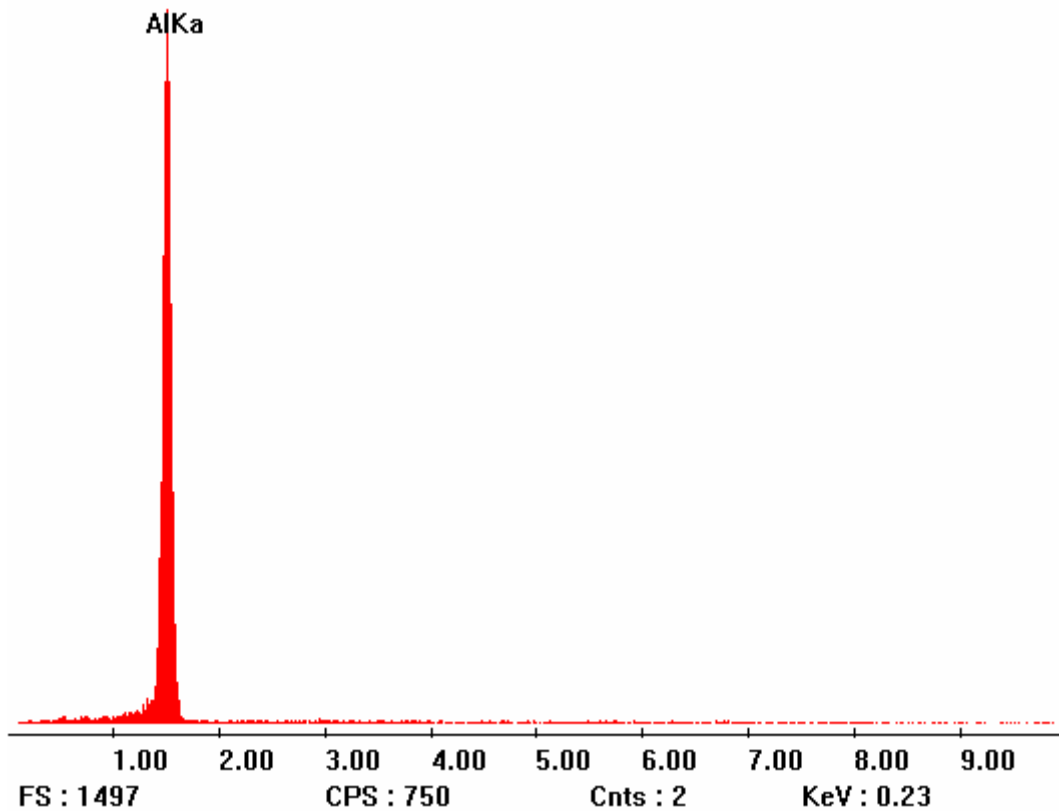


FIGURA 30. ESPECTRO CARACTERÍSTICO DA VISTA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS COM AUMENTO DE 100x A 500x.

O primeiro deles (Figura 30) simboliza a varredura de 100x a 500x da seção transversal das camadas na qual apenas o Al foi detectado.

O segundo espectro (Figura 31) simboliza a varredura característica com aumento de 2000x no qual o oxigênio é detectado. Para esta medida foi selecionada uma área sob o filamento, mas o equipamento analisa também as regiões ao redor trazendo dados estimados. A Tabela 19 mostra os valores da quantificação dos elementos químicos feita por Energia Dispersiva de Raios-X - EDS para este espectro.

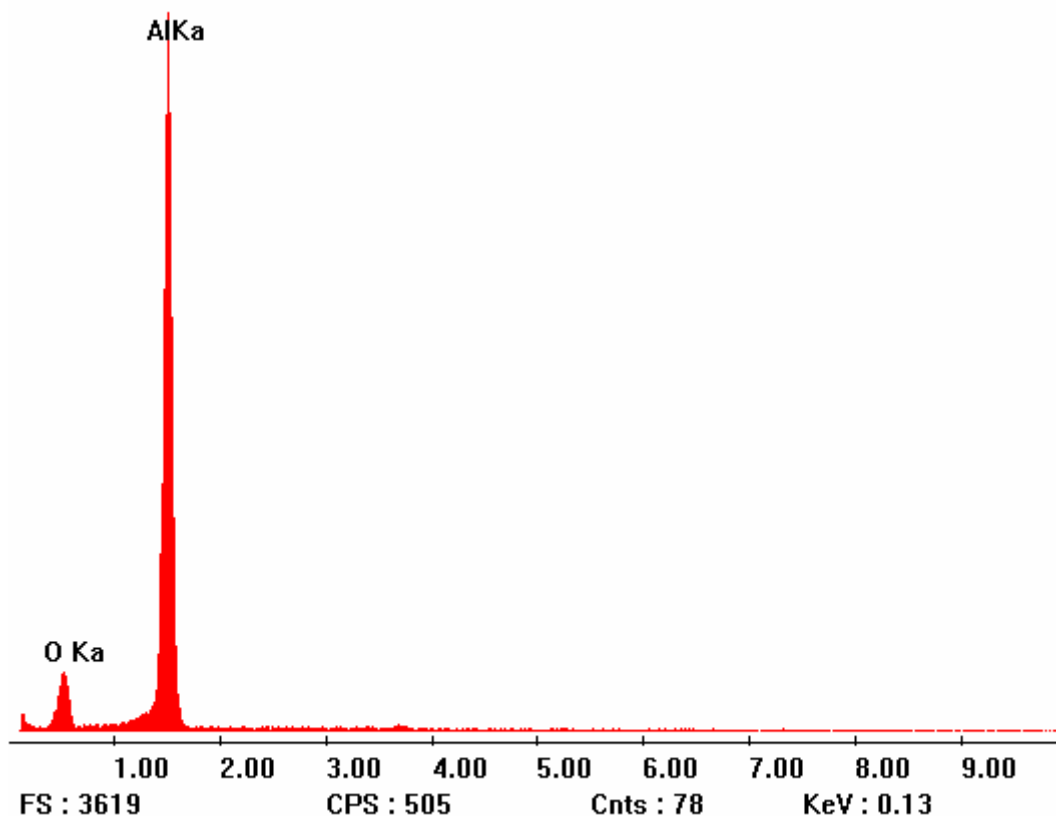


FIGURA 31. ESPECTRO CARACTERÍSTICO DA VISTA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS COM AUMENTO DE 2000x.

TABELA 19. QUANTIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (2000x)

Elemento	% em Peso	% Atômica
Alumínio	65,406	52,854
Oxigênio	34,594	47,146
Total	100,000	100,000

E por último a Figura 32 mostra o espectro característico dos revestimentos com aumento de 4000x para a varredura em um ponto em torno de uma lamela, confirmando também a presença de oxigênio. A Tabela 20 mostra os valores da quantificação dos elementos químicos feitas por EDS para este espectro.

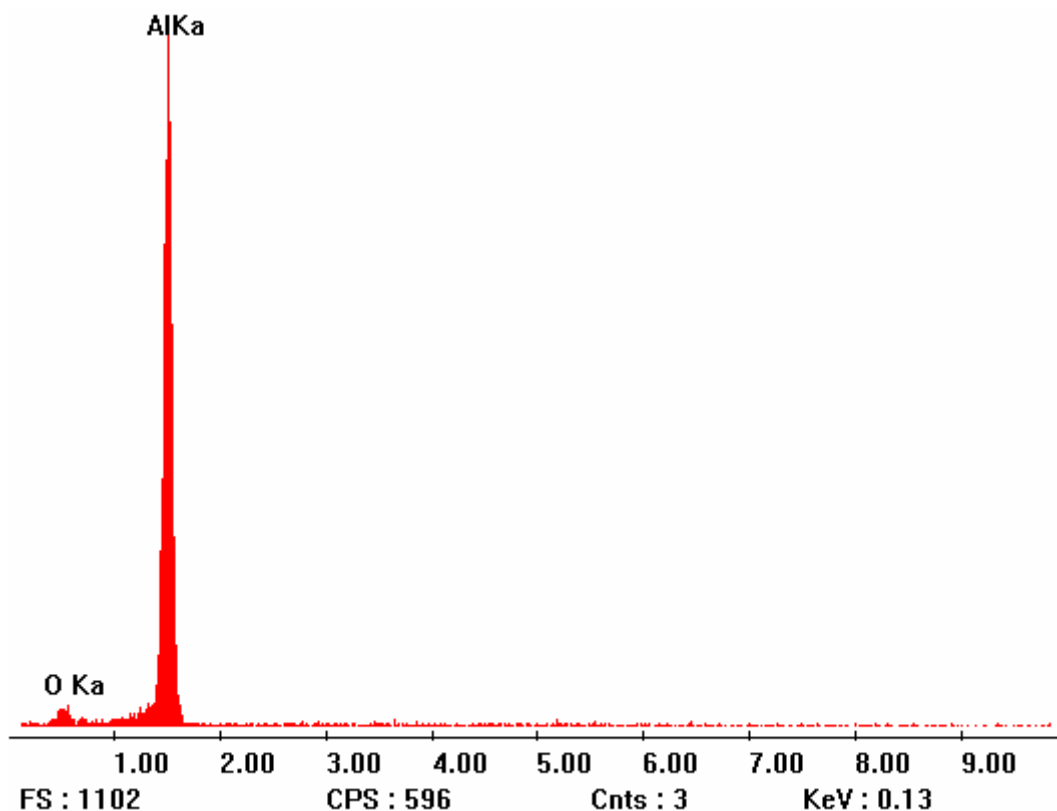


FIGURA 32. ESPECTRO CARACTERÍSTICO DA VISTA DE SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS COM AUMENTO DE 4000x.

TABELA 20. QUANTIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (4000x)

Elemento	% em Peso	% Atômica
Alumínio	80,809	71,403
Oxigênio	19,191	28,597
Total	100,000	100,000

Deste modo, nos revestimentos embutidos foi encontrado oxigênio e, levando-se em consideração as características do procedimento de aspersão utilizados neste trabalho, pode-se dizer que o alumínio, além de se encontrar na forma metálica, encontra-se na forma de óxidos em filamentos e nos contornos de panquecas.

A amostra escolhida para observar a parte posterior foi a 1VD100P40 aspergida em vidro (Figura 33) e o espectro está exibido na Figura 34. O oxigênio detectado está na forma de óxido de silício porque o vidro está quase que totalmente em exposição e o silício é o seu componente principal. As regiões mais claras foram

identificadas como alumínio e os elementos químicos sódio, magnésio e cálcio também foram detectados. De acordo com a Tabela 3, o cálcio pode ser oriundo do arame de Al e o magnésio e o sódio são componentes apenas do vidro.

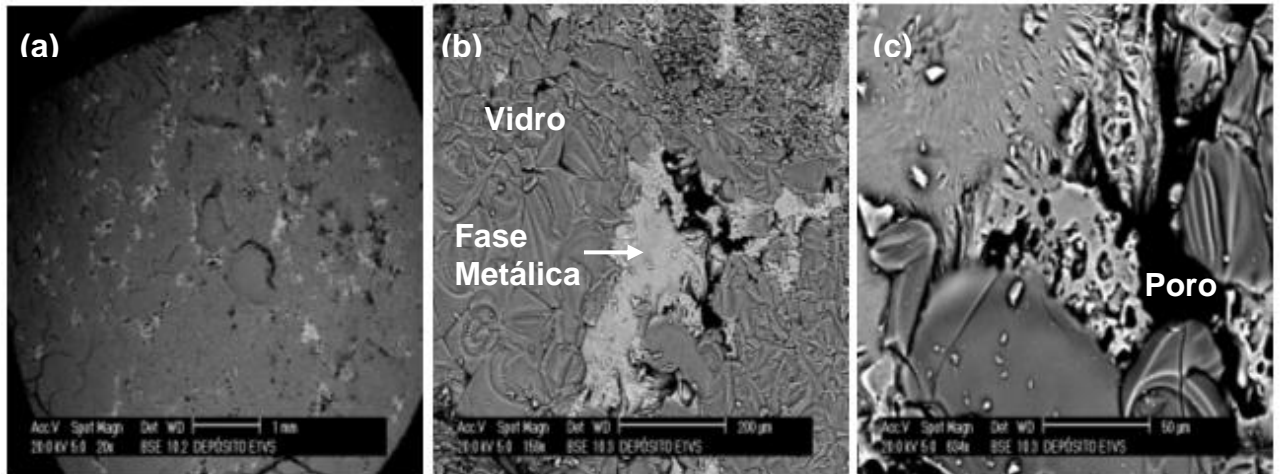


FIGURA 33. MICROGRAFIAS DE VISÃO POSTERIOR AO REVESTIMENTO DE ALUMÍNIO DEPOSITADO EM SUBSTRATO DE VIDRO COM AUMENTOS DE (a) 20x, (b) 159x E (c) 634x.

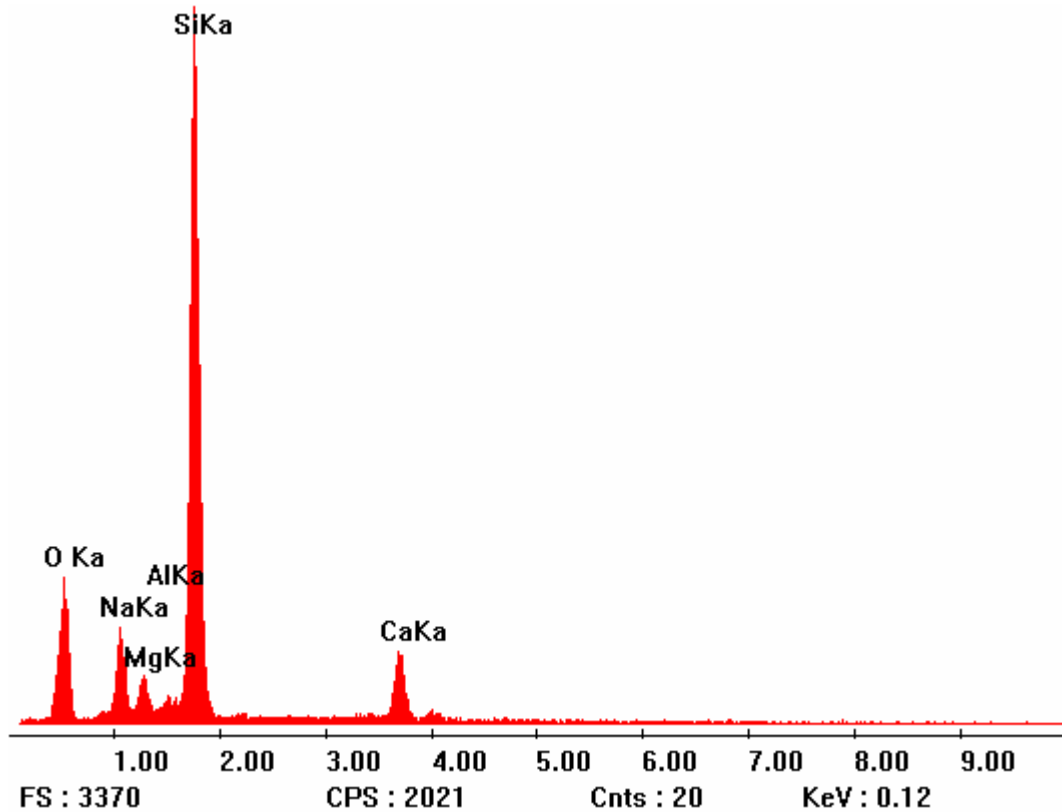


FIGURA 34. ESPECTRO REFERENTE À VISÃO POSTERIOR.

Para a obtenção de maiores quantidades de óxidos de acordo com a literatura (DALLAIRE; LEVERT; LEGOUX, 2001; HOILE *et al.*, 2004; NEWBERY; GRANT; NEISER, 2005; GUILLEN; WILLIAMS, 2006; PUKASIEWICZ, 2006), as melhores condições são: maior distância e maior pressão. Com o aumento da distância há maior tempo e mais oxigênio disponível para reagir e, de acordo com isto, o 6D300P70 apresentaria mais óxidos e 1D100P40 menos óxidos, entretanto apenas o 1D100P40 foi confirmado, pois foram encontrados mais óxidos na amostra 5D100P70. Isto pode ser explicado porque o 5D100P70, em comparação com o 6D300P70, foi submetido a uma menor distância, o que ocasiona uma maior fragmentação das partículas no substrato (atuando o Mecanismo 4, Figura 8). Então, pode-se propor que a pressão é mais determinante que a distância pistola-substrato na formação de óxidos na AT/ASP.

5.3. FENÔMENOS DE OXIDAÇÃO

Há poucos estudos descritos na literatura que considerem a formação dos óxidos de alumínio em elevadas temperaturas, além de não existir informações relacionadas com as temperaturas em que ocorrem os processos de aspersão térmica ($T > 3000^{\circ}\text{C}$) (RODRIGUEZ, 2003). Os óxidos de alumínio são benéficos para a proteção contra à corrosão do substrato de aço, por exemplo.

A temperatura do processo ASP (temperatura inicial das reações químicas) é superior à 4000°C e nesta temperatura, todos os elementos presentes apresentam-se dissociados e interagindo entre si. A taxa de dissociação do oxigênio diatômico à temperatura de 4730°C é de 96%, ou seja, oxigênio atômico bastante reativo que interage com o alumínio e o nitrogênio do ar comprimido.

De acordo com Gentil (1982), em temperaturas elevadas a reação é mais favorecida cineticamente e a velocidade de oxidação é consideravelmente maior.

A interação do gás atomizante com o arame, metal fundido e partículas metálicas é complexa. O controle do tamanho da partícula e os parâmetros de aspersão requerem a separação entre a formação e a aceleração da partícula, necessitando de procedimentos otimizados no processo de deposição (HUSSARY; HEBERLEIN, 2001).

Para estimar composições químicas e temperaturas iniciais de formação tem-se no sistema as fases sólida, líquida e gasosa, e de acordo com os quatro mecanismos de oxidação da ASP (Figura 8) o local onde são formados mais óxidos é o Mecanismo 1 porque há maior temperatura e oxigênio em abundância favorecendo as reações químicas.

5.3.1. MECANISMO 1 (ARCO ELÉTRICO - BICO DA PISTOLA)

Neste trabalho, a aspersão de gotículas metálicas foi criada pelo contato do ar comprimido com dois arames de alumínio. A temperatura do arco elétrico é de 4000 – 6000°C e ocasiona a dissociação dos elementos presentes no sistema O, N e Al (além dos constituintes de menor concentração do ar e dos arames, estes descritos na Tabela 16) que reagem entre si de acordo com afinidades físico-químicas: O-Al, O-N, Al-N formando, em maior quantidade do que nos outros mecanismos, óxidos de nitrogênio e alumínio e nitreto de alumínio. Neste trabalho, foi estudada a formação de óxidos de alumínio. A reação de formação deste óxido é favorecida pela alta temperatura e alta afinidade do oxigênio com o metal, com isso as reações iniciam-se prontamente. Newbery, Grant e Neiser (2005) afirmam que a presença de oxigênio no gás atomizante tem um efeito significativo no aumento da temperatura do *spray* via oxidação exotérmica das gotas.

As temperaturas são maiores nas partículas menores (PLANCHE; BOLOT; CODDET, 2003). Neste trabalho citado, não foram detectadas partículas com temperaturas mais baixas do que a do ponto de fusão.

Hussary e Heberlein (2001) afirmam que a fusão assimétrica dos arames é uma característica inerente dos processos já que o aquecimento do cátodo é diferente do ânodo. Por causa disso, o aquecimento, a fusão e a formação da partícula nos dois eletrodos são diferentes, resultando numa variedade de tamanhos de partículas, velocidades e trajetórias.

A variação de pressão do ar comprimido e da distância pistola-substrato influenciam nas reações de formação de óxidos como visto nas quantificações, mas a pressão influencia mais. O fluxo do ar comprimido age no arco e nas gotículas, levando a diferentes tamanhos de gota, o que pode determinar o conteúdo de óxido e porosidade dos revestimentos aspergidos (WANG *et al.*, 1994). Quanto menor a

pressão, por exemplo, maior as gotículas e menor a oxidação, como no caso do revestimento 1D100P40.

A fonte de calor transfere alta energia às partículas, permitindo que algumas atinjam o substrato ainda líquidas mesmo com o rápido resfriamento logo que as partículas saem da pistola transferidas pelo ar comprimido.

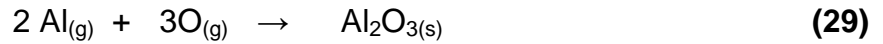
O revestimento 5D100P70, de acordo com a quantificação, apresentou o maior teor de óxidos (19,6%), isto pode ser explicado porque no momento da metalização, a pressão do ar comprimido na saída da pistola era de 70 psi, bem acima do valor para 1D100P40 (40 psi). Assim, as gotículas eram pequenas e com grande área superficial para ocorrer a oxidação (atuando os Mecanismos 1, 2 e 3) e a alta energia cinética proporcionou a ocorrência de elevado número de salpicos no revestimento (atuando, também, o Mecanismo 4).

Segundo a literatura, com maiores distâncias pistola-substrato produzem-se mais óxidos, assim o revestimento 6D300P70 deveria ter atingido maior valor, porém o 5D100P70 obteve o maior teor. Como estas amostras foram submetidas à mesma pressão e apesar do 6D300P70 ter sido submetido à maior distância, pode-se afirmar que a pressão é o parâmetro que mais afetou os dados coletados. A alta pressão (70 psi), mesmo para uma distância menor (100 mm) e conseqüentemente, menor tempo de oxidação pelos Mecanismos 2 e 3, possibilitou a formação de partículas pequenas com grande área superficial para reagir com a vasta quantidade de oxigênio pelo Mecanismo 1. Além disso, o Mecanismo 4 também atuou já que as partículas se fragmentaram muito no momento do impacto.

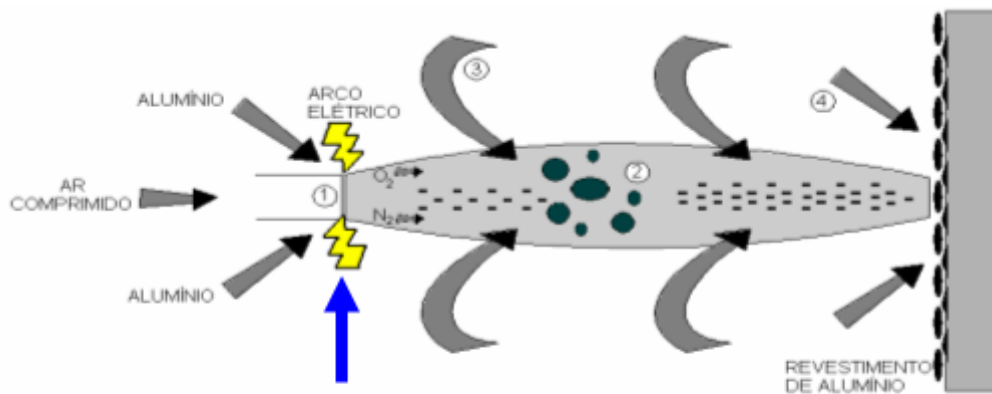
Quanto menor a pressão, menor a temperatura, portanto menos óxidos formados e esta pode também ser uma explicação para o baixo teor de óxidos para o 1D100P40 e o alto teor para o 5D100P70. Esta amostra, 5D100P70, provavelmente foi submetida à maior temperatura.

Em distâncias maiores, a temperatura é menor. Os corpos de prova 2D300P40, 4D300P55 e 6D300P70 foram submetidos à maiores distâncias e o 4D300P55 possui mais óxidos apenas que o 1D100P40. Entretanto, os dados encontrados na literatura trazem informações até a temperatura 2727°C, ou seja, não há informações para as temperaturas onde ocorre o principal mecanismo de oxidação da ASP (Mecanismo 1). A Figura 35 mostra o mecanismo em detalhe.

O óxido de alumínio é formado em maior volume neste mecanismo (ver Equação 29) devido à elevada temperatura e ao uso do ar comprimido como gás de transporte.



A reação de formação de nitreto de alumínio pode ser descrita como:



$T \sim 4000-6000^{\circ}\text{C}$ (alumínio, oxigênio, nitrogênio dissociados e reagindo entre si). Passivação do alumínio.

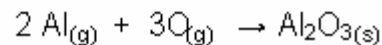


FIGURA 35. MECANISMO DE OXIDAÇÃO 1: DISSOCIAÇÃO, PASSIVAÇÃO E FORMAÇÃO DE COMPOSTOS.

FONTE: ADAPTADO DE RODRIGUEZ, 2003.

Os seguintes óxidos de nitrogênio também podem ser formados: $\text{NO}_{(g)}$, $\text{NO}_{2(g)}$, $\text{NO}_{3(g)}$, $\text{N}_2\text{O}_{(g)}$, $\text{N}_2\text{O}_{3(g)}$, $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$, $\text{N}_2\text{O}_{5(g)}$. E, de acordo com a literatura, em temperaturas acima de 377°C não há hidróxidos.

Os fenômenos que ocorrem no Mecanismo 1 são:

- i. Dissociação do ar
- ii. Fusão e dissociação do Al e do Al_2O_3 que envolve o arame

- iii. Reações no arco, passivação, chegada do Al puro e na forma de compostos com diferentes estequiometrias ao substrato

5.3.2. MECANISMO 2 (ZONA DE TRANSFERÊNCIA DAS PARTÍCULAS)

A oxidação pelos Mecanismos 2 e 3 é considerada durante o tempo que a partícula leva até atingir o substrato (~1 ms). O rápido resfriamento das partículas é devido à convecção forçada pelo fluxo de gás atomizante e pela radiação (NEWBERY; GRANT; NEISER, 2005). Como já descrito anteriormente, uma gotícula do *spray* “típica” faz o trajeto com temperatura em torno de 2000°C (GUILLEN; WILLIAMS, 2006).

Assim como no Mecanismo 1 a pressão é um importante fator, pois interfere no diâmetro e na área superficial disponível para oxidar as partículas. Wang *et al.* (1994) relataram que, durante a metalização, a reação do gás atomizante com o ar do ambiente em torno do processo causa significativa formação de óxidos nas partículas de metal fundido. A oxidação que ocorre na área de transferência depende fortemente da quantidade de oxigênio, da temperatura da partícula, da natureza e da turbulência do *spray*. Durante a oxidação na área de transferência, uma camada de óxido é formada na partícula fundida devido à reação química entre a superfície da fase líquida e o oxigênio ou à difusão do oxigênio no líquido. Quando a temperatura da partícula começa a diminuir na parte final do trajeto, os óxidos começam a se solidificar e uma fina camada de óxido é formada em torno da gotícula.

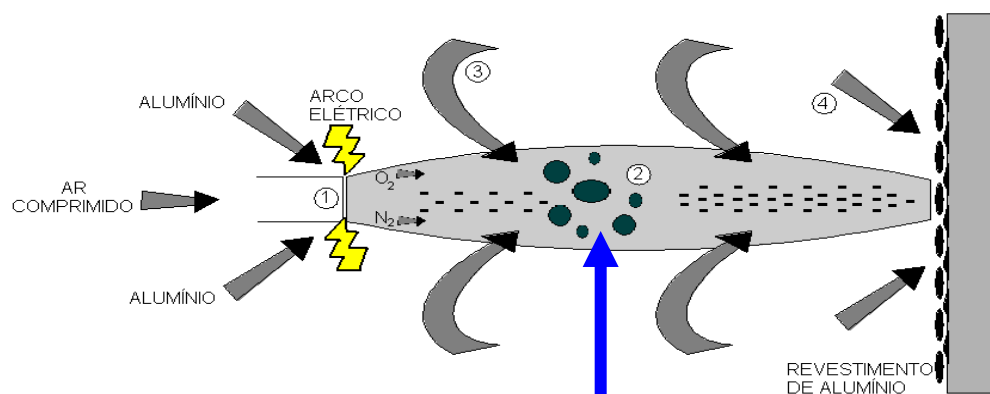
As altas temperaturas que mantêm a partícula no estado líquido são causadas por uma contínua reação de oxidação do alumínio fundido com o ar. O óxido que se forma na superfície da partícula é conduzido para dentro da mesma e misturado com o alumínio líquido por movimento de convecção. A circulação interna afeta a quantidade de óxido nas partículas e, como resultado, o revestimento aspergido.

A distância pistola-substrato interfere no tempo disponível para as reações ocorrerem. Guillen e Williams (2006) citaram experimentos que mostraram que menos óxidos foram produzidos quando a aspensão foi realizada em menor distância pistola-substrato e isto pode ser explicado porque a partícula tem um menor tempo

disponível para a oxidação contínua gerada pela circulação interna nas gotículas. Deste modo, como já comentado, os revestimentos 1D100P40, 3D100P55 e 5D100P70 deveriam ter menos óxidos, mas apenas o 1D100P40 comprovou a literatura consultada. A amostra 5D100P70, de acordo com os experimentos realizados, apresentou mais óxidos, seguida da amostra 3D100P55. Estas amostras apresentaram mais óxidos porque foram submetidas à maiores pressões, ocasionando a formação de gotículas aspergidas de tamanhos menores e com maior área superficial disponível para reagir com o oxigênio em abundância nesta pressão.

Realizando a aspersão a uma maior distância e com uma maior pressão (para obter grande área superficial), o revestimento 6D300P70 deveria possuir maior teor de óxidos. As condições foram mais favoráveis para 5D100P70 porque foi obtida com uma menor distância pistola-substrato, fragmentando em maior número as gotículas formadas, atuando o Mecanismo 4.

As mesmas reações do Mecanismo 1 ocorrem em menor quantidade neste mecanismo por causa da menor temperatura de trabalho ($< 4000^{\circ}\text{C}$). Os componentes do processo também podem interagir com as partículas do ar atmosférico que se encontram no trajeto até o substrato. A Figura 36 ilustra o mecanismo em detalhe.



(alumínio, oxigênio, nitrogênio reagindo entre si)

Reações do alumínio:

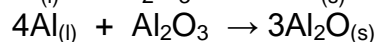
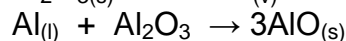
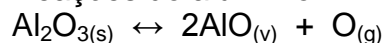
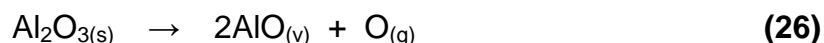


FIGURA 36. MECANISMO DE OXIDAÇÃO 2: ÁREA DE TRANSFERÊNCIA DAS PARTÍCULAS.

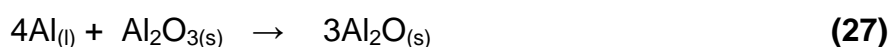
FONTE: ADAPTADO DE RODRIGUEZ, 2003.

O $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ formado volatiliza em temperaturas muito elevadas, provavelmente dissociando segundo a Equação **(26)** (OHLWEILER, 1973):

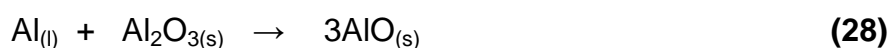


Outras possíveis reações neste intervalo de temperatura:

Entre 1100°C e 1500°C:



Entre 1500°C e 2000°C:



Os fenômenos que ocorrem no Mecanismo 2 são os seguintes:

- i. Reações similares às do Mecanismo 1, só que com menor quantidade de produtos devido à menor temperatura
- ii. Formação de óxidos instáveis: $\text{AlO}_{(s)}$, $\text{Al}_2\text{O}_{(s)}$, $\text{Al}_2\text{O}_{2(g)}$, $\text{AlO}_{2(g)}$
- iii. Possível formação de compostos diversos pela contaminação do meio (O_2 , N_2 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O , entre outros)

5.3.3. MECANISMO 3 (ÁREA QUE ENVOLVE A ZONA DE TRANSFERÊNCIA)

Neste mecanismo também há interação com o ar atmosférico (O_2 , N_2 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O e outros componentes) em torno da região onde ocorrem as reações do Mecanismo 2, porém com menor influência pois a energia cinética das partículas é elevada e há pouco tempo para contato. Este mecanismo é mostrado na Figura 37.

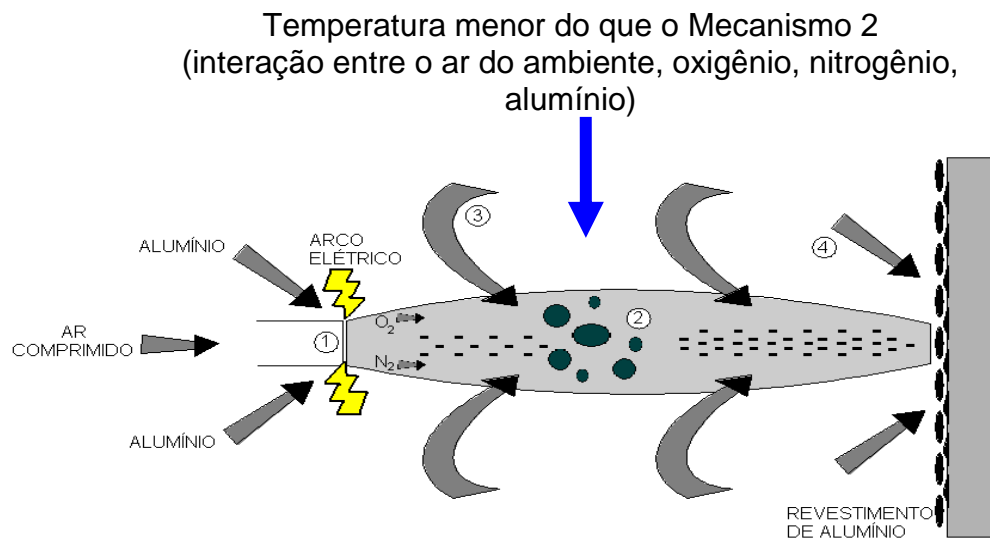


FIGURA 37. MECANISMO DE OXIDAÇÃO 3: ÁREA QUE ENVOLVE A ZONA DE TRANSFERÊNCIA.

FONTE: ADAPTADO DE RODRIGUEZ, 2003.

Quanto maior a área superficial das gotículas (maior pressão) e maior a distância pistola-substrato mais reações ocorrem com o meio ao redor do experimento. No caso deste trabalho, o revestimento 2D300P40 provavelmente reagiu mais com o ar atmosférico, porque suas gotículas eram mais lentas, ocasionando mais reações durante o trajeto e o 1D100P40 reagiu menos pois o tempo para percorrer o trajeto foi menor.

O fenômeno de oxidação que ocorre no Mecanismo 3 é:

- i. Reações de menor escala entre o meio (O_2 , N_2 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O , entre outros) e os componentes do processo.

5.3.4. MECANISMO 4 (REVESTIMENTO ANCORADO NO SUBSTRATO)

No Mecanismo 4, representado na Figura 38, o tempo esperado para a oxidação é em torno de 1 s e a temperatura com que as partículas atingem o

substrato é de $\sim 660^{\circ}\text{C}$. No momento do impacto as partículas rompem o filme óxido, permitindo a deposição do alumínio.

Com a diminuição da temperatura, os óxidos formados reagem com a umidade do meio ambiente hidratando-se, e ocorre também a passivação do alumínio - vide Reações (18) – (24).

Quando a temperatura atinge a temperatura ambiente, a passivação continua e também ocorre a formação de hidróxidos mais hidratados, hidrargilita e, após semanas de exposição ao ar, bayerita.

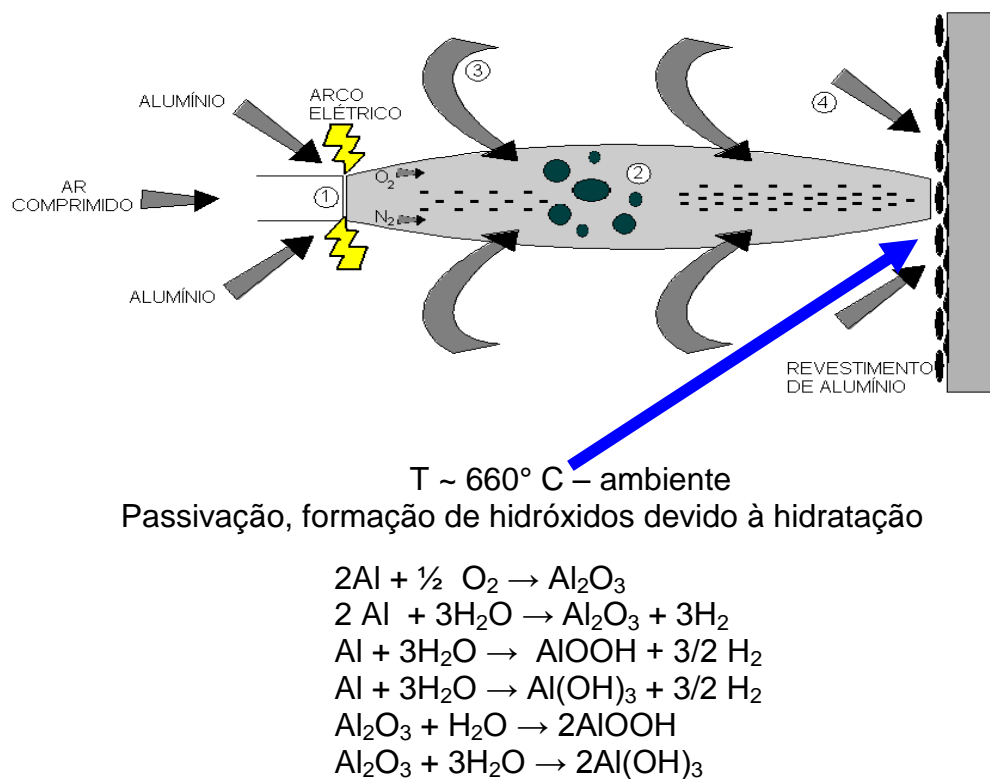


FIGURA 38. MECANISMO DE OXIDAÇÃO 4: ANCORAMENTO AO SUBSTRATO.

FONTE: ADAPTADO DE RODRIGUEZ, 2003.

Todos os revestimentos sofrem hidratação e passivação nas mesmas condições e a caracterização entre hidróxidos e óxidos hidratados não é simples.

Sumarizando, no Mecanismo 4, os fenômenos que ocorrem são os seguintes:

- i. A boehmita começa a precipitar perto de 100°C

- ii. Devido ao alto teor de umidade, o revestimento passa a se hidratar com maior intensidade
- iii. Após a deposição, a temperatura diminui bruscamente até atingir a temperatura ambiente

Todos os componentes do processo atomizam-se devido à alta temperatura do processo e interagem entre si formando diversos produtos de reação. No Mecanismo 1, o mais importante na AT/ASP, são formados mais óxidos de alumínio; nos Mecanismos 2 e 3, há interações com o meio, sendo o tamanho das partículas um aspecto importante a ser considerado e, quanto mais salpicos, mais atua o Mecanismo 4. Com a diminuição da temperatura após a aspersão, o revestimento hidrata dificultando a formação de óxidos hidratados e hidróxidos.

6. CONCLUSÕES

Em função dos resultados obtidos, é possível concluir que:

- o jateamento abrasivo dos substratos foi feito de forma adequada, já que os resultados de aderência por dobramento atingiram resultados excelentes.
- a aderência do revestimento de alumínio foi facilitada pela maior pressão do ar comprimido, sendo as amostras 5D100P70 e 6D300P70 as que permitiram maior aderência.
- o revestimento 2D300P40 apresentou maior rugosidade e o 3D100P55 apresentou a menor dentre os revestimentos.
- além do alumínio, foram detectados os seguintes elementos químicos: fósforo, ferro, cálcio, silício, enxofre, níquel.
- foram detectados apenas planos característicos do alumínio na análise de Difração de Raios-X.
- a média de poros e óxidos obtida neste trabalho foi de 3,35% e 14,8%, respectivamente. As amostras que apresentaram maior quantidade de poros foram submetidas à menor pressão de ar comprimido. Os óxidos encontram-se na forma de filamentos e em contornos de panqueca de alumínio e os revestimentos que apresentaram maior teor de óxidos foram os submetidos à menor distância e maior pressão. O revestimento 1D100P40 obteve menos óxidos porque foi submetido à menor pressão do gás de transporte.
- o parâmetro distância pistola-substrato não atuou de forma significativa nos resultados deste estudo.

- a morfologia de todos os revestimentos apresentou-se semelhante e se observou que à medida que a pressão aumenta, as lamelas ficam mais finas e os salpicos ocorrem em maior número.

Portanto, a melhor condição para a obtenção de maior quantidade de óxidos na aspersão térmica a arco elétrico é realizar a metalização com menor distância pistola-substrato e maior pressão do ar comprimido.

7. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A realização deste trabalho foi importante para a obtenção de maiores esclarecimentos sobre a formação de óxidos de alumínio na aspensão térmica a arco elétrico, podendo ser melhor conhecida através de estudos futuros.

Dentre outros, é possível destacar:

- i. Utilização da técnica de Espectroscopia Eletrônica para Análise Química (ESCA) para identificar diferenças entre os revestimentos com relação à composição superficial e de *bulk*.
- ii. Identificação dos planos do revestimento submetido à maior pressão e menor distância pistola-substrato DRX.
- iii. Avaliação da temperatura no arco elétrico e na região de transferência até o substrato e das reações nestas regiões para ligas de alumínio.
- iv. Estudo das reações químicas do alumínio no arco voltaico quando utilizado mistura de gases de transporte.

REFERÊNCIAS

- ALCAN – Alumínio do Brasil S/A. **Manual de soldagem**. São Paulo, 1993.
- ALWITT, R. S. **Oxides and oxide films**. New York, v. 4, 169-254, 1976.
- AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals handbook metallography and microstructures**. Ohio: ASM International, 9th ed. , v. 9., 1985.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **P-NB-13 [NBR 6405/1980]: Rugosidade das superfícies**, 1980. 9 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-6834: Alumínio e suas ligas**. 1981.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SOLDAGEM - ABS. **Metalização**. 1994, 36 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO – ABAL. **Tratamento de superfície**. Guia Técnico do Alumínio, v. 3. São Paulo, 1996, 180p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO – ABAL. **Fundamentos e aplicações do alumínio**. São Paulo, 2007.
- BARIN, I. ; SAUERT, F. (Collab.); HAMPSON, F. (Trans.). **Thermochemical data of pure substances**. VCS, Germany, 1993.
- BLANN, G. A. **Microetching techniques for revealing thermally sprayed coating microstructures**. Proceedings of the Fourth National Thermal Spray Conference. Pittsburgh, PA, USA. May 1991, p. 175-186.
- BLANN, G. A. **The important role of microstrutural evaluation in each phase of thermally sprayed coatings application**. Proceedings of the International Thermal Spray Conference & Exposition. Orlando, Florida, USA. May 1992, p.959-966.
- BRADY, J. E.; HUMISTON, G. E. **Química geral**. Tradução de Cristina Maria Pereira dos Santos e Roberto de Barros Faria. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos S. A., 1986.

BREAKSPEARE, R. J. J. Appl. Chem., 20, 1970, 208-212.

BRETHERRICK, L. **Handbook of reative chemical hazards**. 3rd ed., London: Butterworth and Co., 1985.

BRITTON, C. R. **Flame spraying with aluminium and aluminium alloys**. Aluminium Industry. v. 7, n. 10., 3 p. Dec.1988.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 1940.

CARMAN, P. C. **Chemical constitution and properties of engineering materials**. London: E. Arnold, 1949. 894 p.

CASTOLIN EUTECTIC. **Soldagem de alumínio e suas ligas**. [19--].

COELHO, R. E.; ALMEIDA, G. B.; AMBRÓZIO, F. **Caracterização de ligas de alumínio**. Disponível no endereço eletrônico:
<<http://www.cefetba.br/comunicacao/etc2a3.htm>>. Acesso em 20/12/2007.

COMISSÃO DE NORMAS TÉCNICAS – CONTEC - Petrobrás. **N-2568**: Seleção e Aplicação (Por Aspersão Térmica) do Alumínio, Zinco e Suas Ligas. 1995. 34 p.

COUTINHO, T. A. **Metalografia de não-ferrosos: análise e prática**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1980.

DACHILLE, F.; WHITE, E. W.; ROY, R.; GIGL, P. D. (Tech. Rep. N° 7). **Preparation of metal-oxide-hydroxide protective layers under controlled pO₂-pH₂O-T conditions**. Office of Naval Research, ONR 032-502. Pennsylvania State University, 1973.

DALLAIRE, S.; LEVERT, H.; LEGOUX, J-G. **Erosion resistance of arc-sprayed coatings to iron ore at 25 and 315°C**. Journal of Thermal Spray Technology. V. 10 (2), 337-350 p. Jun. 2001.

DESHPANDE, S.; SAMPATH, S.; ZHANG, H. **Mechanisms of oxidation and its role in microstructural evolution of metallic thermal spray coatings** – Case study for Ni-Al. *Surface & Coatings Technology*, 1-12 p. 2005.

DIGNE, M.; SAUTET, P.; RAYBAUD, P.; TOULHOAT, H.; ARTACHO, E. **Structure and stability of aluminium hydroxides: A theoretical study**. *J. Phys. Chem. B*. V. 106, 5155-5162 p. 2002.

DOBLER, K.; KREYE, H.; SCHWETZKE, R. **Oxidation of stainless steel in the high velocity oxy-fuel process**. *Journal of Thermal Spray Process*. V. 9, 407-413 p. Sept. 2000.

DORFMAN, M. R. **Thermal spray basics** – Part I. *Advanced Materials & Processes*. V. 160, n. 7, 47-50 p. Jul. 2002.

EVANS, A. G.; MUMM, D. R.; HUTCHINSON J. W.; MEIER G. H.; PETTIT, F. S. **Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications**. *Prog. Mater. Sci.*, 46:505, 2001.

FONTANA, M.; GREENE N. **Corrosion engineering**. New York: McGraw Hill Book Company, 1979.

GENTIL, V. **Aspectos teóricos da corrosão**. 2. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 1982.

GUILLEN, P. D.; WILLIAMS, B. G. **In-flight oxidation of aluminum in the twin-wire electric arc process**. *Journal of Thermal Spray Technology*. V. 15 (1), 63-71 p. Mar. 2006.

HARRIS, D. C. **Análise química qualitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.

HATAKEYAMA, T.; ZHENHAI, L. **Handbook of thermal analysis**. England: John Wiley & Sons, 1998.

HOILE, S.; RAYMENT, T.; GRANT, P. S.; ROCHE, A. D. **Oxide formation in the sprayform tool process**. *Materials Science and Engineering A* 383, 50-57 p. 2004.

HUSSARY, N. A.; HEBERLEIN, J. V. R. **Atomization and particle-jet interactions in the wire-arc spraying process**. Journal of Thermal Spray Technology. V. 10 (4), Dec. 2001.

JEFFERSON, T. B.; WOODS, G. **Metals and how to weld them**. The James F. Lincoln Arc Welding Foundation. Ohio, 1954.

KOWALSKY, K. A.; MARANTZ, D. R.; NEISER, R.; SMITH, M. F. **Diagnostic behavior of the wire-arc-plasma spray process**. Proceeding of the International Thermal Spray Conference & Exposition, Orlando, Florida, 337-342 p. 28 May – 5 Jun. 1992.

KROKHMAL, A. M. **Increasing the endurance of structural steels by metallizing with aluminum**. Plenum Publishing Corporation, 376-380 p. 1990.

LAI, G. Y. **High-temperature corrosion of engineering alloys**. Kokomo, Indiana: Haynes International, Inc., 1990.

LEE, J. D. **Concise inorganic chemistry**. London: Chapman & Hall, 5th ed., 1996.

LI, L.-F., JIANG, Z.-H.; RIQUIER, Y. **High-temperature oxidation of duplex stainless steels in air and mixed gas of air and CH₄**. Corrosion Science 47, 57-68 p. 2005.

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Química: um curso universitário**. Tradução da 4. ed. americana. São Paulo: Edgard Blücher, 1997.

MANTELL, C. L. **Engineering materials handbook**. New York: McGraw-Hill Book Company, 1958.

MARANHO, O. **Influência da preparação da superfície na aderência de camadas de alumínio depositadas por aspensão térmica a chama**. 125 p. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1996.

MATWEB MATERIAL PROPERTY DATA. **Aluminum, Al**. Disponível no endereço eletrônico:

<<http://matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=0cd1edf33ac14ee93a0aa6fc666c0e0&ckck=1>>. Acesso em 20/12/2007.

METALOG GUIDE: **Your guide to the perfect metallographic structure**. Struers, 1996.

MILITARY STANDARD. **2138-A**: Metal sprayed coatings for corrosion protection aboard naval ships (METRIC), 1992. 36 p.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. **NORMA RM-01-70**: Visual standard for surfaces of new steel airblast, 1970.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. Disponível no endereço eletrônico: <<http://www.nist.gov/>>. Acesso em 15/03/2007.

NEWBERY, A. P.; RAYMENT, T.; GRANT, P. S. **A particle image velocimetry investigation of in-flight and deposition behaviour of steel droplets during electric arc sprayforming**. Materials Science and Engineering A 383, 137-145 p. 2004.

NEWBERY, A. P.; GRANT, P.S.; NEISER, R. A. **The velocity and temperature of steel droplets during arc electric spraying**. Surface & Coatings Technology 195, 91-101 p. 2005.

NEWBERY, A. P.; GRANT, P. S. **Oxidation during electric arc spray forming of steel**. Journal of Materials Processing Technology, article in press, 2006.

NORTON ABRASIVOS. **Manual de grãos abrasivos**: Especificações, Propriedades e Características, São Paulo, 1995. 44 p.

OHLWEILER, O. A. **Química inorgânica**. v. 1, São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1973.

PAREDES, R. S. C.; BUSCHINELLI, A. J. A.; PIZA, M. T. **Propriedades dos revestimentos de alumínio depositados por aspensão térmica**. In: CONGRESSO

INTERNACIONAL – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA - ABM, São Paulo, 1987.

PAREDES, R. S. C. **Estudo de revestimentos de alumínio depositados por três processos de aspersão térmica para a proteção do aço contra a corrosão marinha.** 245 p. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

PAREDES, R. S. C. **Rugosidade e pré-aquecimento do substrato na morfologia do revestimento de alumínio depositado por aspersão térmica.** In: CONSOLDA – CONGRESSO NACIONAL DE SOLDAGEM, 27., 2001, Campinas.

PAREDES, R. S. C. **Apostila de aspersão térmica.** Curitiba, 2004.

PETZOW, G. **Metallographic etching:** metallographic and ceramographic methods for revealing microstructure. Ohio: ASM. 1978. 111 p.

PILLING, N. B.; BEDWORTH, R. E. **The oxidation of metals at high temperatures.** J. Inst. Metals, 29, 529, 1923.

PLANCHE, M. P.; BOLOT, R.; CODDET, C. **In-flight characteristics of plasma sprayed alumina particles:** measurements, modeling, and comparison. Journal of Thermal Spray Technology, v. 12(1), 101-111 p. Mar. 2003.

PONTE, H. de A. **Fundamentos da corrosão.** Curitiba, 2003.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions.** New York: Pergamon Press, 1966. 168-175 p.

PUKASIEWICZ, A. G. M. **Influência da oxidação, morfologia e microestrutura na resistência à cavitação de revestimentos Fe-Mn-Cr-Si depositados por ASP.** Qualificação de Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

QUAGLIANO, J. V.; VALLARINO, L. M. **Química.** 3. ed., Rio de Janeiro: Guanabara, 1973.

QUINTANA, M. A.; McLANE J.; BABU, S. S.; DAVID, S. A. **Inclusion formation in self-shielded flux dored arc welds**. Welding Research Supplement. Apr. 2001.

RAIJOLA, E.; DAVIDSON, A. W. **Low valent aluminum as a product of anodic oxidation in aqueous solution**. Journal of American Chemical Society, 78, 556-559, 1956.

REIPRICH, J.; VON ZWEHL, W. **Manual del aluminio, principios y procedimientos modernos de fabricación**. Editada por Aluminium Verlag GMBH – Düsseldorf. Versão espanhola editada pela Editorial Reverté S.A. 11. ed., 1959. 800 p.

RIAD, M. **Influence of magnesium and chromium oxides on the physicochemical properties of γ -alumina**. Applied Catalysis A: General 327, 13-21 p. 2007.

ROBERGE, P. R. **Handbook of corrosion engineering**. New York: McGraw-Hill, 1999.

ROBIE, R. A.; HEMINGWAY, B. S.; FISHER, J. R. **Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 k and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures**. Geological Survey, United States, 1928.

RODRIGUEZ, R. M. H. P.; SILVA, J. M. da.; LIMA, D. F. B.; PAREDES, R. S. C. **Formação de óxido de alumínio na aspersão térmica**. CBCiMat, São Pedro, SP, 2001.

RODRIGUEZ, R. M. H. P.; SILVA, J. M. da.; PAREDES, R. S. C. **Estudo da influência do gás de transporte no comportamento eletroquímico em revestimentos de alumínio obtidos pelo processo de aspersão térmica como proteção a corrosão marinha**. In: COTEQ - CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 6. CONBRASCORR – CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 22. Salvador, 2002.

RODRIGUEZ, R. M. H. P. **Formação de óxidos nos revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica**. 118 p. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.

RUSSEL, J. B. **Química geral**. Tradução e revisão técnica Márcia Guekezian ... | et al.]. – 2. ed. São Paulo: Makron Books, v. 1, 1994.

SANTOS, E. JÚNIOR F. dos.; TOLEDO, L. B.; CARRILHO, M. DA SILVA; GIMENES JÚNIOR, F. **Comparativo entre os processos de aspersão térmica na manutenção**. Disponível no endereço eletrônico: <http://www.infosolda.com.br/jc_perg_down/id68.pdf>. Acesso em 19/08/2006.

SATO, N.; OKAMOTO, G. **Electrochemical passivation of metals**. Comprehensive Treatise, v. 4, New York, 1981. 193-254 p.

SCHMIDT, T.; GAERTNER, F.; KREYE, H. **New developments in cold spray based on higher gas and particle temperatures**. Journal of Thermal Spray Technology. v. 15 (4) December, 488-494 p. 2006.

SMELTZER, W. W. **Oxidation of aluminum in the temperature range 400°-600°C**. J. Electrochem. Soc., 103, 1956. 209-214 p.

SOBOLEV, V. V.; GUILMANY, J. M. **Oxidation of coatings in thermal spraying**. Materials Letters 37. 231-235 p. November, 1998.

SULZER METCO Inc. **The preparation of specimens for processes control flame sprayed coatings by metallography**. Technical report, 1971. 20p.

TANG, F.; AJDELSZTAJN, L.; SCHOENUNG, J. M. **Characterization of oxide scales formed on HVOF NiCrAlY coatings with various oxygen contents introduced during thermal spraying**. Scripta Materialia 51, 25-29 p. 2004.

UCHI, H.; KANNO, T.; ALWITT, R. S. **Structural features of crystalline anodic alumina films**. Journal Electrochem. Soc. v. 148, n. 1, B17-B23 p. 2001.

UHLIG, H. H. **Corrosion y control de corrosión**. Imprenta Bilbao: Urmo, 1975. 393 p.

-
- VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência e tecnologia dos materiais**. Rio de Janeiro: Campus, 1984.
- WANG, X.; ZHUANG, D.; PFENDER, E.; HEBERLEIN, J.; GERBERICH, W. **Effect of atomizing gas pressure on coating properties in wire arc spraying**. Proceedings of the 7th National Thermal Spray Conference. Boston, Massachusetts, 587-592 p. 20-24 Jun. 1994.
- WARNATZ, J.; MAAS, U.; DIBBLE, R. W. **Combustion: Physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation**. Fundamentals of Engineering Science. 4th ed. Berlin: Springer.
- WEFERS, K.; MISRA, C. **Oxides and hydroxides of aluminum**. Alcoa Laboratories, Pennsylvania, 1987.
- WEIPING, M.; BROWN, P. W. **Mechanisms of reaction of hydratable aluminas**. J. Ceram. Soc., v. 82, n. 2, 453-456 p. 1999.
- ZHANG, H.; WANG, X. Y.; ZHENG, L. L.; SAMPATH, S. **Numerical simulation of nucleation, solidification, and microstructure formation in thermal spraying**. International Journal of Heat and Mass Transfer 47, 2191-2203 p. 2004.