

RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE REVESTIMENTOS DE ALUMÍNIO NO ENSAIO DE NÉVOA SALINA

Ramón Cortés Paredes ¹, Regina M.H.P. Rodriguez ², André Capra ³, Gerson V. Vianna ⁴,
Marcelo Torres Piza ⁵

Copyright 2003, 7ª Conferencia sobre Tecnologia de Equipamentos

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na 7ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, realizada no período de 09 a 12 de Setembro de 2003, em Florianópolis - SC. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pela Comissão Técnica do Evento, seguindo as informações contidas na sinopse submetida pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho Técnico, como apresentado, não foi revisado pelos patrocinadores do 7 COTEQ. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material, conforme apresentado, não necessariamente reflete as opiniões das Associações envolvidas, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da 7ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos.

Abstract

This research shows the corrosion resistance of aluminum coatings deposited by thermal spray and after tested by salt spray corrosion assay. It was used a sodium chloride solution, coatings were exposed to 25.000 hours and substrates 15.000 hours in the salt spray test. The results presented in this work consider the evaluation of adhesion, porosity, coating superficial morphology and its participation as protective element. The coating behavior in saline solution environment was registered by metallographic examination. The results showed that the coatings had high adhesion and low porosity. Furthermore, in the test simulating the marine environment, the corrosion superficial products act as an additional barrier to the corrosion. This fact occurs mainly in coatings deposited by oxyacetylene flame process, which seems to be process of choice in this application due to the lower adhesion and greater porosity.

Key-words: Aluminum coatings, Marine corrosion, Thermal Spray.

Resumo

A resistência à corrosão de revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica testada através do ensaio de corrosão por nevoa salina, são apresentados após 25.000 horas de exposição em uma solução de cloreto de sódio e com exposição do substrato de aço durante 15.000 horas. Os resultados apresentados neste trabalho consideram a avaliação da aderência, porosidade, análise da morfologia superficial do revestimento e de sua participação como elemento protetor. Além de documentar através do exame metalográfico o comportamento dos revestimentos no meio salino de NaCl. Os resultados mostraram que os revestimentos obtiveram elevada aderência, baixa porosidade e que no ensaio de simulação do meio marinho, os produtos de corrosão superficiais atuam como barreira adicional de proteção, principalmente no revestimento depositado pelo processo a chama oxiacetilênica, no qual foram obtidos os melhores resultados, sendo o revestimento de menor aderência e maior porosidade.

Palavras chaves: Revestimentos de Alumínio, Corrosão Marinha, Aspersão Térmica

¹ Doutor Pesquisador – INSTITUTO DE PESQUISA PARA O DESENVOLVIMENTO

² Doutoranda, Professora – UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

³ Aluno PG-Mec. – UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

^{4,5} Pesquisadores –CENTRO DE PESQUISA DA PETROBRÁS – CENPES.

1. Introdução

Na atualidade, entre as linhas de pesquisa dirigidas para minimizar e/ou eliminar os problemas de corrosão salina e atmosférica marinha, destaca-se o aperfeiçoamento da proteção por barreira dos materiais (BERNECCKI, 1992; 1989; PAREDES, 2003) através dos processos de aspersão térmica (AT). Onde, o uso de alumínio, zinco e suas ligas, depositado como revestimento protetor contra a corrosão. O alumínio tem sido investigado pela capacidade de proteger por barreira e catódicamente o aço e de possuir resistência mecânica superior à proteção por pintura.

Outras vantagens em relação à pintura são: teor zero de compostos orgânicos voláteis emitidos para a atmosfera, cura imediata, resistência química a limpeza a vapor, possibilidade de aplicação em temperaturas próximas de zero °C, nível de contração inferior a tintas que contêm solvente, resistência elevada a trabalhos com soldagem próximos a regiões com alumínio e não degradação pela ação da radiação ultravioleta (HOEHNE, 1985; GRASME, 1990).

2. Revisão

De acordo com a literatura (BERNECCKI, 1992; KREYE, 1990; CORTÉS, 1998) melhores propriedades dos revestimentos de alumínio (Al), maior aderência e menor porosidade, podem ser alcançadas através de processos de maior energia, como a AT a arco elétrico (ASP) ou a chama de elevada velocidade (HVOF). Apesar disso, o mais antigo e convencional processo a chama oxiacetilênica (FS) ainda desperta grande interesse pelo baixo custo do equipamento, de sua aplicação, facilidade no manuseio da pistola e na operação do equipamento.

Basicamente, a AT deposita sobre uma superfície previamente preparada, revestimentos de materiais metálicos ou não metálicos. Na AT, os materiais são fundidos ou aquecidos em uma fonte de calor gerado no bico de uma pistola apropriada, por meio de combustão de gases, de arco elétrico ou 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 existentes, originando-se, assim um revestimento de estrutura típica e diferente de qualquer outra forma metalúrgica. Esse revestimento é constituído de camadas em direção paralela ao substrato, com estrutura típica lamelar, contendo inclusões de óxidos, vazios e porosidade (THORPE, 1993 e CORTÉS, 1998). De acordo com esta definição, qualquer material que não se decomponha quando fundido pode ser utilizado como revestimento.

Nos processos de AT, as distâncias de projeção das partículas variam de 100 até 300 mm e para obter uma aderência adequada ao substrato, este deve ter um grau de limpeza Sa3 (norma Swedish Standard SIS 0559900/67). A limpeza pode ser obtida através de jateamento abrasivo, permitindo com isso obter no substrato limpeza e rugosidade, que permitem o ancoramento mecânico das partículas no momento do impacto. Os padrões de limpeza exigidos no caso de revestimentos com Al são alcançados através de jateamento com a maioria dos abrasivos (granalha de aço, Al_2O_3 branco ou marrom, etc.), porém o grau de aderência varia com o tipo de material utilizado (THORPE, 1993).

Dos fatores que participam da aderência, o material de aporte e gás de transporte são fundamentais. O material de aporte participa em primeiro lugar através de suas propriedades físico-químicas. No caso do Al ocorre, em maior ou menor grau, em função da fonte de calor e do poder oxidante do gás de transporte a conversão $Al \rightarrow Al_2O_3$. Pelo seu alto ponto de fusão (~2100 °C) esse óxido não se funde e envolve como concha sólida as partículas da fase metálica.

Segundo GRASME (1990) para obtenção de uma boa aderência no processo ASP o Al deve ser aspergido a temperatura de no mínimo 4000 °C. Por outro lado, a aderência do Al ao substrato também depende da velocidade de impacto, assim no processo HVOF as partículas projetadas perto de 1200 m/s permitem pela sua alta energia cinética o rompimento da camada oxidada e pontos de “microsoldagem” com o substrato.

Uma outra forma de preparação do substrato é utilizar pré-aquecimento do substrato, que além de melhorar a limpeza, favorece a redução das tensões internas o que, por sua vez, aumenta a aderência da camada. A temperatura recomendada pela ANSI/AWS para a AT de Al por FS é de 120 °C, para evitar respingos e reduzir a oxidação.

A aspersão térmica não produz aquecimento elevado no substrato, garantindo com isso a manutenção das propriedades mecânicas/metalúrgicas dos substratos revestidos, não entanto, as camadas que formão parte dos revestimentos contém porosidade e óxidos, que afetam a coesão e aderência da camada e estão relacionados com os parâmetros de processo:

Processo FS: Neste processo as partículas oxidam pelo contato com o oxigênio na chama e o contido no ar do meio ambiente. Os teores de óxidos são variados, 0,4 % até 10 %. A porosidade (5 a 15%) esta relacionada com a formação das panquecas e vazios entre as lamelas e partículas depositadas.

Processo ASP: Neste processo as partículas oxidam já no arco elétrico, pelo oxigênio do ar comprimido utilizado para transferir as partículas fundidas até o substrato e pelo oxigênio do ar ambiente. Os teores de óxidos são variados, entre 2 % e 15%, a oxidação das partículas depende da distância pistola/substrato e pressão do ar comprimido.

Processo HVOF: Neste processo as partículas oxidam preferentemente pelo oxigênio contido na chama e no ar do meio ambiente. Em geral as camadas de distintos materiais depositadas por este processo tem pouca porosidade (<3%) e óxidos (até 7%).

3. Materiais e Métodos

Para avaliar a resistência de revestimentos de Al à corrosão marinha foram revestidos corpos de prova de aço com Al através dos processos a chama FS, arco elétrico ASP e chama de elevada velocidade HVOF. Os corpos de prova revestidos foram submetidos a ensaios mecânicos, metalografia e de corrosão durante 25.000 horas.

Materiais: Substrato de aço carbono 1020; revestimento de Al com arame de Ø 3,2 mm e pó de granulometria -90+45 µm. As condições de AT foram otimizadas (tabela 1), selecionadas após ensaios experimentais (CORTÉS, 1998).

Tabela 1. Condições experimentais para a realização da aspersão térmica do alumínio

AT	Fatores de controle processo a chama oxiacetilênica FS – Pistola 12E						
	M	PA (°C)	D (mm)	FO (* 1)	FA (*2)	PA (psi)	FA (*1)
FS	A	TA/120	300	50	45	80	45
[*1] 40 = 77,7 pés ³ /h / 50 = 93,4 pés ³ /h # [*2] 35 = 36,4 pés ³ /h / 45 = 47,3 pés ³ /h.							
ASP	Fatores de controles processo a arco elétrico ASP- Pistola 4RP						
	D (mm)	PAP (psi)	PAS (psi)	V (V)	C (A)	L(gra)	PA (°C)
ASP	300	70	60	26	160	Sa2,5	TA/120
HVOF	Fatores de controle processo a chama de elevada velocidade HVOF – Pistola DJ 2004						
	PO (psi)	FO (FMR)	FN (*)	PP (psi)	FP (FMR)	D (mm)	PA (°C)
HVOF	150	42	70	100	40	150	TA/120

[1 FMR Oxigênio]=6,3 SLPM/[1 FMR Propano]=1,7 SLPM (SLPM=Standard liter per minute) [*]= unidade do fluxo de nitrogênio - manual da pistola DJ 2004 a 125 psi de pressão. M=Material; A=aramé; TP=temperatura de préaquecimento; D=distância; FO=Fluxo oxigênio; FA=Fluxo acetileno; PA=Pressão acetileno; FA= Fluxo acetileno; PAP=Pressão ar primário; PAS = Pressão ar secundário; V=Voltagem; A =Amper; L = Limpeza; PO=Pressão oxigênio; FO=Fluxo oxigênio; FN=Fluxo nitrogênio; PP=Pressão propano; FP=Fluxo propano.

Preparação da superfície: A limpeza [Sa3] e rugosidade do substrato foram realizadas através de jateamento abrasivo com óxido de Al branco, granulometria 30, jateamento a 100 mm de distância e a 100 psi de pressão.

Medição da espessura: Na avaliação da aderência por tração, 380 μm foi a espessura adotada. Nos cinco corpos de prova (cps) preparados para os testes de aderência não foi utilizado selante e foi utilizado equipamento específico para medição de camadas não-magnéticas.

Medição da porosidade: A quantificação da porosidade do revestimento de Al foi feita em cps observados no MEV, auxiliado por analisador de imagens modelo analySIS 2.0, que permite quantificar: área da camada, fração de área (poros), área média e número de poros.

Medição da aderência por tração: Para a medição foi utilizada a norma ASTM C-633/79. Para colagem dos cps foi utilizado adesivo Araldit AW106 com endurecedor HV 953U.

Avaliação da resistência a corrosão: O ensaio de corrosão em câmara de névoa salina, segue a norma ASTM B 117/90. Foram utilizados cps de dimensões de 100x80x9,6 mm com espessura média do alumínio de 250 μm e ensaiados três cps por cada processo de AT. Após as 10.000 horas de ensaio e de acordo aos resultados registrados das inspeções num cp de cada, foi realizado um corte superficial equivalente a uma área de 2.5 % de aço exposto e colocados novamente na câmara. Na figura 1, pode-se observar os cps com área usinada sem revestimento.

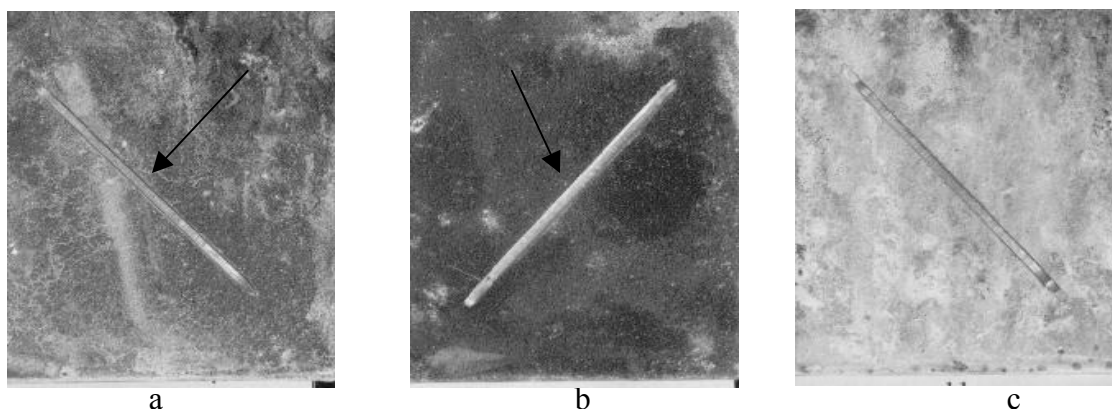


Figura 1. Superfície dos cps com área exposta. a) chama FS, b) arco ASP e c) chama HVOF.

4. Resultados

Aderência processo chama FS: Pelos resultados da tabela 2 pode-se verificar que neste processo foram atingidos os valores mínimos de aceitação da norma AWS C2.18/93 (média de 13.8 MPa sem nenhum valor <10.3 MPa). O valor obtido de 20 MPa, foi garantido pela utilização de pré-aquecimento do substrato, fator que foi fundamental no aumento da aderência.

Tabela 2. Resultados das propriedades mecânicas nas camadas de alumínio (5 medições).

Processo de Aspersão Térmica	Espessura média [μm]	Aderência média [MPa]	Local de ruptura predominante	Porosidade %
FS	386	20.2	Aderência	5,5
ASP	379	20.6	adesivo	3,9
HVOF	378	23.4	adesivo	1,6

Aderência processo arco ASP: Neste processo, também foram superados os valores das normas, sendo atribuída à elevada aderência a que o arco elétrico transfere às partículas mais energia, permitindo com isso que algumas partículas transferidas no momento do impacto rompem e transferem alumínio líquido ao substrato. Portanto, além do ancoramento mecânico, ocorrem pontos de micro-soldagem e mesmo difusão do Al no aço.

Aderência processo chama HVOF: Foi verificado que a ruptura em todos os cps foi no adesivo, isto impossibilitou a definição exata dos valores mínimos que a camada suporta.

Porosidade

Tamanho mínimo de poro e vazio medido $5 \mu\text{m}^2$ e a área da camada $\sim 300.000 \mu\text{m}^2$.

Porosidade em revestimento de Al – chama FS (tabela 1, figura 2): Da tabela 1 pode-se deduzir que das cinco medições a porosidade medida é considerada baixa para este processo (média de 5.5%). Sendo o tamanho médio dos poros foi de $\sim 42 \mu\text{m}^2$. A figura 2 permite observar alguns poros e salpicos na superfície do revestimento. A figura 2a mostra o Al depositado que tem a forma de panqueca, com poros e salpicos. A figura 2b mostra panqueca bastante homogênea, sem poros e com mínimo de salpicos, sendo que o preaquecimento favorece o fenômeno de molhamento da partícula no substrato.

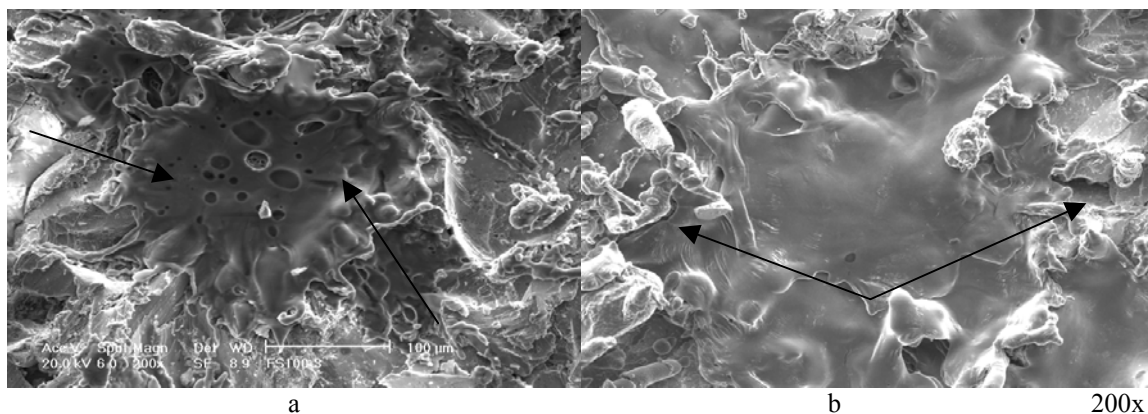


Figura 2. Microfotografias MEV de panquecas depositadas por AT FS em substratos sem (a) e com preaquecimento a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ (b).

Porosidade em revestimento de Al – arco ASP (tabela 1, figura 3): Dos dados da tabela 1 pode-se deduzir que a fração de porosidade no processo ASP é muito boa, com média $<4\%$ das cinco medições realizadas. O tamanho médio dos poros foi de $\sim 30 \mu\text{m}^2$. A figura 3a mostra que algumas partículas de Al depositadas em substrato sem preaquecimento não têm forma de panqueca homogênea. Na figura 3b, as partículas de Al depositadas em substrato pré-aquecido, assumem a forma de panqueca melhor aderida à textura rugosa do substrato. Nas duas microfotografias observa-se a presença de salpicos de alumínio aderidos ao substrato.

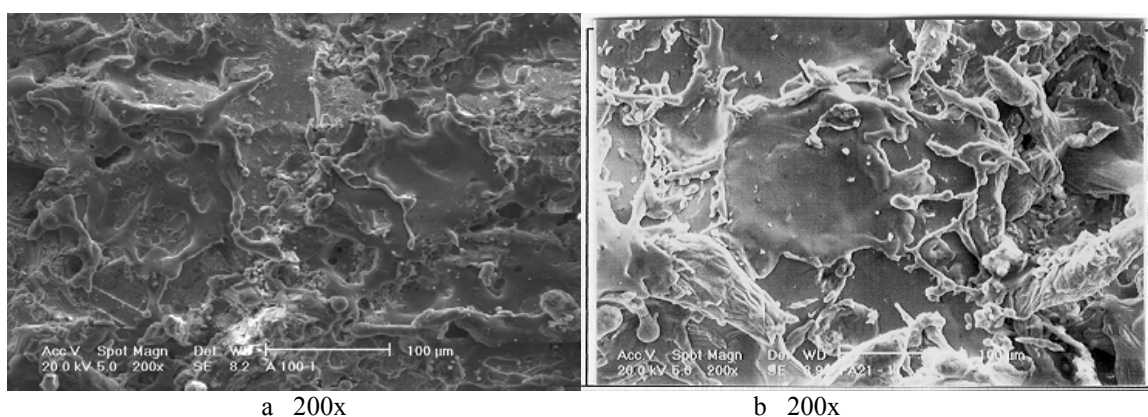


Figura 3. Microfotografias MEV de panquecas depositadas por AT ASP: sobre substratos sem (a) e com preaquecimento a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ (b).

Porosidade em revestimento de Al - chama HVOF (tabela 1, figura 4): Conforme os resultados da tabela 1, constata-se que os valores são baixos (média 1,6% nas cinco medições realizadas) e os poros têm área média de $15 \mu\text{m}^2$. Na figura 4 observa-se a morfologia do revestimento onde o pó de alumínio que mantém a forma original, só deformada.

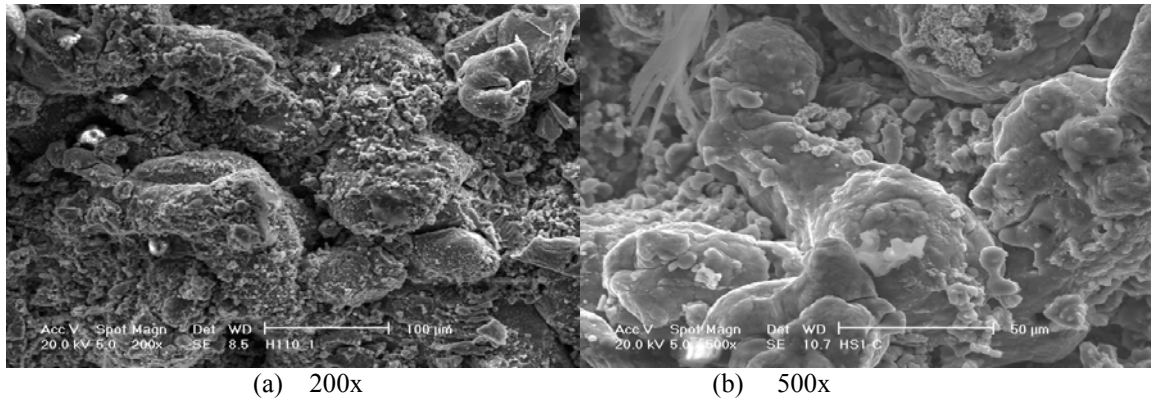


Figura 4. Micrografias MEV de camadas depositadas por AT HVOF. Camadas constituídas de partículas maiores só deformadas e fragmentadas pelo impacto no substrato.

Na figura 4 a e b, mostram que as partículas não formam panquecas no impacto com o substrato, observa-se ao redor das partículas maiores fragmentos muito finos formados quando as partículas chocam com a superfície e preenche os espaços entre as partículas maiores.

Resultados da corrosão das camadas de Al - Avaliação final até as 25.000 h de ensaio:

Na figura 5a, pode-se observar que a superfície da camada depositada pelo processo FS contém produtos de corrosão, confirmando-se que existe um mecanismo de proteção adicional para a camada, como foi observado já nas primeiras 1.000 h de iniciado o ensaio, atribuído, principalmente, aos produtos de corrosão superficiais aderentes. Na figura 5b verifica-se que a camada não tem sinais de ter sido corroída. Tem pontos isolados de corrosão na oxidação preexistente e nas áreas onde tem porosidade. Portanto, pode-se constatar que o ataque corrosivo não propagou-se para o interior da camada, devido a esta ser de maior coesão e aderência.

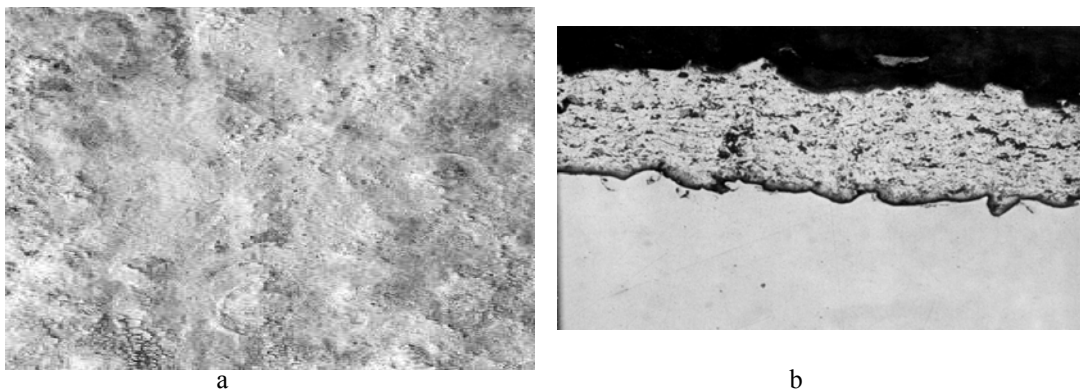


Figura 5. Superfície das camadas de Al após 25.000 horas de ensaio (a), vista transversal da camada de alumínio após 25.000 horas de ensaio (b).

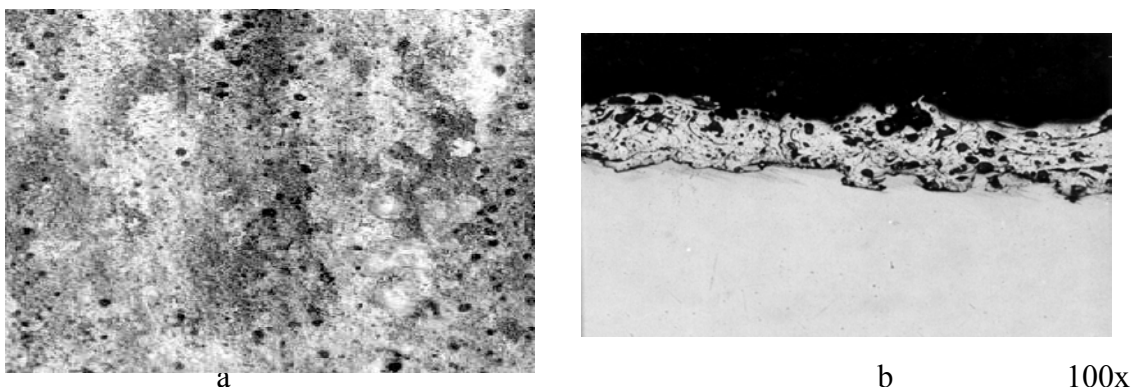


Figura 6. Microestrutura do revestimento de alumínio ASP após as 25.000 horas de ensaio (a), vista transversal da camada de alumínio após 25.000 horas de ensaio (b).

Na figura 6a mostra a camada corroída levemente, algum ponto mais afetado, principalmente nos contornos das panquecas e porosidade, a camada tem significativa perda de espessura. Na figura 6b observa-se que a camada ainda resiste ao meio corrosivo, o que poderia ser explicado pelo fato da camada ter elevada aderência e coesão e baixa porosidade. A figura 6b mostra a superfície preparada pelo processo ASP, onde foi verificado que a camada de Al tem menor espessura, e são observados alguns pontos de corrosão vermelha. Portanto pode-se deduzir, que a camada ainda resiste a corrosão mesmo que seja desgastada.

Na figura 7a observa-se a superfície de um cp preparado pelo processo HVOF com a camada bastante corroída, concentrando-se os produtos de corrosão vermelha naquelas regiões que já na inspeção das 15.000 h tinha aparecido. Já às 25.000 h, a camada apresenta-se bastante degradada.

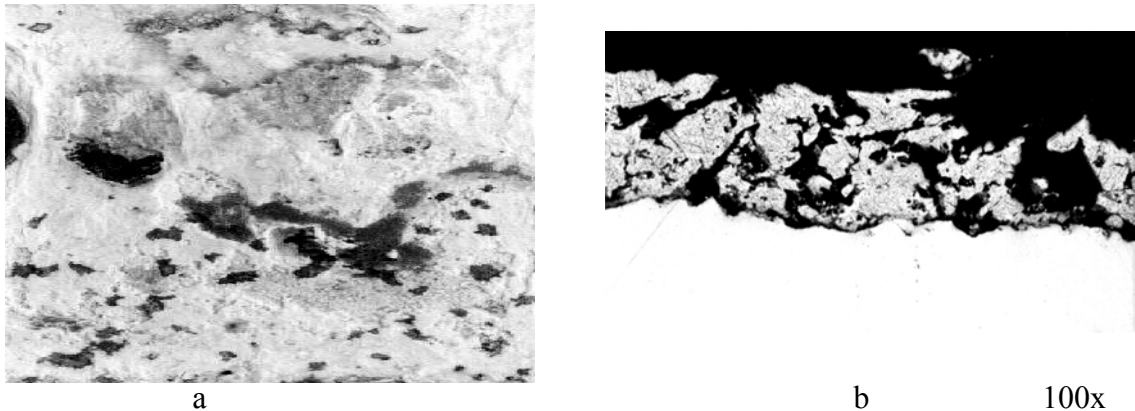


Figura 7. Microestrutura do revestimento de alumínio HVOF após as 25.000 horas de ensaio (a), vista transversal da camada de alumínio após 25.000 horas de ensaio (b).

Na figura 7b observa-se a corrosão concentrada nos contornos das partículas maiores. Este fato poderia estar relacionado com a estrutura da camada, partículas maiores com vazios preenchidos pelas partículas que rompem em fragmentos muito finos e os espaços vazios entre as partículas finas, que facilitam a propagação da corrosão.

Na figura 8 pode-se observar que o processo de corrosão, inicialmente, mostrou a área exposta com produto de corrosão vermelha (sinal que o aço está sendo corroído, figura 8a), após um tempo esta mesma região foi coberta com produto de corrosão branca (figura 8b) e não aparece mais corrosão típica do aço (vermelha). Isto pode ser explicado, pelo fato que o Al atuou como protetor (efeito anódico) e que os produtos de corrosão formados atuam como barreira de proteção adicional. Este comportamento ocorreu na superfície dos cps revestidos com Al pelos três processos de AT, este fenômeno foi constatado por PAREDES e outros (2001).

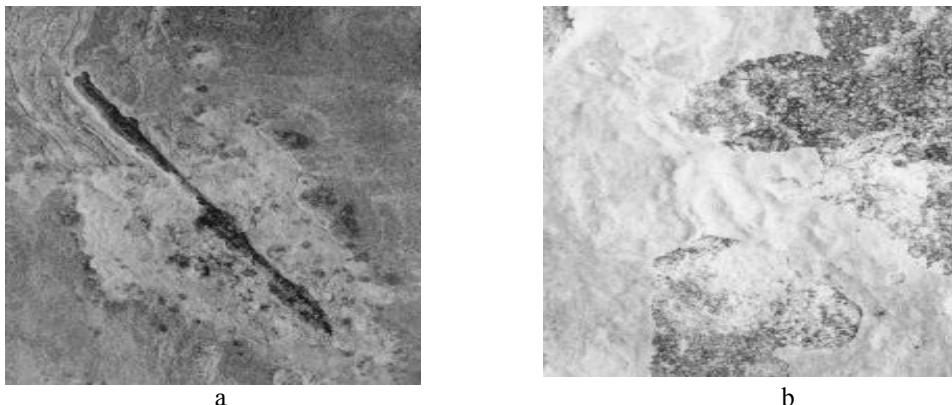


Figura 8. Superfície do Al depositado por FS, com área exposta após 15.000 horas de ensaio.

Com o intuito de conhecer que produtos de corrosão foram formados na superfície durante o ensaio de névoa salina, foi realizada análise qualitativa por difração de Raios-X (tabela 3).

Tabela 3. Produtos de corrosão nos cps submetidos ao ensaio de névoa salina

Corpos de prova	Substâncias detectadas
FS - produto de corrosão	Hidróxido de Al e Hidróxi-Carbonato de Al e Sódio
ASP – amostra da superfície	Alumínio (predominante) e Óxido de Al
HVOF - produto de corrosão	Hidróxido de Al, Hidróxi-Carbonato de Al e Sódio e Al.

Inicialmente destaca-se que os produtos de corrosão observados pela técnica de raios-x e apresentados na tabela 3 são os produtos fortemente aderente ao alumínio. Portanto, os resultados confirmam a proteção do substrato pela camada de Al, desde que não foi detectada presença de ferro. Nos cps apenas escurecidos ou com reduzida corrosão branca (ASP) foi detectado predominantemente Al, revelando que os produtos de corrosão formados na superfície foram pouco espessos para a técnica de raios-x. Nas superfícies revestidas pelos processos FS e HVOF os produtos de corrosão observados contém hidróxidos de Al fortemente aderidos ao Al.

5 Conclusões

- Os três revestimentos depositados apresentaram excelente aderência e baixa porosidade, destacando-se superior o revestimento depositado pelo processo HVOF.
- Os revestimentos depositados pelos processos de aspersão térmica a chama FS e arco elétrico ASP mostraram-se adequados na proteção do substrato no ensaio de corrosão de névoa salina até a inspeção das 25.000 horas.
- O revestimento de Al depositado pelo processo a chama HVOF de maior aderência e menor porosidade mostrou-se inadequado como protetor do substrato de aço.
- Somente nos corpos de prova revestidos pelo processo a chama FS após as 25.000 horas de ensaio de névoa salina contém produtos de corrosão superficiais de óxido de Al hidratado e/ou hidróxido de Al, aderentes e atuam como barreira adicional de proteção.
- Nos revestimentos de Al depositado pelo processo a arco elétrico a significativa perda de espessura até as 25.000 horas só permite deduzir que o efeito protetor é inferior ao revestimento depositado pelo processo a chama FS.
- Nos cps com área exposta durante 15.000 horas, a proteção ocorre por efeito anódico do alumínio e os produtos de corrosão superficiais atuaram como proteção do aço.
- Finalmente, pode-se concluir que os critérios de seleção de revestimentos através da maior aderência e menor porosidade não os mais indicados para qualificar o efeito protetor do alumínio contra a corrosão salina.

6. Referências bibliográficas

- BERNECCKI, T., Characterizing T. S. Coatings, Advanced Materials & Processes, 1992.
- CORTÉS R. 1998. Tese de doutorado. Estudo de revestimentos de Al depositados por três processos de AT para a proteção do aço contra a corrosão marinha. UFSC.
- GRASME, D. Arc spraying of Al. Welding and Cutting. 1990.
- HOEHNE, K. Haftvermittelnde Schichten beim thermischen Spritzen von Metallen. SchweiBtechnik,, p.497-499, Berlin 1985.
- KREYE, H. “State of Development and Prospects of High-Velocity Flame Spray”, Welding & Cutting, p. e119-e124, Aug 1990.
- PAREDES, R., RODRIGUEZ, R., et al.. Resistência a corrosão marinha de revestimentos de Al. 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS”, R.J. Brasil, 2003
- THORPE, M. 1993. Thermal Spray Advanced Materials & Processes.