

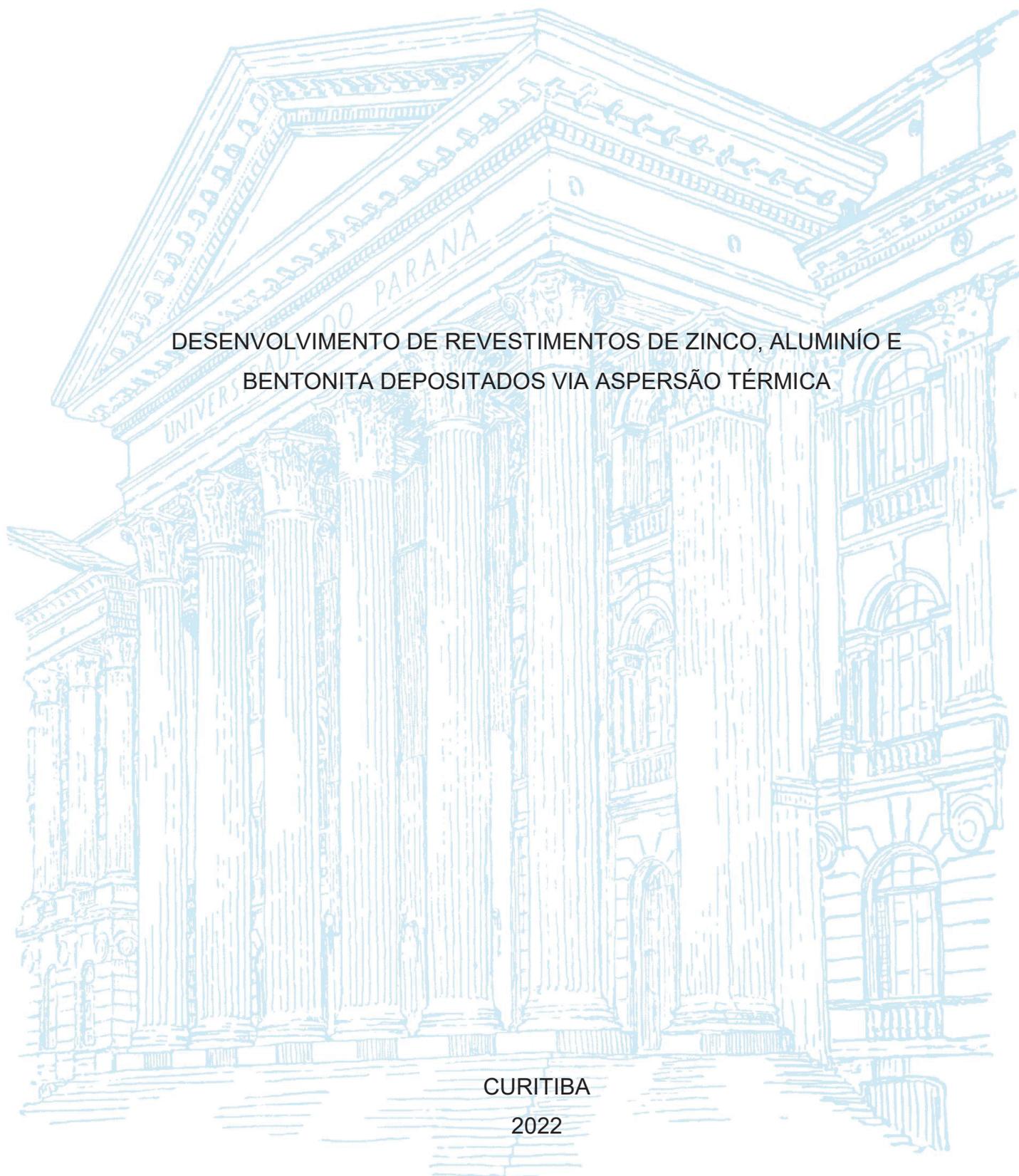
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RULLIAN FERREIRA PINHEIRO

DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS DE ZINCO, ALUMÍNIO E  
BENTONITA DEPOSITADOS VIA ASPERSÃO TÉRMICA

CURITIBA

2022



RULLIAN FERREIRA PINHEIRO

DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS DE ZINCO, ALUMÍNIO E  
BENTONITA DEPOSITADOS VIA ASPERSÃO TÉRMICA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortés Paredes

CURITIBA  
2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Pinheiro, Rullian Ferreira

Desenvolvimento de revestimentos de zinco, alumínio e bentonita depositados via aspersão térmica / Rullian Ferreira Pinheiro. – Curitiba, 2022.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Orientador: Ramón Sigifredo Cortés Paredes

1. Aspersão térmica. 2. Zinco. 3. Técnicas eletroquímicas. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. III. Cortés Paredes, Ramón Sigifredo. IV . Título.

Bibliotecário: Leticia Priscila Azevedo de Sousa CRB-9/2029



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA  
MECÂNICA - 40001016040P5

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **RULLIAN FERREIRA PINHEIRO** intitulada: **DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS DE ZINCO, ALUMINÍO E BENTONITA DEPOSITADOS VIA ASPERSÃO TÉRMICA.**, sob orientação do Prof. Dr. **RAMON SIGIFREDO CORTES PAREDES**, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 18 de Fevereiro de 2022.

  
**RAMON SIGIFREDO CORTES PAREDES**  
Presidente da Banca Examinadora

  
Assinado digitalmente por  
Gustavo Bavaresco Sucharski  
Razão: Eu sou o autor deste documento  
Data: 2022-02-21 14:09:09  
Pesquisador  
Sistemas Mecânicos  
**GUSTAVO BAVARESCO SUCHARSKI**

Avaliador Externo (INSTITUTO DE TECNOLOGIA PARA O DESENVOLVIMENTO)

  
**CESAR EDIL DA COSTA**

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente à Deus por estar me capacitando para a realização deste trabalho, pois tudo vem dele.

Meus sinceros agradecimentos ao meu Orientador Professor Dr. Ramón S. C. Paredes e ao Pesquisador José Maurílio da Silva, pela competência, comprometimento, dedicação e colaboração ao meu trabalho. E que mesmo em meio a um período de pandemia, sempre estiveram à disposição para estar me auxiliando, contribuindo, trazendo sempre incentivo e mais conhecimento a minha pesquisa, sou eternamente grato.

Aos meus pais e família, pela dedicação a mim, e apoio incondicional aos meus estudos, e por sempre estarem ao meu lado em todas as situações.

Ao Professor Dr. Gustavo Bavaresco Sucharski, que de maneira muito dedicada, sempre esteve disposto a estar me auxiliando nos ensaios que realizei junto ao Leme nos Institutos Lactec.

Ao colega Msc. Gustavo Scheid Prass do Laboratório de Superfícies, orientando de doutorado da Professora Ana Sofia, qual sempre esteve disposto a estar me ajudando e me auxiliando nos cortes dos substratos.

Aos Professores desta banca, por terem aceito o convite e estarem avaliando e contribuindo ainda mais com a minha pesquisa.

Ao Instituto Lactec, fica minha eterna gratidão, por estarem financiando esta pesquisa, acreditando em meu potencial, e sempre estarem apoiando o desenvolvimento tecnológico e a pesquisa em nosso país.

Aos meus Gestores nos Institutos Lactec Betina Lepretti Medeiros, Marcelo Buras e José Maurílio da Silva, que sempre acreditaram em meu potencial e me apoiaram a todo instante.

A Bruna Gomes Dias do Lactec que neste período de pesquisa esteve sempre à disposição me auxiliando nos ensaios de MEV e DRX e sempre de maneira muito prestativa me ajudou diretamente.

A Julia Basseto Louzada e a Irene Bida dos Institutos Lactec que sempre estiveram à disposição me auxiliando nos ensaios metalográficos e de aderência.

Aos meus colegas e amigos de laboratório que me auxiliaram diretamente durante os ensaios de aspensão, Celmo Hudson Reis, Jolena de Santi Soares, Larissa Ribas dos Santos, Pedro Polato Bites Costa e Estefano Poletto da Silva.

“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer”

(Albert Einstein)

## RESUMO

Os pés das torres das linhas de transmissão elétrica são frequentemente fabricados com aço galvanizado e estão sujeitos a diferentes condições de corrosão que outras instalações metálicas enterradas, como as adutoras, os oleodutos, os gasodutos e as tubulações de um modo geral. A galvanização dos materiais das estruturas de aço dos pés das torres e das superestruturas das torres confere normalmente proteção razoável, mas quando as torres se encontram em solos altamente corrosivos, ou onde existe aterramento elétrico ou contrapesos construídos com cobre nu, a galvanização torna-se ineficiente muito antes das torres alcançar o final do seu período econômico de vida. Visando contribuir na identificação de alternativas de proteção contra corrosão duradouras em fundações metálicas de haste de estai de torres atirantadas, nesta pesquisa foram protegidas superfícies de aço carbono 1020 depositando revestimentos de misturas de zinco, alumínio, com bentonita, aplicados por aspensão térmica a chama pó e avaliado seu desempenho por intermédio de ensaios eletroquímicos (impedância eletroquímica, resistência de polarização linear, potenciostática anódica e pela aplicação da potenciostática catódica ou técnica de Tafel). O revestimento também foi estudado em laboratório pela caracterização microestrutural por intermédio de técnicas de superfície, fração de área de óxidos e poros (microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, “MEV”, análise de composição química por microanálise de energia dispersiva “EDS”). Os resultados mostram que quando adicionada à bentonita ao ZN e ao AL, aumenta significativamente a passivação do material, ou seja, aumentada a proteção contra a corrosão. Quando adicionada aumenta a vida útil do substrato em no mínimo 10 a 12 anos de acordo com os testes que foram apresentados. Esta pesquisa apresenta parte do resultado do projeto de P&D PD-06491-0329/2019, iniciado em 2019, intitulado “Metodologia baseada em utilização de materiais sintéticos à base de aditivos orgânicos para melhoramento da dissipação de surtos atmosféricos em linhas de transmissão de energia elétrica”, executado pelos Institutos LACTEC e COPEL GeT como parte das obrigações desta última junto ao Programa de Pesquisa e Desenvolvimento do Setor Elétrico Brasileiro regulamentado pela ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica).

**Palavras-chave:** Aspensão térmica, Zinco, Alumínio, Bentonita, Técnicas eletroquímicas.

## ABSTRACT

The feet of electrical transmission line towers are often made of galvanized steel and are subject to different corrosion conditions than other underground metallic installations, such as water mains, oil pipelines, gas pipelines and pipes in general. The severity of these types of corrosion is determined by the level of aggressiveness of the soil. Galvanizing the materials for the steel structures of tower feet and tower superstructures normally provides reasonable protection, but when towers are in highly corrosive soils, or where electrical grounding or counterweights constructed of bare copper are available, galvanizing becomes inefficient long before the towers reach the end of their economic lifetime. Aiming to contribute to the identification of alternatives to protect against long-lasting corrosion in metallic foundations of cable-stayed towers, in this research, 1020 carbon steel surfaces were protected by depositing coatings of mixtures of zinc, aluminum, with bentonite, applied by thermal spraying with powder flame. and its performance was evaluated through electrochemical tests (electrochemical impedance, linear polarization resistance and by the application of cathodic potentiodynamics or Tafel technique). The coating was also studied in the laboratory by microstructural characterization through surface techniques in the analysis of thickness, area fraction of oxides and pores (optical microscopy, scanning electron microscopy, "SEM", chemical composition analysis by energy dispersive microanalysis "EDS"). The results show that when added to bentonite to Zn and Al, it significantly increases the passivation of the material, that is, increased corrosion protection. When added, it increases the shelf life of the substrate by at least 10 to 12 years according to the tests that have been presented. This research presents part of the P&D project PD-06491-0329/2019, started in 2019, entitled "Methodology based on the use of synthetic materials based on organic additives to improve the dissipation of atmospheric surges in electrical power transmission lines", carried out by the LACTEC and COPEL GeT Institutes as part of the latter's obligations with the Research and Development Program for the Brazilian Electricity Sector regulated by ANEEL (National Electric Energy Agency).

**Keywords:** Thermal aspersion, zinc, Aluminium, Bentonite, Electrochemistries techniques.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: MODELO ESQUEMÁTICO DA FORMAÇÃO DE UM REVESTIMENTO ASPERGIDO .....	20
Figura 2: MECANISMO DE DEPOSIÇÃO VIA ASPERSÃO TÉRMICA .....	21
Figura 3: FUNCIONAMENTO DO PROCESSO DE AT CHAMA PÓ .....	23
Figura 4: ESQUEMAS DA PISTOLA DE HVOF. COMBUSTÍVEL GASOSO COM ALIMENTAÇÃO DOS PÓS AXIAL AO FLUXO DOS GASES DE COMBUSTÃO GERADO POR EFEITO VENTURI. ....	24
Figura 5: DIAGRAMA DE EQUILIBRIO POTENCIAL X pH.....	34
Figura 6: ESTRUTURA LAMELAR DA BENTONITA E SUA COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	36
Figura 7: DIAGRAMA DE FASE DO SISTEMA BINÁRIO Zn-Al.....	38
Figura 8: DIAGRAMA DE FASE METAESTÁVEL DO SISTEMA BINÁRIO Zn-Al.....	39
Figura 9: CICLO DOS METAIS .....	41
Figura 10: FATORES QUE AFETAM A RESISTÊNCIA DA CORROSÃO DE UM METAL .....	44
Figura 11: CORROSÃO UNIFORME .....	46
Figura 12: CORROSÃO POR PLACAS .....	46
Figura 13: CORROSÃO ALVEOLAR .....	46
Figura 14: CORROSÃO POR PITE.....	47
Figura 15: ESQUEMATIZAÇÃO DA CURVA DE POLARIZAÇÃO PARA METAL QUE APRESENTA TRANSIÇÃO ATIVA-PASSIVA.....	49
Figura 16: DEMONSTRAÇÃO DE COMO UM METAL PODE APRESENTAR TANTO PROPRIEDADE DE CORROSÃO ATIVA QUANTO PASSIVAÇÃO..	49
Figura 17: RELAÇÃO DE POTENCIAL COM O $\log i$ PARA UM PROCESSO CORROSIVO .....	52
Figura 18: AMOSTRAS PARA ENSAIOS METALOGRAFICOS E DE TRAÇÃO .....	56
Figura 19: MISTURADOR EM Y .....	57
Figura 20: EQUIPAMENTO MOINHO DE BOLAS / JARRO DO MOINHO DE BOLAS .....	58
Figura 21: PARÂMETROS DO MOINHO DE BOLAS .....	59
Figura 22: MOVIMENTOS DOS PASSES NO JATEAMENTO ABRASIVO .....	60
Figura 23: GABINETE DE JATEAMENTO .....	60

Figura 24: RUGOSÍMETRO PORTÁTIL MITUTOYO SJ210.....	61
Figura 25: DIREÇÕES DA VARREDURA .....	61
Figura 26: (A) PISTOLA DE ASPERSÃO; (B) ALIMENTADOR DE PÓ .....	62
Figura 27: PRÉ-AQUECIMENTO DAS AMOSTRAS.....	63
Figura 28: ASPERSÃO NAS CHAPINHAS DE AÇO CARBONO 1020.....	63
Figura 29: ASPERSÃO NOS TARUGOS DE AÇO CARBONO 1020 .....	64
Figura 30: MEDIDOR DE ESPESSURAS DE CAMADAS .....	64
Figura 31: POLITRIZ AUTOMÁTICA.....	65
Figura 32: PADRÕES PARA AVALIAÇÃO POR CONTROLE VISUAL DOS ENSAIOS DE ADERÊNCIA POR DOBRAMENTO: (A) IDEAL; (B) MARGINAL; (C) REJEITADA.....	66
Figura 33: CORPOS DE PROVA - ENSAIO DE TRAÇÃO.....	68
Figura 34: MÁQUINA UNIVERSAL DE ENSAIOS MTS LANDMARK – TESTE DE TRAÇÃO .....	69
Figura 35: MICRODURÔMETRO VICKERS .....	70
Figura 36: PARÂMETROS DO TESTE DE MICRODUREZA VICKERS .....	70
Figura 37: MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA MARCA TESCAN, MODELO VEGA 3.....	72
Figura 38: UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS NOS CUPONS METÁLICOS TIPO CHAPAS. ....	73
Figura 39: CÉLULA ELETROQUÍMICA PARA TRABALHAR COM CHAPA E MEDIÇÃO DO Erep COM O TEMPO.....	74
Figura 40: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO USADO NOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR.....	75
FIGURA 41 - CAIXA PADRÃO USADA NA OBTENÇÃO DA RESISTIVIDADE MÍNIMA.....	76
FIGURA 42 – DIAGRAMA DE NYQUIST .....	83
Figura 43: PARTÍCULAS DE ALUMÍNIO E DE BENTONITA AGLUTINADAS.....	87
Figura 44: PARTÍCULAS DE ALUMÍNIO-ZINCO E DE BENTONITA AGLUTINADAS .....	88
Figura 45: MAPEAMENTO QUÍMICO DA LIGA ALBE POR EDS DE PARTÍCULA HÍBRIDA APÓS MOAGEM .....	89
Figura 46: MAPEAMENTO QUÍMICO DA LIGA ALZNB E POR EDS DE PARTÍCULA HÍBRIDA APÓS MOAGEM .....	90

Figura 47: CAMADAS REVESTIDAS EM AMOSTRAS TIPO "CHAPINHAS" .....	93
Figura 48: CAMADAS REVESTIDAS EM AMOSTRAS TIPO "TARUGOS" .....	93
Figura 49: SECÇÃO TRANSVERSAL DA MORFOLOGIA DO REVESTIMENTO ALBE .....	94
Figura 50: SECÇÃO ÁREA SUPERFÍCIE DA MORFOLOGIA DO REVESTIMENTO ALBE .....	95
Figura 51: SECÇÃO TRANSVERSAL DA MORFOLOGIA DO REVESTIMENTO ALZNBE .....	95
Figura 52: SECÇÃO ÁREA SUPERFÍCIE DA MORFOLOGIA DO REVESTIMENTO ALZNBE .....	96
Figura 53: MAPEAMENTO QUÍMICO DA AMOSTRA DO REVESTIMENTO ALUMÍNIO + BENTONITA .....	97
Figura 54: MAPEAMENTO QUÍMICO VIA EDS DA AMOSTRA DO REVESTIMENTO ALUMÍNIO + BENTONITA .....	98
Figura 55: MAPEAMENTO QUÍMICO DA AMOSTRA DO REVESTIMENTO DE ALUMÍNIO + ZINCO + BENTONITA .....	100
Figura 56: MAPEAMENTO QUÍMICO VIA EDS DA AMOSTRA DO REVESTIMENTO ALUMÍNIO + ZINCO + BENTONITA .....	101
Figura 57: MODO DE FALHA DE ADERÊNCIA DO REVESTIMENTO .....	103
Figura 58: AMOSTRAS ROMPIDAS DE ALUMÍNIO + BENTONITA .....	105
Figura 59: AMOSTRAS ROMPIDAS DO REVESTIMENTO ALUMÍNIO + ZINCO + BENTONITA.....	105
Figura 60: AMOSTRAS DO REVESTIMENTO ALUMÍNIO + BENTONITA APÓS ENSAIO DE DOBRAMENTO .....	106
Figura 61: AMOSTRAS DO REVESTIMENTO ALUMÍNIO + ZINCO+ BENTONITA APÓS O ENSAIO DE DOBRAMENTO .....	107
Figura 62: AMOSTRAS REJEITADAS DO ENSAIO DE DOBRAMENTO.....	108
Figura 63: FASES PRESENTES NOS REVESTIMENTOS DE ALUMÍNIO + ZINCO + BENTONITA DEPOSITADOS POR CHAMA-PÓ.....	110
FIGURA 64: OBTENÇÃO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR PARA O AÇO IMERSO NO DESPOLARIZANTE ESTUDADO.....	112
FIGURA 65: OBTENÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE NO POTENCIAL DE REPOUSO PARA O AÇO IMERSO NO DESPOLARIZANTE ESTUDADO. ....	113

FIGURA 66: OBTENÇÃO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO PELO DIAGRAMA DE NYQUIST PARA O AÇO EM DESPOLARIZANTE; EREP. – 670 MV, 100 KHZ A 0,01 HZ, ~10 MV (ASTM 2014).....	116
FIGURA 67: OBTENÇÃO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO PELO DIAGRAMA DE BODE E OBTENÇÃO DA FREQUENCIA COM O ÂNGULO DE FASE (ASTM 2014). .....	116
FIGURA 68: VOLTAMETRIA DO AÇO EM DESPOLARIZANTE A) ATÉ 200MV B) ATÉ 400MV.....	120
FIGURA 69: POTENCIODINÂMICA DO AÇO EM DESPOLARIZANTE ATÉ 400MV. ....	120
FIGURA 70: OBTENÇÃO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO PELO DIAGRAMA DE NYQUIST PARA O ALUMÍNIO ASPERGIDO SOBRE AÇO EREP.= -530MV; 100 KHZ A 0,01 HZ; ~10MV. ....	121
FIGURA 71: OBTENÇÃO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO PELO DIAGRAMA DE BODE PARA O ALUMÍNIO ASPERGIDO SOBRE AÇO.....	122
FIGURA 72: OBTENÇÃO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO PELO DIAGRAMA DE NYQUIST PARA A LIGA ALUMÍNIO-ZINCO ASPERGIDO SOBRE AÇO EREP.= -670 MV; 100 KHZ A 0,01 HZ.....	123
FIGURA 73: OBTENÇÃO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO PELO DIAGRAMA DE BODE PARA A LIGA ALUMÍNIO-ZINCO ASPERGIDO SOBRE AÇO. ....	123
FIGURA 74: VOLTAMETRIA DO AL EM DESPOLARIZANTE A) ATÉ 1000MV B) ATÉ 1200MV.....	125
FIGURA 75: POTENCIDINAMICA ANÓDICA DO AL EM DESPOLARIZANTE A) ATÉ 1000MV B) ATÉ 1200MV.....	125
FIGURA 76: VOLTAMETRIA DA LIGA AL-ZN EM DESPOLARIZANTE A) ATÉ - 200MV B) ATÉ – 100MV.....	126
FIGURA 77: POTENCIODINAMICA ANÓDICA DA LIGA AL-ZN EM DESPOLARIZANTE A) ATÉ - 200MV B) ATÉ – 100MV.....	127
FIGURA 78: OBTENÇÃO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO PELO DIAGRAMA DE NYQUIST PARA O ALUMÍNIO COM BENTONITA ASPERGIDO SOBRE AÇO EREP.= - 1140 MV; 100 KHZ A 0,01 HZ; ~10 MV.....	128

FIGURA 79: OBTENÇÃO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO PELO DIAGRAMA DE BODE PARA O ALUMÍNIO BENTONITA ASPERGIDO SOBRE AÇO. ....	128
FIGURA 80: OBTENÇÃO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO PELO DIAGRAMA DE NYQUIST PARA A LIGA ALUMÍNIO-ZINCO COM BENTONITA ASPERGIDO SOBRE AÇO EREP.= - 1220 MV; 100 KHZ A 0,01 HZ; ~10 MV.....	129
FIGURA 81: OBTENÇÃO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO PELO DIAGRAMA DE BODE PARA A LIGA ALUMÍNIO-ZINCO BENTONITA ASPERGIDO SOBRE AÇO.....	130
FIGURA 82: VOLTAMETRIA DO ALUMÍNIO COM BENTONITA EM DESPOLARIZANTE A) ATÉ 0 MV B) ATÉ 200 MV .....	131
FIGURA 83: POTENCIDINAMICA ANÓDICA DO ALUMÍNIO COM BENTONITA EM DESPOLARIZANTE A) ATÉ 0 MV B) ATÉ 200 MV. ....	131
FIGURA 84: VOLTAMETRIA DA LIGA ALUMÍNIO-ZINCO COM BENTONITA EM DESPOLARIZANTE. A) ATÉ 0 MV B) ATÉ 200 MV .....	132
FIGURA 85: POTENCIDINAMICA ANÓDICA DA LIGA ALUMÍNIO-ZINCO COM BENTONITA ASPERGIDO EM AÇO CARBONO E IMERSO EM DESPOLARIZANTE ATÉ 200 MV.....	132

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1: CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO DOS ENSAIOS DE DOBRAMENTO.....	66
Quadro 2: AVALIAÇÃO QUALIQUANTITATIVO DOS ENSAIOS DE DOBRAMENTO .....	67
Quadro 3: CRITÉRIO PROPOSTO PARA CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS COM BASE NA RESISTIVIDADE MÍNIMA.....	78
QUADRO 4 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS COM BASE NA PORCENTAGEM DE ÁGUA NO PONTO DE RETENÇÃO .....	78
QUADRO 5 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS COM BASE NO PH.....	79
QUADRO 6 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS COM BASE NO POTENCIAL DE REPOUSO OU POTENCIAL ESTRUTURA/SOLO.....	79
QUADRO 7 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA AVALIAÇÃO DA PROBABILIDADE DE HAVER BACTÉRIA REDUTORA DE SULFATO NO SOLO COM BASE NO POTENCIAL REDOX.....	80
QUADRO 8 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CORROSIVIDADE DE SOLOS COM BASE NA SOBRETENSÃO DO HIDROGÊNIO.....	80
QUADRO 9 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS COM BASE NA QUANTIDADE DE CLORETOS.....	82
QUADRO 10 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS COM BASE NA QUANTIDADE DE SULFATOS.....	83
QUADRO 11 – PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS DO AÇO SEM REVESTIMENTO IMERSO NO DESPOLARIZANTE ESTUDADO.	114
QUADRO 12 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CLASSIFICAR OS SOLOS COM BASE NA TÉCNICA DE INJEÇÃO DE CORRENTE. ....	114
QUADRO 13 – PARÂMETROS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA DO AÇO SEM REVESTIMENTO IMERSO NO DESPOLARIZANTE ESTUDADO.	119
QUADRO 14 – PARÂMETROS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA DO AÇO SEM REVESTIMENTO, DO ALUMÍNIO E LIGA ALUMÍNIO ZINCO ASPERGIDOS IMERSOS EM GEL DESPOLARIZANTE, $\rho=2 \Omega \text{ m}$ ; pH=11,30. ....	124

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: PRINCIPAIS PROCESSOS DE ASPERSÃO TÉRMICA.....	22
Tabela 2: MECANISMOS CAUSADORES DE FALHAS EM PLANTAS INDUSTRIAIS .....	43
Tabela 3: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO CARBONO 1020 .....	56
Tabela 4: PARÂMETROS DO JATEAMENTO ABRASIVO.....	59
Tabela 5: PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO .....	62
Tabela 6: ESPESSURA MÉDIAS DAS AMOSTRAS .....	65
Tabela 7: RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS DO GEL DESPOLARIZANTE .....	84
Tabela 8 – CLASSIFICAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO GEL DESPOLARIZANTE BASEADO NA LITERATURA [08 – 13].....	85
Tabela 9: RUGOSIDADE DO SUBSTRATO E ESPESSURA DOS REVESTIMENTOS TIPO “CHAPINHAS” .....	92
Tabela 10: RUGOSIDADE DO SUBSTRATO E ESPESSURA DOS REVESTIMENTOS TIPO “TARUGO” .....	92
Tabela 11: RESULTADOS DO ENSAIO DE ADERÊNCIA POR TRAÇÃO .....	104
Tabela 12: RESULTADOS DO ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS .....	109

## LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

$E_{oc}$	Potencial de circuito aberto
$E_{rep}$	Potencial de repouso
$\beta_a$	Inclinação de Tafel anódico
$\beta_c$	Inclinação de Tafel catódico
$i_a$	Corrente anódica
$i_c$	Corrente catódica
$e_a$	Exponencial anódico
$e_c$	Exponencial catódico
$I_{Apl}$	Corrente aplicada
$E_{corr}$	Potencial de corrosão
$\Delta E$	Variação do potencial para uma dada corrente aplicada
$i_{corr}$	Corrente de corrosão
$\eta_a$	Sobretensão anódica
$\eta_c$	Sobretensão catódica
$R_{pl}$	Resistência de polarização linear
$\mathcal{E}_{Fe}$	Equivalente eletroquímico do ferro
$E_m$	Equivalente molar
$B$	Coefficiente de Stern & Geary
$KSG$	Constante de Stern & Geary
$F$	Constante de Faraday
$A$	Ampere
$g$	Grama
$C$	Coulomb
$s$	Segundos
$R_{tc}$	Resistência à transferência de carga
$R\Omega$	Resistência Ohmica
$CDC$	Capacitância da dupla camada
$V_a$	Velocidade de varredura anódica
$V_c$	Velocidade de varredura catódica
$i_{cap}$	Corrente no capacitor
$I_t$	Corrente total

$I_r$	Corrente no resistor
$R_s$	Resistência da solução
RCE	Resistência do contra eletrodo
$Z_w$	Impedância de Warbur
$e_a$	Exponencial anódico
$e_c$	Esponencial catódico
$I_a$	Corrente anódica
$I_c$	Corrente catódica
$I_{corr}$	Corrente de corrosão
$i_{corr}$	Densidade de corrente de corrosão
$T_x$	Taxa de corrosão
$R$	Constante dos gases ideais
$\alpha_n$	Coefficiente de transferência de carga
$N$	Número de oxidação da espécie eletroativa
AET	Área do eletrodo de trabalho
CE	Contra eletrodo (eletrodo auxiliar de platina)
$e^-$	Carga de um elétron
$E$	Potencial de um eletrodo em relação a uma referência
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
ECS	Eletrodo de referência de calomelano saturado
$E_i$	Potencial inicial
$E_f$	Potencial final
mm	Milímetro
cm	Centímetro
$\mu\text{m}$	Micrometro
h	Hora
min	Minutos
$I_p$ -IR	Densidade de corrente de proteção com Queda Ohmica
mV	Milivolts
mV/s	Milivolts por segundos
ENH	Eletrodo de referência normal de hidrogênio
$f$	$F/RT$

i	Densidade de corrente
$i_o$	Densidade de corrente de troca
$i_{of}$	Densidade de corrente de troca no interior do filme
$i_{od}$	Densidade de corrente de troca de dissolução
$i_d$	Densidade de corrente de dissolução
$i_p$	Densidade de corrente de proteção
$i_i$	Densidade de corrente inicial
Ox	Espécies oxidadas em solução
q	Densidade de carga
Red	Espécies reduzidas em solução
R	Constante dos gases (3,314 J/mol*K)
T	Temperatura absoluta (K)
oC	Graus Celcius
v	Velocidade de varredura
$v_a$	Velocidade de varredura anódica
$v_c$	Velocidade de varredura catódica
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios-x
W	Espessura da camada de carga espacial
$\alpha$	Coefficiente de proporcionalidade
$\alpha_{M/f}$	Coefficiente de transferência de carga na interface metal/filme
$\alpha_f$	Coefficiente de transferência de carga no interior do filme
$\alpha_{f/s}$	Coefficiente de transferência de carga na interface filme/solução
$\eta$	Sobrepotencial em uma fase ou interface
$\eta_{M/f}$	Sobrepotencial na interface metal/filme
$\eta_f$	Sobrepotencial no interior do filme
$\eta_{f/s}$	Sobrepotencial na interface filme/solução
$\Delta\phi$	Diferença de potencial interno em uma fase ou interface
$\Delta\phi_{ie}$	Diferença de potencial interno de equilíbrio
$\Delta\phi_i$	Diferença de potencial interno polarizado
$\Delta\phi_{M/f}$	Diferença de potencial na interface metal/filme
$E_{on}$	Potencial em condições de circuito fechado
$E_{off}$	Potencial em condições de circuito aberto

Eredox	Potencial redox
CRH <sub>2</sub> O	Capacidade de retenção de água em porcentagem
STH <sub>2</sub>	Sobretensão do hidrogênio
Cm <sup>2</sup>	Centímetro ao quadrado
M <sup>2</sup>	Metro ao quadrado
Ω	Ohm
ρ	Resistividade
ρ <sub>min</sub>	Resistividade mínima
i <sub>a</sub>	Corrente anódica
i <sub>c</sub>	Corrente catódica
φ	Potencial aplicado
i <sub>t</sub>	Densidade de corrente total
i <sub>L</sub>	Densidade de corrente limite da redução do oxigênio no transporte de massa
i <sub>rep</sub>	Densidade de corrente no potencial de repouso

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\phi_{Fe/Fe^{2+}}$	Potencial do eletrodo de ferro
$\beta_{Fe/Fe^{2+}}$	Inclinação de Tafel para o eletrodo de ferro
$\phi_{H_2/H^+}$	Potencial do eletrodo de hidrogênio
$\beta_{H_2/H^+}$	Inclinação de Tafel para o eletrodo de hidrogênio
$\phi_{O_2/OH^-}$	Potencial do eletrodo de oxigênio
$\beta_{O_2/OH^-}$	Inclinação de Tafel para o eletrodo de oxigênio
$\gamma$	Fase gama no diagrama de esfriamento da liga Zn-Al
$E_{Estac, I=0}^{H_2/H^+}$	é o potencial estacionário da reação catódica de redução do hidrogênio quando a corrente externa é zero
$E^{H_2/H^+}$	é o potencial eletroquímico da reação catódica de redução do hidrogênio para uma dada corrente
$i_{H_2/H^+}^0$	é a densidade de corrente de troca da reação catódica de redução do hidrogênio quando se está nas condições estacionárias com corrente externa zero e nas condições padrões
$E_{Estac, I=0}^{H_2/H^+}$	é o potencial estacionário quando a corrente externa é zero
$E_{Estac, P, I=0}^{H_2/H^+}$	é o potencial estacionário padrão quando a corrente externa é zero, isto é, potencial estacionário quando a corrente externa é zero e quando está sob as condições padrões. Por convenção o seu valor numérico é zero
$E_{Estac, I=0}^{H_2/H^+}(AgCl)$	é o potencial estacionário em relação ao eletrodo de prata/cloreto de prata
$E_{Estac, P, I=0}^{H_2/H^+}(H_2)$	é o potencial estacionário em relação ao eletrodo de hidrogênio
$E(H_2)/(Ag/AgCl)$	é o potencial do eletrodo de hidrogênio em relação ao eletrodo de Ag/AgCl

$$E_{Estac., I=0}^{Fe/Fe(II)}$$

é o potencial estacionário da reação anódica do aço quando a corrente externa é zero

$$E^{Fe/Fe(II)}$$

é o potencial eletroquímico da reação anódica do aço para uma dada corrente

$$i_{Fe/Fe(II)}^0$$

é a densidade de corrente de troca da reação anódica quando se está nas condições estacionárias com corrente externa zero e nas condições padrões

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
1.1 JUSTIFICATIVA .....	18
1.2 OBJETIVOS .....	18
1.2.1 Objetivo geral .....	18
1.2.2 Objetivos específicos.....	18
1.2.3 Hipótese .....	19
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>20</b>
2.1 ASPERSÃO TÉRMICA.....	20
2.1.1 Processos de Aspersão Térmica.....	22
2.2 PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE PARA ASPERSÃO TÉRMICA.....	24
2.2.1 Limpeza do Substrato.....	24
2.2.2 Rugosidade do Substrato .....	26
2.2.3 Pré-Aquecimento do Substrato .....	26
2.3 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DOS REVESTIMENTOS.....	27
2.3.1 Aderência .....	28
2.3.2 Porosidade .....	29
2.3.3 Óxidos .....	30
2.4 ESCOLHA DOS MATERIAIS .....	31
2.5 REVESTIMENTOS.....	31
2.6 CARACTERÍSTICA DOS MATERIAIS USADOS NOS REVESTIMENTOS.....	32
2.6.1 Alumínio .....	32
2.6.2 Zinco.....	33
2.6.3 Bentonita .....	35
2.6.4 Diagrama de Fases dos Revestimentos da Liga Zn-Al .....	37
2.6.5 Diagrama de Fases dos Revestimentos Obtidos por AT .....	39
2.7 ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA CORROSÃO .....	40
2.7.1 Introdução à Corrosão.....	40
2.7.2 Mecanismo Químico e Eletroquímico da Corrosão .....	44
2.7.3 Formas de Corrosão.....	45
2.7.4 Passivação .....	47
2.8 ASPECTOS FUNDAMENTAIS DAS TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS .....	50
2.8.1 Potencial de Eletrodo .....	50

2.8.2 Potencial de Repouso .....	51
2.8.3 Polarização.....	51
2.8.4 Parâmetros Eletroquímicos (Potencial de Repouso).....	52
2.8.5 Parâmetros Eletroquímicos (Resistência de Polarização Linear).....	53
2.8.6 Parâmetros Eletroquímicos de Tafel .....	53
<b>3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>55</b>
3.1 DEPOSIÇÃO DAS MISTURAS PELO PROCESSO FLAME SPRAYING .....	55
3.1.1 Seleção dos Materiais .....	55
3.1.2 Preparações das Misturas a serem Aspergidas .....	57
3.1.3 Preparação da Superfície.....	59
3.1.4 Deposição do Revestimento.....	61
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS ASPERGIDOS .....	66
3.2.1 Teste de Aderência por Dobramento .....	66
3.2.2 Teste de Aderência por Tração .....	67
3.2.3 Ensaio de Microdureza Vickers .....	69
3.2.4 Microscopia Ótica e Análise da Fração de Óxidos e Poros.....	71
3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	71
3.2.6 Análise da Composição Química (EDS).....	72
3.2.7 Espectrometria de Difração de Raio-X (DRX) .....	73
3.2.8 Ensaio Eletroquímicos em Cloreto de Sódio 3% .....	73
3.2.9 Resistência de polarização linear.....	74
3.2.10 Técnica de Tafel.....	76
3.2.11 Curva de resistividade em função de água adicionada .....	76
3.2.12 Capacidade de retenção de água .....	78
3.2.13 PH do solo.....	78
3.2.14 Potencial de repouso.....	79
3.2.15 Potencial redox.....	79
3.2.16 Sobretensão do hidrogênio .....	80
3.2.17 Carbonatos e bicarbonatos .....	81
3.2.18 Cloretos .....	81
3.2.19 Sulfatos .....	82
3.2.20 Impedância eletroquímica .....	83
3.2.21 Caracterização físico-química do despolarizante .....	84
<b>4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>86</b>

4.1 ANÁLISE DAS PARTÍCULAS APÓS PROCESSO DE MOAGEM RÁPIDA.....	86
4.1.1 Imagens das partículas após moagem rápida .....	86
4.1.2 Análise química das partículas via EDS .....	88
4.2 ANÁLISE DA RUGOSIDADE E ESPESSURA DO REVESTIMENTO .....	91
4.3 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DOS REVESTIMENTOS POR MEV .....	94
4.4 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR EDS APÓS ASPERSÃO .....	97
4.5 ANÁLISE DOS ENSAIOS DE ADERÊNCIA POR TRAÇÃO .....	103
4.6 ANÁLISE DOS ENSAIOS DE ADERÊNCIA POR DOBRAMENTO .....	106
4.7 ANÁLISE DA MICRODUREZA DOS REVESTIMENTOS .....	109
4.8 ANÁLISE DAS FASES POR DRX.....	110
4.9 CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO POR ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.	
111	
4.9.1 Resistência de polarização linear do aço em despolarizante .....	111
4.9.2 Tafel do aço em despolarizante .....	112
4.9.3 Impedância eletroquímica do aço em despolarizante .....	115
4.9.4 Voltametria e potenciodinâmica anódica do aço em despolarizante .....	119
4.10 ANÁLISE DOS RESULTADOS PARA AMOSTRAS REVESTIDAS.....	121
4.10.1 Impedância eletroquímica do alumínio e da liga alumínio-Zinco aspergido sobre o aço em despolarizante .....	121
4.10.2 Voltametria e potenciodinâmica anódica do alumínio e da liga alumínio-zinco aspergido sobre o aço e imerso em despolarizante .....	124
4.11 ANÁLISE DE RESULTADOS PARA AMOSTRAS ASPERGIDAS COM BENTONITA.....	127
4.11.1 Impedância eletroquímica do alumínio com bentonita e da liga alumínio-Zinco com bentonita aspergidos sobre o aço e imersos em despolarizante .....	127
4.11.2 Voltametria e potenciodinâmica anódica do alumínio com bentonita e da liga alumínio-zinco com bentonita aspergido sobre o aço e imerso em despolarizante.	130
4.11.3 Comparação entre a liga alumínio-zinco e o uso da bentonita junto com alumínio aspergido sobre o aço e imerso em despolarizante.....	133
4.11.4 Melhoria obtida na liga alumínio-zinco ao adicionar bentonita .....	134
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>136</b>
5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	137
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>138</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A corrosão e seus fenômenos têm sido grandemente estudados pelos profissionais ligados a áreas de metalurgia, devido ao grande impacto econômico que esta ocasiona industrialmente quando ocorre este fenômeno nas ligas metálicas ferrosas e não ferrosas. Apesar de todos os estudos que utilizam as técnicas eletroquímicas para caracterizar revestimentos superficiais sobre metais, os resultados obtidos ainda não são conclusivos e, quando o ferro ou aço estão enterrados no solo os resultados são ainda mais desapontadores devido aos muitos fatores envolvidos nos processos corrosivos. Explicações após o fenômeno são fáceis de serem entendida pelos pesquisadores da área, podendo assim concluir com facilidade o que ocorreu naquele caso particular. O problema principal atualmente enfrentado, pelos pesquisadores, seria apontar e prever os problemas que podem ocorrer. Para isso, necessita-se maiores avanços no entendimento da caracterização de revestimentos superficiais sobre materiais metálicos imersos em solos.

Os revestimentos metálicos para a proteção por barreira de equipamentos e estruturas metálicas são bastante difundidos, pois oferecem efetiva proteção ao substrato, garantindo um maior tempo de vida útil a um custo relativo baixo quando comparado com o dos revestimentos orgânicos.

A fim de ter um aumento na resistência à corrosão, o zinco tem sido utilizado como revestimento protetor contra corrosão. Este metal, que tem sido aplicado sobre aço desde o século passado, apresenta como principal característica uma excelente capacidade de proteger catodicamente o substrato em falhas no revestimento. A principal limitação é o seu desempenho em atmosferas industriais, nas quais a taxa de dissolução do zinco é elevada, o que determina uma proteção adequada, porém de curta duração.

Os revestimentos de alumínio depositados por aspersione térmica, segundo Paredes (1998) apresentam diferentes propriedades, de acordo com o processo de aspersione e do procedimento de aplicação utilizado. No caso do alumínio depositado como proteção contra corrosão, as principais propriedades a serem consideradas são: aderência, porosidade, tipo do filme de óxido do alumínio formado, espessura, dureza e integridade da camada.

Bentonita é uma terminologia tecnológica aplicada a argilas com granulação muito fina, compostas essencialmente por minerais do grupo das esmectitas, sendo mais comum a montmorilonita, em concentrações que podem variar de 60 a 95 % de silicato de alumínio contendo, ferro, sódio, cálcio e magnésio. É um filossilicato de camadas de espessura na ordem de 1 nm. Na estrutura deste mineral, os íons alumínio ( $\text{Al}^{+3}$ ) e magnésio ( $\text{Mg}^{+2}$ ) se encontram entre camadas tetraédricas, unidos entre si por pontes de oxigênios. Devido à substituição de  $\text{Si}^{+4}$  por  $\text{Al}^{+3}$  dentro da camada tetraédrica ou de  $\text{Mg}^{+2}$  por  $\text{Al}^{+3}$ , há carregamento superficial negativo e esse desequilíbrio de cargas é neutralizado por adsorção de cátions trocáveis ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ) atraídos à superfície do mineral. Como os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{+2}$  são hidratados na presença de água, a superfície da argila é hidrofílica, tornando-as incompatíveis com compostos orgânicos (RODRIGUES, 2007).

Com isso, estudos na área de engenharia de superfícies tem aumentado expressivamente, buscando desenvolver técnicas e procedimentos de deposição a fim de melhorar o desempenho ao desgaste por corrosão.

Os processos de aplicação economicamente viáveis e mais comumente utilizados para se obter revestimentos com bom desempenho, são os de imersão à quente e os de aspersão térmica.

A aspersão térmica é uma tecnologia de deposição de revestimentos que atuam como protetores contra o desgaste e a corrosão devido a sua versatilidade de materiais para aplicação, é utilizada em diversas áreas da engenharia (TUCKER, 1994).

Para uma definição geral dos processos de aspersão térmica tem-se que, o material de revestimento, que pode estar inicialmente na forma de pós, arames ou vareta, é alimentado a uma pistola de aspersão que possui uma fonte de calor, cuja origem pode ser plasma, chama por combustão de gases, gases quentes e arco elétrico (SUCHARSKI, 2012).

Diante disto, os processos de aspersão térmica apresentam algumas vantagens com relação ao processo de imersão à quente, sendo as mais importantes, a possibilidade de ser executado em campo sobre peças de qualquer dimensão, não existindo limite na espessura de camada a ser aplicada. Outra vantagem, é que o revestimento poder constituir-se numa eficiente base para tratamentos posteriores por pintura, tendo como principais desvantagens, a natureza

porosa do revestimento e a dificuldade em se obter proteção uniforme (PAREDES, 2009).

Desta forma, para um melhor entendimento desta dissertação, seguir-se-á:

- No primeiro momento, será apresentado a revisão bibliográfica sobre a aspersão térmica, do zinco, do alumínio e da bentonita, avaliada por técnicas eletroquímicas utilizadas para estudar proteção por barreira e catódica dos diferentes revestimentos depositados.
- Após, será descrito os problemas e procedimentos experimentais utilizados na execução dos trabalhos.
- Para finalizar, será apresentado os resultados da pesquisa, considerações finais, além das referências bibliográficas.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

Apesar do grande número de trabalhos, que utilizam técnicas eletroquímicas para caracterizar revestimentos superficiais sobre metais, terem sido publicados recentemente, os resultados obtidos ainda não são conclusivos e, quando o ferro ou aço estão enterrados no solo os resultados são ainda mais desapontadores devido aos muitos fatores envolvidos nos processos corrosivos

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo geral

O objetivo principal do presente trabalho foi estudar o efeito a adição da bentonita nos revestimentos de zinco e alumínio, usando técnicas eletroquímicas para avaliar a eficiência na proteção dos revestimentos aspergidos em aço carbono por aspersão térmica chama-pó.

### 1.2.2 Objetivos específicos

- Desenvolvimento experimental da aspersão térmica chama pó, serão definidos parâmetros e procedimentos onde as camadas dos revestimentos utilizando ZN, AL em conjunto com Bentonita apresentem uma adequada

estrutura, com morfologia e propriedades mecânicas comparáveis com a literatura, bem como a resistência ao desgaste e uma alta eficiência na proteção contra a corrosão;

- Determinação da metodologia e procedimentos para a caracterização dos revestimentos processados por técnicas mecânicas de superfície (dobramento, porosidade; oxidação e aderência);
- Caracterização dos revestimentos aspergidos por técnicas eletroquímicas;
- Análise do desempenho dos revestimentos no ensaio de corrosão;
- Correlacionar os resultados da caracterização mecânica e eletroquímica dos revestimentos.

### **1.2.3 Hipótese**

Ao final desta pesquisa, espera-se chegar numa melhoria na proteção de instalações aterradas dos aços carbono revestido com o zinco/alumínio e bentonita.

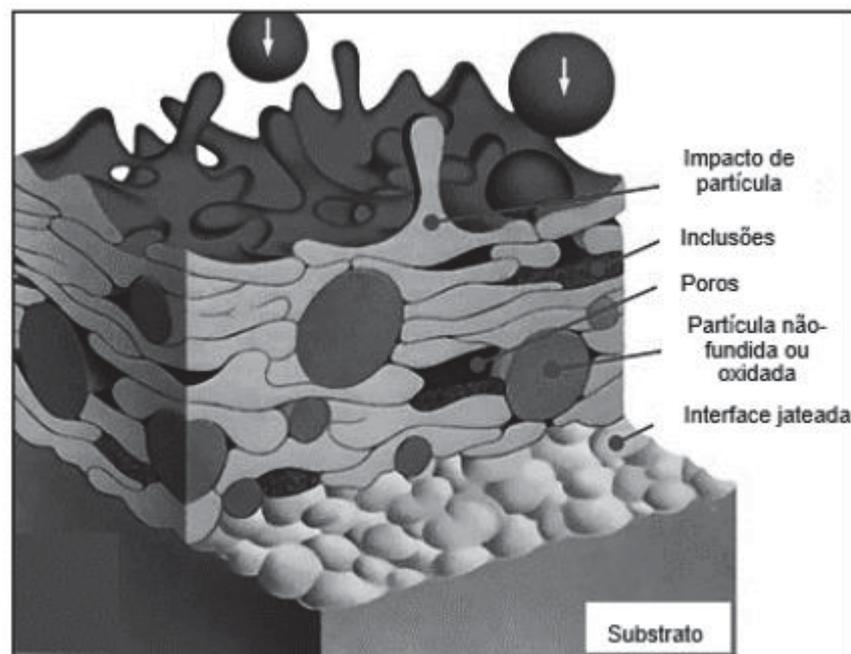
## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 ASPERSÃO TÉRMICA

Aplicar um revestimento, tem como objetivo aproveitar principalmente as vantagens das propriedades específicas do material depositado, assim, aumentando a resistência a corrosão e diminuir o desgaste e erosão em peças e componentes estruturais. Além disto, também tem sido utilizada para revestir peças que necessitam de isolamento térmico e elétrico ou compatibilidade biológica (PAREDES, 1998; LIMA, TREVISAN, 2007).

A FIGURA 1 apresenta um esquema característico de revestimentos aspergidos termicamente.

Figura 1: MODELO ESQUEMÁTICO DA FORMAÇÃO DE UM REVESTIMENTO ASPERGIDO



Fonte: ADAPTADO DE FLAME SPRAY TECHNOLOGIES, 2016

Fontes de calor fornecem a energia térmica para que o material a ser depositado atinja o estado fundido ou de alta plasticidade/molhabilidade. Nos processos de aspersão o material na forma de pó ou arame na passagem no bico da pistola a elevada temperatura é conduzido ou transportado por meio gasoso, fornecendo ao material elevada energia cinética. Neste momento as partículas absorvem energia térmica e cinética. A energia contida nas partículas ainda pode

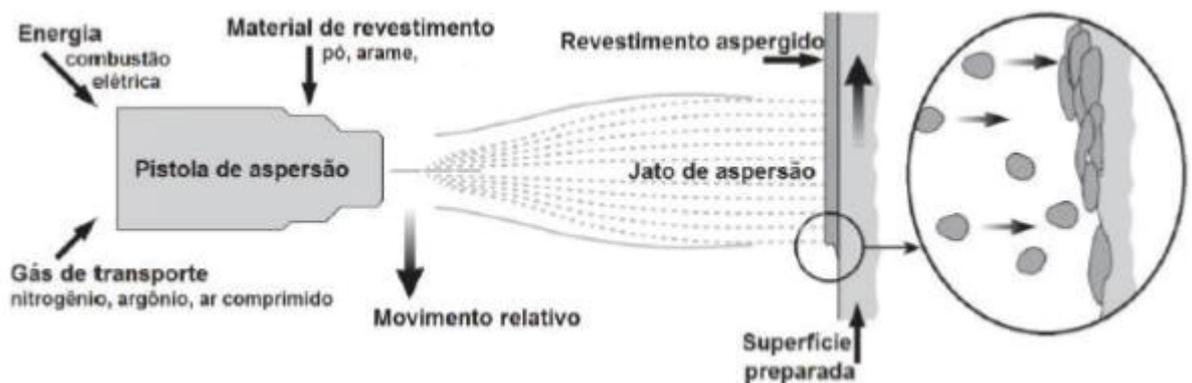
ser aumentada pela energia liberada da reação de combustão, principalmente quando a combustão ocorre em espaço confinado, assim como também pode aumentar ainda mais segundo o modelo interno do transporte do material aquecido e gás de transporte e de combustão, tais como tipo Venturi e/ou câmara convergente divergente, ou ambos (SUCHARSKI, 2012).

Pode-se afirmar que o campo de aplicação da aspersione térmica se divide em três grandes categorias:

- i. Melhoria da performance de parte e componentes de máquinas pela união das propriedades do material base e do revestimento aspergido para obter uma combinação de características que não são possíveis em materiais homogêneos, como no caso das ligas de metal patente;
- ii. Uso otimizado de elementos ou compostos que são dispendiosos, raros ou difíceis de ser obtidos, como por exemplo, as superligas;
- iii. Inovação de produtos técnicos através da introdução de novos materiais, como no caso de materiais compósitos.

A Figura 2 apresenta o princípio de funcionamento de um sistema de aspersione térmica. As partículas de revestimentos após o aquecimento por gases ou arco elétrico, mudam para um estado plástico ou fundem e são transportadas até o substrato por um gás (ar comprimido ou nitrogênio), isto faz com que se desenvolva uma ligação mecânica entre material aspergido e a peça a ser recuperada ou protegida. Além disso, as partículas deformam-se e espalham-se como "panquecas" ou lamelas no substrato e à medida que as partículas resfriam, formam-se as camadas de revestimentos no substrato (PAWLOWSKI, 2008).

Figura 2: MECANISMO DE DEPOSIÇÃO VIA ASPERSÃO TÉRMICA



Dentre as vantagens da aspersão térmica verifica-se a diversidade de materiais possíveis de ser depositados, tais como: a maioria dos metais e suas ligas, óxidos, materiais cerâmicos, cermets, carbonetos, boretos e hidretos (ASM METALS HANDBOOK, 1992).

Os principais processos de aspersão térmica estão descritos na TABELA 1, onde os processos se diferem pela cinética das partículas, tendo o processo de HVOF e Plasma o maior impacto das partículas.

Tabela 1: PRINCIPAIS PROCESSOS DE ASPERSÃO TÉRMICA

<b>Aquecimento</b>	<b>Sigla</b>	<b>Nome em Inglês</b>	<b>Nome Usual em Português</b>
Energia Elétrica	ASP	<i>Arc Spray Process</i>	Arco Elétrico
	APS	<i>Air Plasma Spraying</i>	Plasma a Ar
	PTA	<i>Plasma Transferred Arc</i>	Plasma de Arco Transferido
Combustão	FS	<i>Flame Spray</i>	Chama Convencional
	HVOF	<i>High Velocity Oxy-Fuel</i>	Chama de Alta Velocidade
	HVCW	<i>High Velocity Combustion Wire</i>	Chama de Alta Velocidade com Arame
	D-GunTM/DS	<i>Flame Spray</i>	Detonação
Indução Elétrica	CS/CGS	<i>Cold Spray ou Cold-Gas Spraying Method</i>	Aspersão Fria

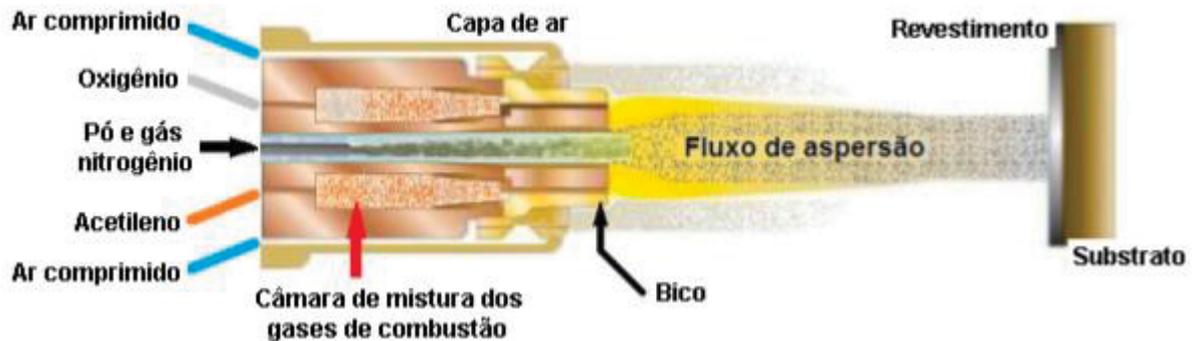
Fonte: ADAPTADO DE FLAME SPRAY TECHNOLOGIES, 2016

### 2.1.1 Processos de Aspersão Térmica

A Tecnologia aspersão térmica é utilizada para a deposição de revestimentos baseados em polímeros, metais e cerâmicas sobre substrato com base metálica e não metálica. Dentre os processos de aspersão térmica que desempenham bons resultados nos revestimentos são: HVOF – high velocity oxygen fuel (oxicombustível de alta velocidade), Arc-spray (arco elétrico) e Flame-spray (chama convencional classificada: chama-pó e chama-arame) (CASTELETTI, et al., 2010). Neste texto detalharemos de forma especial os processos a chama com fonte de calor.

O processo por chama, qual é utilizado o calor gerado pela combustão de uma mistura de gases “oxigênio-acetilênico ou oxigênio-propano”, é conhecido como “Flame Spraying – FS”, conforme Figura 3. Este processo, também é conhecido como processo a chama oxiacetilênia, que utiliza a energia gerada pela combustão de um gás combustível misturado com oxigênio para fundir o material que pode ser na forma de pó ou arame (PAREDES, 2009).

Figura 3: FUNCIONAMENTO DO PROCESSO DE AT CHAMA PÓ



Fonte: ADAPTADO DE METCO, 2016

O “FS” é caracterizado por atingir velocidade de impacto de partículas na faixa de 30 a 180 m/s, temperaturas entre 2000 e 2800 °C, tensão de aderência média, porosidade entre 5 e 10% e 4 a 15% de óxidos (SILVA, 2017).

O material depositado pode ser um metal puro, uma liga, um compósito, uma cerâmica, um carboneto ou qualquer combinação destes, com uma taxa de alimentação que pode variar de 50 a 100g/min e com taxa de fluxo de gás de transporte entre 3 a 5 l/min (PAREDES, 2009).

A variação na porcentagem da mistura de gases, interfere no aporte térmico fornecido à partícula que vai ser aspergida. No processo utilizado, o pó é alimentado no centro da tocha. Este pó é armazenado em um sistema pressurizado, o que garante a alimentação contínua. O gás nitrogênio sob pressão é utilizado para o acelerar e transportar as partículas pela zona de combustão, a qual depois de fundida e transportada se depositará sobre o substrato. O material aquecido impelido contra o substrato pelo jato de nitrogênio, promove a deformação e a aderência das partículas, resultando numa fina camada de revestimento (SMITH E FAST, 1994; KREYE, 1998).

Se utilizado FS com arame, o revestimento é fundido no bocal por uma chama de gás combustível que só tem esta finalidade. E para aspergir o material, é utilizado ar comprimido, e devido a configuração do bocal, o fluxo de ar lançado sobre as partículas fundidas faz com que haja a pulverização com maior velocidade até o substrato (PAREDES, 2009).

Segundo (Palowlowski, 2008) o diâmetro dos arames varia de 3 a 6mm, mas sendo comum os de 3,17 e 4,75mm, e ataxa de alimentação do arame podem variar de 40 a 650 g/min.

Neste processo as partículas oxidam, pelo oxigênio contido no ar, prejudicando a aderência. Pode-se também, utilizar para o transporte gás inerte no lugar do ar comprimido, a fim de minimizar a oxidação (PAREDES, 2009).

Outro processo de aspersão por chama é o “High Velocity Oxy-Fuel Spraying – HVOF” (figura 4) que difere da aspersão FS na forma em que ocorre a combustão, uma vez que no processo HVOF a combustão é interna e os gases estão inicialmente submetidos a pressões muito superiores às conferidas pela combustão atmosférica devido à maior taxa de fluxo dos gases, 500 l/min ((1000 ft<sup>3</sup>/h) contra 100-250 l/min ((200-500 ft<sup>3</sup>/h) no processo a chama convencional (IRVING,1993).

Figura 4: ESQUEMAS DA PISTOLA DE HVOF. COMBUSTÍVEL GASOSO COM ALIMENTAÇÃO DOS PÓS AXIAL AO FLUXO DOS GASES DE COMBUSTÃO GERADO POR EFEITO VENTURI.



Fonte: ADAPTADO DE OERLIKON, 2016

## 2.2 PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE PARA ASPERSÃO TÉRMICA

Esta etapa se dá para garantir a qualidade de adesão do revestimento, pelo principal mecanismo que é a ancoragem mecânica. O procedimento tem a finalidade de deixar a superfície ativa permitindo que as partículas propelidas tenham a máxima aderência no momento da aspersão. Esta preparação da superfície consta de três etapas (NORMA PETROBRÁS, 2006).

### 2.2.1 Limpeza do Substrato

O primeiro passo na preparação do substrato é a remoção de contaminantes como óleo, graxa, tintas, ferrugem, películas de óxidos e umidade. Contaminantes remanescentes entre o substrato e a camada de revestimento irão minimizar o

contato metal-metal na interface e reduzir a aderência (BERNDT E BERNECKI, 2004).

O jateamento abrasivo é a técnica mais utilizada para a obtenção da limpeza e da rugosidade da superfície. Esta técnica consiste na propulsão de partículas abrasivas na direção do substrato a velocidades relativamente altas. As partículas abrasivas à base de  $Al_2O_3$ , não contaminam a superfície e proporcionam uma rugosidade adequada e, por este motivo, são as que melhor se enquadram para este serviço (PANOSSIAN, 1993).

Para selecionar de maneira correta o abrasivo mais adequado para determinado jateamento, deve-se considerar o tipo de substrato, a condição da superfície antes da limpeza, a técnica de jateamento abrasivo utilizada, os graus de limpeza e de rugosidade desejados com o jateamento e a reutilização ou não do abrasivo. Além disso, os abrasivos devem estar secos, limpos, pontudos e cortantes, livres de óleo, graxa, umidade e outros contaminantes (NORMA NACE, 2006).

As formas das partículas do abrasivo também têm influência primordial na aderência, isto é, o impacto de partículas com formas angulares acarreta o arrancamento do material da superfície, originando mais irregularidades e pontos de ancoragem favoráveis à aderência do material depositado, elevando a energia da base de ancoramento (PAREDES, 1998).

A norma ISO 8501-1 (ISO 8501-1, 1988) especifica graus de preparação de superfície e entre os citados na norma, o grau Sa (limpeza por jateamento abrasivo) é o comumente utilizado na limpeza de superfícies antes da deposição metálica. São classificados como:

- Sa1 – tratamento por jateamento abrasivo ligeiro – norma NACE 4;
- Sa 2 - tratamento por jateamento abrasivo comercial – norma NACE 3;
- Sa 2.1/2 - tratamento por jateamento abrasivo ao metal quase branco – norma NACE 2;
- Sa 3 - tratamento por jateamento abrasivo ao metal branco – norma NACE 1;

Sendo utilizada para este estudo a Norma NACE 1 Sa3, onde as carepas de laminação, a ferrugem e material estranho devem ser totalmente removidos. A superfície deve apresentar, então, coloração metálica uniforme.

É importante ressaltar que o grau de limpeza da superfície deve ser mantido até o final da aspersão. Desta forma, é necessário que esteja protegida de

contaminações provenientes do transporte, armazenamento e manuseio, pois do contrário ocorrerá contaminação (ISO 8501-1, 1988).

### **2.2.2 Rugosidade do Substrato**

Antes da aplicação do revestimento é necessário que a superfície passe pelo processo de texturização, que em geral já é obtida durante a limpeza, através do jateamento abrasivo. No Brasil é adotado o sistema da linha média através da norma P-NB-13 da ABNT (ABNT P-NB-13, 1980). As medições tomam como base as medidas verticais, horizontais e proporcionais. Dentre das medidas de profundidade da rugosidade temos: desvio médio aritmético ( $R_a$ ); altura das irregularidades de 10 pontos ( $R_z$ ); altura máxima das irregularidades ( $R_y$ ).

### **2.2.3 Pré-Aquecimento do Substrato**

O pré-aquecimento é importante e deve estar no escopo de trabalho da preparação do substrato para a AT, tendo como objetivo proporcionar a queima e volatilização de graxas, óleos e da umidade que ficam retidos na superfície do metal. Entretanto, expor o substrato a altas temperaturas por tempos prolongados podem resultar na produção de espessas camadas de óxidos (PAREDES, 2009).

Este pré-aquecimento pode ser feito por uma chama redutora da própria pistola de aspersão térmica. A determinação da temperatura de pré-aquecimento depende, ainda, das tensões térmicas residuais no revestimento, da natureza dos materiais do revestimento, do substrato e de suas propriedades físicas. O pré-aquecimento favorece a redução de tensões internas, que por sua vez influenciam na aderência do revestimento (MARANHO, 1996).

Quando as partículas aquecidas colidem com o substrato o seu resfriamento é muito rápido, acompanhado da contração do material depositado. O substrato por sua vez se dilata, por estar frio, ao absorver a energia térmica cedida pelas partículas, além daquela transferência pela chama da pistola de aspersão. Em função disso, ocorrem tensões contrárias na interfase substrato-revestimento, que podem ser reduzidas e melhor distribuídas quando o substrato é pré-aquecido. As temperaturas de pré-aquecimento recomendadas para a maioria dos revestimentos estão na faixa de 90 °C até 150 °C (LIMA E TREVISAN, 2001).

A influência do preaquecimento do substrato parece estar mais relacionada às primeiras camadas depositadas, pois, neste caso está ocorrendo o contato entre o material aspergido e o substrato. Além disso, após as primeiras camadas ocorre a estabilização da temperatura do revestimento e do substrato pré aquecido, devido ao calor imposto pelas partículas já depositadas (LIMA E TREVISAN, 2001).

A partícula sem pré-aquecimento não produz o efeito molhamento homogêneo e ainda apresenta muitos salpicos que reduz a aderência. E no substrato com o pré-aquecimento o fenômeno molhamento é favorecido, formando uma panqueca homogênea, porém com alguns salpicos, que não prejudicam a aderência (PAREDES, 2009).

### 2.3 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DOS REVESTIMENTOS

Os revestimentos aspergidos são formados por depósitos de sucessivas camadas de gotículas líquidas que se achatam e solidificam, resultando em uma macroestrutura conhecida como lamelar ou lenticular. Quando do impacto das partículas aquecidas e aceleradas sobre o substrato, estas se achatam na forma de pequenas “panquecas”. Ao incidirem sobre o substrato, essas pequenas “panquecas” se resfriam a uma velocidade extremamente alta e se ancoram mecanicamente nas irregularidades da superfície. Uma estrutura típica de revestimentos aspergidos é constituída de lamelas do material aspergido entremeada de inclusões de óxidos, micro trincas, partículas sólidas e porosidade/vazios. Uma maior ou menor quantidade desses defeitos influenciará diretamente nas propriedades do revestimento (LIMA E TREVISAN, 2001).

No impacto com o substrato ou com o próprio revestimento, as partículas aspergidas podem estar totais ou parcialmente líquidas. Isto porque, na prática, um mesmo jato resulta em uma ampla faixa de distribuição de velocidades e temperaturas. No impacto, as partículas sólidas irão rebater ou serão aprisionadas, formando ligações fracas com o resto do revestimento. Este é um dos motivos porque os parâmetros de aspersão, para a maioria dos métodos de deposição, devem ser otimizados de tal forma que a grande maioria das partículas seja fundida no jato (LIMA E TREVISAN, 2001).

### 2.3.1 Aderência

Aderência é a capacidade do revestimento de resistir ao arrancamento quando solicitado em tração, isto é, a adesão entre as partículas e o substrato e a coesão entre as partículas das várias camadas sobrepostas. Ao serem projetadas as partículas se alojam na superfície rugosa e ao se solidificarem se contraem, fornecendo a força necessária para a ancoragem mecânica. Os valores obtidos de aderência são indicativos da otimização dos mecanismos que atuam entre as partículas e/ou substrato (MARANHO, 1996).

É um requisito fundamental para um bom revestimento, pois de nada adianta ter um revestimento de boa qualidade, com espessura de camada adequada, livre de porosidade e não se ter aderência no substrato. Então da aderência entre a camada e o substrato e da coesão das partículas depositadas que depende a resistência mecânica de um revestimento. As lamelas do revestimento ancoram-se mecanicamente à rugosidade da superfície do substrato devido a solidificação das partículas impondo uma força de contração (PAREDES, 2009).

A análise da aderência do revestimento normalmente considera três mecanismos fundamentais, de acordo com a natureza das forças atuantes: ancoramento mecânico, químico metalúrgico e físico e a aderência é uma combinação destes mecanismos, que podem atuar junto ou isoladamente. E no momento do impacto das partículas, quando elas são aquecidas e aceleradas contra o substrato fazendo com que se achatem numa forma lenticular, resfriando-se rapidamente e ancorando-se mecanicamente nas irregularidades da superfície (PAREDES, 2009).

A existência de aderência químico-metalúrgica pode ocorrer devido a microssoldagem podendo haver fusão localizada e difusão atômica com formação de soluções sólidas, mas tudo isto irá depender do material se metálico ou cerâmico e do calor transferido pela partícula ao substrato (PAREDES, 2009).

Uma grande quantidade de testes pode ser usada para avaliar a aderência de um revestimento aplicado por aspersão térmica. O ensaio mais utilizado é o de tração "Pull-off test". Este método é baseado na aplicação de uma força trativa crescente perpendicularmente ao plano da interface revestimento/substrato, até que ocorra a falha. Para a aplicação da força trativa é necessário a utilização de adesivo apropriado entre a face revestida do corpo-de-prova e a face de um corpo extrator.

Para que o ensaio tenha validade, a resistência do adesivo deve ser no mínimo igual à aderência entre o revestimento e o substrato que se pretende medir (PAREDES, 1998).

Uma alternativa para medir a aderência é a realização de ensaios de dobramento. Este ensaio consiste no dobramento do corpo-de-prova, até atingir 180°, apoiado em cutelos ou livre. Para realizar o teste de dobramento, amostras com o mesmo material e com as mesmas condições de aspersão devem ser confeccionadas. A ocorrência de trincas ou desprendimento do revestimento fornece um valor relativo da ductilidade, permitindo a comparação de materiais e processos de deposição. As superfícies testadas podem ser analisadas tanto a olho nu, como com a utilização de uma lupa com 10 vezes de aumento (MILITARY, 1992).

### **2.3.2 Porosidade**

Como os revestimentos obtidos por aspersão térmica são formados por superposição de partículas deformadas perpendicularmente à superfície, eles apresentam um alto grau de porosidade. Esta porosidade consiste tanto em cavidades isoladas, como em cavidades interconectadas capazes de permitir que líquidos e até gases penetrem até o substrato, tal fato constitui um grave problema, pois a penetração de espécies agressivas irá acelerar o processo de degradação do revestimento.

A porosidade pode ser benéfica em aplicações na tribologia, através da retenção do filme de óleo lubrificante e também em revestimentos em implantes biomédicos.

Vazios presentes entre o substrato e o revestimento também podem ocorrer. A porosidade que expõe o substrato é conhecida como permeabilidade. A porosidade é função do tipo de pistola utilizada e das condições de operação. Normalmente, depósitos obtidos com pós-metálicos são mais porosos, devido ao grande número de partículas sólidas incorporadas, isto ocorre, por exemplo, quando algumas partículas metálicas não se fundem ao passar na pistola ou solidificam durante o trajeto do bico da pistola até a superfície do substrato (PANOSSIAN, 2001).

Apesar de não existir um consenso de opiniões com relação aos mecanismos de porosidade, existe um entendimento comum de que a porosidade precisa ser

controlada através da seleção de parâmetros de aspersão apropriados. Por exemplo, o controle da temperatura e da velocidade das partículas durante o processo de aspersão térmica está diretamente relacionado ao mecanismo de deformação da lamela no impacto com o substrato ou com outras lamelas formando a porosidades (PANOSSIAN, 2001).

### **2.3.3 Óxidos**

Inclusões de óxidos em revestimentos metálicos são geralmente vistas como fases escuras e alongadas que podem ser observadas na seção transversal do revestimento, paralelas ao substrato. Óxidos são produzidos pela interação (partícula aspergida / atmosfera) e/ou pelo aquecimento da superfície do revestimento durante a deposição. O progressivo aumento da velocidade das partículas conduz a diferentes níveis de oxidação, devido à interação entre as partículas quentes com o ambiente, geralmente ar, fazendo com que a superfície das partículas sejam cobertas por filmes de óxidos. Na deposição do alumínio, por exemplo, quando as partículas espalham-se no impacto com o substrato ou com camadas já formadas de revestimento, a superfície do filme de óxido rompe e eles tornam-se parte do depósito como gotículas solidificadas entre as camadas (BERNDT E BERNECKI, 2004; KNIGHT, 1998).

As inclusões de óxidos aumentam a dureza do revestimento e isto pode gerar revestimentos frágeis, pois óxidos fraturam facilmente. Caso o teor de óxidos seja elevado, pode haver uma dificuldade de coesão entre as camadas depositadas, provocando uma diminuição da força coesiva do revestimento. Desta forma, inclusões de porcentagem elevadas de óxidos são normalmente consideradas prejudiciais às propriedades dos revestimentos, pois diminuem a adesão/coesão e aumentam a porosidade do revestimento. Por outro lado, em algumas aplicações, inclusões de óxidos são desejadas, pois podem aumentar a resistência ao desgaste, à corrosão e diminuição da condutividade térmica (BERNDT E BERNECKI, 2004; KNIGHT, 1998).

## 2.4 ESCOLHA DOS MATERIAIS

As escolhas de materiais para determinada aplicação em engenharia não são selecionadas apenas com base em suas propriedades mecânicas que dependam do volume como um todo, mas, também, com base nas características de sua superfície. Isto é especialmente verdade em componentes que devem apresentar elevada resistência à corrosão em ambientes desfavoráveis, pois na maioria dos casos é na superfície de contato entre os materiais que o processo corrosivo se inicia.

As superfícies podem requerer tratamentos superficiais, para que possam garantir uma melhora nas propriedades superficiais. Esses tratamentos superficiais podem causar alterações nessas superfícies (BHUSHAN, 1991). Recobrimentos são outras formas de tratamento superficial, na qual a proteção do volume de material é dada por uma camada protetora de outro material apresentando propriedades superiores ao do substrato.

No início de seu desenvolvimento, a aspersão térmica ficou restrita à deposição de revestimentos a base de zinco (ZN) e alumínio (AL) resistente à corrosão, seguida, mais tarde, pela aplicação de revestimentos de metal duro.

Durante os anos 50, o uso de novos materiais refratários intensificou-se bastante, principalmente em virtude de exigências impostas pelo desenvolvimento da indústria aeroespacial, o que permitiu o surgimento de novos processos de aspersão. Estudos dos fundamentos físicos relacionados aos processos de aspersão térmica só foram iniciados nos anos 60 e, finalmente, ao longo das últimas décadas, a aspersão térmica tornou-se uma técnica industrial amplamente reconhecida e que tornou abrangente, os campos para aplicação industrial dos revestimentos aspergidos (HOWES, 1994).

## 2.5 REVESTIMENTOS

No revestimento as características inerentes às técnicas de aspersão térmica tais como: densidade, aderência, porosidade do revestimento entre outras, são afetadas pela concepção de cada processo, por suas cinéticas e potenciais térmicos (HOWES, 1994).

O revestimento aplicado pela técnica de aspersão térmica é largamente utilizado para aumentar a resistência a vários tipos de desgastes tais como: abrasão, fricção, corrosão, além de conferir propriedades elétricas e/ou térmicas superiores ao do metal sem revestimento, através da utilização de ligas cerâmicas e/ou materiais tais como, Mo,Nb,Ti,Al,Cu, intermetálicos, Ni,Mn, entre outros.

## 2.6 CARACTERÍSTICA DOS MATERIAIS USADOS NOS REVESTIMENTOS

### 2.6.1 Alumínio

O alumínio possui uma combinação atraente de propriedades tais como baixa densidade, elevada resistência à corrosão, boa ductilidade e facilidade de fabricação, tornando-o um dos metais base/liga mais utilizado em uma ampla variedade de aplicações, como aviões e indústria aeroespacial, navios, automóveis, e entre outras (ASM, 1992; MEHRAN et al, 2015; KNOWLES, et al. 2014).

A elevada resistência à corrosão do alumínio comercialmente puro, é devida à formação de uma camada de óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) muito fina, transparente e extremamente aderente, que confere essa característica ao evitar o prosseguimento da oxidação e, principalmente, a remoção dos óxidos, ou seja, o fenômeno conhecido como passivação (RENNÓ, BRESCIANI FILHO, 1987).

Os revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica, segundo Paredes (1998) apresentam diferentes propriedades, de acordo com o processo de aspersão e do procedimento de aplicação utilizado. No caso do alumínio depositado como proteção contra corrosão, as principais propriedades a serem consideradas são: aderência, porosidade, tipo do filme de óxido do alumínio formado, espessura, dureza e integridade da camada. De acordo com a literatura, existem três técnicas de corrosão utilizadas para avaliar as propriedades de corrosão de revestimentos de alumínio depositados em substratos metálicos. São elas: estudos eletroquímicos, câmara de névoa salina e, oxidação em baixa/alta temperatura (LEE et al., 2016; CHALIAMPALIAS et al., 2008; LIU, WANG, SONG, 2010).

Quando metais revestidos de alumínio são expostos a soluções de NaCl, produtos de corrosão impermeáveis são formados, o que eventualmente aumenta a resistência à corrosão do revestimento de alumínio. Estes produtos de corrosão atuam como barreiras físicas à corrosão do substrato, e aumentam a natureza

passiva dos revestimentos de alumínio (JIANG et al., 2014). O óxido de alumínio ou alumina ( $Al_2O_3$ ) é um produto de corrosão típico, formado quando as amostras revestidas com Al são expostas a um ambiente salino, devido ao alto comportamento de oxidação do alumínio nessas condições (MWEMA et al., 2018). O óxido é passivo e é hidroxilado na superfície (BLÜCHER et al., 2001).

### 2.6.2 Zinco

O zinco é o metal mais utilizado na indústria. Este metal tem sido aplicado sobre o aço desde o século passado. O zinco apresenta como principal característica uma excelente capacidade de proteger catodicamente o substrato em falhas no revestimento. A principal limitação é o seu desempenho em atmosferas industriais caracterizadas por uma umidade condensada ácida, nas quais a taxa de dissolução do zinco é elevada, o que determina uma proteção anticorrosiva de curta duração.

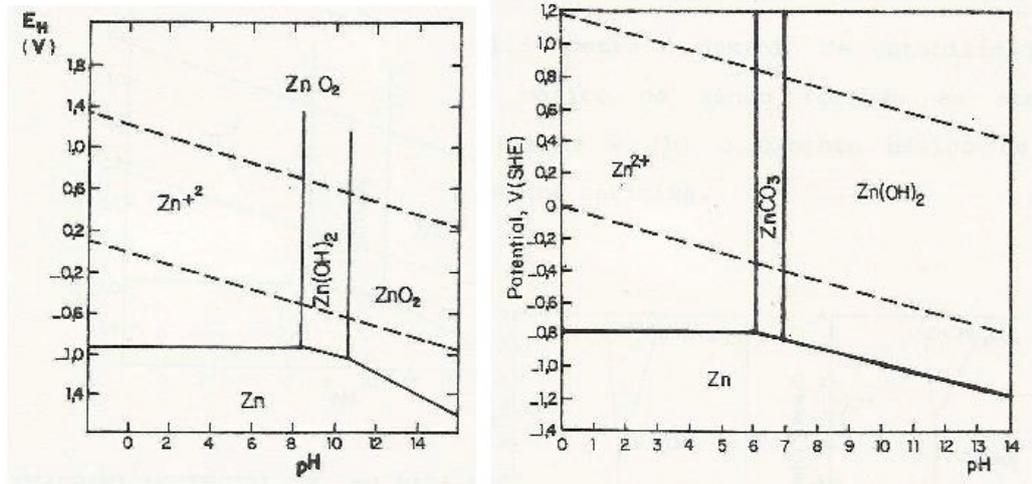
Tendo em vista as boas características do alumínio e do zinco é que foram desenvolvidas diversas ligas ZN-AL para o revestimento do aço, com um desempenho anticorrosivo superior ao desses metais aplicados individualmente. Assim dispõe-se atualmente para esse fim, liga Zn-AL próxima à composição ZN-15%AL aplicadas pelo processo de aspensão térmica (BARD, 1985; LECLERCQ e BENSIMON, 1976).

Na Figura 4a é apresentado o diagrama de equilíbrio termodinâmico para o sistema zinco/água a temperatura de 25°C e pressão de 1 atmosfera. Na Figura 4b apresenta o domínio de estabilidade do carbonato de zinco " $Zn(CO)_3$ " para o sistema Zn-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 25°C. Este diagrama simula a condição do eletrólito presente no solo estudado nesta dissertação por intermédio de uma solução contendo 10<sup>-5</sup> mol/l de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, o qual equivale a uma concentração aproximada de 0,03% de CO<sub>2</sub> (JONES, 1980).

Como pode ser observado na Figura 5a, o zinco em presença de soluções aquosas é termodinamicamente instável e tende a se dissolver nos meios ácidos de pH inferiores a 8,5. Na presença de soluções moderadamente alcalinas, com pH entre 8,5 e 10,5, fica recoberto com um filme de hidróxido, apresentando passividade. Observa-se na Figura 5b, que em meio aquoso contendo CO<sub>2</sub>, o domínio da passivação do zinco está próximo dos valores de pH 6, devido a

formação do carbonato de zinco. Este domínio pode variar de acordo com o teor de ácido carbônico.

Figura 5: DIAGRAMA DE EQUILIBRIO POTENCIAL X pH



Fonte: JONES, 1980

Uma grande vantagem do processo de aspersão térmica de zinco é que os revestimentos podem ser aplicados sem entrada de calor significativa. Desta maneira, as propriedades do aço de base e as zonas soldadas, não serão alteradas pelo calor da aplicação por aspersão térmica dos revestimentos. Com relação à resistência de ligação, a força de aderência mínima de 3,5 MPa foi especificada para revestimentos aspergidos de ZN e ZN-15%AL. No entanto, usando o teste de resistência padrão ASTM D4541, a força de aderência em uma superfície preparada 100 % por abrasivo foi relatada como 6,2 MPa para ZN com um desvio padrão de 0,25 MPa e 10,4 MPa para AL com um desvio padrão de 1,81 Mpa (MARQUES e GOODWIN, 2014).

Por ser um ponto de fusão menor, revestimentos aspergidos mais elevados no teor de ZN derretem mais rapidamente e proporcionam uma produtividade maior do que o AL. O zinco pode ser aspergido manualmente com o arco voltaico ou por processos de aspersão por chama a uma velocidade máxima de 50 kg por hora, sendo típicos (30 a 35) kg/h para uma máquina de aspersão com arco voltaico de 350 A. Um equipamento automático pode aumentar essa taxa para 300 kg/h<sup>6</sup> (MARQUES e GOODWIN, 2014).

Em contraste, a taxa de massa de fusão de Al é de 25 % desta, e a da liga Zn-15%Al é 75 % da taxa de Zn. No entanto, tendo em conta as densidades mais

baixas destes revestimentos em comparação com o zinco, a taxa de aplicação de espessura de alumínio é de 66 % do zinco e a da liga Zn-15%Al é de 93 % da taxa do zinco.

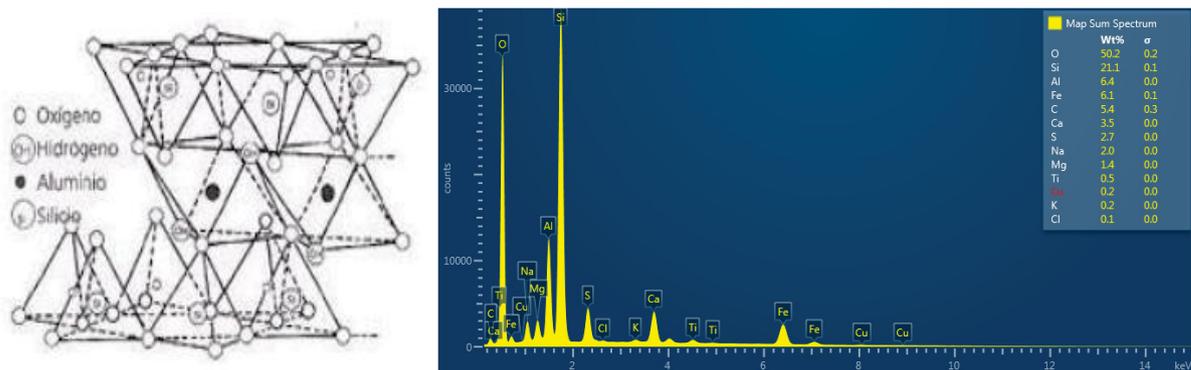
Outro fator que afeta a produtividade é a eficiência da deposição do material tem sido demonstrado que essa eficiência aumenta com o aumento do teor de AL. A eficiência de deposição varia de 60 % para ZN puro até 72 % para a liga ZN-15%AL. As taxas de aspersão e as eficiências de aspersão têm consequências diretas na taxa de cobertura em  $m^2/h$ . Por exemplo, a espessura típica de 100  $\mu m$  do revestimento especificada para ZN requer 540  $g/m^2$ . Dada uma eficiência de 60 %, isso significa que 50  $m^2$  de superfície de aço requerem 45 kg de zinco para o revestimento, de modo que 40  $m^2/h$  é um bom valor para estimar a taxa de revestimento de superfícies de aço depois de outras operações, à medida que o movimento do aplicador de uma área para a próxima e outras tarefas forem incluídas (MARQUES e GOODWIN, 2014).

### **2.6.3 Bentonita**

Em solos de altíssima resistividade é comum haver problemas de dissipação do raio durante uma descarga atmosférica, pois nesses locais a resistência do sistema de aterramento é alta, com objetivo de diminuir a resistência desse tipo de solo, apareceram os primeiros artigos envolvendo um tipo de solo denominado de bentonita. A bentonita é uma espécie de solo que contém em sua maior parte, de um mineral denominado de Montmorillonite, constituído de silicato de alumínio, ferro, sódio, cálcio e magnésio. A montmorillonite é um mineral com formato tetraedro e octaédrico em formato sanduiche (vide Figura 6). A bentonita é um organo metálico que faz troca catiônica com a água e com íons. A montmorillonite tem dois planos de silício (Si) e um plano de alumínio. Os Silícios estão no topo e estão ligados por forças de VanderWalls, de modo que a sua rede metálica está deficiente de cargas. A água é fixada quimicamente na estrutura da bentonita e faz ligação ou troca catiônica com sódio ( $Na_2O$ ), potássio ( $K_2O$ ) e magnésio ( $MgO$ ). A bentonita é um bom eletrólito e seu pH varia de 8 a 10, e por isso, é um bom passivante. A bentonita é uma argila natural proveniente de ações vulcânicas e não há impureza em suas entrâncias. Portanto é difícil a alteração de suas propriedades. A bentonita tem uma boa característica de reter água em sua estrutura. A bentonita é um excelente

despolarizante condutivo, quando adicionado água em quantidades otimizadas. A bentonita tem boas características de compactação. Tem boa aderência quando em contato com alguma superfície. A bentonita apresenta uma resistividade de  $2,5 \Omega \cdot m$  quando está com 30 % de água. Como resultado dessas pesquisas várias empresas desenvolveram produtos comerciais (despolarizante ou backfill) contendo bentonita (70 % de bentonita, 20% de gesso e 10 % de sulfato de sódio) (LEITE, 2006).

Figura 6: ESTRUTURA LAMELAR DA BENTONITA E SUA COMPOSIÇÃO QUÍMICA



Fonte: LEITE, 2006

No processo de eletrodeposição de zinco, o revestimento obtido é constituído de zinco puro sem a camada intermetálica, como no caso da imersão a quente, e por isso permite um melhor controle de espessura. No entanto, os revestimentos de zinco exigem a eletrodeposição de revestimentos posteriores à base de cromo e de cádmio, os quais estão tendo seu uso reduzido devido a leis ambientais, por serem altamente tóxicos. Alternativas ao revestimento de zinco vêm sendo propostas visando melhorar o seu desempenho. Os revestimentos compósitos, obtidos por eletrodeposição de zinco com a incorporação de partículas cerâmicas à matriz metálica, têm sido utilizados para substituição de revestimentos como o cádmio. Dentre as partículas cerâmicas, as partículas de talco e de bentonita estão sendo utilizadas, devido a características tais como, baixo custo, caráter lubrificante, recurso natural e otimização das propriedades mecânicas e eletroquímicas desses revestimentos. A bentonita é uma argila montmorilonítica formada pela alteração in situ de cinzas vulcânicas ácidas (50% de  $\text{SiO}_2$ ). O termo bentonita tem sido limitado para indicar aquelas argilas altamente plásticas e coloidais encontradas em camadas cretáceas, compostas principalmente de

minerais de argila do grupo da esmectita (montmorilonita) (MARCOLIN, 2016 e MAPELLI, 2016).

Comercialmente o termo tem sido usado para qualquer argila plástica, coloidal e expansiva sem qualquer referência a um particular modo de origem. Neste estudo, visando melhorar as características do revestimento de zinco, partículas cerâmicas de bentonita foram incorporadas ao processo de deposição do zinco. O mecanismo para a incorporação de partículas cerâmicas à matriz metálica consiste na co-deposição de pequenas partículas, adicionadas intencionalmente ao eletrólito, durante o processo de deposição química ou eletroquímica, dando origem a um revestimento compósito. A co-deposição de partículas sólidas resulta da atuação de forças de atração de Van der Waals entre as partículas e a superfície do cátodo. Uma vez adsorvidas no cátodo, as partículas seriam incorporadas pelo crescimento da matriz metálica (MARCOLIN, 2016 e MAPELLI, 2016).

Portanto, este estudo tem como objetivo analisar os revestimentos de alumínio e zinco compósito com adições de bentonita quanto à resistência à corrosão. Para tanto, os revestimentos obtidos serão avaliados por meio de ensaios eletroquímicos.

#### **2.6.4 Diagrama de Fases dos Revestimentos da Liga Zn-Al**

Diversos estudos realizados sobre a metalurgia física do sistema binário ZN-AL (HORTON, 1978; FLETCHER, 1986; BUTLER e MORROW, 1988; SHOWAK e DUNBAR, 1973) demonstram que a microestrutura dos revestimentos desta liga e conseqüentemente, o seu desempenho frente à corrosão, se dá em função do conteúdo de alumínio e da velocidade de solidificação do revestimento. Portanto, é necessário que se faça uma análise do diagrama de equilíbrio de fases do sistema zinco-alumínio mostrado na Figura 5.

Na Figura 5 verifica-se que a solubilidade do zinco na solução sólida da fase final rica em alumínio ( $\alpha$ ) é grande, porém é muito limitada a solubilidade do alumínio em solução sólida da fase final rica em zinco (fase  $\beta$ ). Por essa razão, a fase predominante em grande extensão do diagrama de fase, principalmente em temperaturas mais elevadas, é a solução sólida da fase rica em alumínio com uma quantidade considerável de zinco dissolvido.

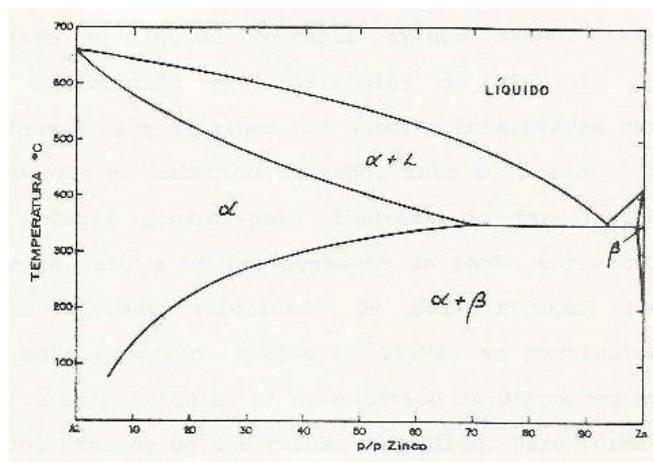


porcentagem em peso. Portanto seja qual for a composição da liga ZN-AL, na microestrutura do revestimento predominará sempre a fase rica em alumínio (fase  $\alpha$ ), por dois motivos: pela natureza do diagrama de fase binário e pelas densidades dos dois elementos envolvidos.

### 2.6.5 Diagrama de Fases dos Revestimentos Obtidos por AT

A microestrutura da liga hipereutética ZN-15%AL, como se poderia prever pelo diagrama de fase do sistema binário ZN-AL (vide Figura 7) é formada por uma fase rica em zinco (fase  $\beta$ ) e uma fase rica em alumínio (fase  $\alpha$ ). No entanto, este diagrama de fase representa a presença dessas fases em equilíbrio e as reações eutética, eutetóide e peritética são todas controladas por difusão e, portanto, requerem tempo e temperatura definidos para ocorrer.

Figura 8: DIAGRAMA DE FASE METAESTÁVEL DO SISTEMA BINÁRIO Zn-Al



Fonte: BUTLER e MORROW, 1988

Em um revestimento de liga ZN-AL aspergido, a liga permanece a uma elevada temperatura durante um espaço de tempo muito curto, e as fases em equilíbrio não tem oportunidade de se formarem. O líquido ZN-AL resfria para menos de 200 °C em fração de um segundo (BUTLER e MORROW, 1988).

Sob estas condições, as temperaturas líquidas e sólidas de ambas soluções das fases sólidas finais são deslocadas e a transformação eutetóide, que é a única reação do sistema que ocorre inteiramente no estado sólido e a temperatura mais baixa é, provavelmente, suprimida completamente ou ocorre somente em escala limitada. Dessa forma, o diagrama de fase poderia reduzir-se a um sistema eutético

simples como mostra a Figura 7. Portanto as fases presentes em um revestimento de liga Zn-Al, depositado pelo processo de aspersão térmica, certamente serão diferentes daqueles obtidos por outros processos caracterizados por diferentes velocidades de resfriamento.

A partir da Figura 7, verifica-se que durante a aspersão com uma liga líquida forma-se, em princípio, partículas grosseiras que são dentritas de alumínio (fase  $\alpha$ ), as quais são circundadas pelo eutético ZN-AL que se solidifica por último, quando o líquido restante atinge 382 °C. Este eutético é constituído por partículas de alumínio imersas na fase  $\beta$  rica em zinco. Abaixo de 275 °C, as partículas primárias de  $\alpha$  do eutético se decompõem no estado sólido, por intermédio de uma reação eutetóide, para formar mais fase  $\beta$  rica em zinco. A composição de cada uma dessas fases é função da temperatura, o que pode ser deduzido do diagrama de fase. Desta forma observa-se que a solubilidade do alumínio no zinco, a temperatura ambiente, é de 0,05%, enquanto a do zinco no alumínio é muito mais elevada. Isso explica porque o zinco encontra-se uniformemente distribuído no revestimento, enquanto o alumínio concentra-se em certas partículas. Esta estrutura heterogênea do material encontra-se fora do equilíbrio e a fase rica em alumínio apresenta-se supersaturada em zinco.

Ao longo do tempo de resfriamento, a fase rica em alumínio tende a atingir o equilíbrio, o que acarreta uma separação do zinco supersaturado, com o que, ocorre a formação de um filme contínuo da fase rica em zinco. Deve-se ressaltar que a microestrutura do revestimento de liga ZN-15%AL em peso, corresponde a composição de 68ZN-32AL em volume do revestimento (BUTLER e MORROW, 1988).

## 2.7 ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA CORROSÃO

### 2.7.1 Introdução à Corrosão

Até há pouco tempo, o termo corrosão era usado para descrever um determinado tipo de deterioração dos metais, não se aplicando a materiais não metálicos (UHLIG, 1962). Entretanto, de acordo com a conceituação mais moderna, entende-se por corrosão a deterioração dos materiais pela ação do meio. Expresso desta forma, o conceito abrange materiais metálicos e não- metálicos, por exemplo

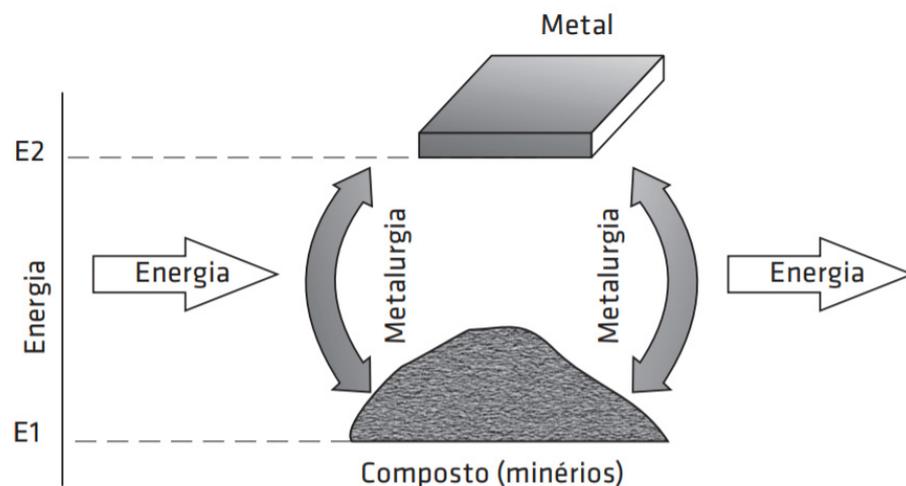
alguns problemas que incidem no concreto, seguem mecanismos similares aos que ocorrem na corrosão (DUTRA,1987).

O termo “corrosão” pode ser definido como a reação do metal com os outros elementos do seu meio, no qual o metal é convertido a um estado não metálico. Quando isto ocorre, o metal perde suas qualidades essenciais, tais como resistência mecânica, elasticidade, ductilidade e o produto de corrosão formado é extremamente pobre em termos destas propriedades (PONTES, 2011).

Como resultado deste enfoque mais amplo, quando se trata de metais, o fenômeno é denominado de “corrosão metálica”. Não obstante, na prática, continua-se a falar simplesmente de corrosão. Neste caso ela é conceituada como a destruição dos materiais metálicos pela ação química ou eletroquímica do meio, a qual pode estar, ou não associada uma ação física. Dentre os fenômenos de corrosão mais importantes, resultantes desta associação, encontram-se a corrosão sob fadiga e a corrosão sob tensão fraturante (PONTES, 2011).

Em geral, nos processos de corrosão, os metais reagem com os elementos não-metálicos presentes no meio, particularmente o oxigênio e o enxofre, produzindo compostos semelhantes aos encontrados na natureza, dos quais foram extraídos. Conclui-se, portanto, que nestes casos a corrosão corresponde ao inverso dos processos metalúrgicos, como ilustrado na Figura 9 (PONTES, 2011).

Figura 9: CICLO DOS METAIS



Fonte: PONTES, 2011

Todos os metais na natureza, exceto o ouro, platina, prata, mercúrio e cobre, existem no estado combinado, ou seja, na forma de minerais (ou minério), que é termodinamicamente a forma mais estável. A transformação do minério para um metal é realizada por processos que envolvem a introdução de energia, usualmente na forma de calor (PONTES, 2011).

Esta energia é armazenada no metal, e é perdida ou liberada quando é corroído. A quantidade de energia requerida para converter minérios em metais varia de metal para metal. Ela é relativamente alta para metais como magnésio e alumínio e baixa para metais como ouro e prata. Como decorrência desse fenômeno, para que se tenha o metal em equilíbrio estável, é necessário que uma quantidade adicional de energia lhe seja cedida de forma contínua, o que é feito por intermédio dos métodos de proteção. Em face destas considerações, conclui-se que a corrosão é um fator que contribui fortemente para o aumento do desperdício de energia, entidade cada vez mais preciosa nos tempos modernos (PONTES, 2011).

A importância dos problemas de corrosão é encarada segundo dois aspectos principais. O primeiro deles é o econômico, tendo em vista que o seu custo assume cifras astronômicas. Existem na literatura, países apresentando valores muito elevados, porém baseados em estimativas do respectivo PNB de cada país. O problema de corrosão, com relação ao aspecto econômico é relevante, e abrange dois aspectos de perda com relação aos danos. As perdas são classificadas como direta e indireta. As perdas diretas são aquelas em que os custos de substituição de peças que sofrem corrosão incluindo mão de obra e energia e custos de manutenção de processo (proteção catódica, recobrimento, pintura e etc). As perdas indiretas são devido a paralisação acidentais, perda de produto e perda de eficiência (PONTES, 2011).

O segundo aspecto está relacionado com a preservação das reservas minerais, pois sendo a corrosão um processo espontâneo (em geral, o elemento na sua forma metálica tem um nível de energia interna maior do que o elemento oxidado- a tendência universal de um sistema diminuir sua energia interna constitui a força motriz para os processos de corrosão), ela está permanentemente consumindo os metais. Desse modo, há necessidade de uma produção adicional destes materiais para a reposição do que é deteriorado (PONTES, 2011).

A Tabela 2 mostra a necessidade e a importância de se estudar o fenômeno da corrosão.

Tabela 2: MECANISMOS CAUSADORES DE FALHAS EM PLANTAS INDUSTRIAIS

Mecanismos	%
Corrosão	29
Fadiga	25
Fratura Frágil	16
Sobrecarga	11
Corrosão em alta temperatura	7
Corrosão sob tensão/fadiga combinada com corrosão/fragilização por Hidrogênio	6
Fluência	3
Desgaste, abrasão e erosão	3

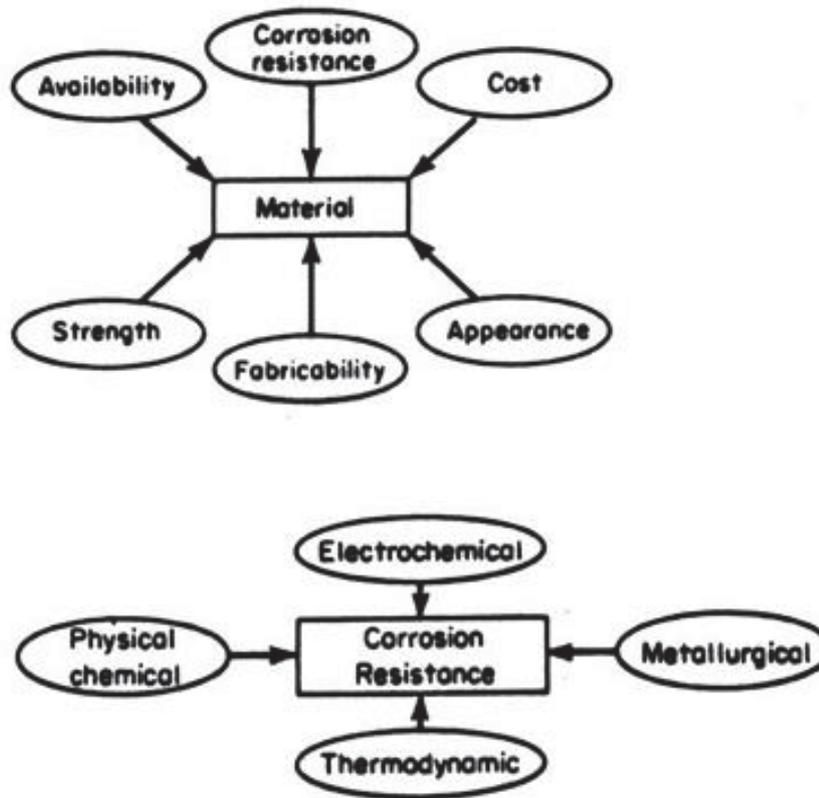
Fonte: Adaptado de FERRANTE, 1996

Segundo FONTANA (1987) a corrosão pode ser classificada como corrosão seca (mecanismo químico) ou aquosa (mecanismo eletroquímico). A corrosão seca ocorre na ausência da fase líquida ou acima do ponto de orvalho do ambiente. Vapores e gases são usualmente os agentes deste tipo de corrosão. Corrosão seca é mais frequentemente associada com alta temperatura como por exemplo aço atacado por gases de fornos. A corrosão aquosa ocorre na presença da fase líquida, que pode ser a água ou não, e é neste mecanismo que grande parte da corrosão ocorre. A presença de pequenas quantidades de umidade pode levar a ocorrer corrosão.

O fenômeno essencial de corrosão é o mesmo para todos os metais e ligas, diferindo apenas em grau, mas não em natureza. Antes de começar a discussão sobre os principais fatores envolvidos na corrosão, basta dizer que várias teorias têm sido propostas para explicar certos fatos observados. Atualmente, pode ser assumido que, em praticamente todos os casos de corrosão aquosa a reação é essencialmente de natureza eletroquímica (PONTES, 2011).

A resistência à corrosão ou resistência química depende de alguns fatores. Uma abordagem completa requer um conhecimento de vários campos, como apresentado na Figura 10. Os aspectos termodinâmicos e eletroquímicos são de maior importância para o entendimento e controle da corrosão. O estudo termodinâmico indica a direção espontânea da reação. No caso, da corrosão, cálculos termodinâmicos podem determinar teoricamente se a corrosão pode ou não ocorrer (FONTANA, 1986).

Figura 10: FATORES QUE AFETAM A RESISTÊNCIA DA CORROSÃO DE UM METAL



Fonte: Adaptado de FONTANA, 1986

### 2.7.2 Mecanismo Químico e Eletroquímico da Corrosão

O campo abrangido pela corrosão química é bem mais restrito que o da corrosão eletroquímica, e se compõe principalmente da oxidação, que geralmente refere-se a uma reação produzindo elétrons, este termo é também empregado para designar a reação entre o metal e o ar ou oxigênio na ausência de água ou fase aquosa. Os termos “corrosão seca” e “corrosão quente” também se refere a reações de oxidação entre metais e gases a temperaturas superiores a 100°C. Porém, a corrosão química pode ocorrer também à temperatura ambiente, em meio gasoso e ainda em alguns meios líquidos, isentos de água (PONTES, 2011).

Quando o metal ou suas ligas estiver exposto a situações de alta temperatura, a oxidação do metal também aumenta e é preocupante porque são muitos os sistemas em que o processo se dá a alta temperatura, como no caso dos escapamentos de gás, motores de foguetes, fornos e processos petroquímicos. A

oxidação pode ocorrer sob uma variedade de condições e pode também variar em intensidade desde “leve”, como no caso de reações com ar à temperatura ambiente, até “severa” como nos casos em que o funcionamento do sistema se dá com altas temperaturas.

O mecanismo da corrosão química é caracterizado por uma reação química do metal com o agente corrosivo, sem que haja deslocamento dos elétrons envolvidos em direção a outras áreas. O produto da corrosão forma-se na superfície do metal exposta ao meio, podendo constituir uma película que, dependendo do metal, do meio e das condições em que se processa a reação, pode apresentar diferentes propriedades. Em certos casos, esta película pode ter propriedades protetoras e chegar a bloquear por completo as reações subseqüentes no meio considerado (PONTES, 2011).

A corrosão eletroquímica constitui-se no processo de corrosão mais frequente na natureza. Estes processos eletroquímicos realizam-se, majoritariamente, na presença da água líquida, devido à formação de pilhas ou células de corrosão e em temperatura abaixo do ponto de orvalho. As células de corrosão são, portanto, elementos fundamentais na existência do processo, e vão determinar, associadas a outros fatores, a intensidade dos processos corrosivos (NUNES, 2007; BRETT & BRETT, 1996).

### **2.7.3 Formas de Corrosão**

A corrosão uniforme se processa em toda extensão da superfície, ocorrendo perda uniforme de espessura, conforme ilustrado na figura 11. A corrosão por placas, se localiza em regiões da superfície metálica e não em toda sua extensão, formando placas com escavações, conforme figura 12. A figura 13, mostra a corrosão alveolar, que se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos, apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que seu diâmetro. A corrosão por pite se processa em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica, são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior que seu diâmetro, conforme mostrado na figura 14 (GENTIL, 1996).

Figura 11: CORROSÃO UNIFORME



Fonte: GENTIL, 1996

Figura 12: CORROSÃO POR PLACAS



Fonte: GENTIL, 1996

Figura 13: CORROSÃO ALVEOLAR



Fonte: GENTIL, 1996

Figura 14: CORROSÃO POR PITE



Fonte: GENTIL, 1996

Em alguns processos corrosivos pode ocorrer dificuldade de se caracterizar se as cavidades formadas estão sob a forma de placas, alvéolos ou pites. Entretanto, deve-se considerar que a importância maior é a determinação das dimensões dessas cavidades, a fim de se verificar a extensão do processo corrosivo. Tomando-se como exemplo o caso de pites, é aconselhável considerar o número de pites por unidade de área, o diâmetro e a profundidade. Os dois primeiros valores são facilmente determinados e a profundidade pode ser medida com micrômetro ou com auxílio de microscópio, focado inicialmente, no fundo do pite e, em seguida, na superfície não corroída do material. A distância entre os dois níveis de foco representa a profundidade do pite (FARIAS, 2010).

Usualmente, procura-se medir o pite de maior profundidade ou tirar o valor médio entre, por exemplo, cinco pites com maiores profundidades. A relação entre o valor do pite de maior profundidade ( $P_{mp}$ ) e o valor médio ( $PM$ ) dos cinco pites mais profundos dá-se o nome de fator de pite ( $F_{pite}$ ). Pode-se verificar que quanto mais esse fator se aproximar de 1 (um) haverá maior incidência de pites com profundidades próximas (FARIAS, 2010).

#### 2.7.4 Passivação

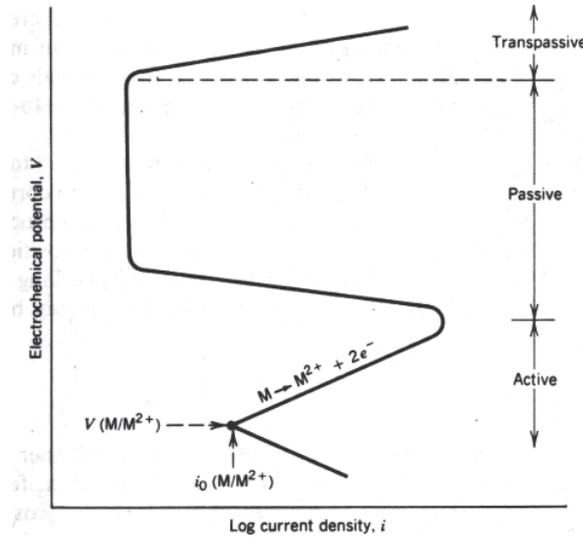
Alguns metais e ligas normalmente ativos, sob condições ambientais particulares, perdem sua reatividade química e tornam-se extremamente inertes. Este fenômeno, conhecido como passivação, ocorre no cromo, ferro, níquel, titânio e muitas de suas ligas. Observa-se que esta propriedade de passivação resulta da

formação de uma película de óxido altamente aderente e fina sobre a superfície do metal, que age como uma barreira protetora contra a continuação da corrosão. Aços inoxidáveis são altamente resistentes a corrosão em uma grande variação de atmosferas como resultado da passivação. Estes aços, contendo pelo menos 11% de cromo como elemento de liga em solução sólida no ferro, minimizam a formação da ferrugem pois, ao invés, uma película protetora é formada sobre a superfície numa atmosfera oxidante. Alumínio é altamente resistente a corrosão em muitos ambientes porque também sofre passivação. Se danificada, a película protetora, de uma maneira em geral, é reformada rapidamente. Entretanto, variações no caráter do ambiente (alteração na concentração das espécies corrosivas ativas) podem reverter o caráter passivante do material da película o tornando ativo. Um dano subsequente da película protetora poderá resultar num aumento acentuado da taxa de corrosão, de até cerca de 100.000 vezes (PONTES, 2011).

Este fenômeno da passivação pode ser explicado em termos da curva de potencial de polarização contra log da densidade de corrente, como discutido anteriormente. A curva de polarização para um metal que passiva terá uma forma geral apresentada na Figura 15. Para valores de potenciais relativamente baixos, numa região ativa o comportamento da curva é linear, como para metais normais. Com o aumento do potencial, a densidade de corrente diminui subitamente para um valor muito baixo que permanece independentemente da variação do potencial. Esta região é denominada de região passiva. Finalmente, para altos valores de potencial, a densidade de corrente novamente aumenta de forma súbita caracterizando uma região denominada de transpassiva (PONTES, 2011).

A Figura 15 ilustra como um metal pode estar sofrendo reação tanto de ativação quanto de passivação dependendo da corrosividade do meio. Nesta figura está incluída a curva de polarização de oxidação em forma de S para um metal ativo-passivo e, em adição, curvas de polarização de redução para duas soluções distintas, denominadas de 1 e 2. A curva 1 intercepta a curva de polarização de oxidação numa região ativa no ponto A, resultando num densidade de corrosão  $i_c(A)$  (PONTES, 2011).

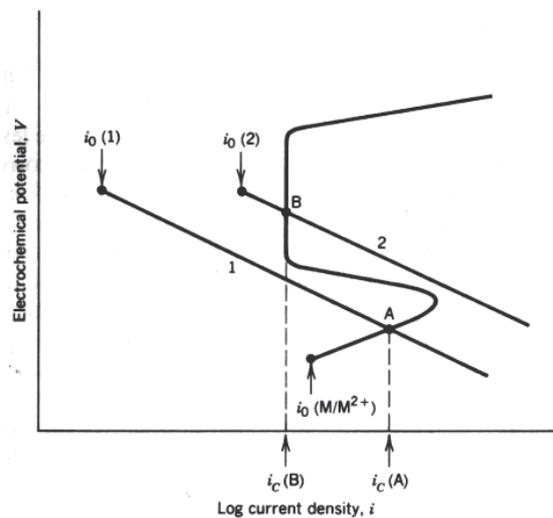
Figura 15: ESQUEMATIZAÇÃO DA CURVA DE POLARIZAÇÃO PARA METAL QUE APRESENTA TRANSIÇÃO ATIVA-PASSIVA.



Fonte: PONTES, 2011

A interseção da curva 2 no ponto B ocorre numa região de passivação com uma densidade de corrente  $i_c(B)$ . A taxa de corrosão do metal M na solução 1 é maior que na solução 2 uma vez que  $i_c(A)$  é maior que  $i_c(B)$  e a taxa é proporcional à densidade de corrente. Esta diferença na taxa de corrosão entre as duas soluções pode ser razoável (várias ordens de magnitude) quando se observa que a escala de densidade de corrente, na Figura 16, é logarítmica.

Figura 16: DEMONSTRAÇÃO DE COMO UM METAL PODE APRESENTAR TANTO PROPRIEDADE DE CORROSÃO ATIVA QUANTO PASSIVAÇÃO.



Fonte: PONTES, 2011

## 2.8 ASPECTOS FUNDAMENTAIS DAS TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

A Eletroquímica está na essência de ao menos quatro áreas de grande importância econômica: Corrosão; Pilhas e acumuladores (por exemplo, em celulares, laptops, veículos elétricos); Eletrodeposição (por exemplo, cromação, zincagem, niquelação); Eletro-redução e eletro-refino (por exemplo, obtenção de alumínio, refino de cobre).

Além disso, equilíbrios e reações eletroquímicas são importantes em numerosas outras áreas como, por exemplo: Medição de potencial redox em solos úmidos e outros meios aquosos; Equilíbrios metal-escória; Polimento e usinagem eletroquímicos; Eletroconformação; Métodos de Recuperação Ambiental; Capacitores; Técnicas analíticas.

### 2.8.1 Potencial de Eletrodo

Ao mergulharmos um metal em uma solução eletrolítica se inicia uma troca contínua de íons metálicos entre a fase cristalina e a fase aquosa. A velocidade de troca em uma direção não será igual ao da outra no sentido contrário. Predominará a direção que diminua a energia livre do sistema. À medida com que os íons do metal são dissolvidos na solução carregando-a positivamente, no metal cresce a carga negativa (devido ao excesso de elétrons deixados no metal). Cria-se então uma diferença de potencial na interfase metal/solução. Esta diferença de potencial crescerá até alcançar um valor no qual a variação da energia de troca dos íons entre metal e solução seja nula. Ao valor desta diferença de potencial estável, denominado de “potencial de equilíbrio”  $E_{eq}$ , dependerá da natureza do metal e do eletrólito em que está submerso. Quando um metal é mergulhado em uma solução que contenha íons deste mesmo metal, ocorrerá que íons de metais nobres, como a platina, tenderão sempre a abandonar a solução para se depositar na superfície do metal, que terá um potencial positivo em relação à solução. Por outro lado, nos metais menos nobres, como o ferro e o zinco, seus íons tenderão sempre a passar para a solução para adquirir potenciais negativos em relação à solução.

### 2.8.2 Potencial de Repouso

Antes de descrever o potencial de repouso, será enfatizado o uso da palavra interfase e não interface. A palavra interface representa uma superfície de separação entre duas fases, aplicável à sistemas envolvendo uma mesma superfície (por exemplo: equilíbrio líquido-vapor). A palavra interfase corresponde a uma mudança “volumétrica” das propriedades quando se considera a superfície do metal e o meio da solução. O potencial de repouso é o potencial de circuito aberto quase constante, quando a condição estacionária ou quase estacionária for atingida na interfase metal/solução. Por outro lado, o potencial de corrosão é o potencial que mostra o comportamento do processo irreversível envolvendo a reação catódica (provavelmente redução do hidrogênio) e a reação de oxidação do ferro em um determinado tempo de estabilização ora em estudo.

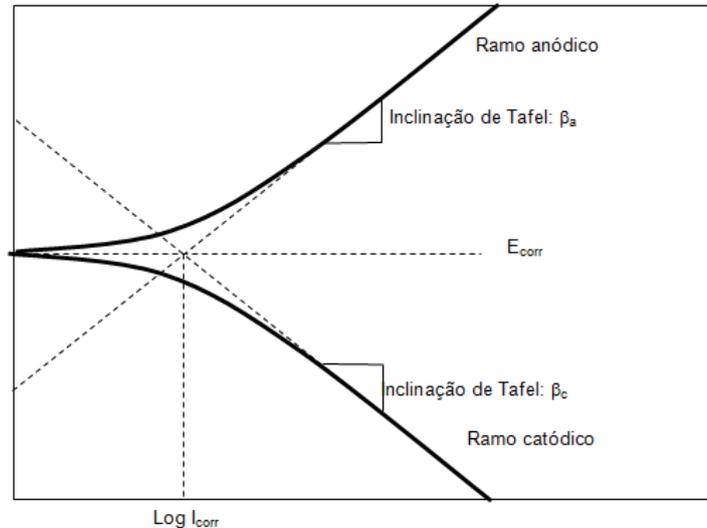
Dá-se o nome de potencial de circuito aberto ao potencial de um eletrodo medido em relação a um eletrodo de referência. Este potencial pode corresponder, sob condições de idealidade, a um potencial de equilíbrio termodinâmico, obedecendo à equação de Nerst (BARD e FAULKNER, 1980), como por exemplo, o eletrodo de hidrogênio em uma solução ácida desaerada, ou platina imersa em uma solução desaerada de Fe(II)/Fe(III). Neste equilíbrio a equação de oxidação é Fe(II)/Fe(III) e a equação de redução é Fe(III)/Fe(II). O potencial de circuito aberto para este sistema é o potencial termodinâmico ou potencial de equilíbrio deste sistema reversível.

### 2.8.3 Polarização

Quando dois eletrodos diferentes (em relação ao potencial de equilíbrio) são mergulhados em um eletrólito aquoso, de modo a constituir uma célula galvânica, haverá uma diferença de potencial entre eles. Ao fechar o circuito elétrico, é estabelecido um fluxo de elétron do eletrodo anódico para o eletrodo catódico que dependerá da resistência total do circuito, isto é, a soma das resistências dos condutores metálicos e eletrolíticos e da resistência de películas (óxidos e produtos de corrosão) na superfície do metal. No estudo da eletroquímica, este fluxo de elétrons é tratado na forma de densidade de corrente. Ao aumentar a densidade de corrente, o potencial do eletrodo anódico se afasta de seu potencial de equilíbrio e

se aproxima do potencial do eletrodo catódico e vice-versa. Com isso, a diferença do potencial entre os eletrodos diminui. Ao deslocamento dos potenciais de eletrodo a partir de seus valores de equilíbrio  $E_{eq}$ , como o resultado da passagem de uma corrente entre eles, é chamada de “polarização”, ou seja, a polarização anódica no ânodo e a polarização catódica no cátodo, conforme mostra a Figura 17.

Figura 17: RELAÇÃO DE POTENCIAL COM O  $\log i$  PARA UM PROCESSO CORROSIVO



Fonte: VETTER, 1967

**Legenda:**

$\beta_a$  = Inclinação de Tafel anódico;  $\beta_c$  = Inclinação de Tafel catódico;  $I_a$  = Corrente anódica;  $I_{corr}$  = Corrente de corrosão;

$I_c$  = Corrente catódica;  $e_a$  = Exponencial anódico.  $e_c$  = Exponencial catódico.  $I_{Apl}$  = Corrente aplicada

$E_{corr}$  = Potencial de corrosão.  $\Delta E$  = Variação do potencial para uma dada corrente aplicada.

#### 2.8.4 Parâmetros Eletroquímicos (Potencial de Repouso)

No ponto de interseção das duas curvas (vide Fig.16), os dois processos ocorrem com a mesma intensidade de corrente, isto é, a intensidade de corrente anódica é igual a intensidade de corrente catódica, estabelecendo uma situação de estado estacionário. Esta corrente é denominada corrente de corrosão  $I_{corr}$  e é proporcional à velocidade de corrosão do metal no sistema em questão. O potencial correspondente a este ponto é o potencial de corrosão  $E_{corr}$ .

### 2.8.5 Parâmetros Eletroquímicos (Resistência de Polarização Linear)

A resistência de polarização linear é comumente usada para obter a corrente de corrosão e por consequência obter a taxa de corrosão. Para obter a resistência de polarização linear é comum usar a teoria de potenciais de eletrodos. Nessa teoria faz-se a consideração do método de aproximação de baixos potenciais, onde se correlaciona, reações anódicas e catódicas envolvidas no processo.

A figura 16 mostra como pode ser obtido o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), potencial que mostra o comportamento do processo irreversível envolvendo a reação catódica (provavelmente redução do hidrogênio) e a reação de oxidação do ferro em um determinado tempo de estabilização ora em estudo.

Quando o potencial aplicado estiver próximo ao potencial de corrosão, pode-se associar o processo a uma série convergente e assim obtém-se a resistência de polarização linear ( $R_{pl}$ ). O procedimento experimental para obter a ( $R_{pl}$ ) envolve ensaios com a polarização do corpo-de-prova, porém numa faixa de potencial muito reduzida (geralmente de 5 a 20 mV) em relação ao potencial de corrosão. Portanto, a resistência à polarização linear ( $R_{pl}$ ) é definida como a inclinação da reta de polarização no ponto correspondente ao potencial de corrosão.

### 2.8.6 Parâmetros Eletroquímicos de Tafel

A interfase de um metal imerso em uma dada solução pode ser caracterizada por uma relação corrente-potencial. Por esta razão, o estudo eletroquímico desta interfase pode ser analisado pelas curvas de polarização (curvas  $E \times i$ ), em condição estacionária. Estas curvas representam o registro da corrente resultante de variações do potencial (ou vice-versa) aplicado em um dado material. Na Figura 9, encontra-se uma representação típica onde são mostradas as curvas de polarização anódica com a inclinação anódica e catódica com inclinação catódica num diagrama monologarítmico, além do potencial de corrosão e do log da densidade de corrente de corrosão.

Embora seja um método bastante tradicional, as informações obtidas a partir das curvas de polarização são muito limitadas do ponto de vista cinético. Apenas o processo mais lento, dentre as diversas etapas usualmente envolvidas nos processos de interfase (transporte de massa entre a interfase e o seio da solução,

recobrimento da superfície por espécies adsorvidas, transferência de carga na interfase, formação de filmes na superfície do eletrodo e queda ôhmica na solução e/ou filme), será o responsável pela curva obtida.

Observa-se nas curvas de Tafel para altos valores de diferenças de potenciais  $|\eta|$  (tanto para o lado anódico, quanto para o lado catódico), que a influência da reação catódica sobre o ramo anódico e vice-versa torna-se desprezível para valores muito afastados do  $E_{\text{corr}}$ . Para estas condições, adota-se como prática nos trabalhos experimentais de corrosão eletroquímica, desprezar valores de correntes anódicas ( $i_a$ ) e que contribuam com menos de 1% da corrente catódica ( $i_c$ ) e vice-

versa, ou seja, quando  $i_a \leq 0,01 \cdot i_c$  temos,  $\frac{i_a}{i_c} \leq 0,01$  e então temos  $\frac{e^{-\alpha n F \eta}}{e^{(1-\alpha)n F \eta}} \leq 0,01$ , que com o devido tratamento matemáticos temos  $|\eta| > 0.059/n\alpha$ , assim para a determinação das constantes de Tafel pelo método de aproximação de alto potencial, emprega-se um  $|\eta| > 118$  mV que corresponde à sobretensão de segurança do  $H_2$  cujo  $n\alpha = 1/2$  a partir do qual, construindo-se a curva de polarização catódica obter-se-á uma reta semelhante à reta de Tafel.

Na Figura 16 e a partir do potencial de corrosão, é feita uma varredura para o sentido catódico, medindo para cada sobretensão a corrente característica. Assim constroem-se um ramo independente que, à medida que a polarização avança, aproxima-se da reta de Tafel prevista na curva catódica da Figura 16. A extrapolação desta reta ao potencial de corrosão possibilita a obtenção da corrente de corrosão  $I_{\text{corr}}$  (vide Fig.16).

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Esta pesquisa procura evidenciar, através de uma metodologia experimental, como revestimentos de Zinco e Alumínio, com Bentonita, depositados via aspersão térmica chama pó, usando como substrato aço carbono 1020, se comportam e como os revestimentos podem reduzir o efeito da corrosão.

A metodologia adotada será subdividida em etapas. Sendo elas:

1. Preparação do substrato a ser aspergido, onde a superfície do aço a ser depositado deve ter uma limpeza adequada e de uma faixa de rugosidade ótima afim de que permita uma elevada aderência;
2. Preparação do revestimento e suas misturas, consistido na secagem, peneiramento e mistura dos revestimentos, a fim de chegar numa granulometria homogênea para os materiais, garantindo assim uma adequada distribuição na deposição, permitindo um revestimento mais homogêneo e com uma formação do intermetálico esperado;
3. Deposição do revestimento por chama pó, onde a execução de um procedimento qualificado resulta num revestimento de boa qualidade, qual é testado a partir do ensaio de dobramento, onde possibilita analisar e determinar se os parâmetros utilizados são adequados para obter a melhor aderência do revestimento ao substrato;
4. Ensaios laboratoriais, esta etapa compreende na avaliação das características de cada revestimento, avaliando qual o melhor revestimento contra a corrosão, tendo por base critérios na literatura e identificação da composição da mistura;

Os Subitens abaixo apresentam os procedimentos utilizados e os materiais.

#### 3.1 DEPOSIÇÃO DAS MISTURAS PELO PROCESSO FLAME SPRAYING

##### 3.1.1 Seleção dos Materiais

O material do substrato utilizado escolhido, foram chapas de aço carbono 1020 com espessura de 1,5 mm, cortadas igualmente em corpos de prova de dimensões 75,0 x 50,0 mm. A Tabela 3 mostra a composição química do substrato Aço Carbono SAE 1020. Para os ensaios de aderência por tração, as amostras

foram produzidas a partir de barras de Aço Carbono SAE 1020 de diâmetro 25,4 mm e seccionadas em cilindros com 37 mm de profundidade. No ensaio de aderência por tração foram usinadas roscas conforme norma ASTM C633 (2008). A Figura 18 mostra um exemplo de cada tipo de amostra após as usinagens finais.

Tabela 3: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO CARBONO 1020

AÇO SAE	C %	Mn %	Si %	P (max)	S (max)
1020	0,18 a 0,25	0,3 a 0,6	0,1 a 0,3	0,04	0,05

Fonte: O AUTOR, 2021

Figura 18: AMOSTRAS PARA ENSAIOS METALOGRAFICOS E DE TRAÇÃO



Fonte: O AUTOR, 2021

Para o material de revestimento foi selecionada a liga AL70%ZN30% na proporção de 90% em peso e 10% de Bentonita para a mistura, sendo a liga ALZN muito conhecida pela característica frente à corrosão, e foi testado a liga adicionando a Bentonita qual é rica em Silício e Alumínio, que também tem boa característica frente à corrosão. Também foi selecionada para testes a liga de Alumínio 90% e 10% de Bentonita. Foi escolhida a bentonita pois reduz a porosidade e resiste a corrosão forçada.

### 3.1.2 Preparações das Misturas a serem Aspergidas

Para o processo de deposição via aspersão térmica chama pó, conforme já apresentado no item 3.1.1 foi utilizado ALZN (70-30) juntamente com Bentonita e Alumínio e Bentonita comercialmente puros, originalmente separados. Os revestimentos puros primeiramente foram submetidos a uma secagem em estufa a uma temperatura média de 60°C por 24 horas em estufas, a fim de reduzir a umidade das partículas.

Após, os pós foram submetidos ao processo de peneiramento, sendo eles peneirados puros e separados. A granulometria selecionada nas peneiras foi de 0,063 mm, pois granulometrias abaixo desta faixa entupiu a pistola de aspersão.

Na sequência foi realizado a proporção em peso da mistura, sendo totalizado 400 gramas em peso de mistura, numa proporção de 90% da liga AL70%ZN30% e 10% de Bentonita, ficando assim em peso 252 gramas de Alumínio puro, 108 gramas de Zinco puro e 40 gramas de Bentonita pura. E para a liga de Alumínio 90% e 10% de Bentonita foi utilizado 360 gramas de Alumínio e 40 gramas de Bentonita. Lembrando que todos os pós foram utilizados da abertura da peneira selecionada.

Na sequência os pós foram submetidos ao misturador em Y, acoplado a um torno mecânico, conforme a figura 19. Utilizou-se a rotação de 12 rpm, com um tempo de mistura de aproximadamente 1:30 hora.

Figura 19: MISTURADOR EM Y



Fonte: O AUTOR, 2021

O objetivo deste procedimento foi de fornecer uma mistura mais homogênea para o processo de moagem, garantindo uma melhor dispersão e homogeneidade das partículas de Zinco e Bentonita (menores e em menor quantidade) entre as partículas de Alumínio (maiores e em maior quantidade).

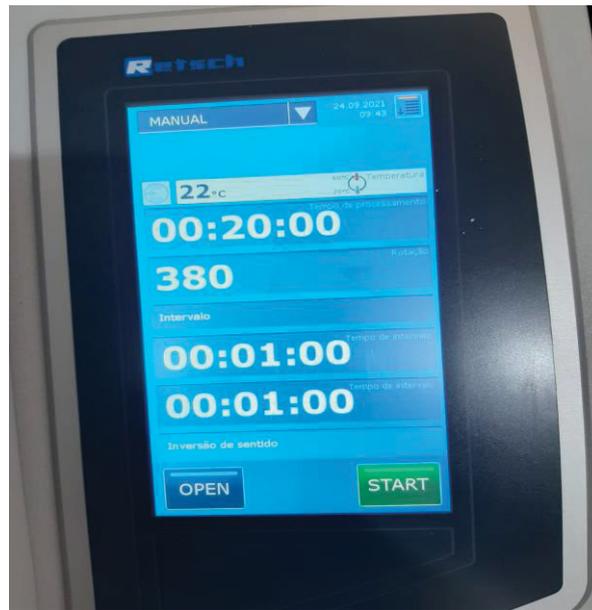
Após o processo do misturador em Y, os pós foram submetidos a moagem rápida em moinho de bolas. A mistura foi colocada nos dois jarros do moinho juntamente com 12 esferas de aço cromo de diâmetro de 8 mm. Utilizou-se o moinho da marca Retsch E-max do laboratório LAC dos institutos Lactec conforme a Figura 20. Neste sistema, o jarro onde são alocados os pós fica nas extremidades do equipamento, posicionados em uma base que rotacional excentricamente a 380 rpm, provocando assim, o movimento das esferas e da mistura no seu interior, com um tempo de mistura de 20 minutos aproximados e temperatura de 22°C, conforme a figura 21. Este processo se justifica por aumentar a homogeneização da mistura e formar assim “brigadeiros”, aumentando assim, a mistura entre as partículas.

Figura 20: EQUIPAMENTO MOINHO DE BOLAS / JARRO DO MOINHO DE BOLAS



Fonte: O AUTOR, 2021

Figura 21: PARÂMETROS DO MOINHO DE BOLAS



Fonte: O AUTOR, 2021

Tempos mais longos de misturas não foram cogitados, por conta de evitar o superaquecimento do material, onde poderiam levar a oxidação da mistura e a mudança de suas propriedades. O equipamento opera de forma intermitente com paradas de 1 minutos, para que não ocorra o superaquecimento do material.

Os revestimentos após misturados, foram visualizados por MEV antes e depois de aspergidos, a fim de visualizar a sua mudança após a aspensão. Estes, serão apresentados de forma comparativa nos resultados desta pesquisa.

### 3.1.3 Preparação da Superfície

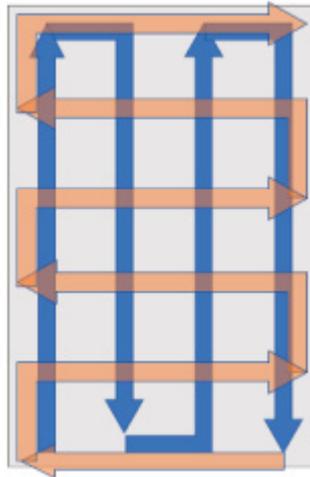
Foi realizada a limpeza da superfície dos corpos de prova do Aço Carbono SAE 1020 utilizando o processo de jateamento abrasivo com óxido de alumínio, com granulometria de 20 mesh. Os parâmetros utilizados estão descritos detalhadamente na Tabela 4. Os movimentos realizados pela pistola de jateamento estão apresentados na Figura 22.

Tabela 4: PARÂMETROS DO JATEAMENTO ABRASIVO

TIPO DE ABRASIVO	GRANULOMETRIA (mesh)	PRESSÃO DE JATEAMENTO (Psi)	DISTÂNCIA DE JATEAMENTO (mm)	NÚMERO DE PASSES
Óxido de Alumínio	20	45	150	4

Fonte: O AUTOR, 2021

Figura 22: MOVIMENTOS DOS PASSES NO JATEAMENTO ABRASIVO



Fonte: O AUTOR, 2021

Os corpos de prova foram jateados para apresentarem limpeza grau Sa3. O equipamento utilizado para o jateamento com óxido de alumínio para limpeza e preparação de rugosidade foi um gabinete de jateamento por sucção CMV modelo GS 9075, conforme Figura 23.

Figura 23: GABINETE DE JATEAMENTO



Fonte: O AUTOR, 2021

Após o processo de jateamento, as superfícies dos corpos de prova passaram pela medição de rugosidade, sendo utilizado o rugosímetro SJ-201, conforme ilustrado na figura 24. Os parâmetros avaliados foram Ra e Ry. Sendo

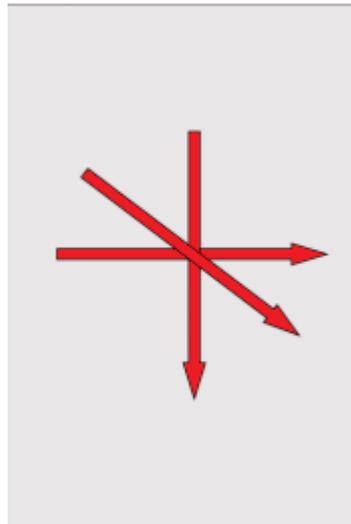
realizada 3 medições em cada corpo de prova, variando a medição de varredura em 0°, 45° e 90°, conforme figura 25. Os valores médios de Ra ficaram entre 7 a 11  $\mu\text{m}$  e Ry ficaram entre 50 a 90  $\mu\text{m}$  para as chapinhas, e Ra entre 7 a 9  $\mu\text{m}$  e Ry entre 50 a 70  $\mu\text{m}$  para os tarugos que serão utilizados nos ensaios de aderência.

Figura 24: RUGOSÍMETRO PORTÁTIL MITUTOYO SJ210



Fonte: MITUTOYO, 2016

Figura 25: DIREÇÕES DA VARREDURA



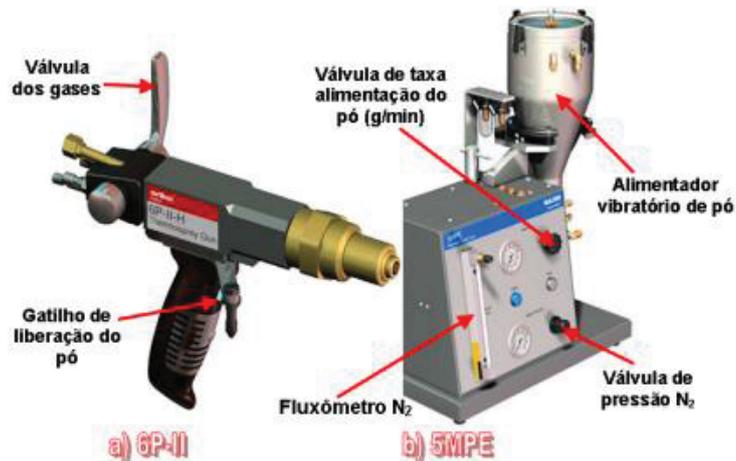
Fonte: O AUTOR, 2021

### 3.1.4 Deposição do Revestimento

Para o processo de deposição do revestimento foi utilizada o Laboratório de Aspersão Térmica e Soldagens Especiais da Universidade Federal do Paraná,

localizado no Centro Politécnico da Instituição. O equipamento utilizado foi o Flame Spray, qual conta com uma pistola Sulzer Metco modelo 6P-II e um alimentador de pó Sulzer Metco modelo 5MPE, conforme Figura 26.

Figura 26: (A) PISTOLA DE ASPERSÃO; (B) ALIMENTADOR DE PÓ



Fonte: Adaptado de Metco, 2016

A deposição se iniciou pelas chapinhas de Aço carbono 1020 e após foi realizada a aspersão nos tarugos de aço carbono 1020, que posteriormente foram utilizados para os testes de tração. Os parâmetros de deposição estão presentes na Tabela 5.

Tabela 5: PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO

PRÉ - AQUECIMENTO (°C)	DISTÂNCIA (mm)	VAZÃO DE N <sub>2</sub> (pés <sup>3</sup> /h)	VAZÃO DE O <sub>2</sub> (pés <sup>3</sup> /h)	VAZÃO DE C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (pés <sup>3</sup> /h)	TAXA DE ALIMENTAÇÃO DE PÓ (g/min)	NÚMERO DE PASSSES
150	150	15	80	40	30	4

Fonte: O AUTOR, 2021

Após ajustado os parâmetros as amostras foram alocadas com a distância especificada e realizou-se o pré-aquecimento até 150°C. O pré-aquecimento é realizado a fim de eliminar a umidade e facilitar o efeito de molhamento, tanto no substrato, quanto na camada superior, garantindo assim, maior adesão do revestimento e menor porosidade.

Figura 27: PRÉ-AQUECIMENTO DAS AMOSTRAS

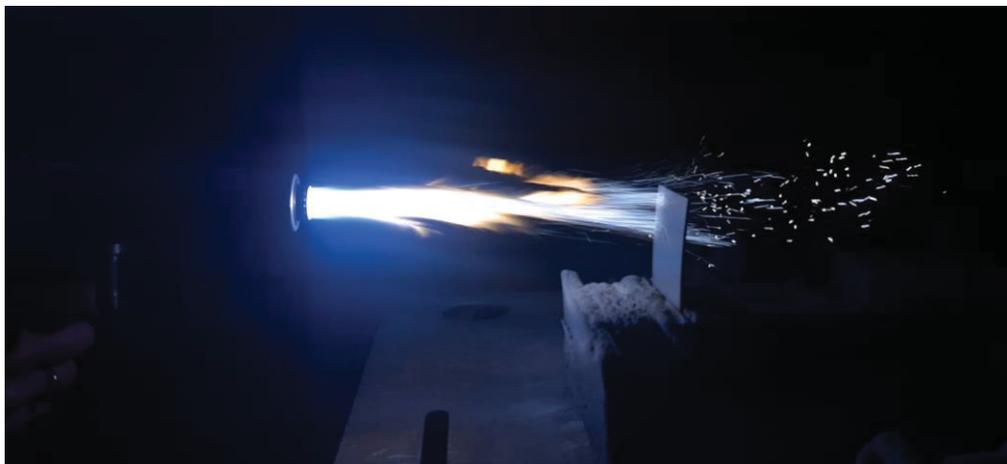


Fonte: O AUTOR, 2021

Após o pré-aquecimento as amostras foram submetidas ao processo de aspersão com os revestimentos analisados nesta pesquisa.

As amostras tipo chapinhas foram aspergidas de 3 em 3 por aspersão, e as amostras tipo tarugo cilíndrica foram aspergidas de 6 em 6 por aspersão. Sendo realizada a aspersão de 6 chapinhas e 5 tarugos para cada revestimento.

Figura 28: ASPERSÃO NAS CHAPINHAS DE AÇO CARBONO 1020



Fonte: O AUTOR, 2021

Figura 29: ASPERSÃO NOS TARUGOS DE AÇO CARBONO 1020



Fonte: O AUTOR, 2021

Após a aspersão e o resfriamento, as amostras foram submetidas ao processo de medição de espessura do revestimento, utilizando o equipamento medidor de espessuras de camadas da marca AKSO modelo AK157.

Figura 30: MEDIDOR DE ESPESSURAS DE CAMADAS



Fonte: O AUTOR, 2021

Na tabela 6, pode-se observar as espessuras médias das amostras aspergidas.

Tabela 6: ESPESSURA MÉDIAS DAS AMOSTRAS

REVESTIMENTO	ESPESSURA MÉDIA PARA CHAPINHA ( $\mu\text{m}$ )	ESPESSURA MÉDIA PARA TARUGO ( $\mu\text{m}$ )
AIBe	entre 255 e 670	entre 413 e 562
AlZnBe	entre 250 e 569	entre 600 e 800

Fonte: O AUTOR, 2021

Após as amostras foram submetidas a preparação metalográfica, onde foram cortadas na média de 2,5cmx2,5cm e embutidas com baquelite para assim, expor a sua seção transversal, onde serão analisadas nos testes posteriores. Já embutidas foi realizado os lixamentos, com as lixas de 120 a 1200 na ordem de: 120, 220, 320, 400, 500, 600, 800 e 1200, e posteriormente polidas com pasta diamantada. Foi utilizado para o polimento com a pasta diamantada, pois o revestimento tem por base alumínio, fazendo assim, que se exposto a alumina poderia ocorrer a reação entre o revestimento e a pasta, prejudicando assim, a visualização das amostras por MO e MEV.

Para o lixamento foi utilizado a Politriz automática dos Institutos Lactec da marca Buehler, modelo MetaServ 250.

Figura 31: POLITRIZ AUTOMÁTICA



Fonte: O AUTOR, 2021

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS ASPERGIDOS

### 3.2.1 Teste de Aderência por Dobramento

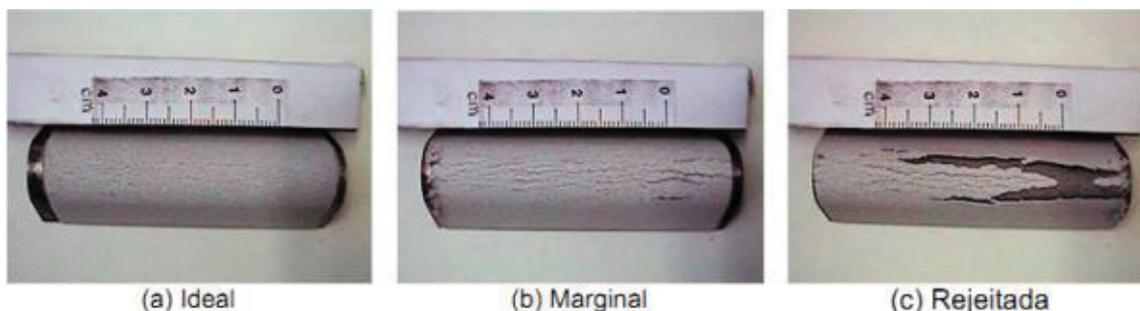
Neste ensaio foram utilizados os corpos de prova tipo “chapinhas”. A Tabela 7, estabelece as medidas mínimas para espessura do revestimento, de acordo com as normas Militar Standard 2138a (1992) e Petrobrás N-2568-b (2011). Os critérios de avaliação do ensaio são apresentados no Quadro 1. Os aspectos de controle visual foram avaliados por fotos ampliadas em até 20x e a base de comparação é ilustrada pelas Figuras 32 de acordo com as normas 2138a e M-2568-b (MILITAR STANDARD, 1992; PETROBRAS, 2011). Além disso, a quantificação das condições qualitativas de cada ensaio de dobramento realizado foi estabelecida por um indicador “Grau” de severidade para as classificações “Ideal”, “Marginal” e “Rejeitada” conforme apresentado no Quadro 2.

Quadro 1: CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO DOS ENSAIOS DE DOBRAMENTO

Condição	Aparência da Superfície
Ideal	Sem trincas superficiais
Marginal	Com trincas, sem deslocamento da camada
Rejeitada	Com trincas e deslocamento da camada

Fonte: Adaptado de Petrobrás N-2568-b, 2011

Figura 32: PADRÕES PARA AVALIAÇÃO POR CONTROLE VISUAL DOS ENSAIOS DE ADERÊNCIA POR DOBRAMENTO: (A) IDEAL; (B) MARGINAL; (C) REJEITADA.



Fonte: Adaptado de Petrobrás N-2568-b, 2011

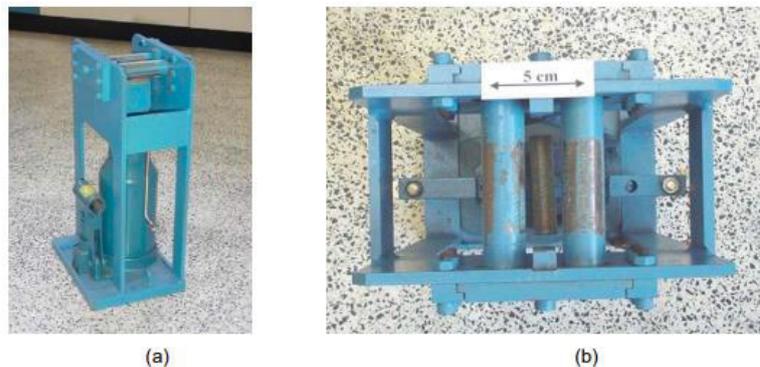
Quadro 2: AVALIAÇÃO QUALIQUANTITATIVO DOS ENSAIOS DE DOBRAMENTO

Condição	Aparência da Superfície	Grau
Ideal	Sem trincas superficiais	13 a 14
Marginal	Com trincas, sem deslocamento da camada	3 a 12
Rejeitada	Com trincas e deslocamento da camada	1 a 2

Fonte: Adaptado de Petrobrás N-2568-b, 2011

O equipamento utilizado para o ensaio conta com um mandril de 13 mm de diâmetro, conforme indica a Norma Petrobras N2568 (2011).

Figura 35: EQUIPAMENTO PARA ENSAIO DE DOBRAMENTO (A) VISTA GERAL E (B) VISTA

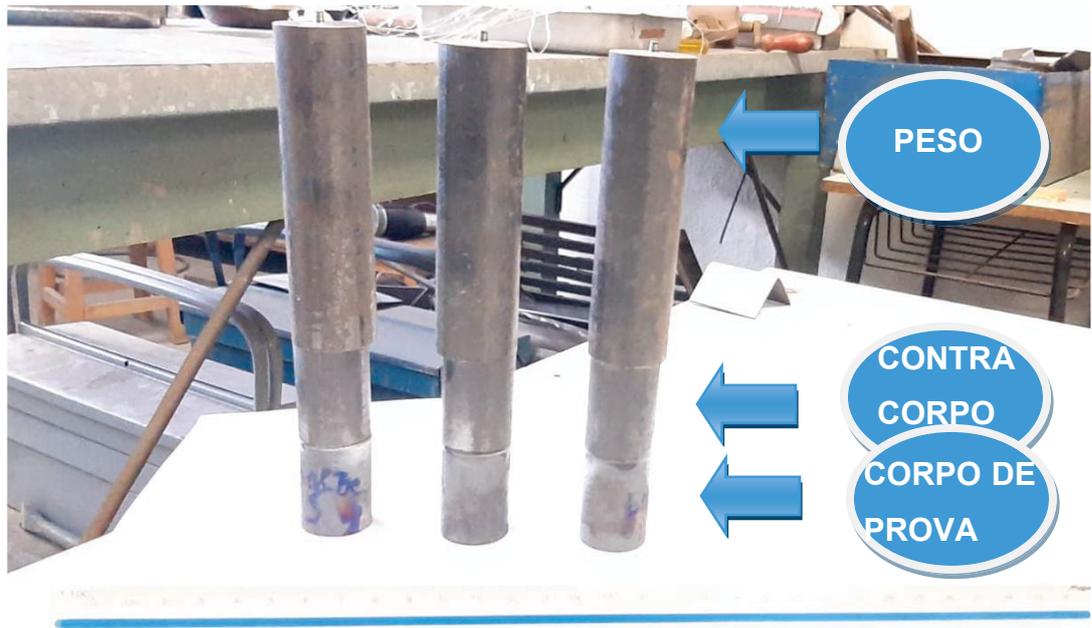


Fonte: Adaptado de Petrobrás N-2568-b, 2011

### 3.2.2 Teste de Aderência por Tração

O ensaio de aderência por tração foi realizado conforme a Norma ASTM C-633. O ensaio consiste na colagem de um contra-corpo de prova cilíndrico de 37 mm, com rosca conforme já mostrado na Figura 18, sem revestimento, colado a superfície plana de um corpo de prova cilíndrico com as mesmas características, mas este revestido. Foi utilizado a Cola Epoxi ARALDITE® Profissional Brascola, e colocado pesos adaptados, e deixados por no mínimo 72 h para o teste. Para esta pesquisa os corpos de prova ficaram com os pesos por 7 dias. Após os corpos de prova estarem totalmente colados, seguiu-se para o ensaio. Foram utilizados 5 corpos de prova para cada revestimento.

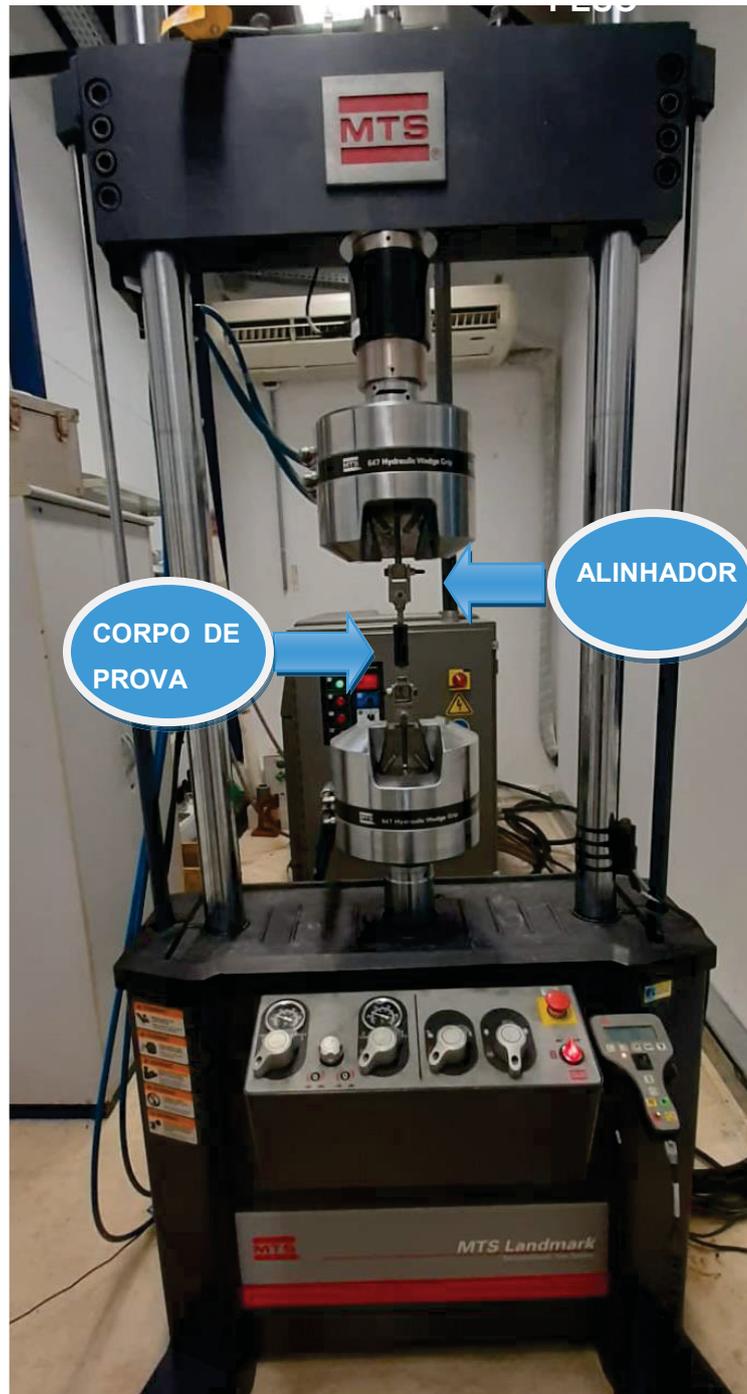
Figura 33: CORPOS DE PROVA - ENSAIO DE TRAÇÃO



Fonte: O AUTOR, 2021

Para o ensaio foi utilizado o dispositivo de auto alinhamento em máquina universal de ensaios MTS Landmark Servohydraulic Test System com capacidade de 250kN da unidade LEME dos Institutos Lactec. As condições para a realização do ensaio foram: velocidade de deslocamento dos corpos entre 1 mm/min até o rompimento do revestimento, coletando-se a tensão máxima resistida pelo revestimento.

Figura 34: MÁQUINA UNIVERSAL DE ENSAIOS MTS LANDMARK – TESTE DE TRAÇÃO



Fonte: O AUTOR, 2021

### 3.2.3 Ensaio de Microdureza Vickers

Para o ensaio de microdureza vickers, as amostras passaram pela preparação metalográfica, onde foram cortadas, embutidas, lixadas e polidas com pasta diamantada, conforme a Norma ASTM E384 (2012). Foi utilizado o

equipamento microdurômetro Shimadzu HMV 200 do Laboratório de Superfícies da Universidade Federal do Paraná. Em cada revestimento realizou-se 3 indentações em partículas aderidas, não fundidas ou parcialmente fundidas e óxidos, obtendo-se o valor médio da microdureza dos respectivos experimentos. Foi utilizado um  $h_v$  0,05.

Figura 35: MICRODURÔMETRO VICKERS



Fonte: O AUTOR, 2021

Figura 36: PARÂMETROS DO TESTE DE MICRODUREZA VICKERS



Fonte: O AUTOR, 2021

### 3.2.4 Microscopia Ótica e Análise da Fração de Óxidos e Poros

Para o ensaio foi utilizado os equipamentos do laboratório de microscopia da unidade LEME dos institutos LACTEC. Foi realizada a tentativa do teste com as amostras dos revestimentos, porém sem êxito. As amostras apresentavam incoerências, que podem ser devido ao preparo metalográfico realizado, pois devido ao tipo de revestimento as amostras deveriam ter sido cortadas com uma serra a laser de alta precisão, com velocidade controlada e ter o cuidado das posições no lixamento, para assim, não danificar o material.

Foi tentado também realizar a quantificação de óxidos e poros pelas imagens de MEV já obtidas anteriormente, porém também sem êxito. Foi tentado pela técnica *threshold*, caracterizado pelos limites do tom de cinza dos óxidos e fração metálica, calculou-se a fração em área de cada fase, porém sem êxito, por conta do contraste das imagens não serem em BSE (backscattering electrons), não podendo assim, serem analisadas devido a falta deste contraste.

Devido a estes fatores, o teste seria inconclusivo, pois a preparação metalográfica apresentou retiradas de material, fazendo com que se a contagem de óxidos e poros fosse realizada apresentasse valores errôneos e não próximos da realidade do revestimento, e também pelo MEV consegue-se verificar a heterogeneidade do revestimento.

Também foi concluído que poderíamos retirar os testes por conta dos resultados dos testes eletroquímicos, que veremos no capítulo de apresentação de resultados. Os testes eletroquímicos evidenciaram que a porosidade e os óxidos não afetam diretamente o material, pois em todos os materiais se comportaram com excelência e não apresentaram fissuras e nem trincas no revestimento.

### 3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para o ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizado o equipamento marca Tescan, modelo VEGA 3, com EDS (detector de energia dispersiva de raios X) marca Oxford modelo INCAX-ACT por elétrons retroespalhados, da unidade LAME dos Institutos Lactec, conforme mostra figura 37.

Figura 37: MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA MARCA TESCAN, MODELO VEGA 3.



Fonte: O AUTOR, 2021

Para o ensaio as amostras foram submetidas ao preparo metalográfico e polidas com pasta diamantada. As imagens foram selecionadas da aproximação de 350 até 2500x, sendo selecionadas as amostras na interface entre o substrato e o revestimento e também em pontos estratégicos a fim de entender o comportamento e a composição do revestimento naquele ponto localizado.

### **3.2.6 Análise da Composição Química (EDS)**

A caracterização dos revestimentos por análise da composição química foi realizada por mapeamento dos revestimentos através das imagens do ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) na amostra embutida na análise da seção transversal do revestimento e substrato, onde foi realizado o mapeamento por pontos localizados na fase intermetálica do revestimento e dos óxidos formados. Também, foi realizado o mapeamento químico da superfície das amostras, a fim de identificar a composição química na superfície das amostras aspergidas.

### 3.2.7 Espectrometria de Difração de Raio-X (DRX)

Foram realizadas análises de DRX dos revestimentos misturados no moinho de bolas e também dos revestimentos já aspergidos, a fim de obter um padrão de intensidades de difração dos raios-X e com ele identificar as fases cristalinas presentes.

Nesta técnica um feixe de raios-X coerente (i.e., ondas em fase) é incidido sobre a superfície de análise da amostra, em ângulo  $\theta$  variável. O material, por sua vez, reflete (ou difrata) o feixe, também em ângulo  $\theta$ . Segundo a Lei de Bragg, a difração nas diferentes fases, que possuem estruturas cristalinas organizadas de formas distintas, sofre picos de intensidade (i.e., ondas refletidas em fase com amplitude somada) em ângulos de difração ( $2\theta$ ) específicos (MOREIRA, 2019).

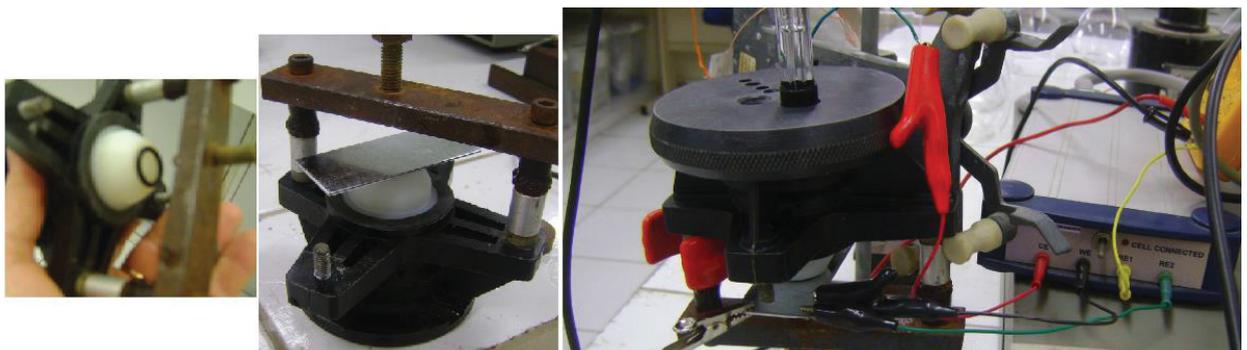
Desta forma, conhecendo a fonte emissora do feixe e o tipo de raio-X emitido, e informando ao software de análise os elementos químicos que constituem o sistema, é possível interpretar, pelos ângulos em que os picos de intensidade ocorrem, quais são as fases presentes (MOREIRA, 2019).

Na análise de DRX, a varredura foi realizada de forma contínua na faixa de 10 a 90 graus a uma velocidade de scan de 1 grau/min. O passo de medição utilizado foi de 0,02 grau.

### 3.2.8 Ensaios Eletroquímicos em Cloreto de Sódio 3%

Para realizar as medidas dos parâmetros obtidos pelas técnicas eletroquímicas usou-se corpo de prova no formato de chapas conforme mostrado na Figura 38.

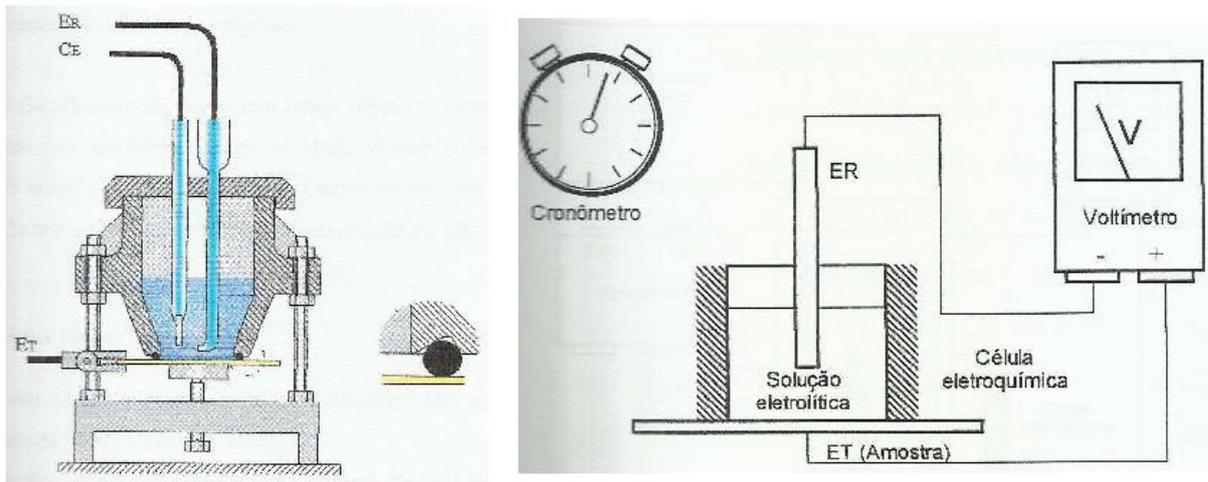
Figura 38: UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS NOS CUPONS METÁLICOS TIPO CHAPAS.



Fonte: O AUTOR, 2021

A área metálica de estudo foi de  $1 \text{ cm}^2$ . Para trabalhar com essa chapa usou-se uma célula eletroquímica de aperto conforme mostra a Figura 39.

Figura 39: CÉLULA ELETROQUÍMICA PARA TRABALHAR COM CHAPA E MEDIÇÃO DO  $E_{\text{rep}}$  COM O TEMPO.



Fonte: O AUTOR, 2021.

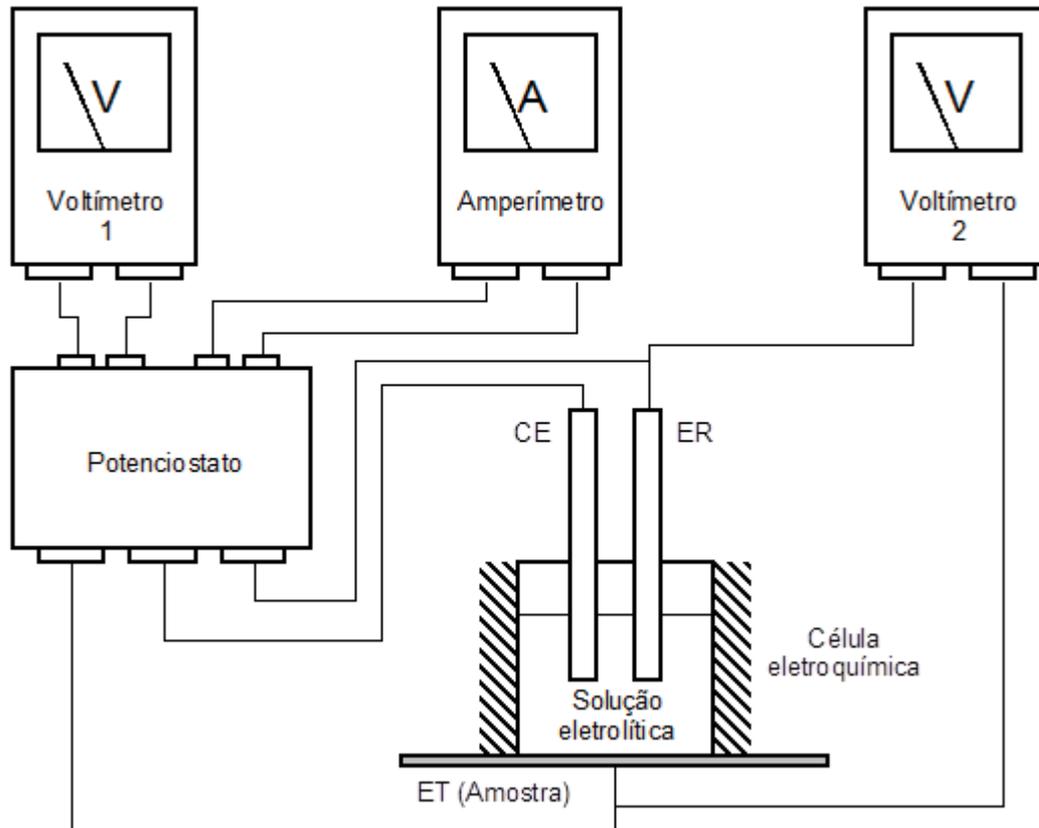
A Figura 39 mostra a célula usada nesta dissertação além de mostrar as conexões entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho juntamente com um multímetro para obter o potencial de repouso da amostra previamente ao início das medições eletroquímicas. O processo consiste basicamente em monitorar a evolução (ou regressão) espontânea do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) das amostras em relação ao eletrodo de referência em função do tempo ( $E_{\text{corr}}$  vs tempo), com auxílio de um voltímetro. A leitura se inicia no instante que a amostra é mergulhada na solução e usa como tempo de estabilização das leituras os valores de potenciais após, pelo menos, 3 minutos de exposição da amostra no meio corrosivo.

### 3.2.9 Resistência de polarização linear

Atualmente, com o maior desenvolvimento das técnicas eletroquímicas, a corrosividade dos solos pode ser avaliada comparativamente em laboratório através de ensaios eletroquímicos. Dentre estes, o de maior praticidade no momento, vem a ser o método de resistência de polarização linear, no qual se acompanha a taxa de corrosão de um metal ao longo do tempo de ensaio, sem alterar significativamente a

sua superfície. Estes ensaios são normalmente conduzidos até a estabilização da taxa de corrosão.

Figura 40: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO USADO NOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR.



Fonte: O AUTOR, 2021

A curva de polarização linear é obtida variando-se, em incrementos negativos (para a direção catódica), o potencial entre os eletrodos e medindo a densidade de corrente correspondente a cada um destes incrementos após um tempo de estabilização pré-determinado. O potencial inicial a ser imposto pelo potenciostato foi idêntico ao  $E_{rep}$  medido pelo voltímetro. O potencial final após construção da curva de polarização catódica foi de 30mV mais catódico em relação ao potencial de repouso e a velocidade de varredura foi de 1 mV/s. Para este ensaio utiliza-se uma célula de três eletrodos. A montagem clássica deste tipo de célula está representada esquematicamente na Figura 40, a qual consiste em um eletrodo de trabalho "ET" (amostra a ser analisada), um contra-eletródo "CE" (geralmente de platina), e um eletrodo de referência "ER". Para reduzir ao mínimo a queda ôhmica, utilizou-se o solo saturado com água, após construção da curva de resistividade em função da porcentagem de água adicionada ao solo. Pelos voltímetros 1 e 2 são monitoradas

respectivamente as tensões de entrada e saída na célula e pelo amperímetro se obtém a corrente obtida na polarização.

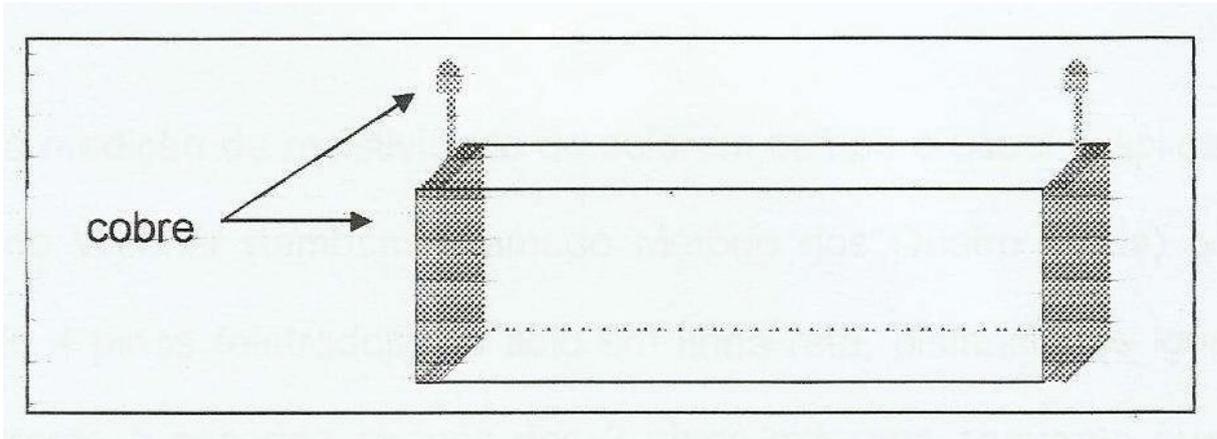
### **3.2.10 Técnica de Tafel**

A partir de uma célula eletroquímica apropriada (vide Figura 39) e após ter certificado que o potencial de repouso estava em condições de estabilidade, aplicou-se a técnica de Tafel por intermédio do potenciostato marca "Ivium", em chapa de aço (ET) imersa na solução de estudo, contendo área de 1 cm<sup>2</sup>. O eletrodo de referência (ER) utilizado foi o de prata/cloreto de prata saturado e o contra eletrodo (CE) usado foi um fio de platina. O potencial inicial foi o potencial de repouso e o potencial final foi 200 mV catódico em relação ao potencial de repouso. A velocidade de varredura foi de 1 mV/s.

### **3.2.11 Curva de resistividade em função de água adicionada**

Para a obtenção da resistividade mínima utilizou-se a norma ABNT NBR 16254-1:2014, sendo o resultado expresso em  $\Omega$  m quando o solo está saturado com água. Para a obtenção da resistividade mínima do solo em laboratório, inicialmente determina-se a equação da reta que representa a resistência do solo em função da corrente pelo potencial aplicado. Para isso, transfere-se o solo previamente separado para uma caixa padrão "soil box" (vide FIGURA 41). A caixa padrão deve estar dentro de uma bandeja de aço inox. Dentro dessa bandeja, também deve estar uma cápsula de porcelana que contém o solo a ser analisado. O solo que sobra da caixa padrão deve estar dentro da cápsula grande contida na bandeja.

FIGURA 41 - CAIXA PADRÃO USADA NA OBTENÇÃO DA RESISTIVIDADE MÍNIMA



Fonte: O AUTOR, 2021

Com o auxílio de um voltímetro de alta impedância e fonte de corrente alternada aplica-se ao solo em estudo, uma faixa de diferentes potenciais (10000 a 90000 mV) e determina-se a corrente resultante para cada potencial aplicado. Após a medição, o solo contido na caixa padrão deve ser colocado juntamente com o outro solo que se encontra dentro da cápsula grande dentro da bandeja.

Adiciona-se água destilada na proporção de 8% (80 ml) em volume, em relação ao volume do solo seco, homogeneiza-se o solo com as mãos, transfere-se parte desse solo para a caixa padrão, aplica-se novamente uma faixa de diferentes potenciais e obtém-se as diferentes correntes resultantes. Após a medição, o solo contido na caixa padrão deve ser colocado juntamente com o outro solo que se encontra dentro da cápsula grande dentro da bandeja. Efetuam-se novas adições de água destilada com incremento de 8% (80 ml), e se faz o mesmo procedimento anterior.

Com os valores da variação do potencial e da corrente obtida para cada uma das situações do solo analisado é plotado um gráfico e é determinada a equação da reta para cada situação. Estas retas representam a resistência do solo em função da corrente pelo potencial aplicado. Com as equações da reta do solo seco e dos incrementos de água, calcula-se a resistividade do solo para cada situação através da multiplicação do coeficiente angular pelo fator geométrico da caixa "Soil Box" e plota-se um gráfico com os valores de resistividade assim obtidos, em função do teor de umidade.

O solo estudado apresentou uma resistividade mínima de  $25 \Omega \text{ m}$  e foi classificado como solo agressivo, conforme mostra o QUADRO 3.

Quadro 3: CRITÉRIO PROPOSTO PARA CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS COM BASE NA RESISTIVIDADE MÍNIMA

$\rho$ mínima ( $\Omega.m$ )	Corrosividade do solo
> 1000	Não agressivo (<25 $\mu m/ano$ )
250 a 1000	Pouco agressivo (25 a 100) $\mu m/ano$
70 < 250	Média agressividade (100 a 200) $\mu m/ano$
25 < 70	Agressivo (200 a 300) $\mu m/ano$
< 25	Muito agressivo (> 300 $\mu m/ano$ )

Fonte: ABNT NBR 16254-1, 2014

### 3.2.12 Capacidade de retenção de água

Para a determinação da capacidade de retenção de água utilizou-se a norma da literatura ASTM, 2017, sendo o resultado expresso em porcentagem de perda de peso, devido à evaporação da água.

A capacidade de retenção de água representa a umidade que o solo terá, na sua maior parte do tempo. Este fator está relacionado com a penetração de água no solo pelo efeito de capilaridade. Assim a resistividade nesta porcentagem é a resistividade mais representativa do solo.

O solo estudado apresentou uma capacidade de retenção de água de 30 % e foi classificado como solo agressivo, conforme mostra O QUADRO 4.

QUADRO 4 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS COM BASE NA PORCENTAGEM DE ÁGUA NO PONTO DE RETENÇÃO

C.R.H <sub>2</sub> O (%)	Corrosividade do solo
< 15	Não agressivo
15 a 30	Pouco agressivo
> 30	Agressivo

FONTE: ABNT NBR 16254-1 (2014).

### 3.2.13 PH do solo

Para a determinação do pH do solo utilizou-se a norma ASTM G-51: 1995. O valor do pH no solo é usado como complemento do parâmetro “resistividade do solo”, pois com este valor é possível classificar o solo quanto a sua corrosividade.

Além da resistividade, o pH tem relação com a condutividade do solo, com o potencial redox, com a quantidade de cloretos, com a quantidade de oxigênio dissolvido e com o potencial de repouso do aço no solo. A medida do pH foi realizada no pH-metro Stik TM pH 100. O solo estudado apresentou uma pH de 6,67 e foi classificado como solo de média agressividade por este parâmetro, conforme mostra O QUADRO 5.

QUADRO 5 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS COM BASE NO PH

<b>PH<sub>água</sub>(1:2,5)</b>	<b>Corrosividade do solo</b>
<b>&gt; 7</b>	<b>Não agressivo (&lt;25 µm/ano)</b>
<b>4 a 7</b>	<b>Média agressividade (25 a 300) µm/ano</b>
<b>&lt; 4</b>	<b>Muito agressivo (&gt; 300 µm/ano)</b>

Fonte: ABNT NBR 16254-1, 2014

### 3.2.14 Potencial de repouso

A determinação do potencial de repouso foi realizada conforme descrito pela norma ASTM C-876 por intermédio do monitoramento da diferença de potencial com um arranjo simples de dois eletrodos, sendo um deles o material em estudo, na forma revestida ou não, que atuava sempre como o eletrodo de trabalho (ET) e tendo como eletrodo de referência o eletrodo, ora de cobre/sulfato de cobre saturado [Cu/Cu(II)], ora de prata/cloreto de prata saturado (Ag/AgCl). O solo estudado apresentou um potencial de repouso de – 730 mV e pode ser classificado como solo de média agressividade, conforme mostra O QUADRO 6.

QUADRO 6 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS COM BASE NO POTENCIAL DE REPOUSO OU POTENCIAL ESTRUTURA/SOLO

<b>Erep(mV)</b>	<b>Corrosividade do solo</b>
<b>Mais negativo que -850</b>	<b>Pouco agressivo</b>
<b>-400 a -850</b>	<b>Média agressividade</b>
<b>Mais positivo que -400</b>	<b>Agressivo</b>

Fonte: ABNT NBR 16254-1, 2014

### 3.2.15 Potencial redox

A obtenção do potencial redox foi feita conforme descrito na literatura (COSTANZO, 1958) e consistiu na determinação do potencial de oxidação-redução do

eletrodo de platina enterrado no solo, medido em relação ao eletrodo de referência Cu/CuSO<sub>4</sub> saturado. Esses dois eletrodos são conectados a um multímetro. O polo positivo do multímetro é conectado ao eletrodo de platina, enquanto que o polo negativo do multímetro é conectado ao eletrodo de cobre/sulfato de cobre saturado.

A leitura do potencial redox é feita em mV. Foram utilizados 3 minutos como tempo de estabilização do potencial. O solo estudado apresentou um potencial redox de + 435 mV e pode ser classificado como solo sem probabilidade de existência de bactérias redutoras de sulfato, conforme mostra o QUADRO 7.

QUADRO 7 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA AVALIAÇÃO DA PROBABILIDADE DE HAVER BACTÉRIA REDUTORA DE SULFATO NO SOLO COM BASE NO POTENCIAL REDOX

Eredox/mV	Aeração	Probabilidade de haver bactérias no solo
<300	Não aerado	Muito provável
300 a 400	Pouco aerado	Média probabilidade
>400	Fortemente aerado	Pouco provável

Fonte: ABNT NBR 16254-1, 2014

### 3.2.16 Sobretensão do hidrogênio

O solo analisado apresentou uma sobretensão de hidrogênio (SILVA, BRASIL, 2009) de – 90 mV e pode ser classificado como solo pouco agressivo, conforme mostra o QUADRO 8.

QUADRO 8 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CORROSIVIDADE DE SOLOS COM BASE NA SOBRETENSÃO DO HIDROGÊNIO

STH <sub>2</sub> (mV)	corrosividade do solo
Mais positivo que 0	Não agressivo
0 a –150	Pouco agressivo
Mais negativo que -150	Muito agressivo

Fonte: ABNT NBR 16254-1, 2014

Os ânions determinados no despolarizante estudado foi: carbonatos, bicarbonatos, cloretos e sulfatos – (Determinação de cloretos no solo através do “Laboratory manual for the examination of water waste water and soil” (1988)).

### 3.2.17 Carbonatos e bicarbonatos

Ao determinar a quantidade de bicarbonatos, pipeta-se 25 ml do extrato aquoso por intermédio de uma pipeta volumétrica e coloca-se em um érlen de 125 ml. Antes de determinar a quantidade de bicarbonatos faz-se um teste para saber se existe carbonato na solução, da seguinte forma. Para a determinação de carbonatos (meio básico), o sobrenadante fica vermelho com a adição do indicador fenolftaleína, mas ao titular com ácido, verifica-se o ponto de viragem (pH próximo de 7) com o aspecto incolor. Toda vez que for adicionado fenolftaleína (para as amostras de solo em estudo), e não houver coloração vermelha, não haverá carbonatos, possivelmente devido ao valor do pH estar abaixo de 6,5, condição esta que favorece a formação de bicarbonatos a partir de carbonatos. Para obtenção de bicarbonatos, coloca-se 3 gotas do indicador metil-orange 0,1% ou alaranjado de metila (10mg de pó metil-orange em 100ml de água destilada) no erlem (a solução ficará na cor laranja) e titula-se com uma solução padrão de ácido sulfúrico 0,025N por intermédio de uma bureta de 10ml com escala de 1ml em 1ml. O ponto de viragem pode ser verificado pela mudança da cor laranja para a cor rósea.

Em solos com alto teor de bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) solúvel, poderá ocorrer precipitação de carbonato de cálcio nas áreas catódicas devido à alcalinização local, diminuindo assim a taxa de corrosão do metal. Na amostra estudada não foi detectado formas de carbonato, mas foi obtido uma pequena quantidade de bicarbonatos (10 ppm em mg/l) e pode ser classificado como solo que oferece pouca passividade na superfície do aço carbono.

### 3.2.18 Cloretos

Aços enterrados em solos com alto teor de cloretos, forma-se cloreto ferroso que, por ser solúvel, não oferece proteção e o aço corroerá continuamente. A quantidade de cloretos está relacionada com a condutividade do solo, pois quanto maior a quantidade de cloretos, maior a corrosividade do solo. Além da corrosão, a quantidade de cloretos tem relação com a resistividade do solo. A determinação de cloretos é feita a partir de titulação volumétrica. Pipeta-se alíquota de 25ml, do extrato aquoso, por intermédio de uma pipeta volumétrica e adiciona-se em um erlen de 125 ml. Adiciona-se 5 gotas do indicador cromato de potássio (a solução

fica verde claro) no erlem e agita-se com bastão de vidro. Titula-se com uma solução padrão de nitrato de prata 0,0082 N, através de uma bureta de 10ml com escala de 0,02 ml em 0,02 ml.

O ponto de viragem pode ser verificado pelo aparecimento de uma turvação de coloração laranja. A preparação do cromato de potássio ( $K_2CrO_4$ ) é feita colocando 5 g do sal em 50 ml de água destilada. O solo analisado apresentou uma quantidade de cloretos de 5 ppm em mg/l e foi classificado como solo pouco agressivo, conforme mostra O QUADRO 9.

QUADRO 9 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS COM BASE NA QUANTIDADE DE CLORETOS

[cloretos]/PPM	Corrosividade do solo
<40	Pouco agressivo
40 a 180	Média agressividade
>180	Agressivo

Fonte: ABNT NBR 16254-1, 2014

### 3.2.19 Sulfatos

Em solos com alto teor de íons sulfato, o ferro apresentará altas velocidades de corrosão. A quantidade de sulfatos está relacionada com a condutividade do solo e com a probabilidade de haver bactérias redutoras de sulfato no solo. Quanto maior a condutividade maior a corrosividade do solo e quanto maior a quantidade de bactérias redutoras de sulfato maior a corrosividade do solo. Para a determinação de sulfato, precipita-o na forma de sulfato de bário. Para isso é necessário preparar uma mistura ácida, pipetando 20 ml do extrato aquoso através de uma pipeta volumétrica e adicionando em um bécher. Acrescenta-se ao bécher, 20 ml de ácido nítrico 0,1 M e 20 ml de cloreto de bário 0,04 M e deixa repousando por 12 horas.

A determinação do sulfato é feita pela titulação do excesso do cloreto de bário com EDTA (Etileno Diamino Tetra Acético). A titulação do sulfato existente na forma de sulfato de cálcio é feita com a solução em pH=13 da seguinte forma: Pipeta-se alíquota de 25 ml, da mistura ácida, através de uma pipeta volumétrica e adiciona-se a um erlem de 125 ml. Adiciona-se 2 ml de hidróxido de sódio 6 M no erlem e adiciona-se 3 gotas do indicador murexida (a solução fica vermelha, caso exista sulfato). Titula-se com uma solução padrão de EDTA 0,01 M, através de uma bureta

de 10 ml com escala de 1 ml em 1 ml. O ponto de viragem pode ser verificado pela mudança da cor vermelha para a cor azul. A preparação do indicador murexida é feita colocando 0,2 g do pó de murexida em 50 ml de cloreto de sódio (NaCl) 1 M. O solo analisado apresentou 7,76 ppm de sulfatos e pode ser classificado como solo pouco agressivo, conforme mostra o QUADRO 10.

QUADRO 10 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS COM BASE NA QUANTIDADE DE SULFATOS

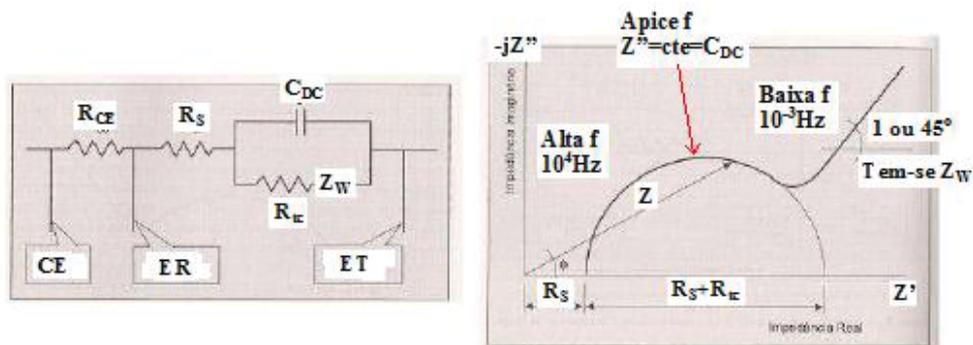
[SO <sub>4</sub> ]/ppm	Corrosividade do solo
<25	Pouco agressivo
25 a 100	Média agressividade
100 a 250	Agressivo
>250	Muito Agressivo

Fonte: ABNT NBR 16254-1, 2014

### 3.2.20 Impedância eletroquímica

O principal circuito, já conhecido, de um trabalho de impedância eletroquímica é o diagrama de Nyquist (vide Figura 42). A Impedância total  $Z$  deste circuito eletroquímico é função da frequência e pode ser representada graficamente pelo diagrama de Nyquist (vide Figura 42). O diagrama de Nyquist é a representação da impedância em coordenadas cartesianas no plano complexo, no qual na abscissa encontram-se os termos resistivos (plano real) e na ordenada os termos capacitivos e indutivos (plano imaginário). A faixa de frequência utilizada nos ensaios depende do sistema em estudo, em geral, encontra-se entre 100 kHz e  $10^{-3}$  Hz. O diagrama é feito no potencial de repouso e o potencial senoidal aplicado costuma ser por volta de 10 mV de amplitude.

FIGURA 42 – DIAGRAMA DE NYQUIST



Fonte: ASTM, 2014

A Figura 42 mostra um trabalho feito em laboratório sobre impedância eletroquímica representativo de um circuito eletrônico equivalente, conforme mostrado nessa Figura.

### 3.2.21 Caracterização físico-química do despolarizante

Foi escolhido um Gel despolarizante comumente usado em anodos de proteção catódica como eletrólito para a realização deste trabalho. Para a caracterização físico-química do Gel despolarizante, foram realizados os seguintes ensaios físico-químicos:

- Determinação da resistividade com o aumento de água no despolarizante;
- Determinação da capacidade de retenção de água;
- Determinação da umidade do despolarizante;
- Determinação do potencial redox;
- Determinação do pH do despolarizante saturado com água;
- Determinação do potencial de repouso;
- Determinação da sobretensão do hidrogênio;

Os resultados dos ensaios físico-químicos do gel despolarizante estão apresentados na Tabela 7. O Gel despolarizante foi classificado de acordo com critérios de literatura conforme apresentados na Tabela 8. A partir dos valores das Tabelas 7 e 8, o “Gel Despolarizante” foi classificado como condutivo, porém de média agressividade.

Tabela 7: RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS DO GEL DESPOLARIZANTE

Parâmetros	Resultados
Resistividade mínima ( $\Omega$ m)	2
PH	12,60
$E_{redox}$ (mV)	464
$E_{repouso}$ (mV)	-650
C.R.H <sub>2</sub> O (%)	50
STH <sub>2</sub> (mV)	+330
Acidez total (meq/l)	0,007
Cloretos (mg/Kg)	<3,6
Sulfatos (mg/Kg)	<0,1

Fonte: O AUTOR, 2021

**Legenda:**

- $E_{\text{redox}}$ : potencial redox;
- $E_{\text{repouso}}$ : potencial de repouso;
- C.R.H<sub>2</sub>O (%): Capacidade de retenção de água em porcentagem;
- STH<sub>2</sub>: Sobretensão de hidrogênio;
- meq/l: miliequivalente por litro;
- mg/Kg: miligrama por kilo.

Tabela 8 – CLASSIFICAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO GEL DESPOLARIZANTE BASEADO NA LITERATURA [08 – 13].

Critérios	Parâmetros considerados
Índice de Trabanelli ou Steinrath (TRABANELLI, 1972) Starkey e Wight (STARKEY, 1971) Booth (BOOTH, 1967) Girard (GIRARD, 1970)  STH <sub>2</sub> (SILVA, 2008) Stratfull (STRATFULL, 1961)  Departamento de Transporte USA (SERRA, 2006)	Resistividade, $E_{\text{redox}}$ , pH, C.R.H <sub>2</sub> O (%), cloreto, sulfato e sulfeto  $E_{\text{redox}}$ Resistividade, $E_{\text{redox}}$ , C.R.H <sub>2</sub> O (%) Resistividade do extrato aquoso, C.R.H <sub>2</sub> O (%) e acidez total pH e $E_{\text{repouso}}$ do aço carbono Resistividade mínima, pH e taxa de corrosão  Resistividade mínima, pH e anos até a perfuração de dutos de aço revestido com zinco de 6 a 10 mm de espessura

Fonte: O AUTOR, 2021

## 4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Este capítulo contém os resultados das análises descritas na metodologia desta pesquisa.

Primeiramente, são apresentados os resultados de MEV e EDS do pó misturado pelo processo do moinho de bolas. Na sequência, constam as análises da rugosidade e espessura dos revestimentos, imagens de microestrutura eletrônica de varredura (MEV), análise da composição química dos revestimentos, análise das fases dos revestimentos por DRX, análises dos ensaios de aderência, tanto por tração quanto por dobramento e análise da microdureza do material. Os resultados eletroquímicos são por fim apresentados, de forma a fundamentar os resultados anteriores apresentados.

### 4.1 ANÁLISE DAS PARTÍCULAS APÓS PROCESSO DE MOAGEM RÁPIDA

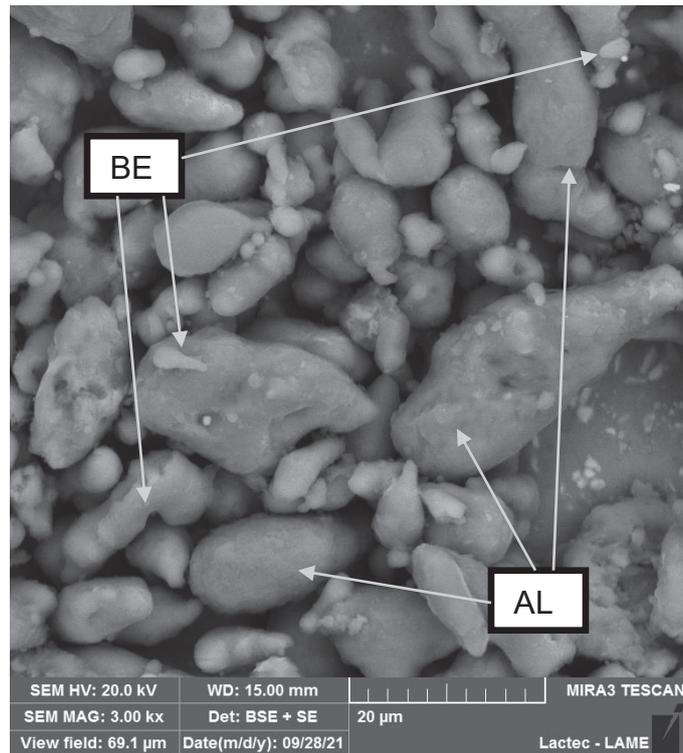
Nesta seção serão apresentados os resultados das análises de amostras do pó misturado pelo processo de moagem rápida em moinho de bolas.

#### 4.1.1 Imagens das partículas após moagem rápida

Após as misturas serem submetidas ao processo de moagem rápida, no equipamento moinho de bolas, já especificado na metodologia desta pesquisa, os pós foram levados ao processo de análise por MEV.

Primeiramente foi levada a mistura de Alumínio (90%) e Bentonita (10%), onde pode-se perceber indícios de interação mecânica entre o Alumínio e a Bentonita. Considerando-se a Bentonita de coloração mais clara que o Alumínio, nas imagens da Figura 43 é possível observar de maneira mais clara a aderência das partículas de Bentonita (mais clara e menores) sobre as de Alumínio (mais escuras e maiores).

Figura 43: PARTÍCULAS DE ALUMÍNIO E DE BENTONITA AGLUTINADAS



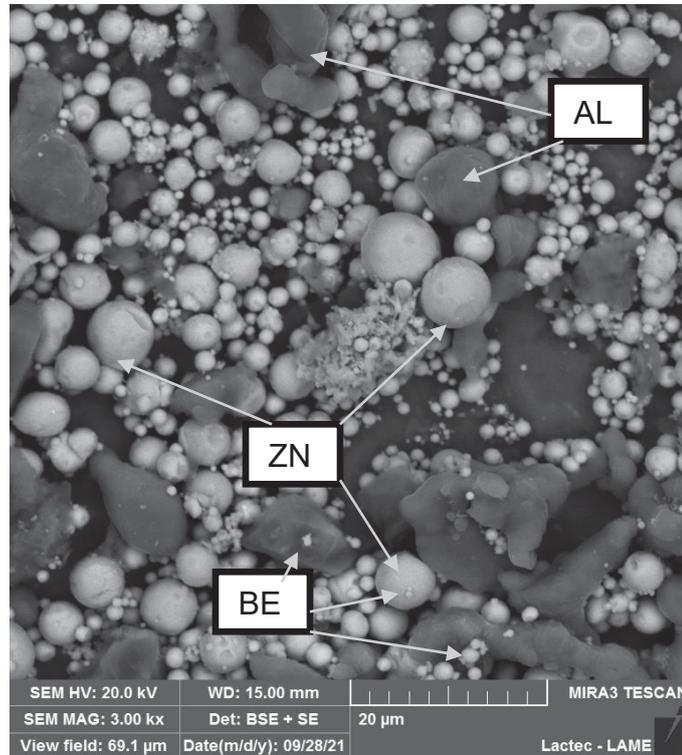
Fonte: O AUTOR, 2021

A Figura 43 evidencia também que algumas partículas de Alumínio, após o processo de mistura, possuíam tamanho superior à sua granulometria original de  $-106 + 63 \mu\text{m}$ . A explicação para este fato é a interação mecânica entre partículas de Alumínio, as quais sofreram aglutinação.

O Alumínio, por ser um material muito dúctil, ao ser submetido ao processo de mistura rápida, tem facilidade em deformar-se plasticamente e, com isto, de aglutinar-se com outras partículas, seja de Bentonita ou de Alumínio.

Após foi levado para análise de MEV a mistura de Alumínio-Zinco (90%), sendo destes 90%, 70% Alumínio e 30% Zinco, com mais 10% de Bentonita, qual liga é o objeto de estudo desta pesquisa. Pode-se perceber indícios de interação mecânica do Alumínio com Bentonita, e também do Zinco com Bentonita, mas pouca interação entre o Alumínio e o Zinco, tornando assim, a mistura heterogênea. Considerando-se a Bentonita de coloração mais clara que o Alumínio, nas imagens da Figura 44 é possível observar de maneira mais clara a aderência das partículas de Bentonita (mais clara e menores) sobre as de Alumínio (mais escuras e maiores) e a não interação das partículas de Zinco ( cinza médio e circulares).

Figura 44: PARTÍCULAS DE ALUMÍNIO-ZINCO E DE BENTONITA AGLUTINADAS



Fonte: O AUTOR, 2021

#### 4.1.2 Análise química das partículas via EDS

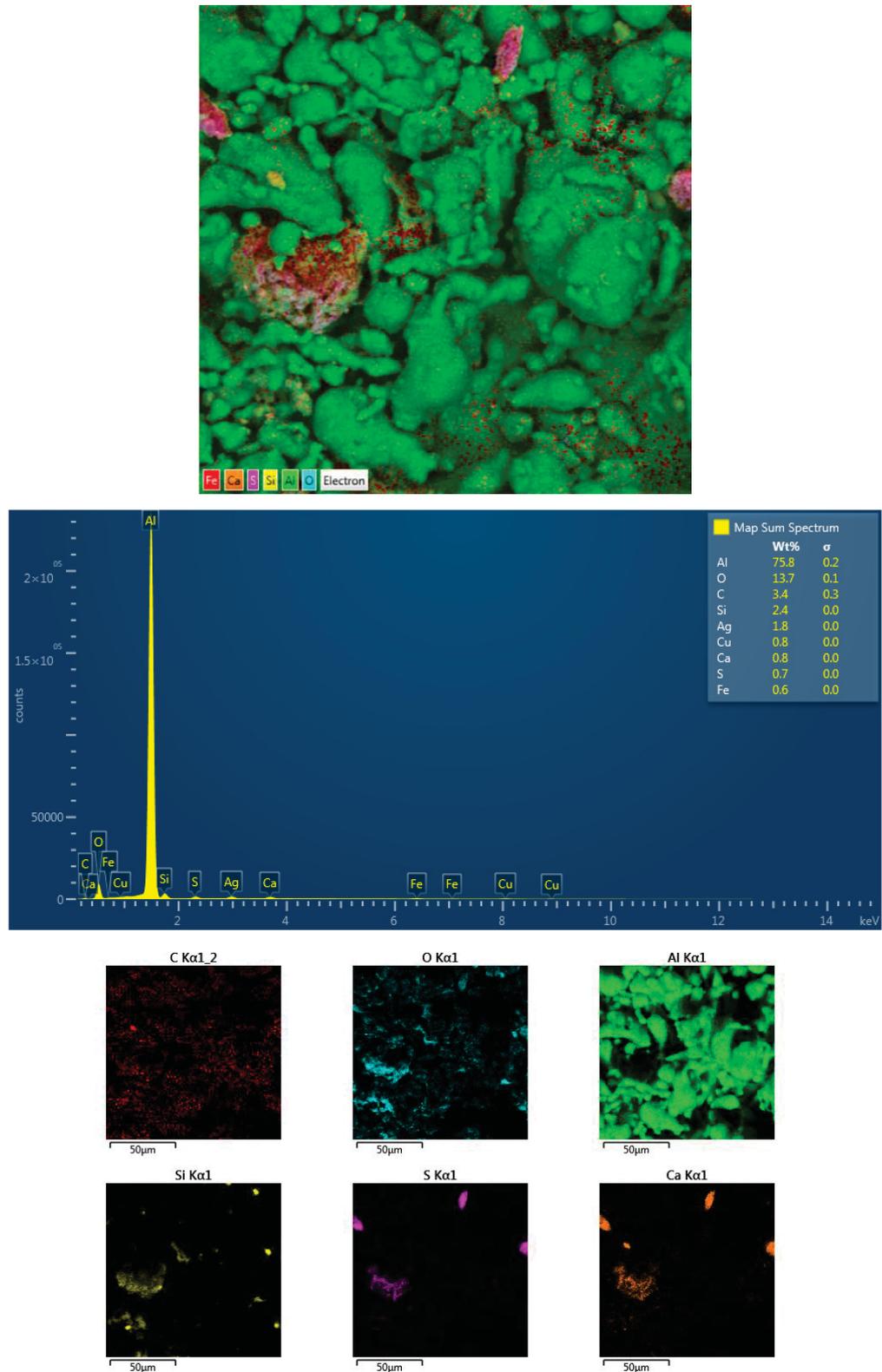
A partir das imagens de MEV ficou evidenciado a interação mecânica entre as misturas, mostrando assim, que Alumínio com Bentonita tem boa interação e Zinco interage muito pouco, isso, após o processo de moagem rápida. Mesmo com estas evidências, buscou-se realizar o mapeamento químico via EDS das misturas Alumínio e Bentonita, e também Alumínio-Zinco e Bentonita, a fim de comprovar a composição química das misturas após o processo de moagem rápida.

A Figura 45 mostra o mapeamento químico via EDS da mesma imagem apresentada na Figura 43. Podemos observar que temos em maior porcentagem Alumínio e também o Silício que está presente na composição da Bentonita como óxido de silício.

Além disso, a análise por EDS apontou também a presença de Oxigênio, disperso ao longo da partícula. Sua presença é justificada pelo processo de passivação do Alumínio. Isto é possível porque no processo de moinho de bolas o

impacto aquece as partículas e facilita a ocorrência da passivação das partículas de Alumínio que podem ter sido fragmentadas no moinho durante o processo.

Figura 45: MAPEAMENTO QUÍMICO DA LIGA ALBE POR EDS DE PARTÍCULA HÍBRIDA APÓS MOAGEM

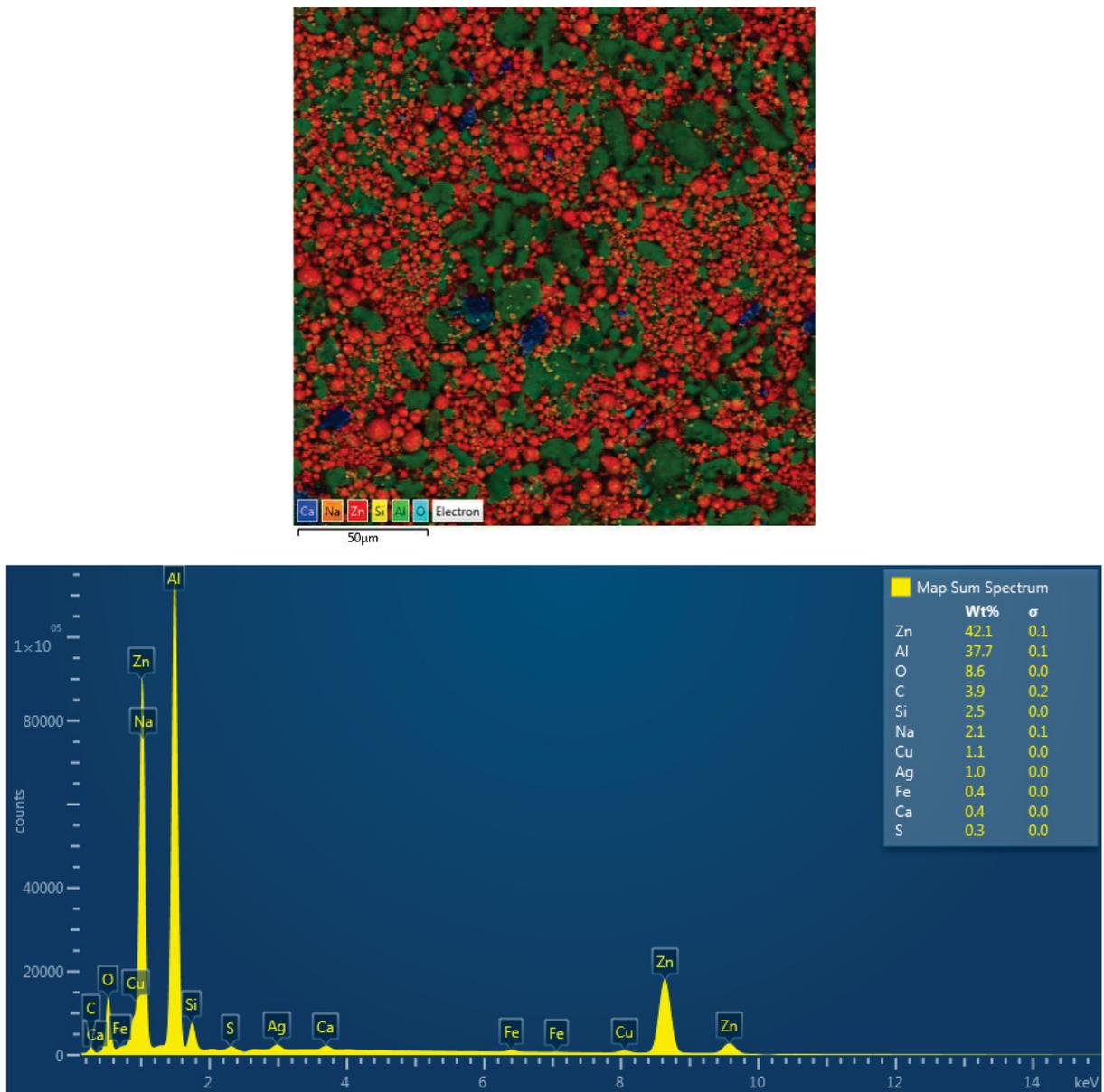


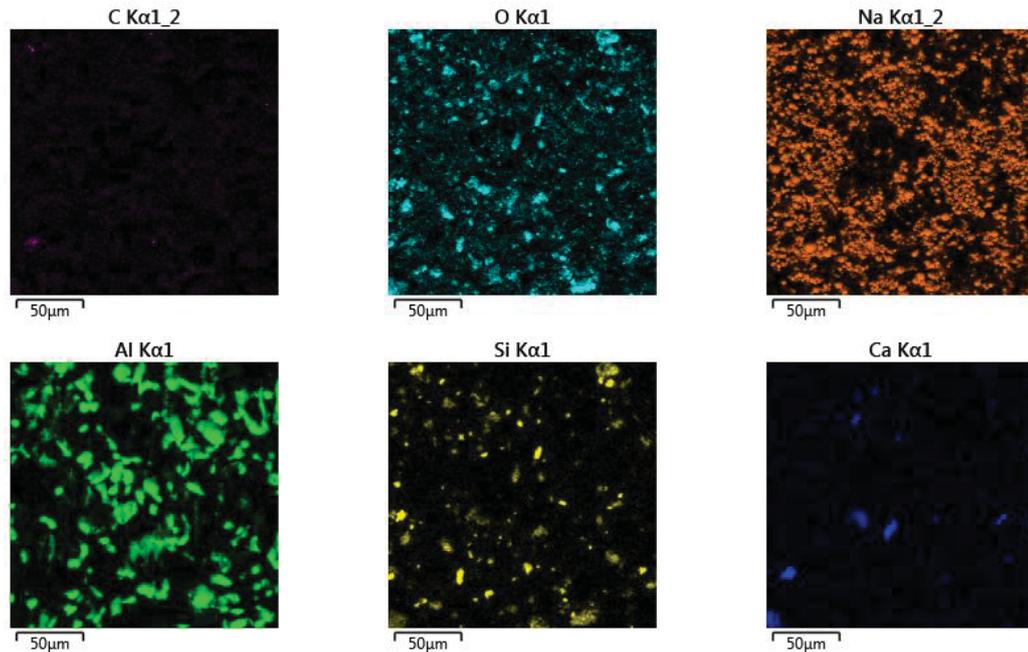
Fonte: O AUTOR, 2021

A Figura 46 mostra o mapeamento químico via EDS da mesma imagem apresentada na Figura 44. Podemos observar que temos em maior porcentagem Alumínio, Zinco e também o Silício que está presente na composição da Bentonita como óxido de silício.

Além disso, a análise por EDS apontou também a presença de Oxigênio, disperso ao longo da partícula. Sua presença é justificada pelo processo de passivação do Alumínio, qual já foi elucidada na explicação da Figura 45.

Figura 46: MAPEAMENTO QUÍMICO DA LIGA ALZNBE POR EDS DE PARTÍCULA HÍBRIDA APÓS MOAGEM





Fonte: O AUTOR, 2021

#### 4.2 ANÁLISE DA RUGOSIDADE E ESPESSURA DO REVESTIMENTO

Segundo Lima e Trevisan (2007), a faixa ideal recomendada para a maioria dos revestimentos entre 2,5 e 13 µm dos valores de rugosidade média ( $R_a$ ) para o substrato. Para o valor de rugosidade ( $R_y$ ), Mellali et al. (1997) mostra uma faixa de  $R_y$  entre 60 e 80 µm, de forma a minimizar a contaminação por impurezas no substrato e garantir uma boa aderência.

Além disso, a norma Petrobrás N-2568-b (2011), preconiza a espessura do revestimento na faixa de aceitação entre 225 e 500 µm. Já a norma ASTM C633 (2008) recomenda o mínimo de revestimento em 380 µm (SILVA, 2017).

Na Tabela 9 é possível verificar a rugosidade e a espessura da camada de revestimento para as amostras utilizadas para o ensaio de dobramento. Salientando que as Amostras A1 a A6 referem-se ao revestimento Alumínio-Bentonia e as amostras A7 a A12 referem-se ao revestimento Alumínio-Zinco-Bentonita.

Tabela 9: RUGOSIDADE DO SUBSTRATO E ESPESSURA DOS REVESTIMENTOS TIPO “CHAPINHAS”

Amostras	Média Ra ( $\mu\text{m}$ )	Média Ry ( $\mu\text{m}$ )	Faixa de Espessura do Revestimento ( $\mu\text{m}$ )
A1	8,43	55,51	281,33
A2	9,41	58,66	290,33
A3	7,42	56,79	267,33
A4	9,31	77,07	574,33
A5	9,06	66,80	607,67
A6	10,59	68,33	399,00
A7	7,23	56,30	216,67
A8	8,38	54,59	218,00
A9	7,54	54,67	217,00
A10	7,96	62,87	542,33
A11	8,49	52,50	450,33
A12	7,31	52,86	422,00

Fonte: O AUTOR, 2021

Os experimentos para o ensaio de aderência por dobramento foram aplicados com 2 passes de revestimento para as amostras (A1-A3 e A7-A9) e 4 passes de revestimento para as amostras (A4-A6 e A10-A12), os tarugos para o ensaio de tração sendo 4 passes para todas as amostras.

Na Tabela 10 é possível verificar a rugosidade e a espessura da camada de revestimento para as amostras utilizadas para o ensaio de Tração. Salientando que as Amostras A1 a A5 referem-se ao revestimento Alumínio-Bentonia e as amostras A6 a A10 referem-se ao revestimento Alumínio-Zinco-Bentonita.

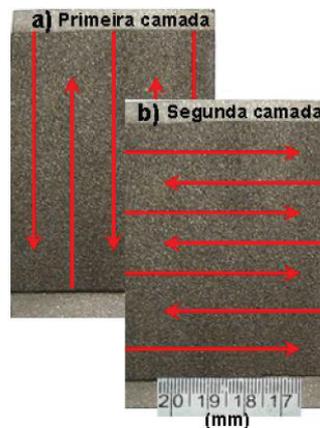
Tabela 10: RUGOSIDADE DO SUBSTRATO E ESPESSURA DOS REVESTIMENTOS TIPO “TARUGO”

Amostras	Média Ra ( $\mu\text{m}$ )	Média Ry ( $\mu\text{m}$ )	Faixa de Espessura do Revestimento ( $\mu\text{m}$ )
A1	8,34	56,46	521,00
A2	7,14	51,88	418,67
A3	8,19	70,40	483,33
A4	7,25	62,60	376,67
A5	7,13	54,96	445,33
A6	8,29	53,48	763,33
A7	9,13	63,85	822,00
A8	7,39	78,60	746,00
A9	8,03	68,32	693,33
A10	8,54	61,92	736,00

Fonte: O AUTOR, 2021

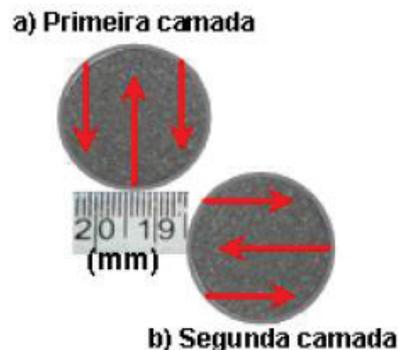
Segundo a norma Petrobrás N-2568-b (2011), as camadas de revestimento devem ser cruzadas, desta forma os passes aspergidos dentro do possível são aplicados no sentido pés/cabeça/pés e esquerda/direita/esquerda. O controle da espessura fina dos passes garante a aderência e coesão entre camadas, proporcionando um revestimento uniforme e homogêneo (SILVA, 2017). A Figura 47 (a) e (b) esboça a metodologia de aplicação do revestimento para as “chapinhas” e a Figura 48 (a) e (b) caracteriza a formação das camadas aspergidas nos tarugos.

Figura 47: CAMADAS REVESTIDAS EM AMOSTRAS TIPO "CHAPINHAS"



Fonte: SILVA, 2017

Figura 48: CAMADAS REVESTIDAS EM AMOSTRAS TIPO "TARUGOS"



Fonte: SILVA, 2017

A rugosidade mostrada nas Tabelas 9 e 10 denotam valores dentro das recomendações recomendadas, validando assim, os parâmetros estipulados nesta pesquisa, e proporcionando um grau de concordância entre ensaio prático e referencial teórico. Destaca-se que os resultados de espessura que estão acima da faixa recomendada pela norma Petrobrás N-2568-b (2011), estão regulamentados pela norma ASTM C633 (2008), que regula medição de aderência, preconizando que a espessura pode estar acima de 380  $\mu\text{m}$ .

### 4.3 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DOS REVESTIMENTOS POR MEV

Foram obtidas imagens por MEV para os dois revestimentos estudados nesta pesquisa. Por conta da maior ampliação, as imagens captadas via MEV tem uma menor área analisada da amostra, porém contemplam um maior detalhamento da microestrutura. A Figura 49 e 50 apresentam as imagens capturadas por MEV do revestimento de Alumínio e Bentonita, sendo a Figura 49 da seção transversal do revestimento e a Figura 50 da área superficial. Nas Figuras 51 e 52 são apresentadas as imagens de MEV para o revestimento Alumínio-Zinco e Bentonita, sendo a Figura 51 da área transversal do revestimento e a Figura 52 da área superficial do revestimento.

A morfologia das amostras é formada por poros e óxidos entre as panquecas, onde estão detalhados e apontados nas imagens. Também foi evidenciado partículas não aderidas ao revestimento, podendo assim, indicar que a temperatura no pó metálico aspergido não foi alta o suficiente para melhorar e contribuir com o efeito de molhabilidade das partículas maiores.

Figura 49: SECÇÃO TRANSVERSAL DA MORFOLOGIA DO REVESTIMENTO ALBE

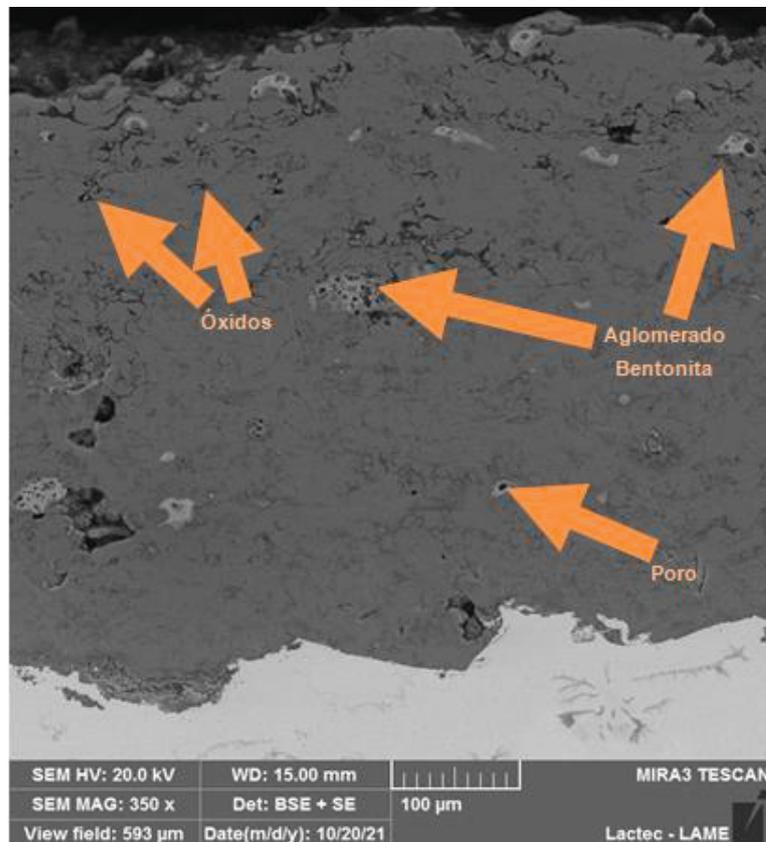
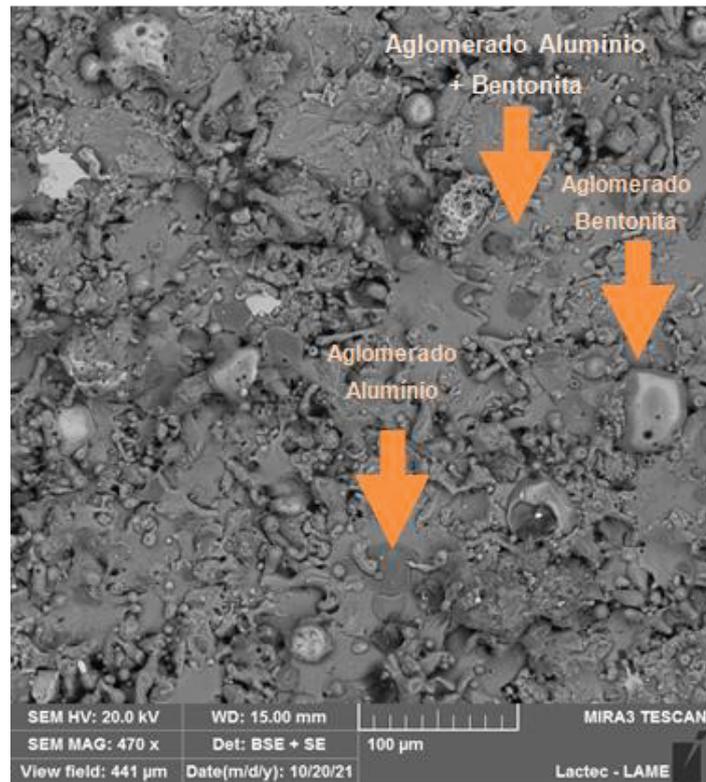
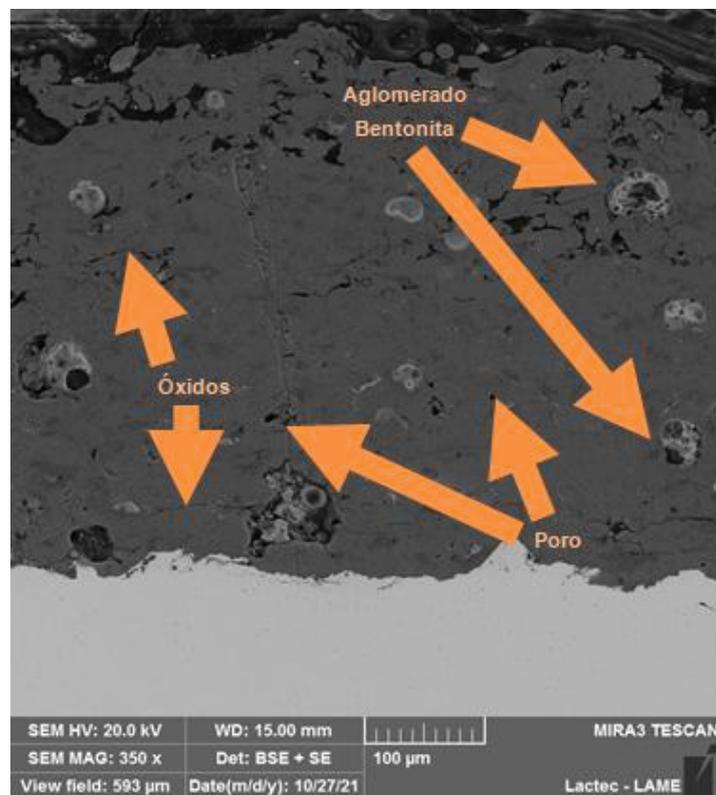


Figura 50: SECÇÃO ÁREA SUPERFÍCIE DA MORFOLOGIA DO REVESTIMENTO ALBE



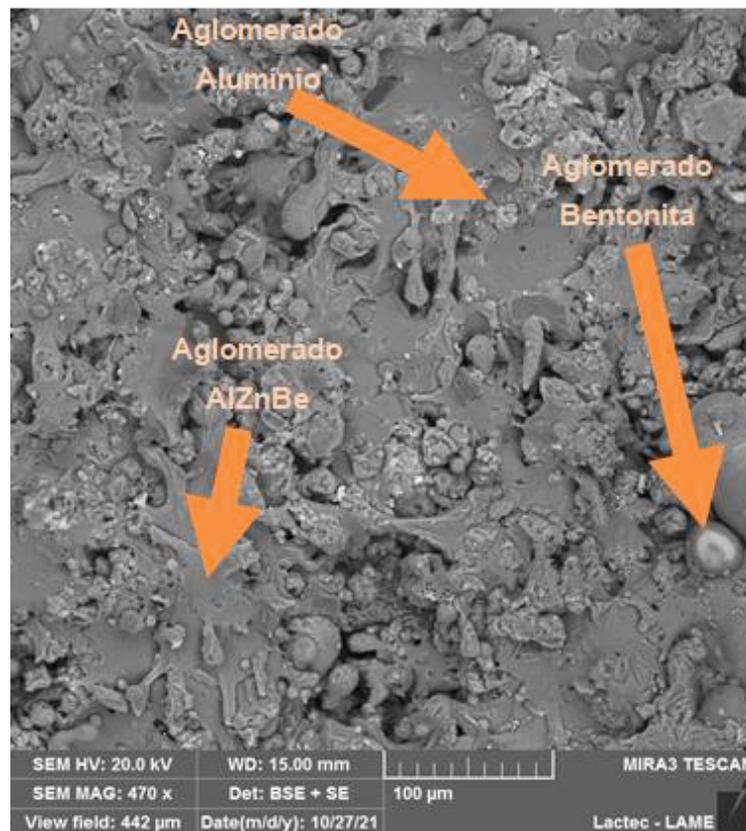
Fonte: O AUTOR, 2021

Figura 51: SECÇÃO TRANSVERSAL DA MORFOLOGIA DO REVESTIMENTO ALZNBE



Fonte: O AUTOR, 2021

Figura 52: SECÇÃO ÁREA SUPERFÍCIE DA MORFOLOGIA DO REVESTIMENTO ALZNBE



Fonte: O AUTOR, 2021

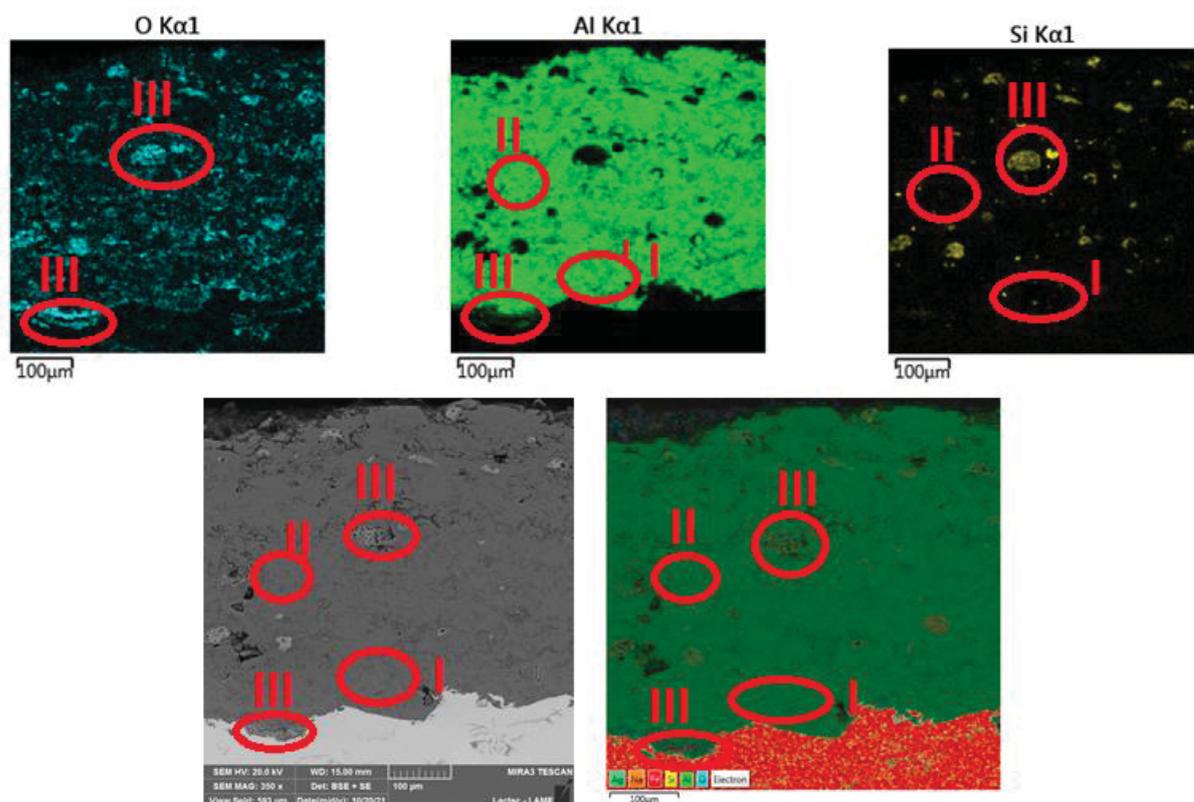
Em geral a morfologia da microestrutura do revestimento de Alumínio+Bentonita apresenta uma estrutura homogênea, diferente da microestrutura do revestimento Alumínio+Zinco+Bentonita, que apresentam pontos de heterogeneidade, mas no geral, as amostras dos dois revestimentos apresentam-se sem trincas e concentração de óxidos e porosidade. Nos tons de cinza mais claros, são observadas as panquecas que apresentam geometria alongada paralela à superfície do substrato e formadas pelo impacto de partículas fundidas. Nos tons de cinza mais escuros, se encontram os filmes de óxidos (interlamelares), e por fim, a porosidade ou microporos são localizados entre as panquecas e filmes de óxidos conforme descrito na literatura (SUCHARSKI, 2016).

O termo aglomerado, indica que há grande concentração do elemento naquele ponto.

#### 4.4 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR EDS APÓS ASPERSÃO

O mapeamento da composição química foi realizado para a amostra de ambos os revestimentos. Na Figura 53 é apresentado o mapeamento químico do revestimento de Alumínio + Bentonita, e na Figura 55 é apresentado o mapeamento químico do revestimento Alumínio + Zinco + Bentonita.

Figura 53: MAPEAMENTO QUÍMICO DA AMOSTRA DO REVESTIMENTO ALUMÍNIO + BENTONITA



Fonte: O AUTOR, 2021

Legenda 1: I - Região de mistura, com coexistência de Al e Be; II – Região de aspecto lamelar, com Al em maior quantidade e Be em menor; III – Região correspondente a óxidos de Alumínio ou óxidos de Silício, com coexistência dos elementos Al e O ou Si e O.

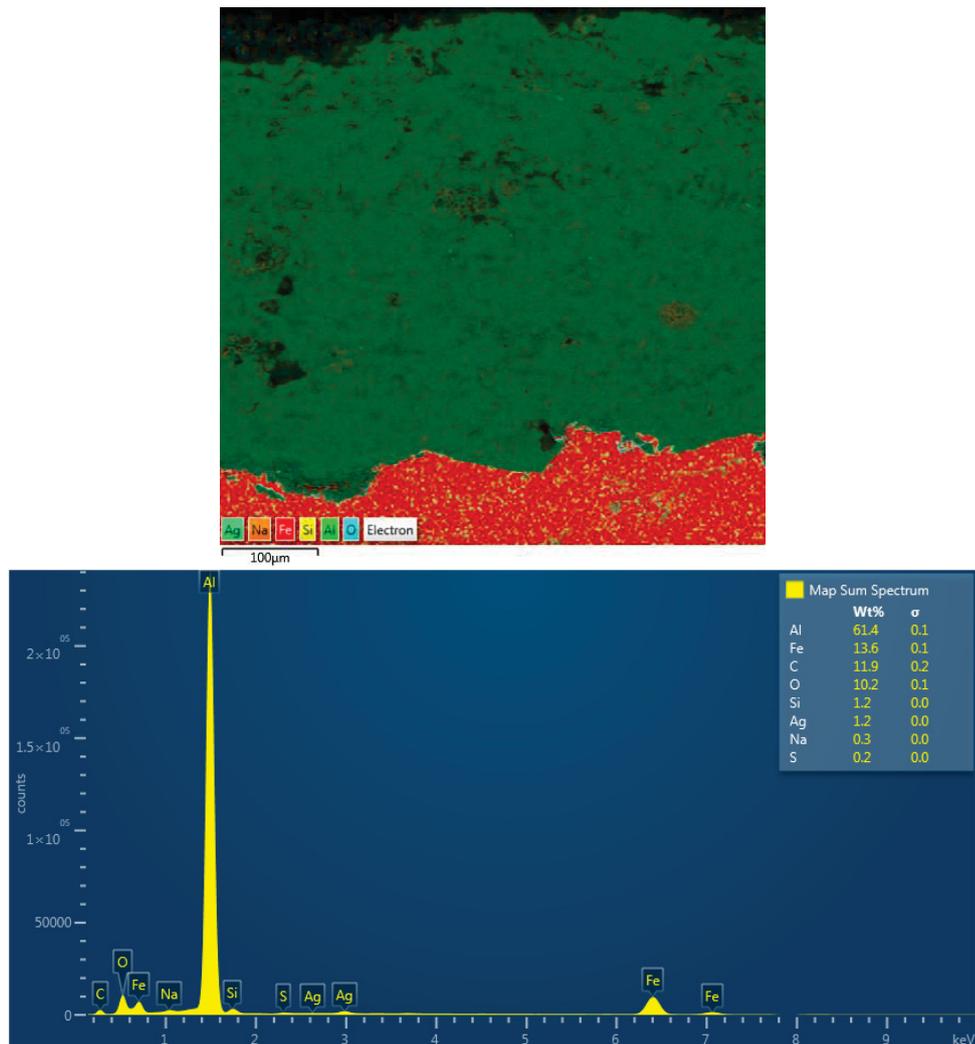
Os mapas de composição química mostram algumas regiões nas quais há coexistência de Alumínio e Bentonita, conforme região I da Figura 53. Estas regiões coincidem com as regiões de cinza intermediárias nas imagens de elétrons, comprovando assim, a hipótese de que existem de fato regiões de mistura de materiais.

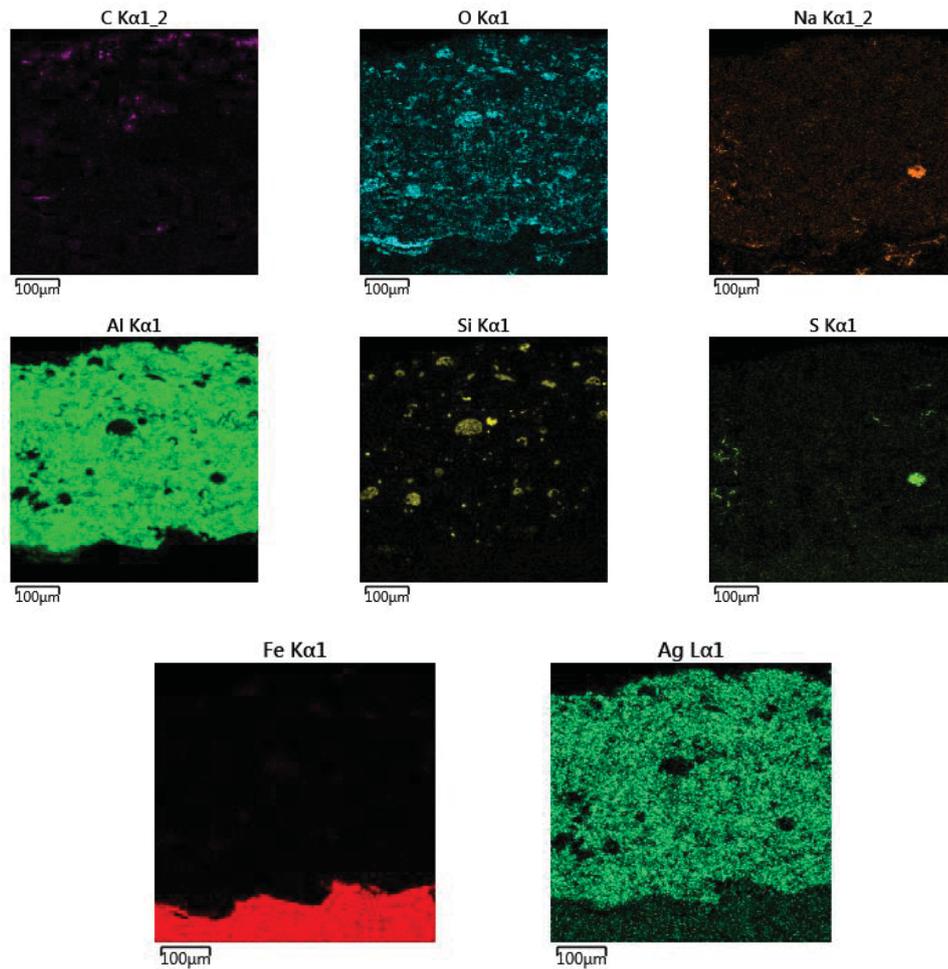
A região II da Figura 53 evidencia que houve a formação de estrutura lamelar, a qual pôde ser observada nas imagens de elétrons, nesta região foi apontada uma grande quantidade de Alumínio e baixa quantidade de Silício, qual é um dos principais constituintes da Bentonita.

Já na região III da Figura 53, o mapeamento evidenciou não somente a presença de Alumínio ou Silício, mas também de Oxigênio. Este aparece disperso por todo o mapa, por conta da passivação da superfície polida de Alumínio e também do Silício. O oxigênio também aparece concentrado em algumas regiões do mapeamento químico devido a formação dos óxidos, qual após a análise dos mapas, pode-se constatar que se tratam de óxidos de alumínio e óxidos de silício, pois são coexistentes na região oxigênio e alumínio ou oxigênio e silício.

A Figura 54 mostra de maneira integral o mapeamento químico da amostra do revestimento Alumínio + Bentonita e o percentual de cada elemento na amostra.

Figura 54: MAPEAMENTO QUÍMICO VIA EDS DA AMOSTRA DO REVESTIMENTO ALUMÍNIO + BENTONITA



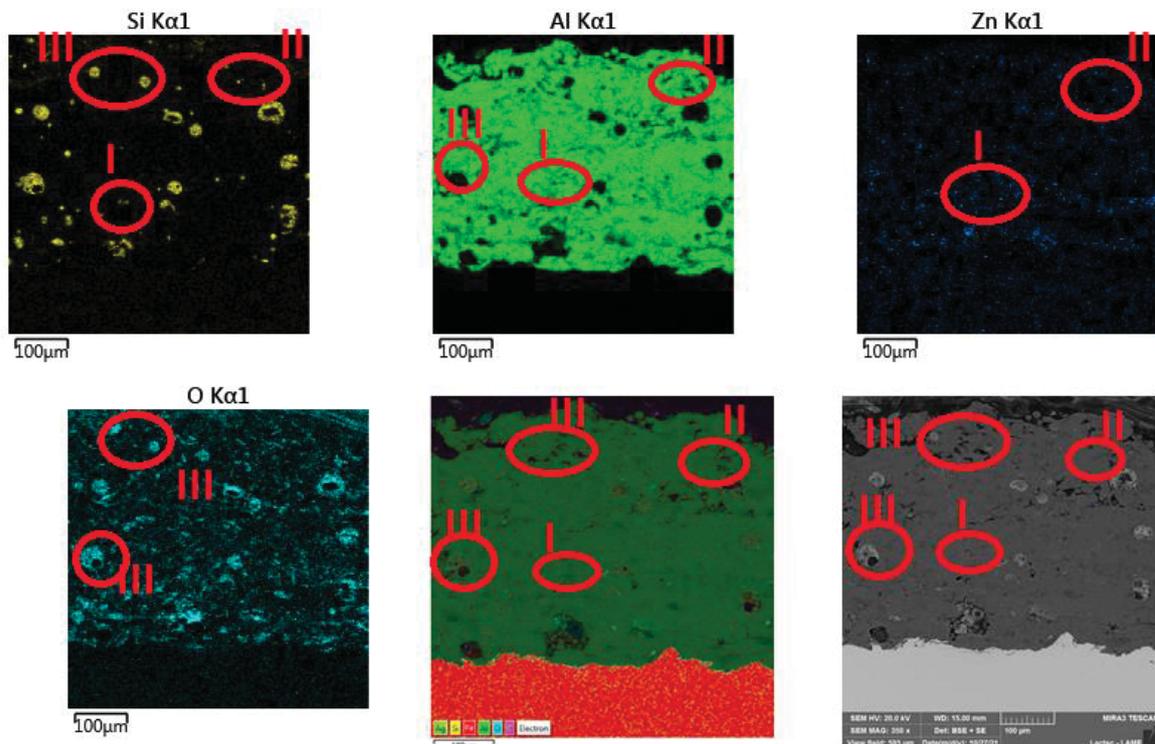


Fonte: O AUTOR, 2021

Os elementos de Fe e C que aparecem na amostra podem ser justificados pelo mapeamento pegar uma área que envolva o substrato e também pelo desgaste da baquelite durante o lixamento que envolve a amostra antes do processo de MEV e EDS.

Na Figura 55, vamos analisar o mapa químico abordando por regiões da mesma forma que foi analisado na Figura 53, salientando que agora, estamos analisando o revestimento Alumínio + Zinco + Bentonita.

Figura 55: MAPEAMENTO QUÍMICO DA AMOSTRA DO REVESTIMENTO DE ALUMÍNIO + ZINCO + BENTONITA



Fonte: O AUTOR, 2021

Legenda 2: I - Região de mistura, com coexistência de Al, Zn e Be; II – Região de aspecto lamelar, com Al em maior quantidade e Zn Be em menor; III – Região correspondente a óxidos de Alumínio ou óxidos de Silício, com coexistência dos elementos Al e O ou Si e O.

Os mapas de composição química mostram algumas regiões nas quais há coexistência de Alumínio, Zinco e Bentonita, conforme região I da Figura 55. Estas regiões coincidem com as regiões de cinza intermediárias nas imagens de elétrons, comprovando assim, a hipótese de que existem de fato regiões de mistura de materiais.

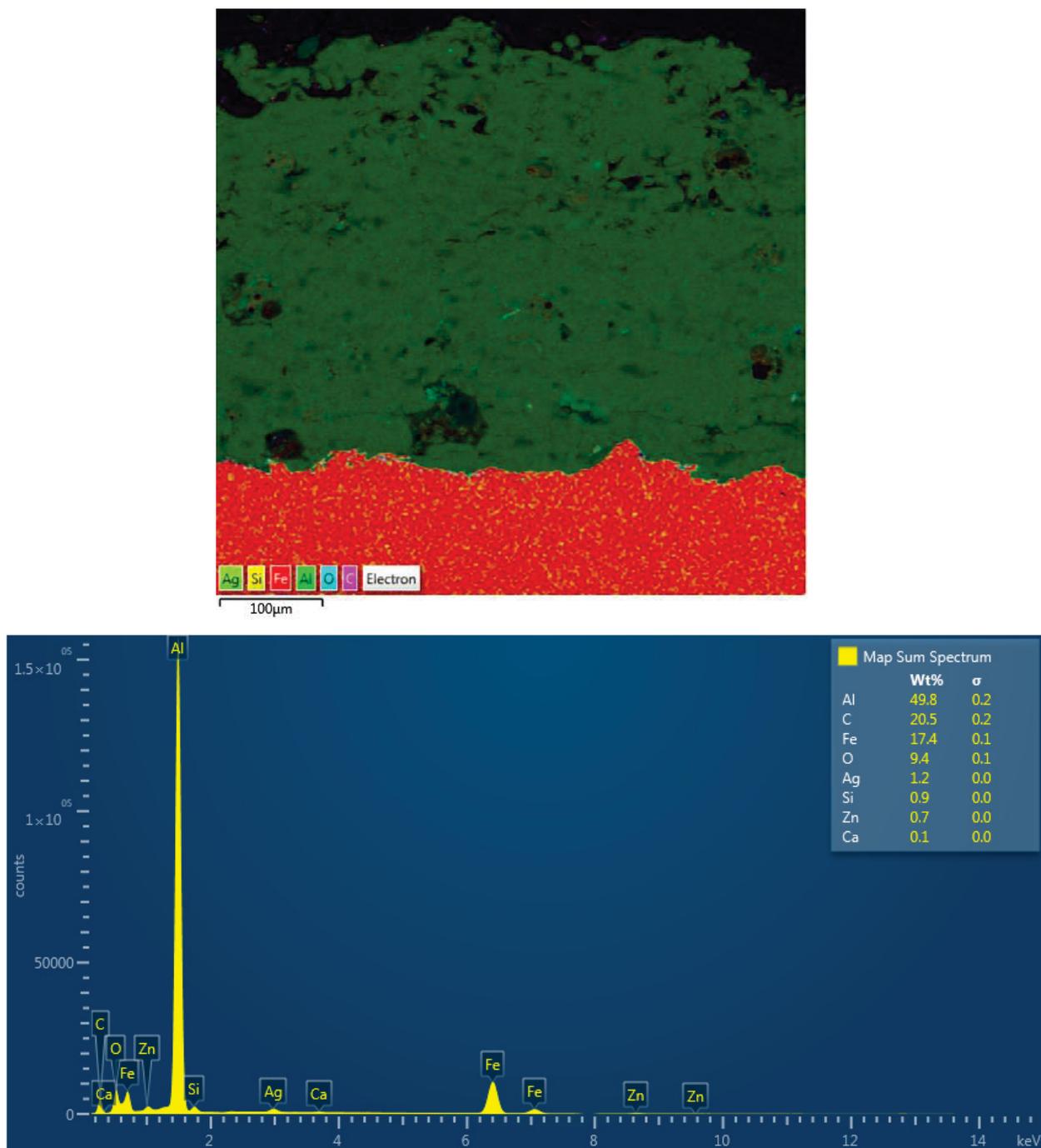
A região II da Figura 55 evidencia que houve a formação de estrutura lamelar, a qual pôde ser observada nas imagens de elétrons, nesta região foi apontada uma grande quantidade de Alumínio e baixa quantidade de Zinco e de Silício, qual é um dos principais constituintes da Bentonita.

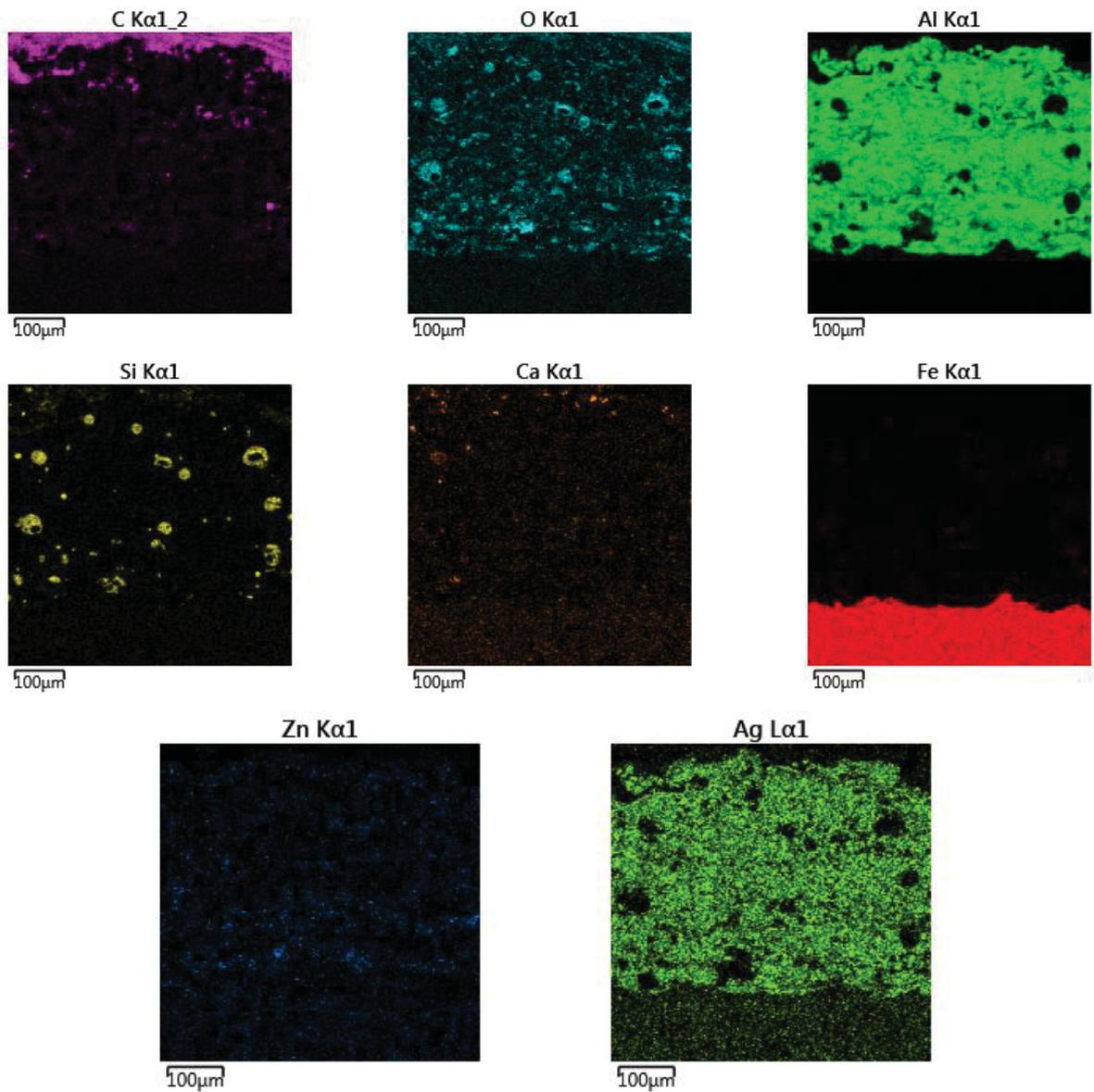
Já na região III da Figura 55, o mapeamento evidenciou não somente a presença de Alumínio, Zinco ou Silício, mas também de Oxigênio. Este aparece disperso por todo o mapa, por conta da passivação da superfície polida de Alumínio e também do Silício. O oxigênio também aparece concentrado em algumas regiões do mapeamento químico devido a formação dos óxidos, qual após a análise dos

mapas, pode-se constatar que se tratam de óxidos de alumínio e óxidos de silício, pois são coexistentes na região oxigênio e alumínio ou oxigênio e silício.

A Figura 56 mostra de maneira integral o mapeamento químico da amostra do revestimento Alumínio + Zinco + Bentonita e o percentual de cada elemento na amostra.

Figura 56: MAPEAMENTO QUÍMICO VIA EDS DA AMOSTRA DO REVESTIMENTO ALUMÍNIO + ZINCO + BENTONITA





Fonte: O AUTOR, 2021

Os elementos de Fe e C que aparecem na amostra podem ser justificados pelo mapeamento pegar uma área que envolva o substrato e também pelo desgaste da baquelite durante o lixamento que envolve a amostra antes do processo de MEV e EDS.

#### 4.5 ANÁLISE DOS ENSAIOS DE ADERÊNCIA POR TRAÇÃO

O ensaio de aderência dos revestimentos é analisado e avaliado em função da carga de ruptura e modo de fratura, bem como o alinhamento das amostras, sistema dispositivo de fixação no equipamento de tração. Para tanto, qualquer desvio no alinhamento e sistema de fixação pode acusar incorreções de resultados pela aplicação diferenciada da carga dividida pela área de secção transversal na camada depositada (LIMA; TREVISAN, 1999).

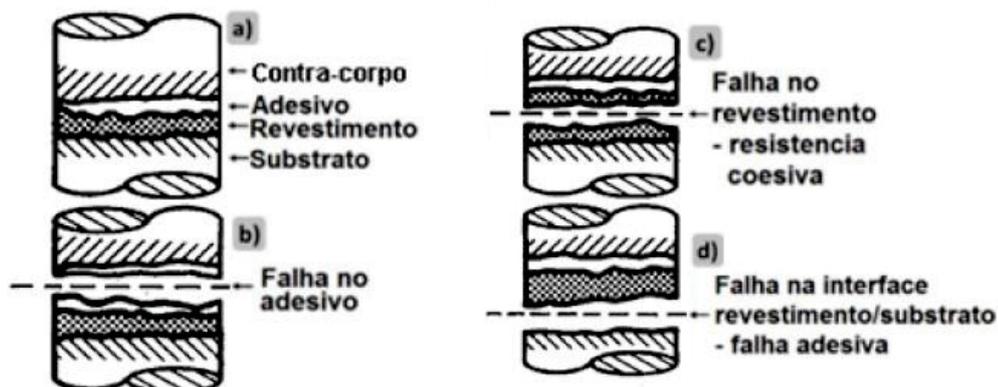
Para os ensaios de aderência por tração seguiu-se a metodologia detalhada na seção 3 desta pesquisa. Na Figura 57 são detalhados os tipos de falha que podem ser ocasionados no ensaio de tração. A análise ruptura classifica o tipo de falha que pode ocorrer nas amostras revestidas.

Segundo AWS (1985), os modos de falha do revestimento podem ser identificados conforme as possibilidades apresentadas a seguir:

- ✚ Falha adesiva: quando a ruptura do corpo ocorre na interface revestimento / substrato, conforme apresentado na Figura 57 d;
- ✚ Falha coesiva: se manifesta entre as camadas (lamelas) do revestimento conforme apresentado na Figura 57 c;
- ✚ Falha no adesivo: surge da ruptura na interface com o substrato sem revestimento, de forma, a apresentar adesão e coesão acima do limite máximo do adesivo conforme apresentado na Figura 57 b.

A Figura 57 a, apresenta os corpos de prova montados (corpo de prova revestido e contra-corpo de prova).

Figura 57: MODO DE FALHA DE ADERÊNCIA DO REVESTIMENTO



Na Tabela 11 são apresentados os resultados de tensão, local de ruptura e tipo de falha para os ensaios de aderência por tração.

Tabela 11: RESULTADOS DO ENSAIO DE ADERÊNCIA POR TRAÇÃO

Amostras	Média Ra ( $\mu\text{m}$ )	Média Ry ( $\mu\text{m}$ )	Faixa de Espessura do Revestimento ( $\mu\text{m}$ )	Pico de Carga (kgf)	Pico de Tensão (Mpa)	Carga de Ruptura (kgf)	Tensão de Ruptura (Mpa)	Local de Ruptura	Falha
A1	8,34	56,46	521,00	340.77	6.60	338.34	<b>6.55</b>	Cola e Revest/Substrato	Coesiva
A2	7,14	51,88	418,67	561.37	10.86	561.37	<b>10.86</b>	Inter Lamelar camada de cola	Coesiva
A3	8,19	70,40	483,33	443.68	8.59	443.68	<b>8.59</b>	Cola e Revest/Substrato	Coesiva
A4	7,25	62,60	376,67	592.50	11.47	592.50	<b>11.47</b>	Cola e Revest/Substrato	Adesiva
A5	7,13	54,96	445,33	322.01	6.23	319.69	<b>6.19</b>	Inter Lamelar camada de cola	Adesiva
A6	8,29	53,48	763,33	440.53	8.53	440.53	<b>8.53</b>	Pouca Cola	-
A7	9,13	63,85	822,00	423.12	8.19	421.35	<b>8.15</b>	Inter Lamelar camada de cola	Coesiva
A8	7,39	78,60	746,00	286.82	5.55	266.29	<b>5.15</b>	Pouca Cola	-
A9	8,03	68,32	693,33	423.04	8.19	423.04	<b>8.19</b>	Inter Lamelar camada de cola	Coesiva
A10	8,54	61,92	736,00	396.26	7.67	390.66	<b>7.56</b>	Inter Lamelar camada de cola	Coesiva

Fonte: O AUTOR, 2021

Pelos resultados da tabela 11 pode-se verificar que em nenhum dos casos foram atingidos os valores mínimos de aceitação das normas Petrobrás e da AWS (média de 13.8 MPa e nenhum valor inferior a 10.3 MPa). Provavelmente, o principal motivo destes resultados está no conjunto de parâmetros escolhido. No momento da deposição dos corpos de prova de aderência, ainda não havia um resultado completo da caracterização das amostras anteriormente revestidas. Desta forma, os parâmetros utilizados para os ensaios de aderência não foram otimizados, também, podendo ser uma justificativa a espessura dos revestimentos terem ficado acima do indicado pela norma que é de 380  $\mu\text{m}$ .

Lembrando que as amostras de A1 a A5 referem-se ao revestimento Alumínio + Bentonita e A6 a A10 referem-se ao revestimento Alumínio + Zinco + Bentonita. Na Figura 58 são apresentadas as amostras rompidas do revestimento de Alumínio + Bentonita, e na Figura 59 são apresentadas as amostras rompidas do revestimento de Alumínio + Zinco + Bentonita. Salientando, que a amostra está do lado esquerdo da imagem e o contra-corpo do lado direito.

Figura 58: AMOSTRAS ROMPIDAS DE ALUMÍNIO + BENTONITA



Fonte: O AUTOR, 2021

Figura 59: AMOSTRAS ROMPIDAS DO REVESTIMENTO ALUMÍNIO + ZINCO + BENTONITA



Fonte: O AUTOR, 2021

#### 4.6 ANÁLISE DOS ENSAIOS DE ADERÊNCIA POR DOBRAMENTO

A avaliação do ensaio de aderência por dobramento é em função da dobra até 180 graus da amostra que pode apresentar três situações qualitativas para o ensaio. Sendo elas: ideal, marginal e rejeitada (PETROBRÁS, 2011). Foi realizado o ensaio com três amostras de cada tipo de revestimento.

Na Figura 60, é apresentada as amostras do revestimento Alumínio + Bentonita, sendo utilizadas as amostras A1, A2 e A3 conforme a Tabela 9.

Figura 60: AMOSTRAS DO REVESTIMENTO ALUMÍNIO + BENTONITA APÓS ENSAIO DE DOBRAMENTO



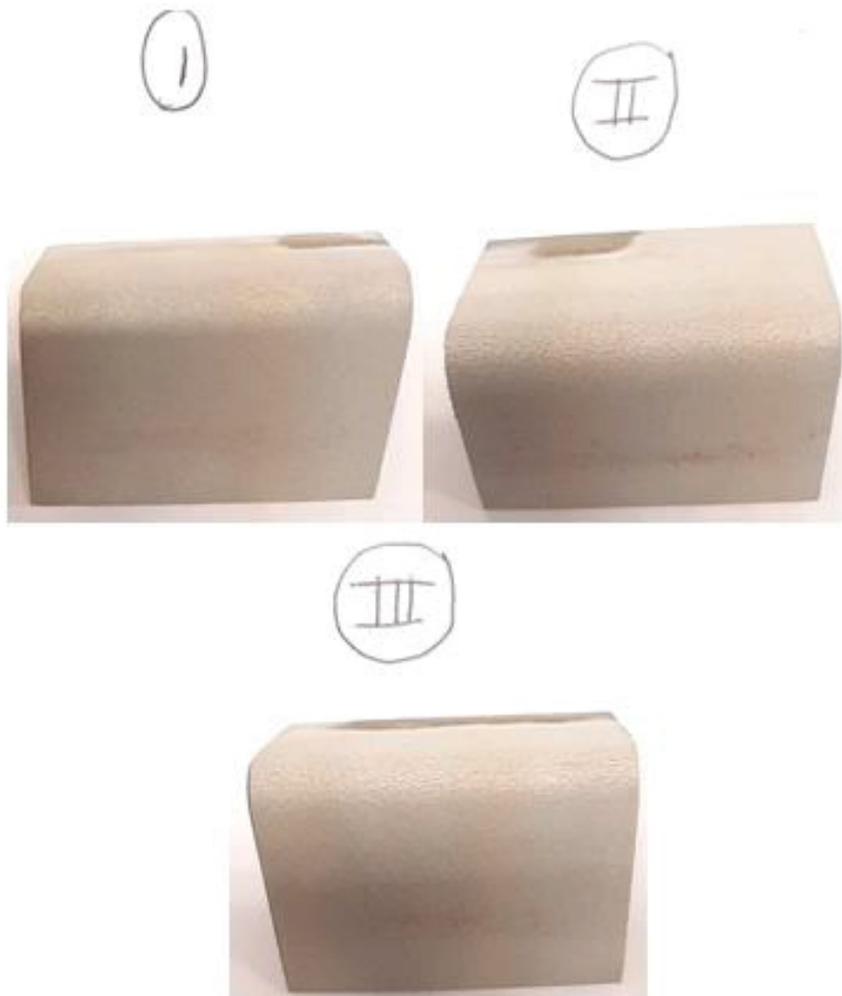
Fonte: O AUTOR, 2021

A Figura 60 evidencia que as amostras para o revestimento Alumínio + Bentonita foram de marginal até ideal, sendo a amostra I e II ficando na escala

marginal, e a amostra III como ideal. A análise para definir em qual parâmetro está a amostra após o ensaio de dobramento está explicada através do Quadro 1 que se encontra na seção 3 desta pesquisa.

Na Figura 61, é apresentada as amostras do revestimento Alumínio + Zinco + Bentonita após o ensaio de dobramento até 180 graus, sendo utilizadas as amostras A7, A8 e A9 conforme a Tabela 9.

Figura 61: AMOSTRAS DO REVESTIMENTO ALUMÍNIO + ZINCO+ BENTONITA APÓS O ENSAIO DE DOBRAMENTO

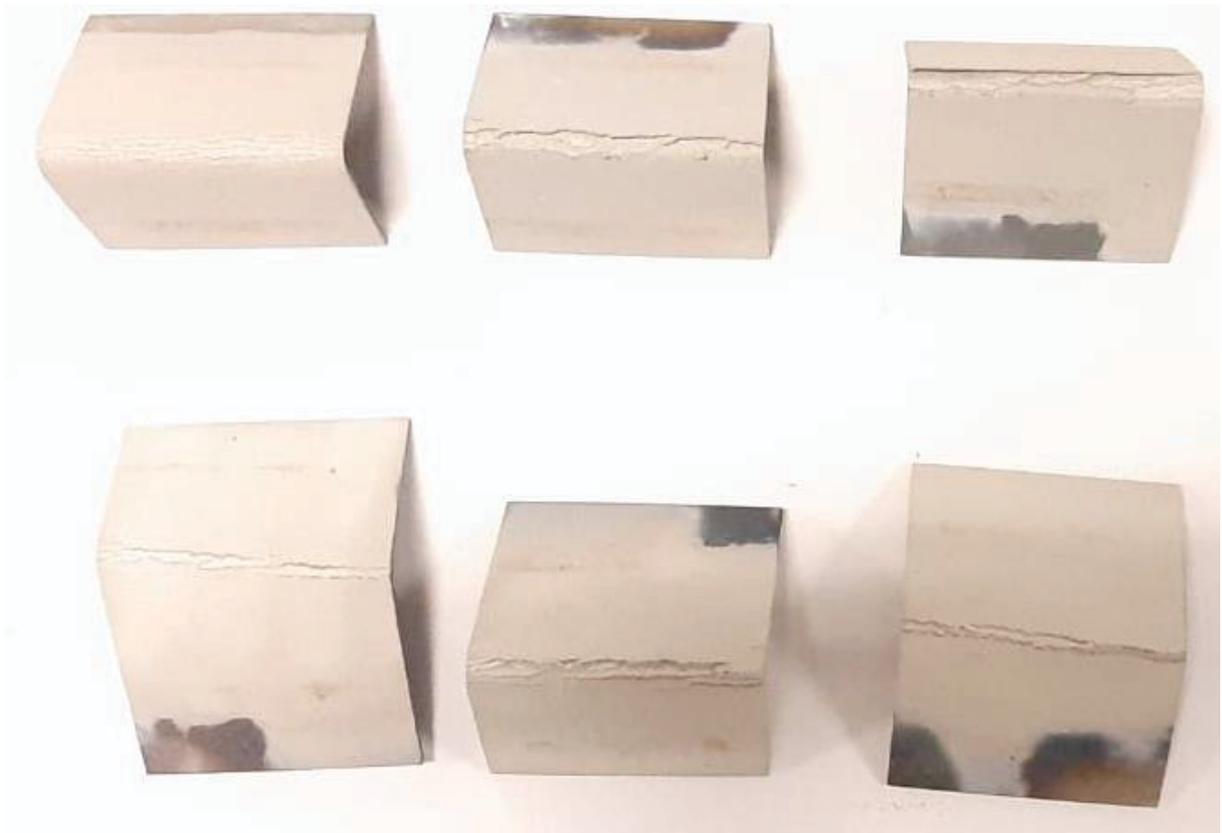


Fonte: O AUTOR, 2021

A Figura 61 evidencia que as amostras para o revestimento Alumínio + Zinco + Bentonita ficaram todas na escala ideal. A análise para definir em qual parâmetro está a amostra após o ensaio de dobramento está explicada através do Quadro 1 que se encontra na seção 3 desta pesquisa.

As amostras A4, A5, A6, A10, A11 e A12 foram rejeitadas para os dois revestimentos. Uma explicação clara seria a faixa de espessura do revestimento, onde as amostras que foram rejeitas apresentam uma espessura média acima de 350  $\mu\text{m}$ , indicando assim, que os revestimentos se comportam dentro do esperado e são aprovados até uma média de 350  $\mu\text{m}$  de espessura, conforme constatado nos testes laboratoriais. A Figura 62 apresenta o teste de dobramento das amostras A4, A5, A6, A10, A11 e A12 que foram rejeitadas do revestimento Alumínio + Bentonita e do revestimento Alumínio + Zinco + Bentonita que corresponde ao revestimento principal desta pesquisa. As amostras da linha de cima se referem ao revestimento Alumínio + Bentonita, e da linha inferior se referem ao revestimento Alumínio + Zinco + Bentonita.

Figura 62: AMOSTRAS REJEITADAS DO ENSAIO DE DOBRAMENTO



Fonte: O AUTOR, 2021

A Figura 62 evidência que as amostras para o revestimento Alumínio + Zinco + Bentonita ficaram todas na escala rejeitadas e as amostras para o revestimento Alumínio + Bentonita ficaram a A4 na escala marginal e as outras foram rejeitadas. A

análise para definir em qual parâmetro está a amostra após o ensaio de dobramento está explicada através do Quadro 1 que se encontra na seção 3 desta pesquisa.

#### 4.7 ANÁLISE DA MICRODUREZA DOS REVESTIMENTOS

O ensaio de microdureza Vickers foi realizado para a amostra do revestimento Alumínio + Bentonita e Alumínio + Zinco + Bentonita, estas sendo as amostras embutidas e polidas com pasta diamantada antes das medições. Foram realizadas 3 medições para cada amostra, totalizando ao total 6 medições.

A média de valores para microdureza Vickers medida também do substrato foi de 138 HV, para o aço carbono 1020. Os valores medidos estão apresentados na Tabela 12. Os parâmetros utilizados para o teste estão presentes na Figura 36 na seção 3 desta pesquisa.

Tabela 12: RESULTADOS DO ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS

Amostras	Média Ra ( $\mu\text{m}$ )	Média Ry ( $\mu\text{m}$ )	Faixa de Espessura do Revestimento ( $\mu\text{m}$ )	Microdureza Vickers – HV (média)		
				1	2	3
<b>A6</b>	10,59	68,33	399,00	55,8	41,10	64,70
<b>A12</b>	7,31	52,86	422,00	45,4	53,00	49,70

Fonte: O AUTOR, 2021

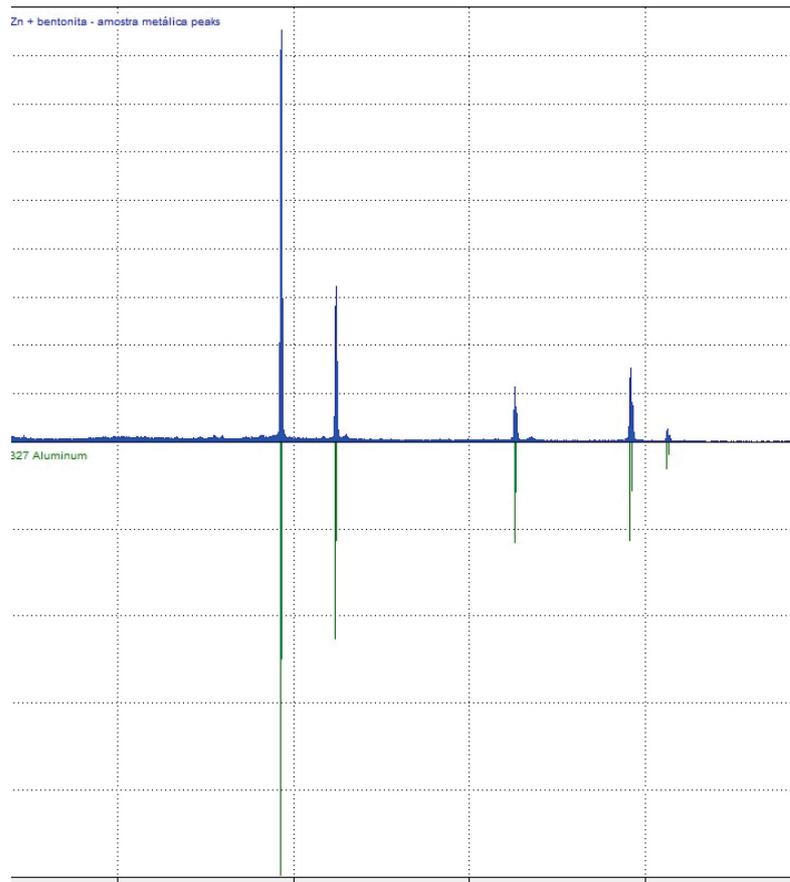
Analisando os resultados das medições através da Tabela 12, foi possível observar que houve poucas variações nas médias das microdurezas.

Os valores de microdureza Vickers medidos no revestimento de Alumínio + Bentonita foram entre 41 – 65, e para o revestimento de Alumínio + Zinco + Bentonita foram entre 45 – 53 HV, para alumínio, estão muito próximos dos valores encontrados na literatura. O valor medido de alumínio antes de deposição fica em 30 HV (IRISSOU et al., 2008).

#### 4.8 ANÁLISE DAS FASES POR DRX

O espectro de DRX obtido para o revestimento de Alumínio + Zinco + Bentonita está representado na Figura 63.

Figura 63: FASES PRESENTES NOS REVESTIMENTOS DE ALUMÍNIO + ZINCO + BENTONITA DEPOSITADOS POR CHAMA-PÓ.



Fonte: O AUTOR, 2021

Observações podem ser feitas pelo resultado apresentado, visto que pela leitura e comparação das cartas apresentou-se somente fases de Alumínio, não apresentando fases com Zinco e nem com Silício. Vale salientar, que a Bentonita na sua composição tem o Alumínio e Silício como principal constituinte, explicando assim, que provavelmente a Bentonita deve estar presente na fase pelo elemento alumínio de sua composição, assim, se misturando com o alumínio puro também da mistura. Para o Zinco o que pode ser explicado é a sua vaporização no processo, pois sua quantidade é muito baixa em relação ao Alumínio.

Através da análise visual das imagens de MEV, ressaltou-se a maior formação de Alumínio em todas as imagens. O resultado do DRX é coerente com este raciocínio, uma vez que os maiores picos de intensidade da difração são das fases de Alumínio.

Estudos posteriores serão realizados a fim de convalidar a inexistência da fase com Silício e Zinco na difração de raio-x.

#### 4.9 CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO POR ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.

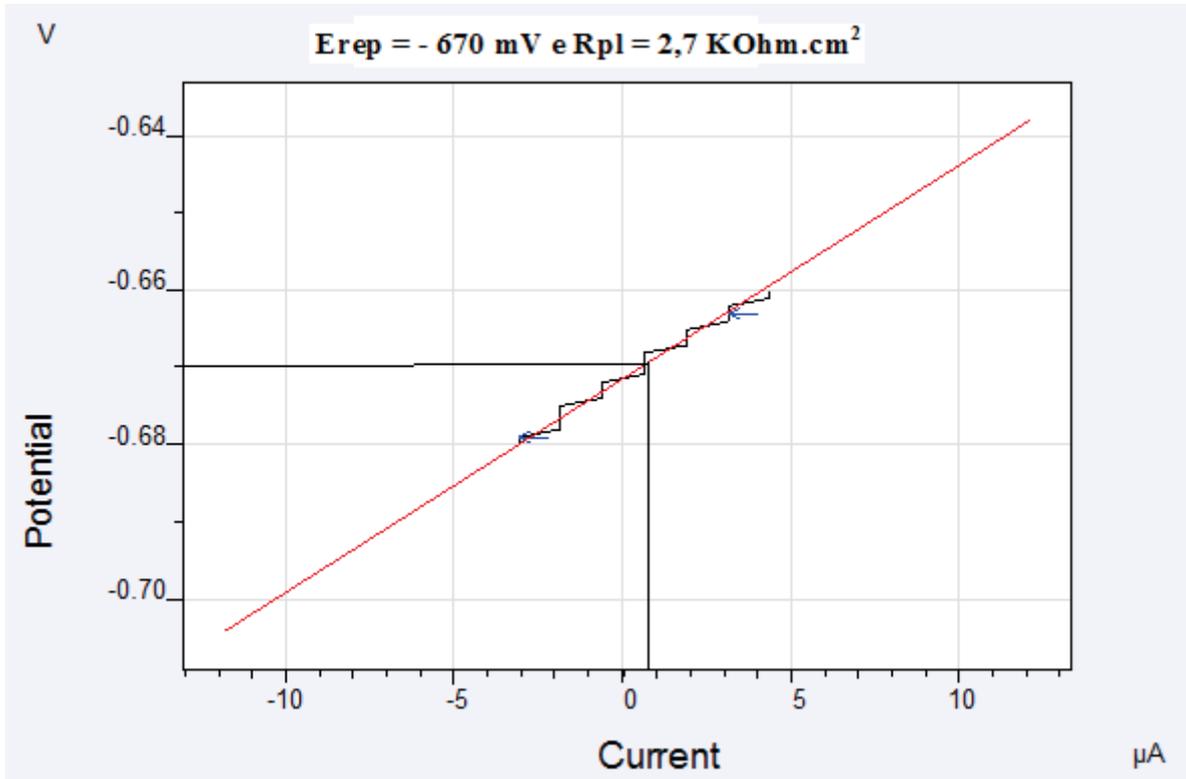
Em água do mar sintética (KENNY, 1993), os potenciais de repouso do aço, do alumínio, do zinco e do AlZn aspergido, são: - 750 mV, - 850 mV, - 1050 mV e - 1050 mV respectivamente. Em água do mar sintética, as taxas de corrosão do aço, do alumínio, do zinco, do zinco aspergido, do alumínio aspergido e do AlZn aspergido, são: 580  $\mu\text{m}/\text{ano}$ , 6 000  $\mu\text{m}/\text{ano}$ , 18 000  $\mu\text{m}/\text{ano}$ , 650  $\mu\text{m}/\text{ano}$ , 520  $\mu\text{m}/\text{ano}$  e 550  $\mu\text{m}/\text{ano}$  respectivamente. Isto mostra que o revestimento de AlZn aspergido carrega as características de proteção catódica do zinco e carrega as características de proteção por barreira do alumínio na proteção do aço. As taxas de corrosão foram obtidas por intermédio da resistência de polarização linear. Os valores das taxas de corrosão comprovam que a resistência de polarização linear está confinada na interface metal/solução, pois os valores de corrosão dos metais revestidos estão mais próximos do valor da corrosão do aço e muito distante do valor de corrosão do zinco e do alumínio.

##### 4.9.1 Resistência de polarização linear do aço em despolarizante

A obtenção da resistência de polarização linear (NORMA ASTM 1990) foi obtida variando-se, em incrementos negativos (para a direção catódica), o potencial entre os eletrodos e medindo a densidade de corrente correspondente a cada um destes incrementos após um tempo de estabilização pré-determinado. O potencial inicial foi idêntico ao  $E_{\text{rep}}$  medido pelo voltímetro. O potencial final após construção da curva de polarização catódica iniciou em 20 mV mais catódico em relação ao

potencial de repouso e finalizou em 20 mV mais anódico em relação ao potencial de repouso. A velocidade de varredura foi de 1 mV/s (vide Figura 64).

FIGURA 64: OBTENÇÃO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR PARA O AÇO IMERSO NO DESPOLARIZANTE ESTUDADO.

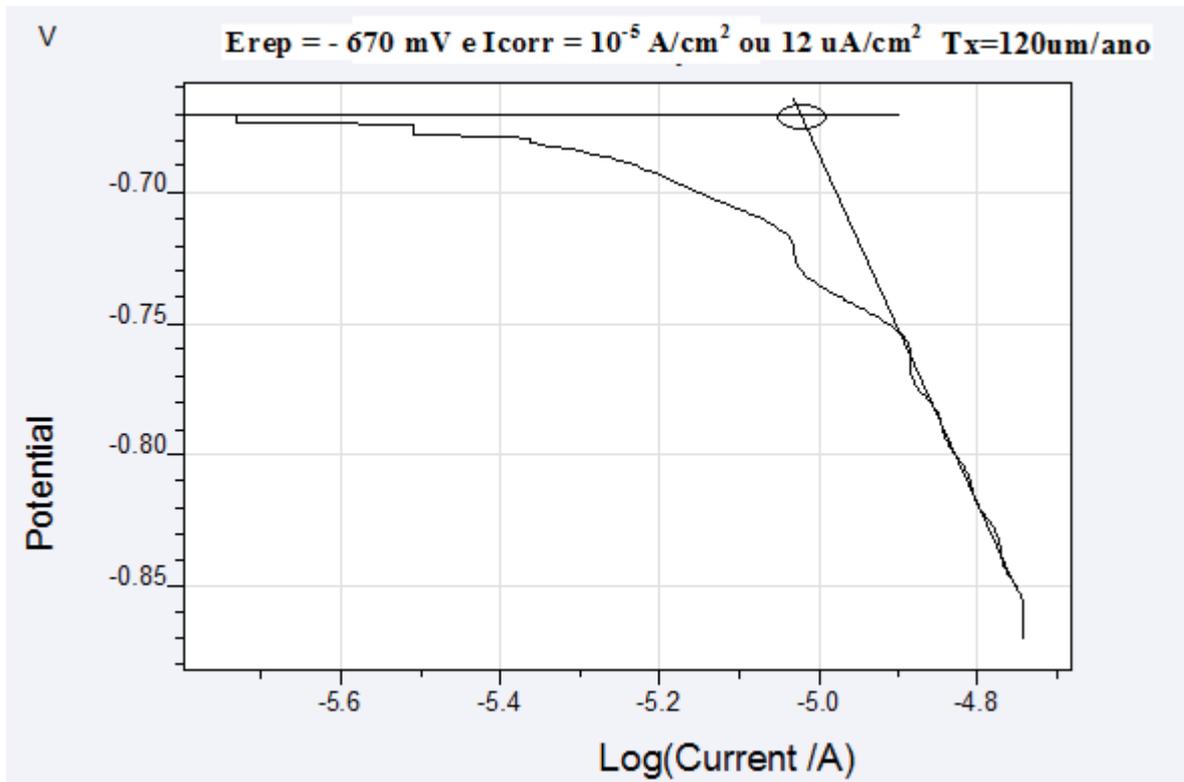


Fonte: O AUTOR, 2021

#### 4.9.2 Tafel do aço em despolarizante

A obtenção da corrente de corrosão (NORMA ASTM 1986) foi obtido após realizar a curva de polarização catódica. O potencial inicial foi 20 mV mais anódico que o potencial de repouso ( $E_{rep}$ ) medido pelo voltímetro. O potencial final após construção da curva de polarização catódica foi de 200 mV mais catódico em relação ao potencial de repouso e a velocidade de varredura foi de 1 mV/s (vide Figura 65).

FIGURA 65: OBTENÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE NO POTENCIAL DE REPOUSO PARA O AÇO IMERSO NO DESPOLARIZANTE ESTUDADO.



Fonte: O AUTOR, 2021

É comum o uso da curva potenciodinâmica catódica para realizar uma avaliação quantitativa da corrosão de um material metálico imerso em uma determinada solução. Essa avaliação corrosiva é feita a partir da obtenção da densidade de corrente no potencial de repouso pela extrapolação da região linear de Tafel do ramo catódico (aproximação de altos potenciais). Conforme descrito na literatura, a aproximação de altos potenciais, sugere que a intersecção da extrapolação da reta (na região linear da curva potenciodinâmica catódica) ao potencial de repouso, possibilita a obtenção da densidade de corrente no potencial de repouso, desde que a região linear esteja pelo menos 100 mV mais catódico que o potencial de repouso e que garanta, pelo menos, uma década de linearidade.

Ao extrapolar a região linear da reta de Tafel até o encontro com a reta perpendicular relacionada com o potencial de repouso, ou potencial de estabilidade ou potencial onde a corrente externa é zero, obtém-se a corrente de corrosão. A partir da corrente de corrosão obteve-se a taxa de corrosão por intermédio de

cálculo matemático. Os parâmetros eletroquímicos para o aço sem revestimento imerso no despolarizante estudado estão apresentados no Quadro 11.

QUADRO 11 – PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS DO AÇO SEM REVESTIMENTO IMERSO NO DESPOLARIZANTE ESTUDADO.

Parâmetros	Despolarizante; $\rho=2 \Omega \text{ m}$ ; $\text{pH}=11,3$	
	Valores obtidos	Classificação
$E_{\text{rep}}$ (mV)	- 670	Zona passiva
$R_p$ ( $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ )	2,7	Média Agressividade
$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	12	Média Agressividade
$T_x$ ( $\mu\text{m}/\text{ano}$ )	120	Média Agressividade

Fonte: O AUTOR, 2021

A partir dos resultados do Quadro 11 e a partir do critério adotado no Quadro 12, verifica-se que o despolarizante pode ser considerado como sendo um ambiente agressivo.

QUADRO 12 – CRITÉRIO PROPOSTO PARA CLASSIFICAR OS SOLOS COM BASE NA TÉCNICA DE INJEÇÃO DE CORRENTE.

$I/\text{mA}$	$\rho_{\text{mínima}}/(\Omega \text{ m})$	Estrutura enterrada	Critério Nelson (NACE)
< 25	> 1 000	Pouco corroída (<25 $\mu\text{m}/\text{ano}$ )	Pouco corroída (2 mpy)
25 a 100	250 a 1 000	Corroída com provável perda de material base (25 a 100) $\mu\text{m}/\text{ano}$	Corroída com provável perda de material base (20 a 50) mpy
> 100	<250	Corroída com bastante perda de material base (>100 $\mu\text{m}/\text{ano}$ )	Corroída com bastante perda de material base (>50 mpy)

Fonte: NORMA ABNT, 2014.

Tendo em conta que se usa o valor de 25  $\mu\text{m}/\text{ano}$  como valor a ser garantido durante uma instalação de proteção catódica em estruturas enterradas. Tendo em conta os critérios de corrosão apresentados na norma ABNT NBR 16 254 -1 (2014). Tendo em conta o critério de corrosão apresentado por Nelson (NORMA NACE, 1980) e tendo em conta os parâmetros acima mencionados, conclui-se que a

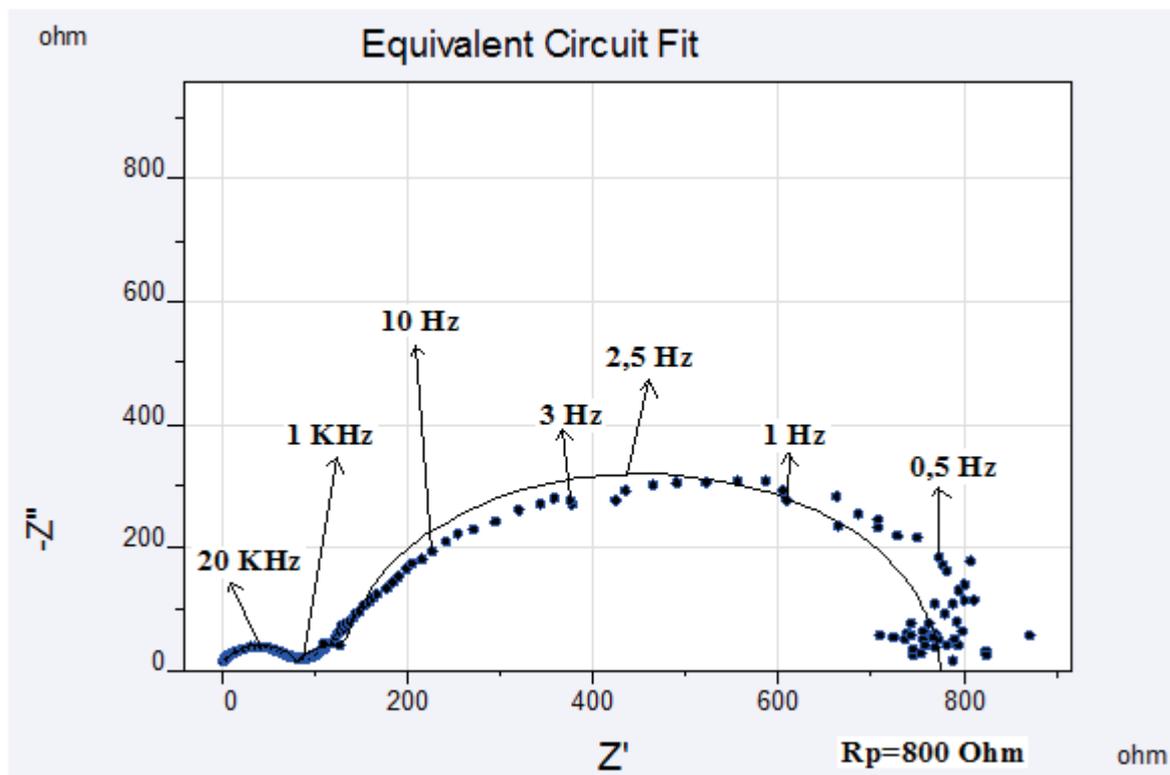
afirmação de que estamos trabalhando com um ambiente agressivo, respalda um adequado critério de classificação do despolarizante em estudo.

#### 4.9.3 Impedância eletroquímica do aço em despolarizante

A obtenção da resistência de polarização linear por intermédio da impedância eletroquímica para o aço imerso no despolarizante estudado foi obtida pela variação da frequência imposta no sistema. A faixa de frequência utilizada nos ensaios do sistema em estudo, foi 100 kHz a  $10^{-2}$  Hz. O diagrama foi construído no potencial de repouso e o potencial senoidal aplicado foi de 10 mV de amplitude (vide Figura 66). A Figura 66 representa o diagrama de Nyquist (ASTM 2014), enquanto que a Figura 67 representa o diagrama de BODE (ASTM 2014).

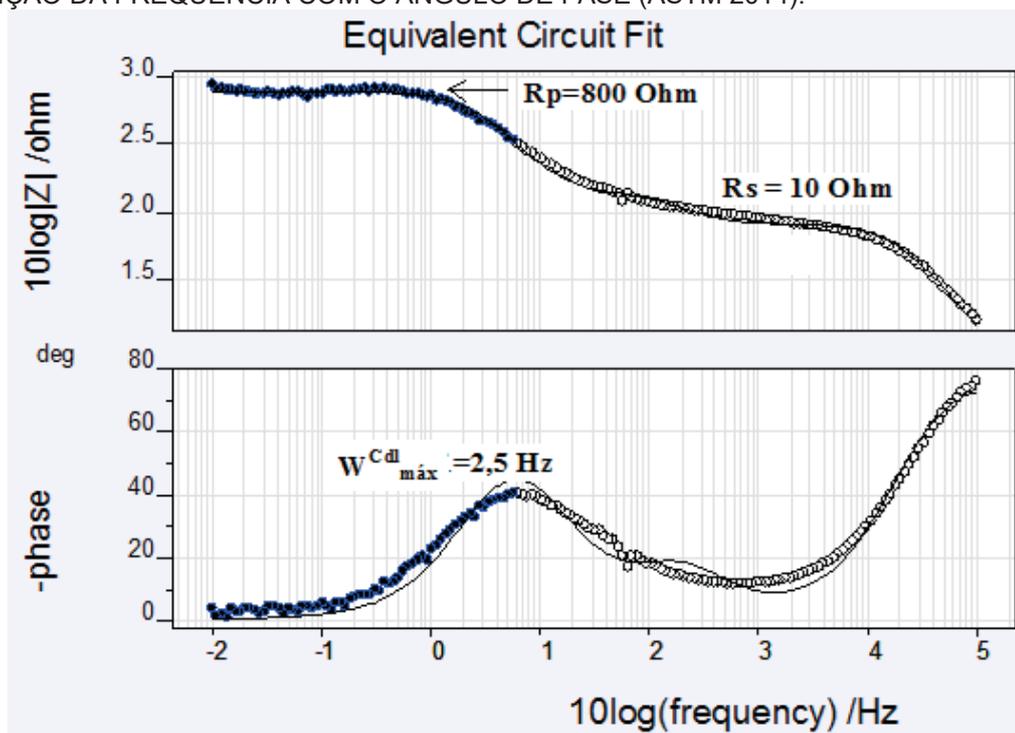
A Impedância total  $Z$  de um circuito eletroquímico é função da frequência e pode ser representada graficamente pelo diagrama de Nyquist (vide Figura 66). O diagrama de Nyquist é a representação da impedância em coordenadas cartesianas no plano complexo, no qual na abscissa encontram-se os termos resistivos (plano real) e na ordenada os termos capacitivos e indutivos (plano imaginário). A Figura 66 mostra o diagrama de Nyquist esquemático para um circuito eletrônico equivalente do tipo resistor em série com um capacitor. Para cada valor de frequência existe um valor de impedância “ $Z$ ” associado ao fenômeno eletroquímico. Para baixos valores de frequência, e desprezando-se a difusão das espécies representada pela impedância de Warbur “ $Z_w$ ” no circuito eletrônico equivalente de um resistor em série com um capacitor, o prolongamento do arco capacitivo até o eixo real, verifica-se a impedância total  $Z$  correspondente à soma dos componentes resistivos do circuito: resistência do eletrólito  $R_S$  e a resistência de polarização  $R_P$ .

FIGURA 66: OBTENÇÃO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO PELO DIAGRAMA DE NYQUIST PARA O AÇO EM DESPOLARIZANTE; EREP. – 670 MV, 100 KHZ A 0,01 HZ, ~10 MV (ASTM 2014).



Fonte: O AUTOR, 2021

FIGURA 67: OBTENÇÃO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO PELO DIAGRAMA DE BODE E OBTENÇÃO DA FREQUENCIA COM O ÂNGULO DE FASE (ASTM 2014).



Fonte: O AUTOR, 2021

Para valores elevados de frequência, o capacitor de circuito equivalente permite a passagem da corrente e a impedância total  $Z$  corresponde apenas a componente resistiva  $R_S$ . Em geral, o conhecimento da resistência de polarização  $R_P$  é suficiente quando se deseja comparar a agressividade de diferentes sistemas ou a eficácia do sistema de proteção anticorrosiva. Como o nosso despolarizante estudado é bastante condutivo, então despreza-se a  $R_S$ . Assim a  $R_P$  pode ser obtida para baixas frequências (vide Figura 66).

Às vezes, fica difícil encontrar a  $R_P$  pelo prolongamento do semi-círculo no diagrama de Nyquist (Figura 66). Para contornar este problema experimental, pode-se usar um diagrama alternativa desenvolvido por BODE (ASTM 2014), conforme mostra a Figura 67. A Figura 67 mostra um diagrama típico de um circuito eletrônico simples composto por um resistor com um capacitor em série. A magnitude da impedância em alta frequência onde a essa magnitude da impedância independe da frequência na qual corresponde a  $R_S$  (vide a região final na parte superior da Figura 67).

Como resultado da diferença em magnitude entre a alta e baixa frequência, existe uma região que independe da magnitude da impedância que é a  $R_P$  (vide região inicial na parte superior da Figura 67). Esta  $R_P$  da Figura 16 é idêntica àquela  $R_P$  da Figura 66.

Uma outra vantagem do diagrama de BODE está na obtenção do  $W^{Cdl}_{m\acute{a}x}$ . A obtenção da  $W^{Cdl}_{m\acute{a}x}$  é conhecida pela relação da corrente alternada com o ângulo de fase, pela defasagem entre potencial e corrente. Daí chega-se na influência do ângulo de fase  $\phi$ . Portanto, no segundo tipo do diagrama de BODE (vide parte inferior da Figura 67), o negativo do ângulo de fase é plotado na ordenada. Na abscissa plota-se 10 vezes o logaritmo da frequência. Desta forma o valor puro da capacidade é encontrada no valor de  $W^{Cdl}_{m\acute{a}x}$ . O  $W^{Cdl}_{m\acute{a}x}$  é um comportamento positivo para o valor de  $90^\circ$ , do ângulo de fase  $\phi$ . Esta  $W^{Cdl}_{m\acute{a}x}$  da Figura 67 é idêntica a frequência de 2,5 Hz na Figura 66.

Em um circuito eletrônico equivalente de um resistor em série com um capacitor, a resistência pode ser dada pela lei de Ohm, conforme mostra a equação (4).

$$R = \frac{E}{I} \quad (4)$$

Em um sistema linear, a resposta da corrente senoidal estará na mesma frequência da resposta do potencial senoidal, mas está defasada em um ângulo de fase. A excitação do sinal pode ser expressa em função do tempo conforme a equação (5).

$$E_{(t)} = E_0 \text{sen}(wt) \quad (5)$$

Sendo:

$E_{(t)}$  é o potencial em um tempo  $t$ .

$E_0$  é a amplitude do sinal.

$W$  é a frequência e é dada por  $w=2\pi f$ .

Em um sistema linear, a resposta do sinal da corrente no domínio do tempo  $I_{(t)}$  está defasada por um ângulo de fase  $\phi$ , conforme mostra a equação (6).

$$I_{(t)} = I_0 \text{sen}(wt + \phi) \quad (6)$$

Sendo:

$I_{(t)}$  é a corrente em um tempo  $t$ .

$I_0$  é a amplitude do sinal.

$W$  é a frequência e é dada por  $w=2\pi f$ .

A lei de Ohm escrita na equação (4) pode ser reescrita conforme equação (7):

$$Z = \frac{E_{(t)}}{I_{(t)}} = -\frac{j}{wc} \quad (7)$$

No diagrama de BODE, quando o ângulo de fase  $\phi$  é máximo, a capacidade do capacitor é função da resistência de polarização  $R_P$ .

A relação de EULER é de acordo com a equação (8).

$$e^{j\phi} = \cos\phi + (\text{sen}\phi)j \quad (8)$$

A partir da equação (7) e a partir da relação de EULER (equação 8), verifica-se que um gráfico onde o negativo do ângulo de fase é plotado na ordenada e 10 vezes o logaritmo da frequência é plotado na abscissa, obtém-se o valor puro da capacidade ( $W^{Cdl_{m\acute{a}x}}$ ), conforme mostra a parte inferior da Figura 67.

Ao elevar ao quadrado ambos os membros da equação (7) e depois multiplica-los pelo logaritmo, obtém-se a equação (9).

$$\log Z = -\log w - \log c \quad (9)$$

Ao plotar o log z em relação ao log w, obtém-se um gráfico similar à parte superior da Figura 67, onde a inclinação da reta entre a  $R_p$  e a  $R_s$  apresenta o valor -1 e nessa condição a frequência angular é máxima ( $W^{Cdl}_{máx}$ ). Com a ( $W^{Cdl}_{máx}$ ) e com a  $R_p$  é possível calcular a capacitância da dupla camada de acordo com a equação (10).

$$C_{DI} = \frac{1}{W^{Cdl}_{Max} R_p} \quad (10)$$

Sendo:

$C_{DI}$  é a capacitância da dupla camada.

$W^{Cdl}_{máx}$  é a frequência angular máxima.

Os parâmetros de impedância eletroquímica para o aço sem revestimento imerso no despolarizante estudado estão apresentados no Quadro 13.

QUADRO 13 – PARÂMETROS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA DO AÇO SEM REVESTIMENTO IMERSO NO DESPOLARIZANTE ESTUDADO.

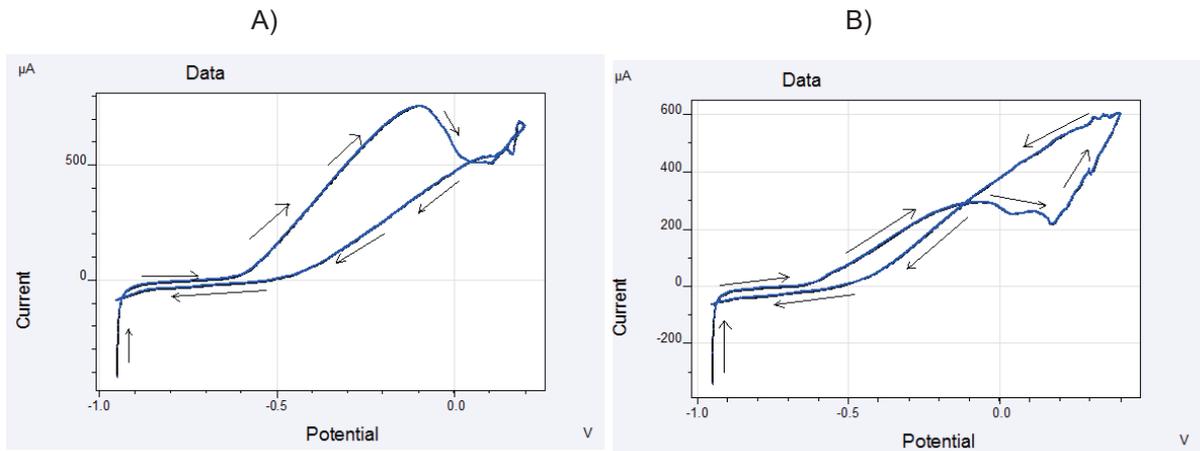
Parâmetros	Despolarizante; $\rho=2 \Omega m$ ; $pH=11,3$	
	Valores obtidos	Classificação
$R_p$ ( $k\Omega cm^2$ )	0,8	Média Agressividade
$w^{Cdl}_{max}$ (Hz)	2,5	Média Agressividade
$C_{DI}$ ( $\mu F/cm^2$ )	500	Média Agressividade

Fonte: O AUTOR, 2021

#### 4.9.4 Voltametria e potenciodinâmica anódica do aço em despolarizante

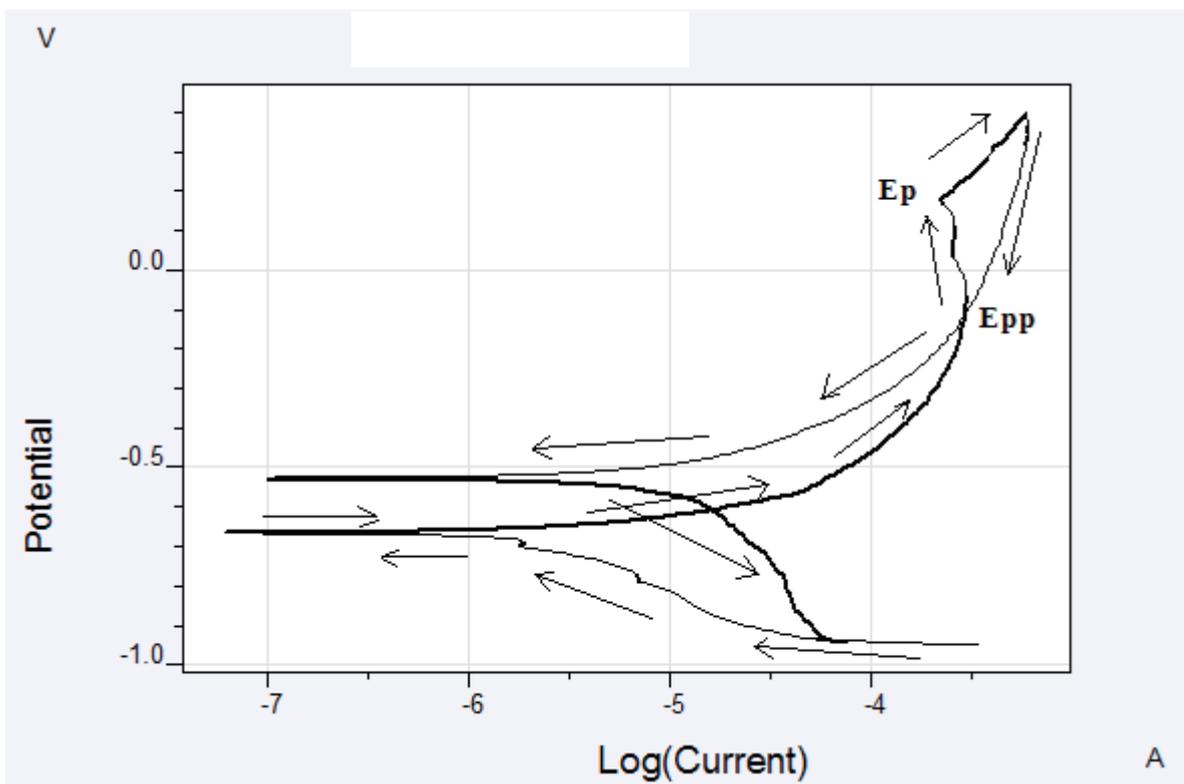
A obtenção da voltametria e/ou da potenciodinâmica anódica é realizada com o potencial inicial de - 1 000 mV medido pelo voltímetro. O potencial de vértice variou-se de zero a 400 mV, retornando ao potencial final de - 1 000 mV e a velocidade de varredura foi de 5 mV/s (vide Figura 68). Ao plotar i em função de E, obtém-se a voltametria do aço em despolarizante, conforme mostrado na Figura 68 e ao plotar E em função de log i, obtém-se a potenciodinâmica anódica do aço em despolarizante, conforme mostrado na Figura 69.

FIGURA 68: VOLTAMETRIA DO AÇO EM DESPOLARIZANTE A) ATÉ 200MV B) ATÉ 400MV



Fonte: O AUTOR, 2021

FIGURA 69: POTENCIODINÂMICA DO AÇO EM DESPOLARIZANTE ATÉ 400MV.



Fonte: O AUTOR, 2021

Tanto na voltametria quanto na potenciodinâmica anódica é muito importante o comportamento da curva nas proximidades do potencial de vértice. Para o aço contendo um óxido passivo, verifica-se um comportamento similar a Figura 68A, onde o retorno da curva se dá por baixo da curva de ida. Quando o retorno da curva se dá acima da curva de ida, é sinal de que existe pites passantes no óxido passivo,

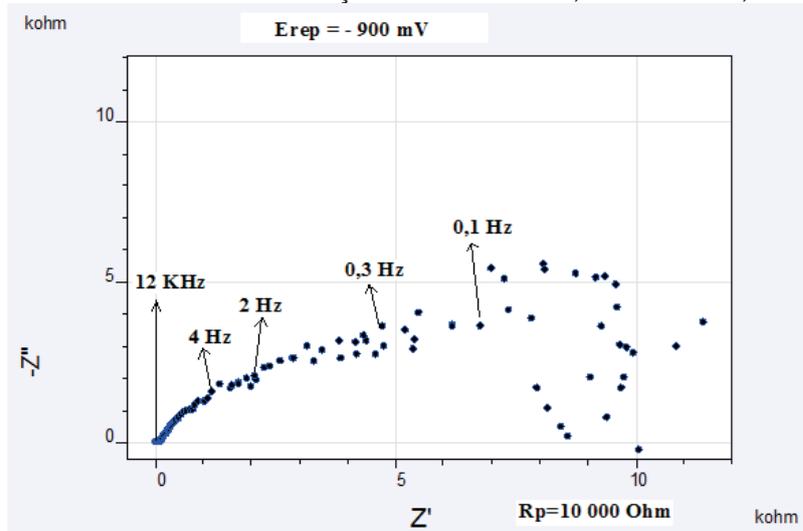
atingindo o metal base. Esses pites passantes podem ser confirmados pela curva potenciodinâmica anódica conforme mostra a Figura 69. Quando a curva de ida começa apresentar um aumento brusco de corrente, tem-se o potencial de pite ( $E_p$ ). Quando a curva de retorno cruza a curva de ida (vide Figura 69), tem-se o potencial de proteção do pite ( $E_{pp}$ ). O potencial de pite para o aço no despolarizante estudado está dentro do intervalo de 200 mV a 400 mV e pode ser observado na Figura 68. O potencial de proteção de pite encontra-se em  $-100$  mV e pode ser observado na Figura 68.

#### 4.10 ANÁLISE DOS RESULTADOS PARA AMOSTRAS REVESTIDAS.

##### 4.10.1 Impedância eletroquímica do alumínio e da liga alumínio-Zinco aspergido sobre o aço em despolarizante

A obtenção da resistência de polarização linear por intermédio da impedância eletroquímica para o alumínio aspergido em aço e imerso no despolarizante estudado foi obtida pela variação da frequência imposta no sistema. A faixa de frequência utilizada nos ensaios do sistema em estudo, foi 100 kHz a  $10^{-3}$  Hz. O diagrama foi construído no potencial de repouso ( $-530$  mV) e o potencial senoidal aplicado foi de 10 mV de amplitude (vide Figura 70). A partir da Figura 19, verifica-se que a  $R_p$  é próximo de 10 000 Ohms.

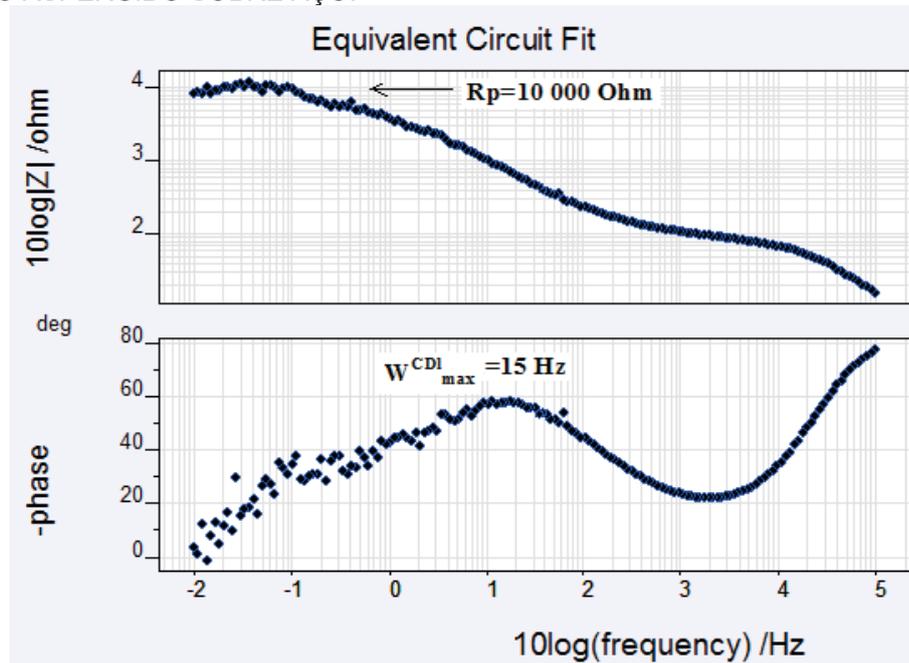
FIGURA 70: OBTENÇÃO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO PELO DIAGRAMA DE NYQUIST PARA O ALUMÍNIO ASPERGIDO SOBRE AÇO  $E_{rep} = -530$  mV; 100 KHZ A 0,01 Hz;  $\sim 10$  mV.



Fonte: O AUTOR, 2021

De acordo com os diagramas de BODE, Ao plotar o  $\log z$  em relação ao  $\log w$ , obtém-se um gráfico similar à parte superior da Figura 71, onde a inclinação da reta apresenta o valor -1 e nessa condição a frequência angular é máxima ( $W^{Cdl_{m\acute{a}x}}$ ). Com a frequência angular máxima ( $W^{Cdl_{m\acute{a}x}}$ ) é possível obter a capacitância da dupla camada. A partir da Figura 71, verifica-se que a ( $W^{Cdl_{m\acute{a}x}}$ ) é próximo de 15 Hz e a capacitância da dupla camada está próximo de 6  $\mu F/cm^2$ .

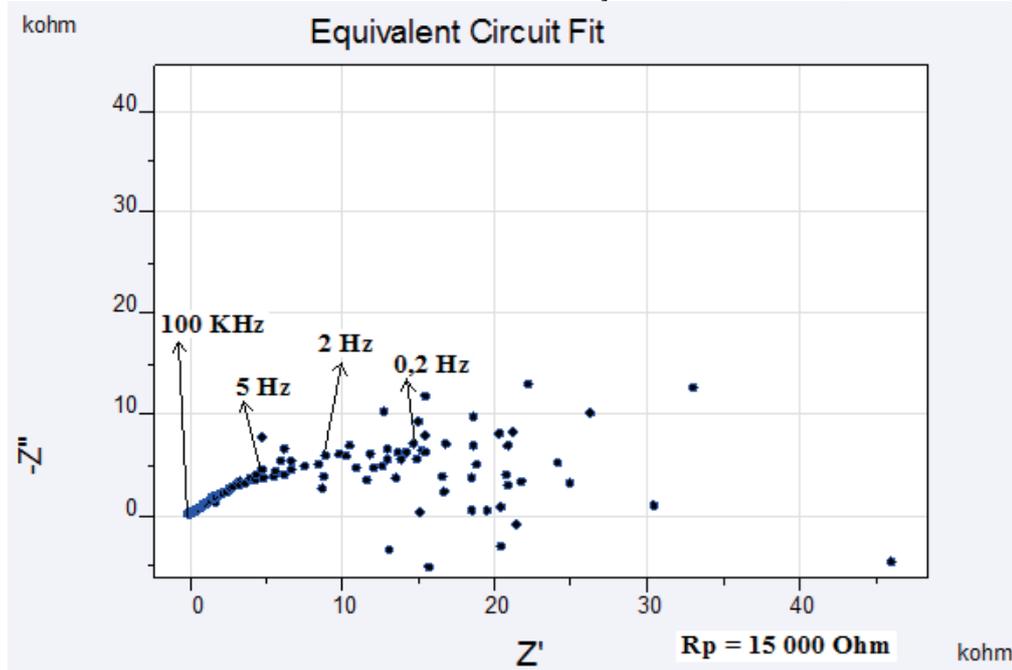
FIGURA 71: OBTENÇÃO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO PELO DIAGRAMA DE BODE PARA O ALUMÍNIO ASPERGIDO SOBRE AÇO.



Fonte: O AUTOR, 2021

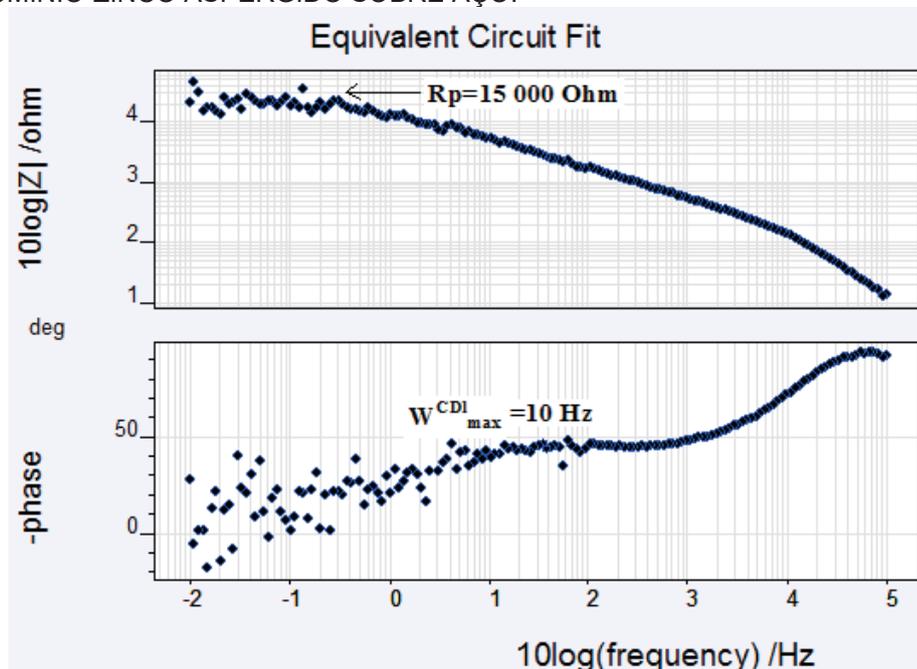
Para a liga de alumínio zinco aspergido sobre o aço e imerso no despolarizante estudado, o diagrama foi construído no potencial de repouso ( - 670 mV) e o potencial senoidal aplicado foi de 10 mV de amplitude (vide Figura 72). A partir da Figura 72, verifica-se que a  $R_p$  é próximo de 15 000 Ohms.

FIGURA 72: OBTENÇÃO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO PELO DIAGRAMA DE NYQUIST PARA A LIGA ALUMÍNIO-ZINCO ASPERGIDO SOBRE AÇO EREP.=-670 MV; 100 KHZ A 0,01 HZ.



Fonte: O AUTOR, 2021

FIGURA 73: OBTENÇÃO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO PELO DIAGRAMA DE BODE PARA A LIGA ALUMÍNIO-ZINCO ASPERGIDO SOBRE AÇO.



Fonte: O AUTOR, 2021

A partir da Figura 73, verifica-se que a  $(W^{Cdl}_{\text{máx}})$  é próximo de 10 Hz e pela equação (10) determina-se uma capacitância da dupla camada próximo de  $6\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ .

Com o objetivo de verificar o desempenho dos revestimentos aspergidos de alumínio e da liga Al-Zn sobre o aço, construiu-se o Quadro 14.

QUADRO 14 – PARÂMETROS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA DO AÇO SEM REVESTIMENTO, DO ALUMÍNIO E LIGA ALUMÍNIO ZINCO ASPERGIDOS IMERSOS EM GEL DESPOLARIZANTE,  $\rho=2 \Omega \text{ m}$ ;  $\text{pH}=11,30$ .

Parâmetros	Aço	Al Asp	Al-Zn
$R_p$ ( $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ )	0,8	10	15
$w_{\text{max}}^{\text{CDI}}$ (Hz)	2,5	15	10
$C_{\text{DI}}$ ( $\mu\text{F/cm}^2$ )	500	6	6

Fonte: O AUTOR, 2021

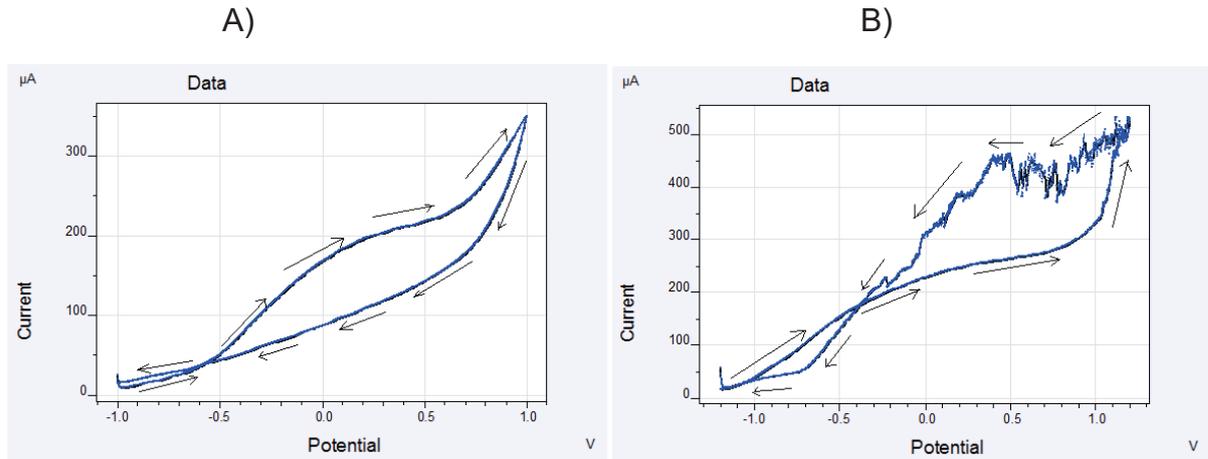
O Quadro 14 mostra que a capacitância do aço sem revestimento é bem maior do que a capacitância das amostras revestidas. Este comportamento condutivo do aço sem revestimento, pode estar relacionado com os óxidos de ferro formado na superfície do aço sem revestimento. Esses óxidos devem estar com bastante defeitos vacantes.

Com relação às amostras revestidas, observa-se que a capacitância da liga Al-Zn está muito próxima da capacitância do alumínio aspergido. O Quadro 14 mostra que a  $R_p$  do aço sem revestimento é bem menor do que a  $R_p$  das amostras revestidas, mostrando que a oxidação das amostras aspergidas são bem menores que a oxidação do aço sem revestimento.

#### 4.10.2 Voltametria e potenciodinâmica anódica do alumínio e da liga alumínio-zinco aspergido sobre o aço e imerso em despolarizante

A obtenção da voltametria e/ou da potenciodinâmica anódica para o alumínio aspergido é realizada com o potencial inicial de - 1000 mV medido pelo voltímetro. O potencial de vértice variou-se de 1 000 mV a 1 200 mV, retornando ao potencial final de - 1000 mV e a velocidade de varredura foi de 5 mV/s (vide Figura 74).

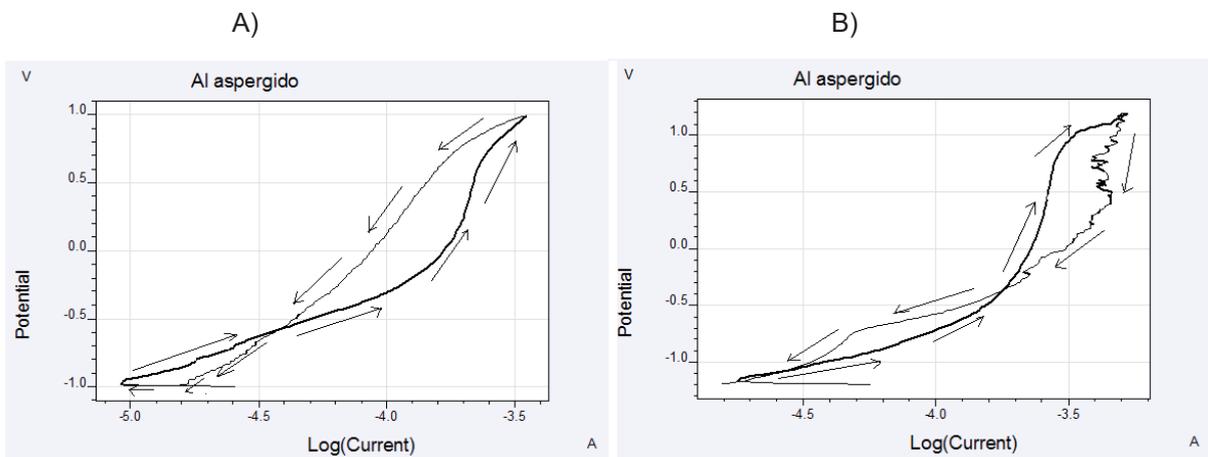
FIGURA 74: VOLTAMETRIA DO AL EM DESPOLARIZANTE A) ATÉ 1000MV B) ATÉ 1200MV



Fonte: O AUTOR, 2021

Ao plotar  $E$  em função de  $\log i$ , obtém-se a potenciodinâmica anódica do alumínio aspergido sobre o aço e imerso em despolarizante, conforme mostra a Figura 75.

FIGURA 75: POTENCIDINAMICA ANÓDICA DO AL EM DESPOLARIZANTE A) ATÉ 1000MV B) ATÉ 1200MV



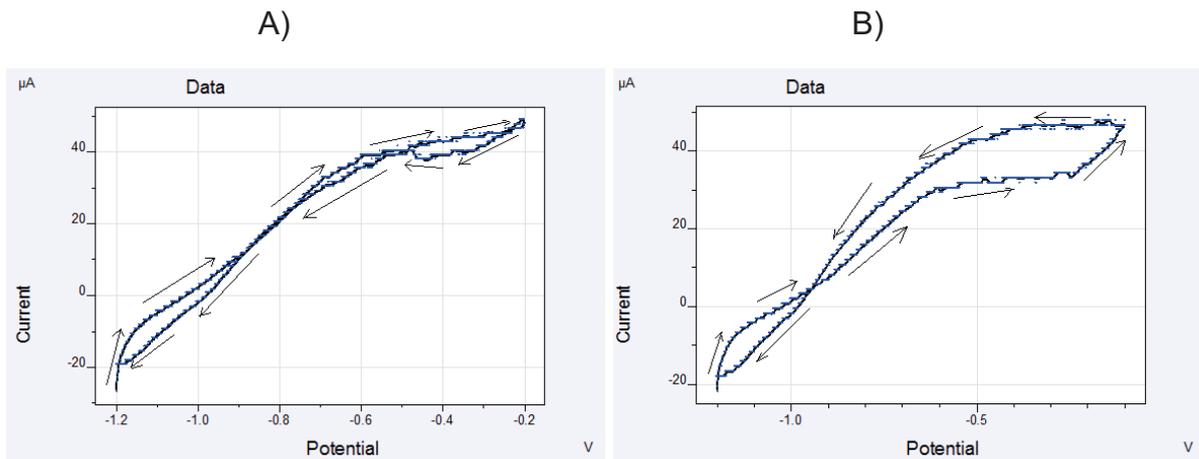
Fonte: O AUTOR, 2021

Tanto na voltametria quanto na potenciodinâmica anódica é muito importante o comportamento da curva nas proximidades do potencial de vértice. Para o aço contendo um óxido passivo, verifica-se um comportamento similar a Figura 74A, onde o retorno da curva se dá por baixo da curva de ida. Quando o retorno da curva se dá acima da curva de ida, é sinal de que existe pites passantes no óxido passivo, atingindo o metal base. Esses pites passantes podem ser confirmados pela curva

potenciodinâmica anódica conforme mostra a Figura 75B. Quando a curva de ida começa apresentar um aumento brusco de corrente, tem-se o potencial de pite ( $E_p$ ). Quando a curva de retorno cruza a curva de ida (vide Figura 75), tem-se o potencial de proteção do pite ( $E_{pp}$ ). O potencial de pite está dentro do intervalo de 1 000 mV a 1 200 mV e pode ser observado na Figura 74. O potencial de proteção encontra-se em  $-350$  mV e pode ser observado na Figura 75B.

A obtenção da voltametria e/ou da potenciodinâmica anódica para a liga alumínio-zinco aspergido em aço e imerso no despolarizante estudado, é realizada com o potencial inicial de  $-1\ 200$  mV medido pelo voltímetro. O potencial de vértice variou-se de  $-200$  mV a  $-100$  mV, retornando ao potencial final de  $-1\ 200$  mV e a velocidade de varredura foi de  $5$  mV/s (vide Figura 76).

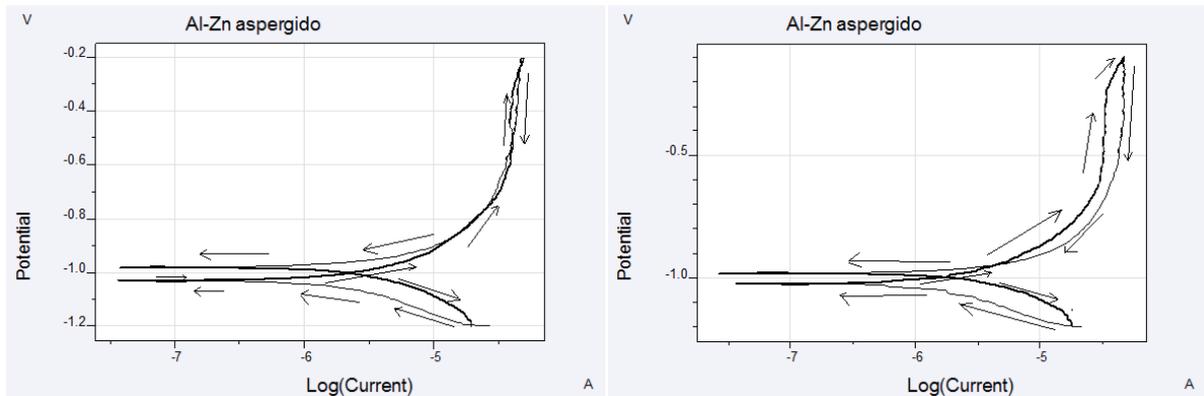
FIGURA 76: VOLTAMETRIA DA LIGA AL-ZN EM DESPOLARIZANTE A) ATÉ  $-200$  MV B) ATÉ  $-100$  MV.



Fonte: O AUTOR, 2021

Ao plotar  $E$  em função de  $\log i$ , obtém-se a potenciodinâmica anódica da liga alumínio-zinco aspergido sobre o aço e imerso no despolarizante estudado, conforme mostra a Figura 77.

FIGURA 77: POTENCIODINAMICA ANÓDICA DA LIGA AL-ZN EM DESPOLARIZANTE A) ATÉ - 200MV B) ATÉ - 100MV.



Fonte: O AUTOR, 2021

Para a liga alumínio-zinco aspergido em aço e imerso no despolarizante estudado, o potencial de pite está dentro do intervalo de - 200 mV a - 100 mV e pode ser observado na Figura 76. O potencial de proteção encontra-se em - 930 mV e pode ser observado na Figura 77B.

#### 4.11 ANÁLISE DE RESULTADOS PARA AMOSTRAS ASPERGIDAS COM BENTONITA.

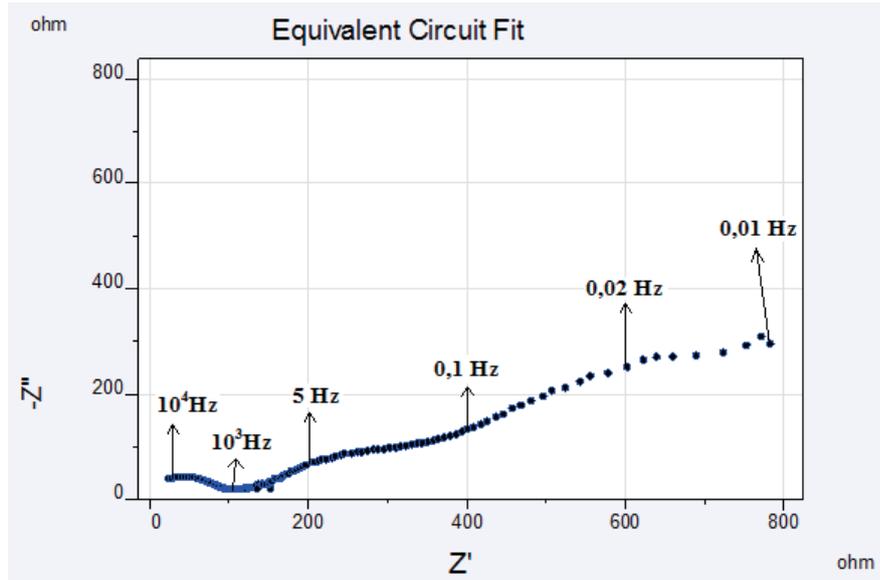
O objetivo principal deste item é estudar os revestimentos, alumínio com bentonita e liga Al-Zn com bentonita, usando técnicas eletroquímicas para avaliar o comportamento dos revestimentos aspergidos em aço carbono por aspersão térmica chama-pó e imerso no despolarizante estudado.

##### 4.11.1 Impedância eletroquímica do alumínio com bentonita e da liga alumínio-Zinco com bentonita aspergidos sobre o aço e imersos em despolarizante

A obtenção da resistência de polarização linear por intermédio da impedância eletroquímica para o alumínio com bentonita aspergido em aço e imerso no despolarizante estudado foi obtida pela variação da frequência imposta no sistema.

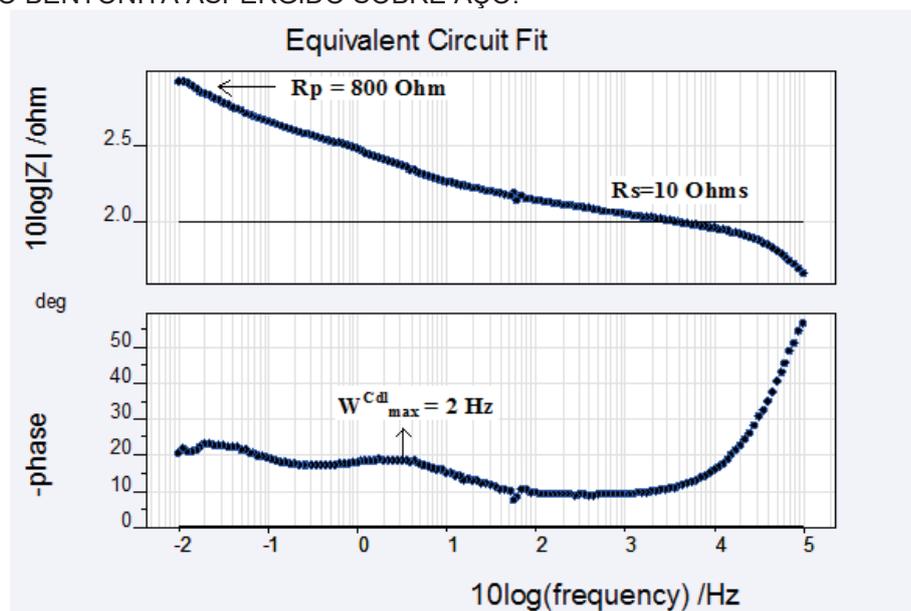
A faixa de frequência utilizada nos ensaios do sistema em estudo, foi 100 kHz a  $10^{-3}$  Hz. O diagrama foi construído no potencial de repouso ( - 1 140 mV) e o potencial senoidal aplicado foi de 10 mV de amplitude (vide Figura 78). A partir da Figura 78, não foi possível identificar o valor da  $R_p$ .

FIGURA 78: OBTENÇÃO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO PELO DIAGRAMA DE NYQUIST PARA O ALUMÍNIO COM BENTONITA ASPERGIDO SOBRE AÇO EREP.= - 1140 mV; 100 KHZ A 0,01 HZ; ~10 mV.



Fonte: O AUTOR, 2021

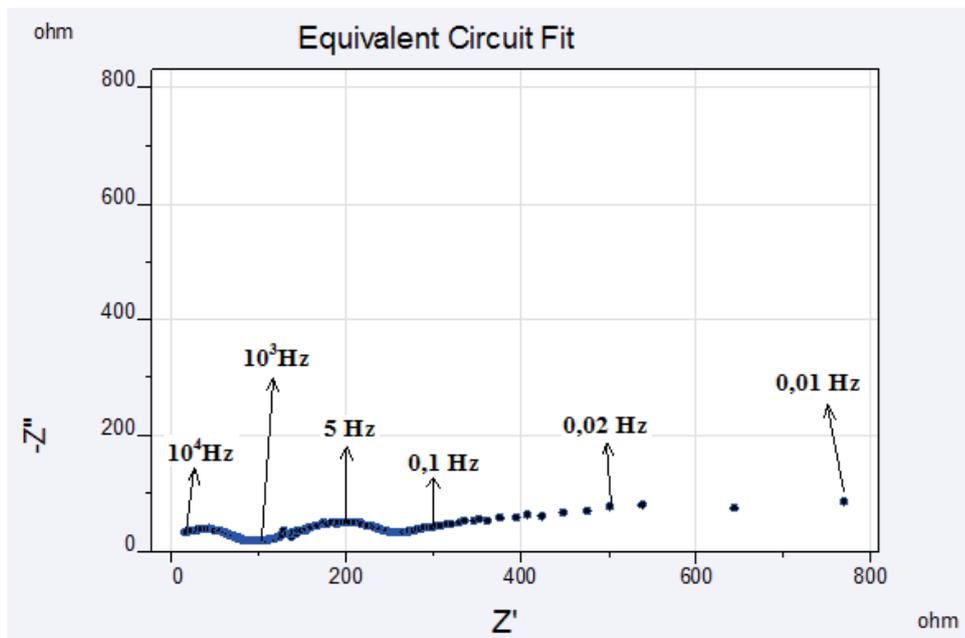
FIGURA 79: OBTENÇÃO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO PELO DIAGRAMA DE BODE PARA O ALUMÍNIO BENTONITA ASPERGIDO SOBRE AÇO.



Fonte: O AUTOR, 2021

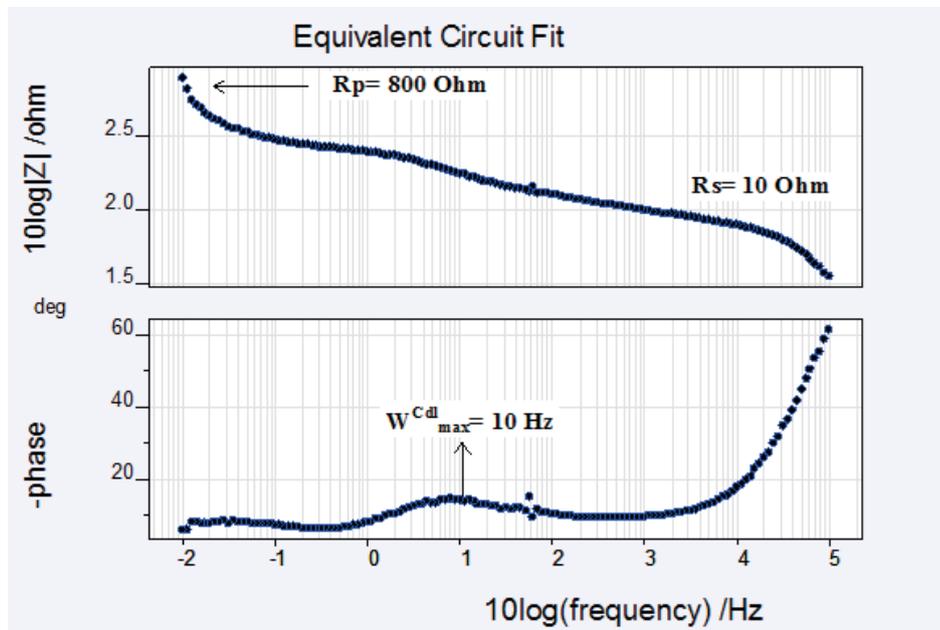
De acordo com os diagramas de BODE, ao plotar o  $\log z$  em relação ao  $\log w$ , obtém-se um gráfico similar à parte superior da Figura 79, onde a inclinação da reta apresenta o valor -1 e nessa condição a frequência angular é máxima ( $W^{Cdl_{m\acute{a}x}}$ ). Com a frequência angular máxima ( $W^{Cdl_{m\acute{a}x}}$ ) é possível obter a capacitância da dupla camada. A partir da Figura 79, verifica-se que a ( $W^{Cdl_{m\acute{a}x}}$ ) é próximo de 2 Hz. Para valores elevados de frequência, o capacitor de circuito equivalente permite a passagem da corrente e a impedância total  $Z$  corresponde apenas a componente resistiva  $R_s$ . Em geral, o conhecimento da resistência de polarização  $R_p$  é suficiente quando se deseja comparar a agressividade de diferentes sistemas ou a eficácia do sistema de proteção anticorrosiva. Como o nosso despolarizante estudado é bastante condutivo (próximo de 10  $\Omega$ ), então despreza-se a  $R_s$ . Assim a  $R_p$  pode ser obtida para baixas frequências (vide Figura 79). Conforme mostra a parte superior da Figura 79, a  $R_p$  para o alumínio com bentonita aspergido é próximo de 800  $\Omega$  e a capacitância da dupla camada está próximo de 625  $\mu F/cm^2$ .

FIGURA 80: OBTENÇÃO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO PELO DIAGRAMA DE NYQUIST PARA A LIGA ALUMÍNIO-ZINCO COM BENTONITA ASPERGIDO SOBRE AÇO EREP. = - 1220 MV; 100 KHZ A 0,01 HZ; ~10 MV.



Fonte: O AUTOR, 2021

FIGURA 81: OBTENÇÃO DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO PELO DIAGRAMA DE BODE PARA A LIGA ALUMÍNIO-ZINCO BENTONITA ASPERGIDO SOBRE AÇO.



Fonte: O AUTOR, 2021

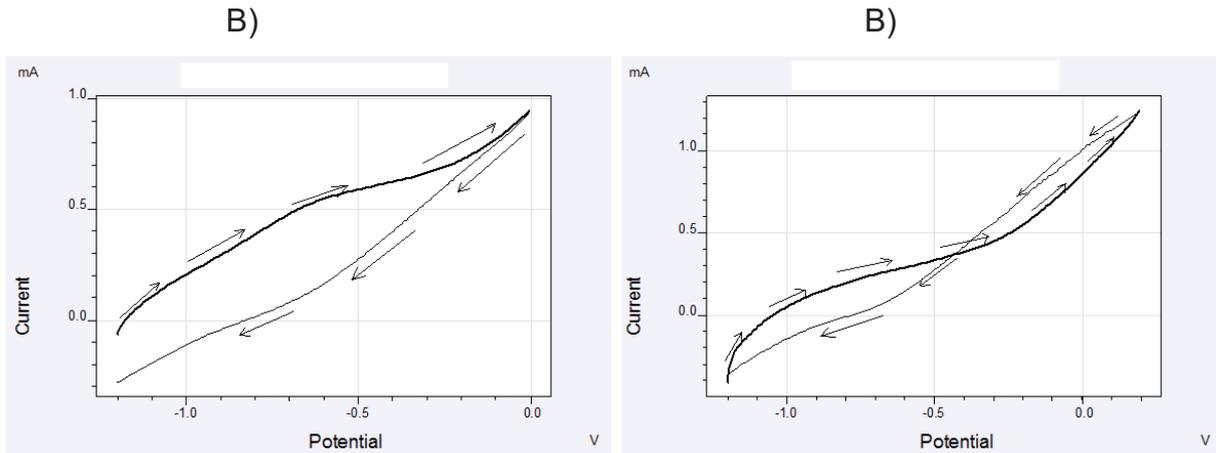
Pela Figura 80, foi impossível obter a  $R_p$ , no entanto, a partir da Figura 81, verifica-se que a  $R_p$  é próximo de 800  $\Omega$ . Pela parte inferior da Figura 81, verifica-se que a  $(W^{cdl}_{\text{máx}})$  é próximo de 10 Hz. Como o nosso despolarizante estudado é bastante condutivo (próximo de 10  $\Omega$ ), então despreza-se a  $R_s$ . Assim a  $R_p$  pode ser obtida para baixas frequências (vide Figura 81). Conforme mostra a parte superior da Figura 81, a  $R_p$  para a liga alumínio-zinco com bentonita aspergido sobre aço carbono e imerso no despolarizante estudado, é próximo de 800  $\Omega$  e a capacitância da dupla camada calculada por intermédio da equação 10, está próximo de 125  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$

#### 4.11.2 Voltametria e potenciodinâmica anódica do alumínio com bentonita e da liga alumínio-zinco com bentonita aspergido sobre o aço e imerso em despolarizante

A obtenção da voltametria e/ou da potenciodinâmica anódica para o alumínio com bentonita aspergido e imerso no despolarizante estudado é realizada com o

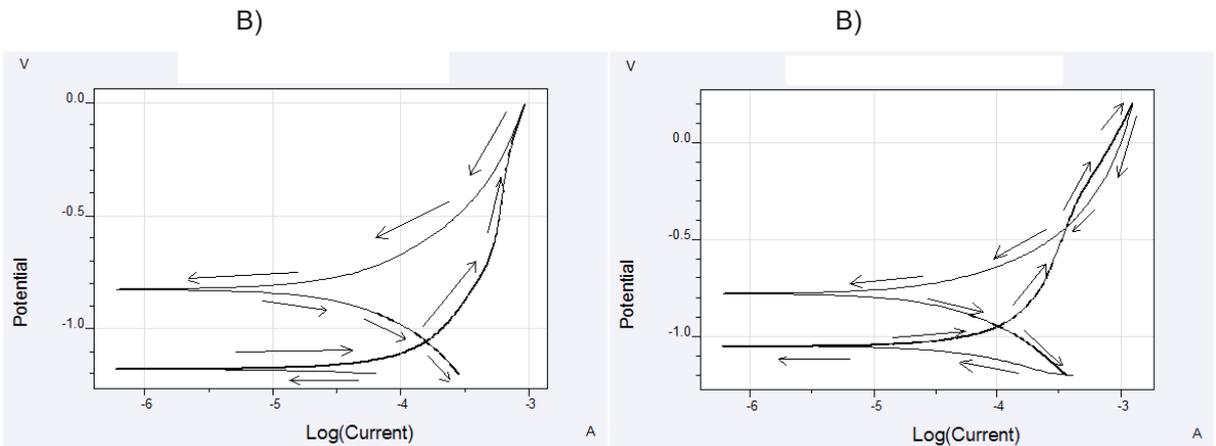
potencial inicial de -1 200 mV medido pelo voltímetro. O potencial de vértice variouse de zero a 200 mV, retornando ao potencial final de -1 200 mV e a velocidade de varredura foi de 5 mV/s (vide Figura 82).

FIGURA 82: VOLTAMETRIA DO ALUMÍNIO COM BENTONITA EM DESPOLARIZANTE A) ATÉ 0 MV B) ATÉ 200 MV



Fonte: O AUTOR, 2021

FIGURA 83: POTENCIDINAMICA ANÓDICA DO ALUMÍNIO COM BENTONITA EM DESPOLARIZANTE A) ATÉ 0 MV B) ATÉ 200 MV.



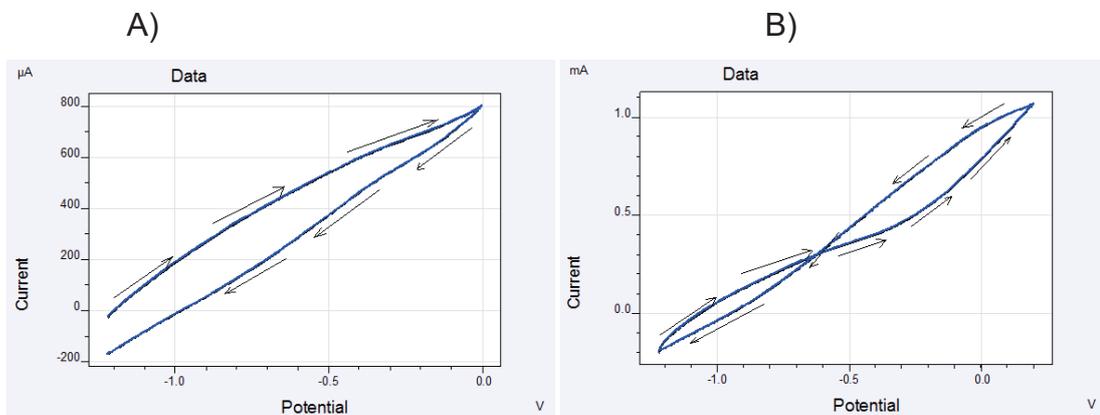
Fonte: O AUTOR, 2021

Ao plotar E em função de log i, obtém-se a potenciodinâmica anódica do alumínio com bentonita aspergido sobre o aço e imerso em despolarizante, conforme mostra a Figura 83. Para o alumínio com bentonita aspergidos sobre o aço e imerso no despolarizante estudado, o potencial de pite está dentro do intervalo de

zero a 200 mV e pode ser observado na Figura 82. O potencial de proteção encontra-se em  $-400$  mV e pode ser observado na Figura 83B.

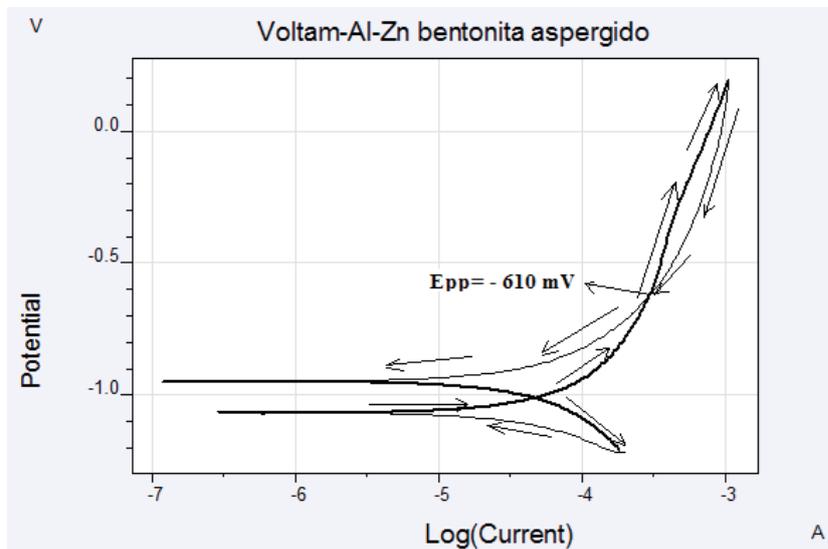
A obtenção da voltametria e/ou da potenciodinâmica anódica para a liga alumínio-zinco com bentonita aspergido sobre aço carbono e imerso no despolarizante estudado é realizada com o potencial inicial de  $-1\ 220$  mV medido pelo voltímetro. O potencial de vértice variou-se de zero a 200 mV, retornando ao potencial final de  $-1\ 220$  mV e a velocidade de varredura foi de 5 mV/s (vide Figura 84).

FIGURA 84: VOLTAMETRIA DA LIGA ALUMÍNIO-ZINCO COM BENTONITA EM DESPOLARIZANTE. A) ATÉ 0 MV B) ATÉ 200 MV



Fonte: O AUTOR, 2021

FIGURA 85: POTENCIDINAMICA ANÓDICA DA LIGA ALUMÍNIO-ZINCO COM BENTONITA ASPERGIDO EM AÇO CARBONO E IMERSO EM DESPOLARIZANTE ATÉ 200 MV.



Fonte: O AUTOR, 2021

Ao plotar E em função de  $\log i$ , obtém-se a potenciodinâmica anódica da liga alumínio-zinco com bentonita aspergido sobre o aço carbono e imerso em despolarizante, conforme mostra a Figura 85. Para a liga alumínio-zinco com bentonita aspergidos sobre o aço carbono e imerso no despolarizante estudado, o potencial de pite está dentro do intervalo de zero a 200 mV e pode ser observado na Figura 84. O potencial de proteção de pite encontra-se em - 610 mV e pode ser observado na Figura 85.

A introdução da Bentonita durante a aspersão térmica do alumínio sobre aço carbono, apresenta um grande avanço na melhoria do efeito de proteção catódica existente no revestimento aspergido. A presença da bentonita desloca o potencial de repouso do alumínio aspergido (próximo de - 600 mV vs eletrodo de Ag/AgCl saturado) para valores próximos de - 1 150 mV.

A introdução da Bentonita durante a aspersão térmica da liga alumínio-zinco sobre aço carbono, apresenta um grande avanço na melhoria do efeito de proteção catódica existente na liga Al-zn com bentonita aspergido. A presença da bentonita desloca o potencial de repouso da liga Al-Zn aspergido para valores próximos de - 1 220 mV.

#### **4.11.3 Comparação entre a liga alumínio-zinco e o uso da bentonita junto com alumínio aspergido sobre o aço e imerso em despolarizante**

Pelos resultados de impedância eletroquímica, ao comparar a Figura 71 com a Figura 73, verifica-se que a capacitância do revestimento do alumínio sobre aço carbono se manteve próximo de  $6\mu\text{F}/\text{cm}^2$ , quando colocou-se zinco junto com alumínio (liga Al-Zn). Isso mostra que a qualidade do revestimento se manteve inalterada. Por outro lado, ao comparar a Figura 71 com a Figura 79, verifica-se que a capacitância do revestimento do alumínio sobre aço carbono aumentou de  $6\mu\text{F}/\text{cm}^2$  para  $625\mu\text{F}/\text{cm}^2$ , quando colocou-se a bentonita. Isso mostra que a qualidade do revestimento ficou condutiva, possivelmente devido a maior quantidade de íons dentro dos poros do revestimento.

Pelos resultados de voltametria cíclica, ao comparar a Figura 74 com a Figura 76, verifica-se que a possibilidade da presença de pites passantes no revestimento do alumínio sobre aço carbono que está no intervalo de (1 000 a 1 200) mV fica facilitado para o intervalo de (- 200 a - 100)mV, quando coloca zinco junto com

alumínio sobre aço, mostrando uma diminuição da qualidade do revestimento ao colocar o zinco (formando a liga Al-Zn).

Pelos resultados de voltametria cíclica, ao comparar a Figura 74 com a Figura 82, verifica-se que a possibilidade da presença de pites passantes no revestimento do alumínio sobre aço carbono que está no intervalo de (1 000 a 1 200) mV fica facilitado para o intervalo de (0 a 200)mV, quando coloca bentonita junto com alumínio sobre o aço mostrando uma diminuição da qualidade do revestimento ao colocar bentonita, porém fica um pouco melhor quando compara a presença de bentonita em relação à liga de Al-Zn.

Pelos resultados das curvas potenciodinâmicas anódicas, ao comparar a Figura 75 com a Figura 77, verifica-se que a proteção dos pites passantes no revestimento do alumínio sobre aço carbono, fica dificultada quando adiciona o zinco (liga Al-Zn), pois sai de - 350 mV e vai para o potencial de proteção em - 950 mV. Enquanto que ao adicionar a bentonita a qualidade da camada não fica tão dificultada, pois o potencial de proteção sai de - 350 mV e vai apenas para - 400 mV.

Pela técnica de impedância, pode-se dizer que a liga Al-Zn aspergida sobre aço é melhor do que apenas acrescentar bentonita junto com alumínio durante o processo de aspersão térmica.

Pela técnica potenciodinâmica anódica, pode-se dizer que a liga Al-Zn aspergida sobre aço não fica tão bom quanto fica, quando apenas acrescenta bentonita junto com alumínio durante o processo de aspersão térmica.

#### **4.11.4 Melhoria obtida na liga alumínio-zinco ao adicionar bentonita**

Pelos resultados de impedância eletroquímica, ao comparar a Figura 73 com a Figura 81, verifica-se que a capacitância do revestimento da liga alumínio-zinco sobre aço carbono aumentou de  $6\mu\text{F}/\text{cm}^2$  para  $125\mu\text{F}/\text{cm}^2$ , quando colocou-se a bentonita. Isso mostra que a qualidade do revestimento ficou condutiva, possivelmente devido a maior quantidade de íons dentro dos poros do revestimento.

Pelos resultados de voltametria cíclica, ao comparar a Figura 76 com a Figura 84, verifica-se que a possibilidade da presença de pites passantes no revestimento da liga alumínio-zinco sobre aço carbono que está no intervalo de (- 200 a - 100) mV

ficou dificultada para o intervalo de (0 a 200)mV, mostrando um aumento da qualidade do revestimento ao colocar a bentonita na liga.

Pelos resultados das curvas potenciodinâmicas anódicas, ao comparar a Figura 77 com a Figura 85, verifica-se que a proteção dos pites passantes no revestimento da liga alumínio-zinco sobre aço carbono, fica facilitada quando adiciona bentonita, pois sai de  $-930$  mV e vai para o potencial de proteção em  $-610$  mV.

Pelo descrito acima, pode-se dizer que a liga Al-Zn aspergida sobre aço fica com uma melhor qualidade quando acrescenta bentonita durante o processo de aspersão térmica.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta pesquisa permitiu o estudo da adição de Bentonita, sendo ela um tipo de argila, a liga já existente e explorada para proteção frente a corrosão Alumínio-Zinco (70%-30%). Assim, com os resultados apresentados pode-se constituir uma nova liga pó para deposição via aspersão térmica chama-pó.

Após a caracterização do revestimento, análise e discussão dos resultados obtidos tanto no aspecto mecânico, microestrutural e eletroquímico, destaca-se as seguintes conclusões:

- O material tem bom comportamento mecânico de aderência para deposições até 350  $\mu\text{m}$ , pois após esta margem, o material apresentou trincas e foi rejeitado, isto, em aspecto de corrosão eletroquímica facilitaria o aceleração do efeito corrosão no substrato.
- Nas imagens de MEV foi possível verificar que o material não apresentou trincas e nem rachaduras no revestimento, facilitando e corroborando para que os testes eletroquímicos fossem tão satisfatórios. A maior densidade do revestimento, menor porosidade e maior espessura, forneceram maior resistência à corrosão, devido a maior aderência e deformação das partículas, dificultando o avanço da corrosão.
- A introdução da Bentonita durante a aspersão térmica do alumínio sobre aço carbono, apresenta um grande avanço na melhoria do efeito de proteção catódica existente no revestimento aspergido. A presença da bentonita desloca o potencial de repouso do alumínio aspergido (próximo de  $-600$  mV vs eletrodo de Ag/AgCl saturado) para valores próximos de  $-1150$  mV.
- A introdução da Bentonita durante a aspersão térmica da liga alumínio-zinco sobre aço carbono, apresenta um grande avanço na melhoria do efeito de proteção catódica existente na liga Al-zn com bentonita

aspergido. A presença da bentonita desloca o potencial de repouso da liga Al-Zn aspergido para valores próximos de  $-1\ 220$  mV.

- A liga Al-Zn aspergida sobre aço é melhor do que o uso da bentonita junto com alumínio puro durante o processo de aspersão térmica.
- A liga Al-Zn aspergida sobre aço fica com uma melhor qualidade quando acrescenta bentonita durante o processo de aspersão térmica.

## 5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base na execução desta pesquisa, foi possível destacar algumas sugestões para trabalhos futuros, são elas:

- Otimização dos parâmetros de aspersão, sendo eles: distância, e pré-aquecimento;
- Variar a quantidade de Bentonita na liga aumentando a % e analisando qual o efeito nos ensaios mecânicos e eletroquímicos;
- Estudar o comportamento do revestimento para substratos de Aço Inoxidável e Aço galvanizado.
- Estudar o comportamento da liga adicionando outros tipos de argila que tenham um percentual alto de alumínio em sua composição.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A.J.BARD, **Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements**, Marcel Dekker Inc., Vol. II (1985) 53-123

AMERICAN WELDING SOCIETY. **Thermal spraying technology**. Miami, 1985, 184p.

ARAUJO, J., BASTOS, I., SENA, L. SOARES, G. **Síntese Da Hidroapatita E Refinamento Estrutural Por Difração De Raio-X**. Quimica Nova. Vol. 30, N. 8. 2007. Pag. 1853-1859.

ASM, **American Society for Metals. Friction, lubrication and wear technology. Metals Handbook**. v. 18. 1992.

ASTM G3-13. **Standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing** (2014) 7pg.

AWS, American Welding Society. **Thermal Spray: practice, theory, and application**. Estados Unidos, Florida, 1985.

BARD, A. J., **Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements**, Marcel Dekker Inc., Vol. II (1985) 53-123.

BARD, A.J. & FAULKNER, L.R. – **Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications** – John Wiley & Sons Inc: (1980).

BERNDT, C. C., BERNECKI, T., et.al, **Handbook of Thermal Spray Technology**, ASM International, 2004.

BERNSTEIN, H. L. **High temperature coatings for industrial gas turbine users**. San Antonio, Texas, USA, 1998. <Disponível em <<http://turbolab.tamu.edu/proc/turboproc/T28/Vol28018.pdf>>. Acesso em agosto de 2014.

BHUSHAN, B., and GUPTA, B. K., **Handbook of Tribology: Material Coating and Surface Treatments**, McGraw-Hill, New York, 1991

BLÜCHER, D. B.; LINDSTROM, R.; SVENSSON, J.-E.; JOHANSSON, L.-G. **The effect of CO<sub>2</sub> on the NaCl-induced atmospheric corrosion of aluminium**. *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, p. B127-B131, 2001.

BOOTH, G.H.; COOPER, A.W.; COOPER, P.M.; WAKERLEY, D.S.; “**British Corrosion Journal**” 2, 104, 1967.

BUTLER, J.T. e MORROW, H. **Corrosion performance of thermal sprayed zinc-aluminium alloys**. Report by zinc institute inc., New York, (1988), 19p.

CASTELETTI, L. C., FERNANDES, F. A. P., TAKEYA, G. S., PICON, C. A., TREMILIOSI-FILHO, G. **Avaliação da resistência à corrosão do aço AISI 420**

**depositado por processos variados de aspersão térmica.** Rem: Revista Escola de Minas, v. 63, p. 87-90, 2010.

CHALIAMPALIAS, D.; VOURLIAS, G; PAVLIDOU, E; STERGILOUDIS, G.; SKOLIANOS, S.; CHRISAFIS, K. **High temperature oxidation and corrosion in marine environments of thermal spray deposited coatings,** *Applied Surface Science*, vol. 255, p. 3104-3111, 2008.

CLARE, J.H.; CRAWMER, D.E. **Thermal Spray Coatings.** In : **American Society for Metals. Surface cleaning, finishing, and coating.** Ohio, v. 5, p. 361-374, 1982.

DEPARTMENT OF TRANSPORTATION; “*Method for Estimating the Service Life of Steel Culverts – Test 643*”, California, US, 1999.

DUTRA, A. C. & NUNES, P. L., **PROTEÇÃO CATÓDICA. TÉCNICA DE COMBATE À CORROSÃO,** EDITORA MCKLAUSEN, 1987.

Erickson, L.C., Hawthorne, H.M., Troczynski T., **Correlations between microstructural parameters, micromechanical properties and wear resistance of plasma sprayed ceramic coatings,** *Wear*, v. 250, nº 1-12, p. 569–575, out. 2001.

Factor, M., Roman, I., **Microhardness as a simple means of estimating relative wear resistance of carbide thermal spray coatings: part 1.** Characterization of Cemented carbide coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, v. 11, nº 4, p. 468-481, dez. 2002

Factor, M., Roman, I., **Vickers microindentation of WC-12%Co thermal spray coating Part 1: statistical analysis of microhardness data,** *Surface & Coatings Technology*, v. 132, nº 2-3, p.181-193, out. 2000

FERRANTE, M., **Seleção de Materiais,** Editora da UFSCar, São-Carlos, S.P., 1996.

FLAME SPRAY TECHNOLOGIES – FST. **What is thermal spray? Company.** Acesso em junho de 2020. Disponível em: < <http://www.fst.nl/about/thermal-spray-proceswhat-is-thermal-spray/>>.

FLETCHER, R.K. **Zinc & aluminium metal spraying for the prevention of corrosion,** Nov. (1986), pp.C14-C16.

FONTANA, G. M., **Corrosion Engineering,** McGraw-Hill, International Editions, Third Edition, 1987.

GENTIL, V. **Corrosão.** 6. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2011, 360 p.

GENTIL, V., **CORROSÃO,** 2A ED., LTC S.A., 1996.

GIRARD, R., “*Corrosion Trait. Protec. Fin*”, 18,75, 1970.

GOMES, M.N.V. **Desenvolvimento do compósito de alumínio de ferro manométrico em matriz de alumínio para revestimento depositado por aspersão térmica chama a pó.** Tese de doutorado UFPR (2016). 291 pg.

HEINRICH, Peter. Thermal spraying - facts and state-of-the-art. **Sonder e Druck.**

**Hoellriegelskreuth**, v. 10, p.3-28, Out. 1992.

HORTON, J.B. **Alumínum-zinc alloys as sacrificial coatings.** In: LEIDHEISER H. Ed. **Corrosion control by coatings.** Princeton, Science Press, (1978), pp. 59-73.

HOWES, JR., C. P. **Thermal Spraying: Processes, Preparation, Coatings and Applications.** Welding Journal, AWS, V. 73, No. 4, 1994, pp. 47-51

IRISSOU, E., LEGOUX, J-G., RYABININ, A. N., JODOIN, B., MOREAU, C. **Review on cold spray process and technology: part I - intellectual property.** Journal of Thermal Spray Technology, vol. 17, p. 495–516, 2008.

IRVING, B., et. al., **The HVOF Process: The Hottest Topic in the Thermal Spray Industry,** Welding Journal, July, p.25-30, 1993.

JIANG, Q.; MIAO, Q.; LIANG, W.; YING, F.; TONG, F.; XU, Y.; REN, B.; YAO, Z.; ZHANG, P. **Corrosion behavior of arc sprayed Al–Zn–Si–RE coatings on mild steeling 3.5 wt% NaCl solution,** *Electrochimica Acta*, vol. 115, p. 644–656, 2014.

JONES, W.R. **Bentonite rods assure ground rod installation in problems soils.** IEEE J. Transaction on Power Apparatus and Systems Vol. PASS-99. No. 4 Soldagem de Ti em aço galva. July/Aug (1980).

KENNY, E.D. **Estudo do desempenho anticorrosivo de revestimentos de liga zinco-alumínio aplicados sobre o aço carbono.** Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Outubro de 1993, 119p.

KINAST, E.J. **Refinamento Estrutural com o Método Rietveld: Implementação e Ensaio com o Programa FullProf.** Dissertação em Física. Instituto de Física da UFRGS. Porto Alegre. 2000.

KNIGHT, R. and R.W. SMITH, **Thermal Spray Forming of Materials, Powder Metal Technologies and Applications,** Vol 7, ASM Handbook, ASM International, 1998, p 408–419

KNOWLES, A. J.; JIANG, X.; GALANO, M.; AUDEBERT, F. **Microstructure and mechanical properties of 6061 Al alloy based composites with SiC nanoparticles.** *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 615, p. 401-405, 2014.

KREYE, H., et.al., **Properties and characterization of Thermal Spray Coating,** Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, France, p.629-634, 1998.

LECLERCQ M., BENSIMON R. **Combined paper: new zinc-bases alloy for metallizing.** In: International Thermal Spraying Conference. 8 Miami. FL. (1976). Proceedings pp 417-429.

LEITE, I. F., RAPOSO, C. M. O., CARVALHO, L. H., SILVA, S. M. L., “Efeito de diferentes argilas organofílicas nas propriedades de compósitos PET/Bentonita”, Revista Matéria, v. 11, pp. 260-266, 2006.

LIMA, C. R. P., **Caracterização de coberturas obtidas por aspersão térmica a plasma**. Tese de Doutorado, 143 p. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2001.

LIMA, C.C. ; TREVISAN, R. **Aspersão Térmica – Fundamentos e Aplicações**, Ed. ARTLIBER, 2001, ISBN 8588098075, 148p

MAIA, A.O.G. **Sinterização de Nanopartículas de NiO por Gelatina Comestível**. Dissertação (Mestrado em Física). Pós Graduação em Física. Universidade Federal do Ceará. 2005.

MARANHO, O.; **Influência da preparação da Superfície na Aderência de Revestimentos de Alumínio Depositados por Aspersão Térmica**. Dissertação de Mestrado – Depto. De Engenharia Mecânica, UFSC, Florianópolis, Outubro de 1996, 126p.

MARCOLIN, P.; MAPELLI, R. F.; GARCIA, W. S.; LONGHI, M.; ZINI, L. P.; MALFATTI, C. F.; KUNST, S. R.; OLIVEIRA, C. T.; **Resistência à corrosão de revestimentos de zinco e zinco+bentonita aplicados em substrato de ferro fundido cinzento** ; revista Matéria, v.00, n.0, pp. xx – xx, 2016.

MARQUES, M. W; GOODWIN, E. F; **Análise do processo de aspersão térmica do zinco e suas qualidades de proteção para estruturas de aço, com foco em condições de parques eólicos**; INTERCORR ABRACO, 2014.

MAYER, C.A. **Thermal spray coating - a money-saving technology**. *Welding Design & Fabrication*. p. 66-74, Feb. 1982.

MEHRAN, Q.; BUSHROA, A.; FAZAL, M.; QUAZI, M. M. **Scratch adhesion characteristics of PVD Cr/CrAIN multilayer coating deposited on aerospace AL7075T6 alloy**, *Pigment & Resin Technology*, vol. 44, p. 364–370, 2015.

MENDES, M.W.D. **Revestimentos a base de Ta/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produzidos por aspersão térmica**. Tese -Programa de pós-graduação em ciências e engenharia de materiais – PPgCEM, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN. Natal, RN, 2010.  
METCO, O. **An introduction to thermal spray**. 6. ed. Switzerland: Oerlikon Metco, 2016a, 24 p.

MELLALI, M., GRIMAUD, A., LEGER, A. C., FAUCHAIS, P., LU, J. **Alumina grit blasting parameters for surface preparation in the plasma spraying operation**. *Journal of Thermal Spray Technology*, v. 6, n. 2, p. 217-227, 1997.

MILITARY STANDARD 2138-A. **Metal sprayed Coatings for Corrosion Protection Aboard Naval Ships (METRIC)**, 36p. 1992.

MOREIRA, Caio Afonso Julio. **ASPERSÃO TÉRMICA SIMULTÂNEA DE ALUMÍNIO E COBRE SOBRE LIGA DE ALUMÍNIO 5052**. 2019. 87 f. Dissertação (Mestrado) -

Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica, Departamento de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

NORMA ABNT P-NB-13. [NBR 6405/1980]. **Rugosidade das Superfícies**, p.9, 1980.

NORMA ASTM 1986. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localized corrosion susceptibility of iron-nickel, or cobalt-based alloys; G61-86. **Annual Book of ASTM Standard**, v.03.02 (1986).

NORMA ASTM 1990. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard practice for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements; G59-91. **Annual Book of ASTM Standard**, v.03.02 (1990).

NORMA BRASILEIRA, ABNT **NBR 16254-1:2014** – Materiais de aterramento (2014).

Norma ISO 8501-1:1988, **Preparation of Steel Substrates before Application of Paints and Related Products** – Visual Assessment of Surface Cleanliness

NORMA NACE 1980. NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS (NACE). Nace corrosion engineer's reference book. **Library of congress Number** (1980) 79-67175. Edited by R.S.Treseder. Houston Texas 77084.

Norma NACE N°1 / SSPC-SP 5, **White Metal Blast Cleaning**, 2006.

Norma NACE N°1, N°2, N°3 / SSPC-SP 5, **White Metal Blast Cleaning**, 2006.

Norma NACE N°2 / SSPC-SP 5, **White Metal Blast Cleaning**, 2006.

Norma NACE N°3 / SSPC-SP 5, **White Metal Blast Cleaning**, 2006.

Norma Petrobras, nº 2568, **Revestimentos anticorrosivos aplicados por aspersão térmica**, Rio de Janeiro, 2003

OERLIKON METCO. **An Introduction to Thermal Spray**. Caderno informativo do fabricante. n. 6, [s. l.], 2016a. Disponível em:

<[https://www.oerlikon.com/ecomaXL/files/metco/oerlikon\\_BRO-0005.6\\_Thermal\\_Spray\\_Brochure\\_EN.pdf&download=1](https://www.oerlikon.com/ecomaXL/files/metco/oerlikon_BRO-0005.6_Thermal_Spray_Brochure_EN.pdf&download=1)>. Acesso em: 10 dez. 2022.

PANOSSIAN Z, **Preparação de materiais de referências para análise de produtos de corrosão por espectroscopia de fluorescência de raio – x**. INTERCORR2006-183, 2006, pp.183.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas. Manual: Instituto de Pesquisas Tecnológicas**, V. I, 1ª Edição, São Paulo, 1993, 280p

PANOSSIAN, Z., **Revestimentos Metálicos para Proteção contra Corrosão**, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Florianópolis. 2001

PAREDES, R. S. C., **Apostila Didática de Aspersão Térmica**. Universidade Federal do Paraná. UFSC, 2009.

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**. Tese de doutorado. UFSC, 1998.

PASCOAL, C., MACHADO, R., PANDOLFELLI, V.C. **Determinação de fase vítrea em bauxitas Refratárias**. *Cerâmica* 48, 2002 61-69.

PAWLOWSKI, L. **The science and engineering of thermal spray coatings**, 2nd Ed. England: John Wiley& Sons, Ltd, Chichester, 2008.

PONTES, Haroldo A., **Apostila Didática de Fundamentos da Corrosão**. Universidade Federal do Paraná. UFPR, 2011.

POURBAIX, M., **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. Produzido por NACE. Houston. Texas. USA. 1974.

Rodrigues A. W; M. I. Brasileiro; W. D. Araújo; E. M. Araújo; G. A. Neves; T. J. A. de Melo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 2007, 17, 219.

SHOWAK, W. e DUNBAR, S.R. **Microestrutura of zinc and zinc alloys**. In Metal Handbook 8th Ed. (7) Metals Park, ASM, (1973), pp. 335-340.

SILVA, Antonio da. **ESTUDO DE REVESTIMENTO COM A LIGA STELLITE 6 NO SUBSTRATO DE ALUMÍNIO 6351-T6 POR ASPERSÃO TÉRMICA CHAMA-PÓ**. 2017. 112 f. Dissertação (Doutorado) - Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica, Departamento de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

SILVA, J. M; BRASIL, S. L. D. C.; *Corr. Prot. Mater.*, 29, 1, 2009.

SMITH,R.W. and FAST,R.D., **The Future of Thermal Spray Technology**, *Welding Journal*, July, p. 43-50,1994

Stratfull, R. F., **CORRAK**, 17, 10, 1961.

SUCHARSKI, G. B. , **Deposição de Revestimentos Tipo Barreira Térmica por Aspersão Térmica**, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2012.

SUCHARSKI, G., B. **Estudo da erosão por cavitação sobre diferentes morfologias de revestimentos de FeMnCrSiB aplicados por aspersão térmica chama FS e HVOF com tratamento de shot peening**. Curitiba 2016, Tese de Doutorado, Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, 144p.

TRABANELLI, G., ZUCCHI, F., ARPAIA, M., *PACHASM*, 3,43, 1972.

TUCKER, R. C. Jr. **Vacuum and controlled-atmosphere coating and surface modification processes: thermal spray coatings.** In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS (ASM). v. 5. Surface engineering. Estados Unidos: ASM Internacional, 1994. p. 1446-1471.

UHLIG, H. H., **Corrosion and Control**, John Wiley & Sons, New York, 1962.

ÜNAL, D.D. LEON, T.B. GURGANUS, and G.J. HILDEMAN, **Production of Aluminum and Aluminum-Alloy Powder A.** Aluminum Company of America. ASM Handbook-Vol 7 Powder Metal Technologies and Applications, 1998.

VERONA, M. N, **Desenvolvimento do compósito de Fe<sub>3</sub>Al-k manométrico em matriz de alumínio para revestimento depositado por aspersão térmica chama a pó.** Tese Doutorado na UFPR, 2016, pp.265.

VETTER K.J. – **Electrochemical Kinetics – Theoretical and Experimental Aspects** – Academic Press Inc. New York (1967).