



PROTEÇÃO DE DUTOS E TUBULAÇÕES INDUSTRIAIS CONTRA MEIOS CORROSIVOS ATRAVÉS DA UTILIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS AL/POLÍMEROS

Gustavo Vicente Maximo Anjos

Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19011, Curitiba/PR, Brasil, 81531-990. Fone: (041) 361-3430, Fax: (041) 361-3129. E-mail: gustavomaximo@hotmail.com

Thais Helena Demetrio Sydenstricker. Email: thais@demec.ufpr.br

Sandro campos Amico. Email: amico@demec.ufpr.br

Ramón S. Cortés Paredes. Email: ramón@demec.ufpr.br

***Resumo.** O objetivo deste trabalho é desenvolver uma liga duplex Al/polímero de baixo atrito para a proteção de estruturas de aço pela deposição por aspersão térmica para eliminar ou reduzir os efeitos de meios corrosivos, tais como corrosão marítima e corrosão ácida industrial, evitando o contato da superfície metálica com o meio e o desgaste por erosão. A metodologia experimental consiste na preparação e avaliação de revestimentos Al/polímeros (polietileno de média densidade utilizado em misturas ou compósitos com alumínio), depositados por aspersão térmica em superfícies de aço utilizados em dutos e tubulações. A avaliação e a análise do desempenho dos revestimentos será feita em laboratório através de ensaios mecânicos de dobramento e análise metalográfica de corpos de prova revestidos. Será avaliada também a importância do pré-aquecimento do substrato na qualidade do revestimento. Foram encontradas dificuldades em função do baixo ponto de fusão do polímero. Uma solução vislumbrada é a utilização do processo HVOF de modo que as partículas do polímero não tenham tempo de degradar.*

***Palavras-chave:** Revestimentos duplex, aspersão térmica, polímeros e alumínio.*

1. INTRODUÇÃO

Dentre os fatores que influenciam a corrosão em baixas temperaturas no processo de transformação do petróleo, a velocidade e a turbulência têm um papel determinante, uma vez que atuam como aceleradores do processo de corrosão. Por exemplo, a velocidade tem um efeito marcante na corrosão de tubos de fornos e linhas de transferência, devido à alta turbulência, principalmente quando provocada por barreiras físicas, como curvas, locais com excesso de solda (reforço e/ou excesso de penetração), desalinhamento e bombas.

A eliminação ou redução dos efeitos provocados por estas barreiras físicas é de suma importância na indústria, uma vez que a vida útil da tubulação aumenta significativamente reduzindo custos com manutenção e troca da tubulação. Assim, a necessidade de proteção contra meios agressivos ou o ganho de propriedades e características têm conduzido a um amplo estudo na área de revestimentos, principalmente na área de revestimentos poliméricos.

Esta proposta de trabalho trata do desenvolvimento de revestimentos alumínio/polímeros (dúplex) de baixo atrito, em tubos/dutos metálicos, com o intuito de eliminar e/ou minimizar as condições

superficiais que dão origem às barreiras físicas e servir como um primeiro passo no estudo da viabilidade da aplicação destes revestimentos na indústria do petróleo, principalmente.

Os revestimentos poliméricos contribuem para a proteção contra a corrosão localizada (por barreira), já que evita o contato do óleo com a superfície metálica e protegem as zonas de solda. Além disso, reduz a rugosidade da superfície interna de tubos/dutos por apresentar baixo coeficiente de atrito, o que reduz a turbulência e, por conseguinte, o desgaste por erosão e corrosão.

A aplicação desses revestimentos pode ser realizada com a utilização de uma pistola usada em aspersão térmica utilizando como gás de projeção o nitrogênio, para minimizar a degradação dos polímeros. Dentre os processos de aspersão mais comuns, foi utilizado o processo à chama.

A seleção dos polímeros para uso nesses revestimentos deve levar em conta a resistência à abrasão, à fricção, a dureza do polímero e a sua adesão ao substrato. No entanto é importante também avaliar o ponto de fusão e a estrutura do polímero a ser usado, pois tais propriedades influem no grau de degradação do polímero e nas propriedades mecânicas do revestimento. Assim, materiais como os poliuretanos que apresentam excelente resistência à abrasão têm sido usados nesses revestimentos, embora não apresentem coeficiente de atrito tão reduzido como o Teflon, por exemplo. As resinas epoxídicas apresentam dureza elevada e formam excelente revestimento embora a utilização de termoplásticos (Teflon, PE, PP, nylon, ABS, etc) aplicados por pistola de aspersão térmica possa ser economicamente atraente e promover o alcance de rugosidades ainda menores.

Neste trabalho, será realizada uma avaliação dos revestimentos al/polímeros (PEMD), devido ao fácil processamento e o baixo preço do polímero, além de características vantajosas como o baixo peso e a baixa absorção de água. Tais revestimentos serão depositados por aspersão térmica em corpos de prova de aço, com e sem pré-aquecimento do substrato.

2. REVESTIMENTOS AL/POLÍMEROS DEPOSITADOS POR ASPERSÃO TÉRMICA

Os revestimentos poliméricos estão sendo usados em um crescente número de aplicações, incluindo proteção de superfícies contra corrosão, desgaste e condições temporais, como conta Rajamäki et al (2000). Atualmente, várias aplicações de revestimentos realizados por aspersão térmica via chama são conhecidas. No entanto, o uso de polímeros em revestimentos, tem limitações em algumas aplicações, como sua baixa resistência a riscos, pouca adesão aos substratos metálicos, e sua alta permeabilidade. Assim, várias formas de contornar estes problemas foram desenvolvidas, como a mistura e a modificação de polímeros. Outra forma de superar tais limitações é a utilização de polímeros de alta performance e de compósitos. A utilização de compósitos metal-polímeros garante a obtenção de propriedades físicas e mecânicas superiores às da matriz do compósito.

O uso destes compósitos de matriz polimérica em revestimentos é interessante devido às propriedades mecânicas conferidas. A dispersão de partículas de materiais como metais, suas ligas e cerâmicos, aumenta as propriedades do revestimento, tais como resistência à tração e a altas temperaturas. Porém, deve haver um controle na quantidade de material adicionado, devido ao grau de oxidação do polímero durante a aspersão. Um bom exemplo é a adição de alumínio e liga de Fe-B ao polietileno de baixa densidade, que aumenta de 1,2 a 1,3 vezes a resistência ao desgaste do revestimento, quando comparado com revestimento polimérico sem adição de elementos, como mostra Borisov et al (1998). Neste trabalho ainda em andamento, pretende-se comparar o desempenho de revestimentos preparados com compósitos AL/PEMD ou misturas dos pós a frio AL/PEMD.

Uma das classes de polímeros mais usadas em revestimentos é o das poliolefinas. Dentre os mais conhecidos, estão o polietileno (PE) e o polipropileno (PP). E, apesar das vantagens das poliolefinas como o fácil processamento, o baixo preço, as propriedades vantajosas, tal como baixa densidade e baixa absorção de água, dificuldades ainda existem. A inércia química desses polímeros se traduz em uma fraca interação com outros materiais como o vidro, os metais e a maioria dos polímeros.

No caso do polietileno, no entanto, essa dificuldade pode ser contornada através da modificação química desses polímeros. Nota-se ainda, conforme Twardowski et al (2000), que a densidade do polímero possui um efeito determinante nas suas propriedades físicas e mecânicas. Pode-se dizer que o aumento da densidade do polietileno corresponde em um aumento de propriedades mecânicas como resistência à tração, rigidez e dureza. Também o ponto de fusão, a resistência química e a resistência à difusão de gases e vapor aumentam com o aumento da densidade e da cristalinidade do polímero. Ao mesmo tempo, a resistência ao impacto e à trinca por tensão diminui. Para o polietileno de alta densidade a baixa fluidez das partículas (material na forma de pó) durante a aspersão é também uma dificuldade. Essa limitação pode ser controlada através da adição de produtos que alteram o fluxo do pó, tal como ocorre no PE utilizado em processos de rotomoldagem.

A porosidade dos revestimentos de polietileno também pode ser crítica. Ela aumenta significativamente com um preaquecimento exagerado do substrato. Isso se deve à formação de gases dentro do revestimento, causados pela queima do polímero. Então, se durante a aspersão, houver um controle adequado da temperatura do substrato, a degradação do polímero será menor e, portanto, a resistência será maior, como mostra Twardowski et al (2000).

3. ASPERSÃO TÉRMICA

A aspersão térmica consiste em um grupo de processos por meio dos quais se depositam sobre uma superfície previamente preparada, camadas de material metálico ou não, com o objetivo de garantir propriedades desejadas à peça.

Nos processos de aspersão, os materiais são fundidos ou aquecidos em uma fonte de calor gerada no bico de uma pistola apropriada, por meio de combustão de gases, de um arco elétrico ou por plasma. Imediatamente após a fusão, o material finamente atomizado é acelerado por gases sob pressão contra a superfície a ser revestida, atingindo-a no estado fundido ou semi-fundido. Ao se chocarem contra a superfície, as partículas achatam-se e aderem ao material base e na seqüência, sobre as partículas já projetadas, formando assim o revestimento que pode conter inclusões de óxidos, vazios e poros.

Segundo Lugscheider et al (1998), o processo de aspersão térmica por chama oxiacetilênica tem chamado a atenção pelo baixo custo e baixo capital de investimento e à ausência de limitações quanto à forma e o tamanho do substrato, espessura do revestimento e a aplicação em campo. A aspersão térmica via chama, é comumente usada para depositar metais, ligas e materiais cerâmicos de baixo ponto de fusão. Nos últimos anos, a utilização de polímeros nos processos à chama tem ganhado espaço.

Outro processo de aspersão que surge como promissora opção para a deposição de polímeros é o processo à alta velocidade HVOF (high velocity oxy-fuel), que utiliza alta pressão de gás de projeção e altas velocidades de projeção. Segundo Twardowski et al (2000), densos revestimentos poliméricos e com microestrutura uniforme podem ser obtidos por este processo controlando-se o tempo de permanência das partículas no jato e com um pré-aquecimento adequado do substrato. Tal processo mostrou-se uma excelente solução para a deposição de nanocompósitos de matriz polimérica e de termoplásticos de alta performance.

Polímeros são materiais de baixo ponto de fusão e sofrem decomposição a temperaturas consideradas baixas (ponto de fusão e decomposição abaixo de 500°C). A temperatura da chama é muito maior que o ponto de decomposição do polímero, o que induz a degradação da macromolécula por reações químicas de oxidação, carbonização e quebra das cadeias poliméricas. Entretanto, selecionando parâmetros ótimos de processo, é possível minimizar tal degradação. Os parâmetros no processo à chama podem ser divididos em grupos: propriedades do pó (material de deposição), características da chama, taxa de alimentação, distância da pistola ao substrato e preparação do substrato. Segundo Twardowski et al (2000), as propriedades do pó, como o tamanho das partículas, distribuição do tamanho das partículas e a forma das partículas têm efeito determinante na alimentação

dentro da chama bem como na fusão e/ou grau de degradação do polímero. A utilização de nitrogênio como gás de projeção minimiza a degradação do polímero já protegido pelo alumínio.

Todos estes parâmetros influenciam, de certa forma, as propriedades do revestimento, contudo o mais importante e significativo é a preparação da superfície.

Como se sabe, a aderência do revestimento ao substrato é uma das propriedades mais importantes do processo. E a melhor forma de garantir uma boa aderência é preparar a superfície a ser revestida adequadamente.

A superfície deve ser ativada, de forma que as partículas fundidas projetadas, no momento do impacto, ancorem ao substrato e fiquem livres de impurezas residuais. A preparação consta das etapas de jateamento e pré-aquecimento da superfície.

Os mecanismos de aderência requerem um substrato limpo, isento de ferrugem, crostas de óxidos, graxa, óleo e de umidade. Os padrões de limpeza (Sa2; Sa2,5; Sa3) são alcançados através de jateamento abrasivo que elimina os problemas citados acima.

Além de limpar a superfície do substrato, o jateamento garante a rugosidade necessária à superfície para que o material aspergido ancore no substrato de maneira adequada, uma vez que as partículas do abrasivo, ao se chocarem com alta velocidade contra o substrato, provocam um arrancamento de material da superfície, originando irregularidades e pontos de ancoramento favoráveis à aderência.

Em síntese, o jateamento abrasivo tem como finalidade limpar a superfície e facilitar o ancoramento mecânico.

Feito imediatamente antes da deposição do revestimento, o pré-aquecimento da superfície tem como objetivo proporcionar a queima e a volatilização de graxas, óleos e umidade retidos junto à superfície do substrato. Este pré-aquecimento pode ser feito por uma chama redutora da própria pistola de aspersão térmica, por equipamento independente ou ainda por indução, quando o tamanho da peça é apropriado. O pré-aquecimento ainda favorece a redução de tensões internas, que por sua vez influencia na aderência e coesão da camada. Quando as partículas se chocam com o substrato, há um resfriamento muito rápido acompanhado da contração do material depositado e uma pequena dilatação do substrato ao absorver a energia cinética das partículas. O calor proveniente da chama de aspersão impede uma aderência adequada.

No entanto, existe uma temperatura ideal de pré-aquecimento do substrato para cada tipo de material a ser depositado, pois se a temperatura do substrato é muito alta, ela pode ocasionar a queima do polímero, formando gases dentro do revestimento causando assim um aumento na porosidade. Por isso, a temperatura ideal é determinada na otimização do processo, como diz Twardowski et al (2000).

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram preparadas três misturas de alumínio e PE, na forma de pó, com quantidades relativas de cada componente diferentes: 30% de alumínio e 70% de PE, 70% de alumínio e 30% de PE e 50% de cada, sendo todas as porcentagens em massa, onde a massa total da mistura é 200g. Os pós foram misturados em um misturador do tipo “y”. Na Tabela 1 são mostradas algumas propriedades do polímero utilizado.

Foram preparados seis corpos de prova de aço-carbono com espessura de 8mm e seis com espessura de 1,5mm, ambos com 150x80 mm. Sendo as chapas mais finas visando o ensaio de dobramento e as mais grossas o exame metalográfico. As superfícies foram todas preparadas para serem aspergidas, pelo processo à chama, com as diferentes misturas. Para cada duas chapas finas e duas espessas foi utilizada uma mistura. Foi realizado um pré-aquecimento do substrato em alguns dos corpos de prova com o intuito de avaliar a influência deste pré-aquecimento na qualidade do revestimento através da comparação com os revestimentos depositados sem pré-aquecimento e para a mesma liga.

Tabela 1. Propriedades do polietileno utilizado

Propriedade	Método ASTM	Valor Típico	Unidade
Índice de Fluidez (2,16kg/190°C)	D 1238	4.2	g/10min
Densidade	D 792	0.935	g/cm ²
Distribuição de Peso Molecular	Politeno	Estreita	-
Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental	D 1693	400	H/F50
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	17	MPa
Resistência à Tração na Ruptura	D 638	22	MPa
Alongamento	D 638	1.080	%
Rigidez por Flexão	D 747	450	MPa
Resistência ao Impacto Izod	D 256	160	J/m
Ponto de Aquecimento Vicat	D 1525	116	°C

Na Figura 1, pode ser visto um esquema do método de aspersão à chama, mostrando a alimentação, o combustível, o gás de projeção, o aparelho de controle e a pistola.

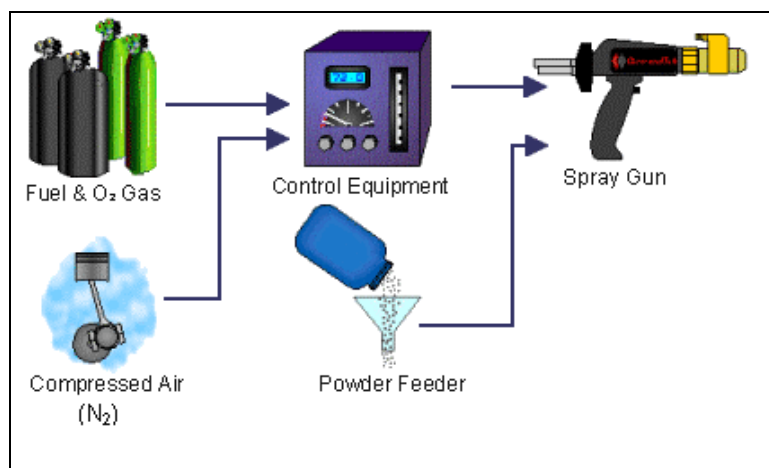


Figura 1. Desenho esquemático da aspersão térmica HVOF.

Foram preparados, ainda, compósitos de Al/PE, ou seja, misturas à quente dos pós, em uma injetora de plásticos. Tais compósitos foram injetados na forma de corpos de prova padrão para ensaios de tração. Os compósitos foram então ensaiados para avaliarmos suas propriedades mecânicas.

5. RESULTADOS E CONCLUSÕES

Nas Figuras 2 a 4 são mostradas micrografias da textura das ligas preparadas. Percebe-se claramente, a maior quantidade de alumínio na Figura 4 em função do maior número de partículas que refletem luz (alumínio) em relação às partículas opacas (polímero), como também a maior granulometria do polietileno.

A Figura 5 mostra a textura da mistura com maior teor de alumínio quando compactada e submetida a elevado aquecimento em forno para avaliar o comportamento do PE, com o intuito de prever seu comportamento quando da deposição pelas pistolas de aspersão térmica a chama oxiacetilênica convencional e de elevada velocidade HVOF. Com relação à porosidade das misturas observa-se nesta figura que o compactado reduz significativamente sua porosidade, a camada é densa e com uma distribuição homogênea.



Figura 2. Morfologia da mistura com 30%Al e 70%PEMD (aumento de 50 vezes)

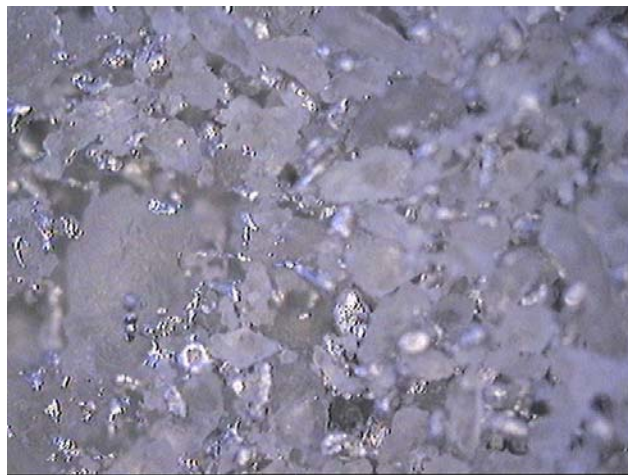


Figura 3. Morfologia da mistura com 50%Al e 50%PEMD (aumento de 50 vezes)

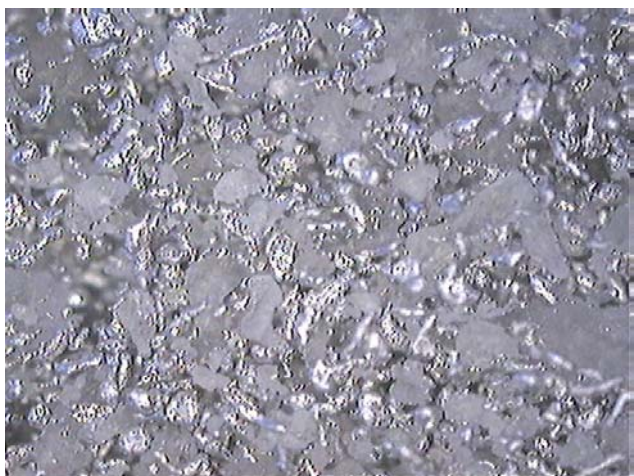


Figura 4. Morfologia da mistura com 70%Al e 30%PEMD (aumento de 50 vezes)



Figura 5. Morfologia da mistura com 70%Al e 30%PEMD compactada e submetida a aquecimento (aumento de 50 vezes)

Na aspersão térmica, inicialmente foram encontradas dificuldades com a escoabilidade da mistura pela pistola, em função da umidade retida pela mesma, que aglomerava as partículas, impedindo que a mistura fluísse até o bico. Contudo, realizando uma secagem da mistura em estufa a 80°C, durante vinte horas, a ausência da umidade garantiu uma alta fluidez ao pó, contornando o problema. Não avaliamos o período de secagem mínimo necessário, logo não podemos afirmar que vinte horas sejam necessárias. Porém, como já dissemos a secagem se faz necessária.

Apesar da boa fluidez da mistura conseguida outra dificuldade foi encontrada. O baixo ponto de fusão do polímero na mistura fez com que ele, quando passasse pelo bico da pistola, fundisse e fosse grudando nas paredes, até o ponto em que a passagem da mistura fosse obstruída pelo entupimento do bico. Assim, não foi possível obter revestimentos de qualidade nos corpos de prova até o presente momento.

Como solução deste problema, esta prevista realizar a deposição da mistura pelo processo de aspersão à alta velocidade HVOF. Acreditamos que com o uso deste processo, as altas velocidades atingidas pelas partículas e a elevada pressão do gás de projeção não permitam que as partículas poliméricas permaneçam, por tempos suficientes, expostos à elevada temperatura na chama, não

havendo absorção de calor suficiente para que comecem a fundir e incrustar no bico da pistola. Além disso, nesse processo, a mistura não passa necessariamente pela chama, que possui forma de um anel circular, e sim por entre esse anel, garantindo um aquecimento uniforme e evitando maior absorção de calor pela mistura.

Estamos realizando experimentos para avaliar o tempo necessário que a mistura deve ficar exposta a elevadas temperaturas, até que o polímero comece a fundir, para então verificarmos se o processo HVOF realmente poderá ser utilizado com eficácia de forma a contornar as dificuldades encontradas com o processo à chama.

Quanto aos ensaios de tração nos compósitos, ao contrário do que esperávamos, o alumínio não reforçou o polímero, visto que a resistência mecânica dos compósitos é menor que a resistência dos polímeros correspondentes, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades mecânicas dos compósitos obtidas por ensaio de tração.

Compósito	Resistência à Tração na Ruptura (MPa)		Deformação Específica (%)		Módulo de Elasticidade (GPa)	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
70% PEMD	9,4	0,4	21,2	4,2	0,8	0,18
50% PEMD	8,8	0,3	2,6	0,8	2,1	0,22

Não foi possível injetar a mistura com 70% Al devido à elevada fragilidade do composto formado.

Como se pode notar na Tabela 2 e na Figuras 6 e 7, a adição de partículas de alumínio no plástico, reduz significativamente a tenacidade do mesmo, tornando-o frágil e atuando apenas como carga no polímero. Isso se explica pela falta de afinidade entre os polímeros utilizados e o alumínio, que não proporciona adesão entre os materiais na interface das partículas de alumínio dispersas no polímero. A resistência à tração dos compósitos com PEMD diminui, como se pode ver nas Tabelas 1 e 2.

Em função dessa pouca interação entre os polímeros usados e o alumínio, pretendemos utilizar o PPMA (polipropileno maleatado), um polímero de elevada afinidade com o alumínio. Esperamos que ele reforce o plástico elevando sua resistência.

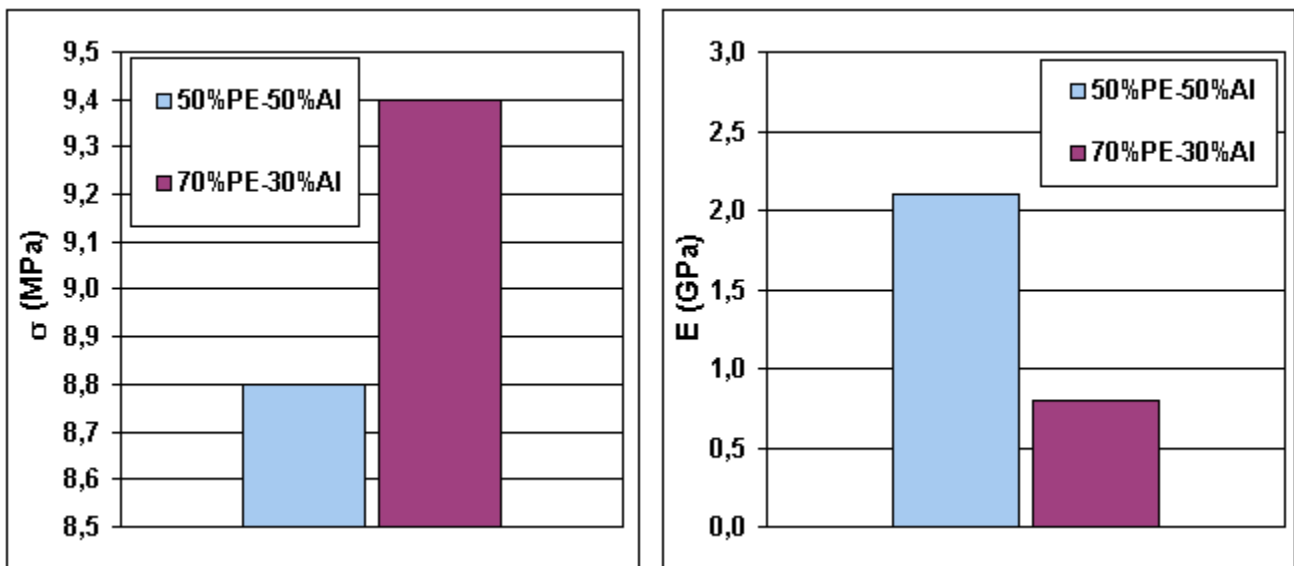


Figura 6. Propriedades mecânicas dos materiais injetados

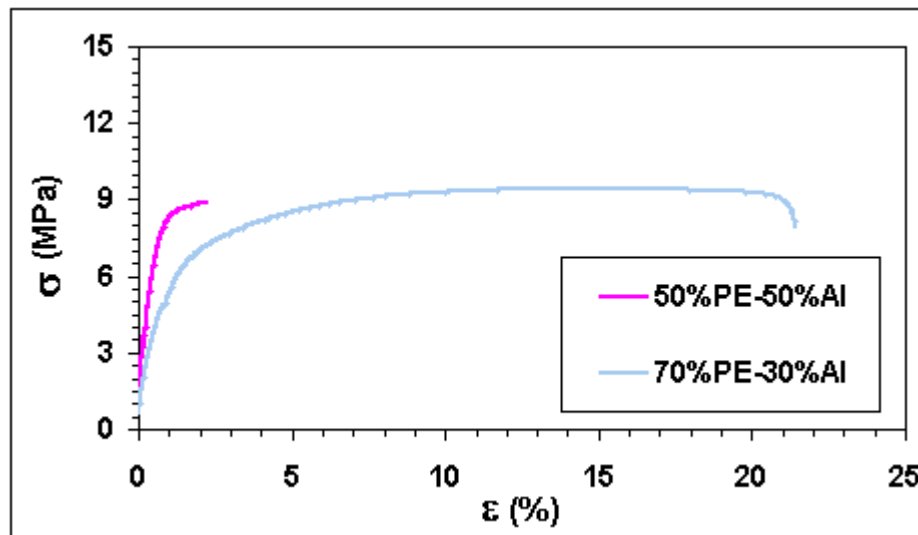


Figura 7. Curvas de Tensão x Deformação dos materiais injetados

Em uma próxima etapa pretende-se revestir, à quente, superfícies previamente preparadas com esses compósitos em uma prensa mecânica, para avaliar a adesão dos revestimentos. E, em seguida, depositar revestimentos de compósitos Al/PEMD, Al/PP e Al/PPMA, triturados na forma de pó, por aspersão térmica, para comparar com os resultados obtidos neste trabalho e elucidar o mecanismo de proteção térmica adicional do plástico pelo alumínio. Estuda-se ainda a possibilidade de revestimentos Al/polímeros depositados por aspersão térmica com alimentação na forma de “arame”, que seria preparado em extrusora.

6. CONCLUSÕES

A principal conclusão deste primeiro trabalho é que mesmo se tratando de resultados preliminares, pode-se deduzir que solucionados os problemas técnicos a mistura alumínio/polímeros minimiza significativamente a porosidade, principal característica dos revestimentos depositados como barreira contra a corrosão.

Além disso, as dificuldades experimentais estão conduzindo a soluções diferenciadas no que se refere à aplicação de revestimentos poliméricos em superfícies metálicas.

7. AGRADECIMENTOS

Agradecemos à ANP pelo bolsa fornecida pelo programa PRH 24 da UFPR e à Empresa Revesteel de Curitiba pelo apoio a esta pesquisa disponibilizando suas instalações para a execução prática da aplicação através do processo HVOF.

8. REFERÊNCIAS

- Borisov, Y., Sviridova, I., Korzhyk, V., 1998, “Thermal spraying of metal-polymeric composite coatings with an increased corrosion and wear resistance”, United Thermal Spray Conference, Düsseldorf, Germany, pp.588-591.
- Lugscheider E., Herbst, C., Fischer, A., 1998, “Thermal Spraying of High Performance Thermoplastics”, Proceedings of the fifteenth International Thermal Spray Conference, Nice, France, pp.19-29.

- Rajamäki, E., Leino, M., Vuoristo, P., Järvelä, P., Mäntylä, T., 2000, "Effect of Powder Properties such as Particle Size, Density and Melt Flow Rate on the Properties of Flame Spayed PE Coating", Proceedings of the First International Thermal Spray Conference, Montreal, Quebec, Canada, pp.281-287.
- Twardowski, T.E., Fang, X.H., Knight, R., 2000, "Structure and Properties of Thermally Sprayed Amorphous Polymer Coatings", Proceedings of the First International Thermal Spray Conference, Montreal, Quebec, Canada, pp.273-279

PROTECTION OF INDUSTRIAL DUCTS AND PIPELINES AGAINST CORROSION WITH AL/POLYMER COATINGS

Gustavo Vicente Maximo Anjos

Mechanical Engineering Department, Federal University of Paraná, P.O. Box 19011, Curitiba/PR, Brazil, ZIP: 81531-990. Phone: (041) 361-3430, Fax: (041) 361-3129. E-mail: gustavomaximo@hotmail.com

Thais Helena Demetrio Sydenstricker. Email: thais@demec.ufpr.br

Sandro Campos Amico. Email: amico@demec.ufpr.br

Ramón Sigifredo Cortés Paredes. Email: ramón@demec.ufpr.br

***Abstract.** The purpose of this project is to carry out the development of a low friction duplex aluminum/polymer coating for protection of steel structures deposited by thermal spray, in order to decrease or eliminate the effects of corrosive atmospheres, such as maritime corrosion and acid industrial corrosion, by protecting the metallic surface from the aggressive atmospheres, and avoiding surface wear by erosion. The experimental methodology consists of preparing and evaluating of Al/polymers coatings (medium density polyethylene- MDPE used through cold mixtures or composites with Al), deposited through thermal spray on steel surfaces as the ones used in ducts and pipelines. The evaluation and analysis of the performance of these coatings will be carried out experimentally through mechanical bend tests and metallographic analysis of the coated shapes. The importance of pre-heating the substrate to the quality of the coating will also be evaluated. Difficulties concerning the use of polymers were found due to its low melting point. The solution to this problem is being investigated and the use of the HVOF process is being tested, so that the particles dwell time in jet is lower and the polymer has no time to burn.*

***Keyword.** Duplex coatings, thermal spray, polymer, aluminum*