

Resistência a corrosão marinha de revestimentos de alumínio

Ramón S.Cortés Paredes¹, Regina M.H.Pombo Rodriguez², Marcelo Torres Piza Paez³
Gerson Vianna⁴, André Capra⁵

^{1,2} Departamento Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná. ramon@demec.ufpr.br ;

^{3,4} Centro de pesquisa da Petrobrás - CENPES

⁵ Aluno do curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Resumo. Neste trabalho são apresentados os resultados do ensaio de corrosão “salt spray” de corpos de prova preparados pelos processos de aspersão térmica a chama oxiacetilênica, arco elétrico e chama de elevada velocidade, sem a utilização de selantes, até 25.000 horas de exposição em uma solução de cloreto de sódio e com exposição do aço a partir das 10.000 horas de ensaio. Os resultados apresentados neste trabalho consideram a avaliação do comportamento da camada de óxido de alumínio e sua participação como elemento protetor do substrato de aço, além de documentar através do exame metalográfico como a camada é afetada pelo meio salino do teste. Pode ser concluído que no ensaio de corrosão por “salt spray”, os produtos de corrosão superficial (óxido de alumínio hidratado e/ ou hidróxido de alumínio) podem ser aderentes e atuar como barreira adicional de proteção. Ainda, a sua propagação para o interior do revestimento depende da aderência e coesão da camada depositada. Melhores resultados foram obtidos quando as camadas foram depositadas pelo processo a chama, com substrato pré-aquecido a 120 °C.

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

Abstracts: In this work is presented the results of the salt spray corrosion assay of test specimens prepared by the processes of thermal spray by oxyacetylene flame, electric by high speed flame, without the use of sealing, up to 25.000 hours of exposition in a sodium chloride solution and with steel exposition from the 10,000 hours of assay. The results presented in this work consider the evaluation of the aluminium oxide layer behavior and its participation as protective element of the steel substratum, besides registering through the metalografic examination how the layer is affected by the test saline environment. It can be concluded that in the salt spray corrosion assay, the superficial corrosion products (hydrated aluminum oxide and/or aluminum hydroxide) can be adherent and act as additional protection barrier. Still, its propagation for the interior of the covering depends on the adherence and cohesion of the deposited layer. Better results had been gotten when the layers had been deposited by the flame process, with a 120 °C preheated substratum.

key words: Aluminum coating, marine corrosion, thermal spray.

1. INTRODUÇÃO

Na atualidade, entre as linhas de pesquisa dirigidas para minimizar e/ou eliminar os problemas de corrosão por água do mar, atmosférica e nos processos do refino do petróleo, destaca-se o aperfeiçoamento da proteção por barreira dos materiais (Bernecki, 1992; Phadke, 1989; Thorpe, 1993) através dos processos de AT. Onde, o uso de Al, Zn e suas ligas, como proteção contra a corrosão, tem sido investigado pela capacidade desses metais de protegerem catódicamente o aço e de possuírem resistência mecânica superiores ao processo de pintura. Outras vantagens em relação a estes são: teor zero de compostos orgânicos voláteis emitidos para a atmosfera, cura imediata, resistência química a limpeza a vapor, possibilidade de aplicação mesmo em temperaturas próximas de zero °C, nível de contração inferior a tintas que contém solvente, resistência elevada a trabalhos com soldagem próximos a regiões já aluminizadas e não degradação pela ação da radiação ultravioleta (Hoehne, 1985; Grasmé, 1990).

De acordo com a literatura (Bernecki, 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 aspersão térmica (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.

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 Grasmé (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 entre 400 e 1200 m/s permitem pela sua alta energia cinética o rompimento da camada oxidada e pontos de “microsoldagem” com o substrato.

A preparação do substrato, participa através da limpeza, rugosidade e o preaquecimento. Sendo que para obter adequada aderência se requer o substrato limpo, isento portanto de ferrugem, de crostas de óxido, de graxa, de óleo e de umidade. Os padrões de limpeza exigidos (Sa2.5, Sa3) no caso de revestimentos com Al são alcançados através de jateamento com a maioria dos abrasivos (areia, granalha, Al_2O_3 , etc.), porém o grau de aderência varia com o tipo de material utilizado (Thorpe, 1993). É usual, após a limpeza asperizar o substrato, o que é realizado na AT por jateamento abrasivo, obtendo-se ao mesmo tempo limpeza e rugosidade. Superior aderência é atingida com abrasivos que, sem contaminar a superfície, proporcionem rugosidade adequada. Aqueles que melhor se enquadram são os abrasivos à base de Al_2O_3 . A forma das partículas também tem influência na aderência, isto é, o impacto de partículas com formas angulares acarreta o arrancamento de material da superfície, originando mais irregularidades e pontos de ancoramento favoráveis à aderência. O preaquecimento, 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 aquecimentos elevados no substrato, garantindo com isso a manutenção das propriedades mecânicas metalúrgicas dos substratos revestidos, não entanto, as camadas que formam parte dos revestimentos contém porosidade e oxidação, que afetam diretamente a coesão e aderência e estão relacionados com os parâmetros de processo. Com base em dados da literatura pode-se analisar a influência destes parâmetros de aspersão.

Processo a chama FS: Neste processo as partículas oxidam pelo contato com o oxigênio contido no ar comprimido e pelo ar do meio ambiente. Os teores de óxidos são variados, 0,4 % (Grasmé, 1990; Kreinbuehl, 1974) até 10 % (Britton, 1988), as referências consultadas não especificam se o material utilizado foi pó ou arame. A porosidade (5 a 15%) esta relacionada com a formação das panquecas e vazios entre as lamelas e partículas depositadas.

Processo a chama HVOF: Neste processo as partículas oxidam preferentemente pelo oxigênio contido no ar do meio ambiente. Em geral as camadas de distintos materiais depositadas por este processo tem pouca porosidade (<3%) e óxidos (até 7%) (Cortés, 1998).

Processo a arco elétrico 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 3% (Grasmé, 1990; Kreinbuehl, 1974) e 15% (Britton, 1988), sendo que a porosidade chega até 15% (Kreinbuehl, 1974; Britton, 1988).

2. METODOLOGIA

A necessidade de ter informação para prever a vida útil de revestimentos protetores de instalações metálicas expostas a meios corrosivos marítimos é uma preocupação de vários pesquisadores (Thomanson 1985; Pikul, 1996) realizando pesquisas de campo ou em meios simulados de corrosão, como é o caso do ensaio de névoa salina (“salt spray”). Dados de literatura mostram resultados de ensaios de névoa salina de até 7 anos, só apresentando resultados do estado superficial dos revestimentos e não explorando a propagação da corrosão superficial para o interior da camada.

Para avaliar a resistência à corrosão marinha, neste trabalho serão apresentados resultados de cps de aço carbono revestido com alumínio (Al) através dos processos a chama FS, arco elétrico ASP e chama HVOF.

No início da pesquisa o objetivo foi avaliar o comportamento do Al sem selante, através do ensaio de névoa salina durante 10.000 horas. O planejamento considerou a realização de inspeções às 1.000 horas, 3.000 horas e posteriormente de acordo aos resultados de análise metalográfica de pequenos cps tirados do cps de 100x80x9.6 mm. Nas 10.000 horas de ensaio, os cps só apresentarão mudanças importantes nos revestimentos depositados pelo processo a arco elétrico, principalmente pela perda de espessura. Os cps revestidos por arco elétrico mesmo com significativa perda de espessura, mantinha a proteção do aço, evidenciado pela não presença de produtos de corrosão vermelha.

A partir das 10.000 horas de ensaio foi introduzida outra variável, a exposição do aço ao meio corrosivo salino, tentando simular eventuais danos por arrancamento mecânico do revestimento, fato que pode ocorrer em instalações “offshore”. A pesquisa foi finalizada às 25.000 horas de ensaio por não fornecer informação de maior interesse.

2.1. Materiais, procedimentos e ensaios

Materiais: Substrato de aço carbono; revestimento de Al com arame de Ø 3,2 mm e pó de granulometria -90+45 µm.

Aspersão Térmica: O equipamentos utilizado foi: FS - METCO 12E; ASP - METCO 4RP, HVOF - DJ 2004 e, as condições de AT foram otimizadas, selecionadas após ensaios experimentais (Cortés, 1998).

Preparação da superfície: A limpeza 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. O grau de limpeza Sa3, foi obtido por comparação com os padrões publicados pela norma NACE RM 01/70.

Medição da espessura: Na avaliação da aderência por tração, 380 µm foi a espessura mínima adotada. Nos cinco corpos de prova (cps) preparados para os testes de aderência não foi utilizado selante.

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 dos revestimentos de Al: O ensaio de corrosão em câmara de “salt spray”, segue as condições estabelecidas na norma ASTM B 117/90. As faces a serem avaliadas são posicionadas em um ângulo de aproximadamente 30° com a vertical. **Inspeções diárias:** é feita avaliação visual diariamente, com registro do aspecto da superfície. **Avaliação final:** é feita com a norma específica para os revestimentos em teste e registro fotográfico de todos os cps. Foram utilizados cps de dimensões de 100x80x9,6 mm 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 condição de AT FS, ASP e HVOF, 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 sem proteção.

Procedimento de limpeza dos cps para inspeção: Para a inspeção visual e corte dos cps para metalografia, foram retirados os produtos de corrosão não aderentes da superfície, sendo feito com jato de água e secado com ar.

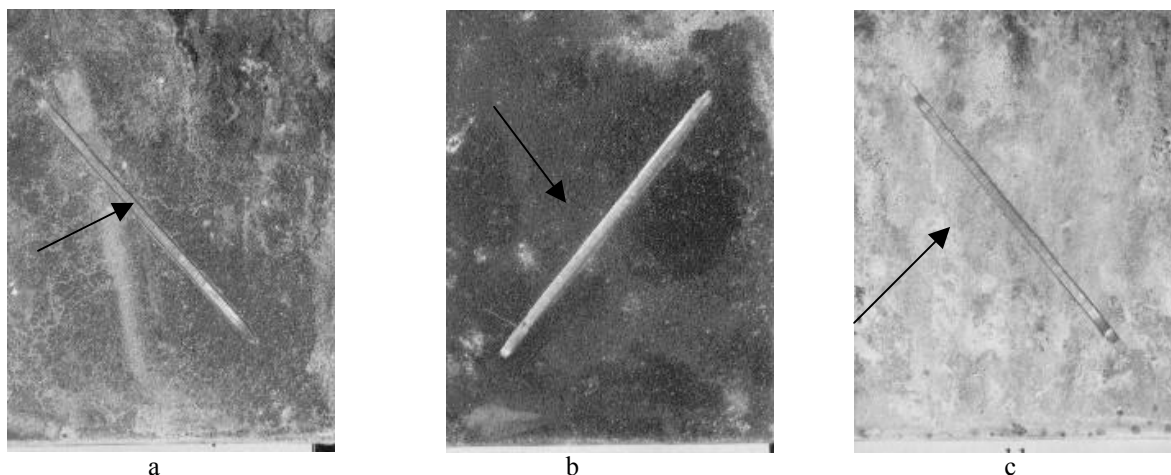


Figura 1. Superfície dos cps com área exposta. a) chama FS, b) arco ASP e c) chama HVOF.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Na tabela 1 encontram-se os resultados da medição da aderência por tração e a medição da porosidade na tabela 2.

Tabela 1. Aderência nas camadas de alumínio (valores médios de 5 medições).

Processo de Aspersão Térmica	Espessura média [µm]	Aderência média [MPa]	Local de ruptura predominante
FS	386	20.2	Aderência
ASP	379	20.6	adesivo
HVOF	378	23.4	adesivo

Tabela 2. Porosidade nas camadas de alumínio (valores médios de 5 medições).

	FS	ASP	HVOF
--	----	-----	------

	Média	Média	Média
Porosidade [%]	3.8	1.0	0.4

(*) ruptura camada/adetivo); (**) ruptura adesivo).

Pelos resultados da tabela 1 pode-se verificar que a aderência foi atingida pelos três processos segundo a norma Petrobrás N-2568 (média de 13.8 MPa sem nenhum valor inferior a 10.3 MPa).

Da tabela 2 pode-se deduzir que a porosidade medida é considerada baixa para os três processos, destacando os processos de AT FS (média de 3.8%) e arco elétrico ASP (média 1.0%), muito abaixo dos dados da literatura. A porosidade dos cps HVOF correspondem aos dados de literatura só que para revestimentos duros, não tem resultados de porosidade de revestimentos de alumínio.

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

Através das fotografias apresentadas na figura 2a, pode-se observar que a superfície da camada depositada pelo processo FS praticamente se mantém inalterada, 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 e à excelente aderência obtida na deposição do Al com o substrato preaquecido a 120 °C. A figura 2b mostra a superfície preparada pelo processo ASP, onde foi medido que a camada de Al tem menor espessura e são observados pontos de corrosão vermelha. Portanto pode-se deduzir, que a camada ainda resiste a corrosão mesmo que seja desgastada.

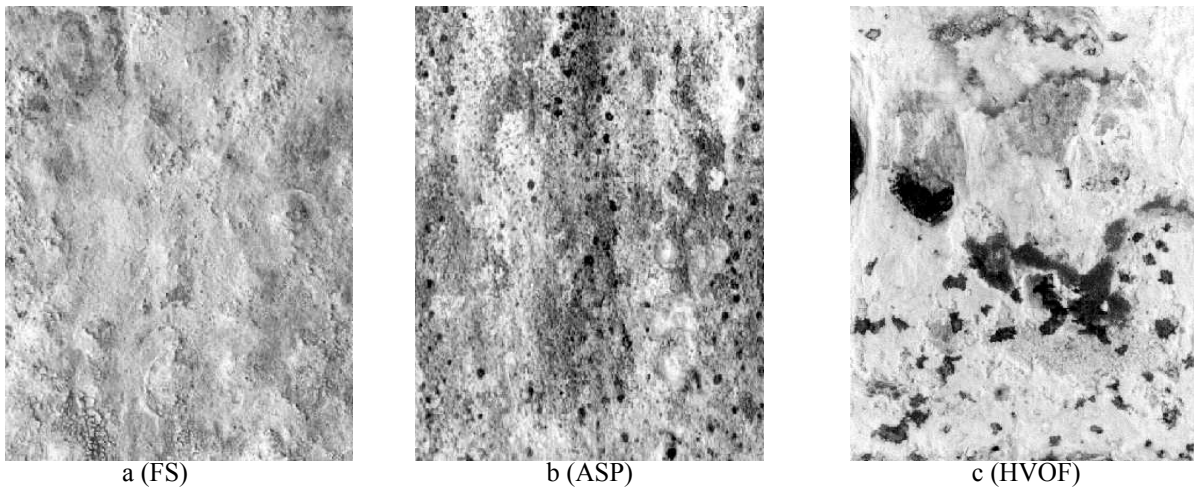


Figura 2. Superfície das camadas de Al após 25.000 horas de ensaio.

Na figura 2c observa-se a superfície de um corpo de prova preparado pelo processo HVOF. Onde observa-se a camada bastante corroída, concentrando-se os produtos de corrosão naquelas regiões que já na inspeção das 10.000 h tinha acontecido (corrosão vermelha). Já às 15.000 h, a camada apresenta-se bastante corroída.

Na figura 3, pode-se observar o comportamento do aço sem proteção direta de Al no corpo de prova revestido pelo processo FS, que ficou exposto 15.000 h (das 25.000 h do ensaio total).

Na figura 3 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 3a), após um tempo esta mesma região foi coberta com produto de corrosão branca (figura 3b) 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).

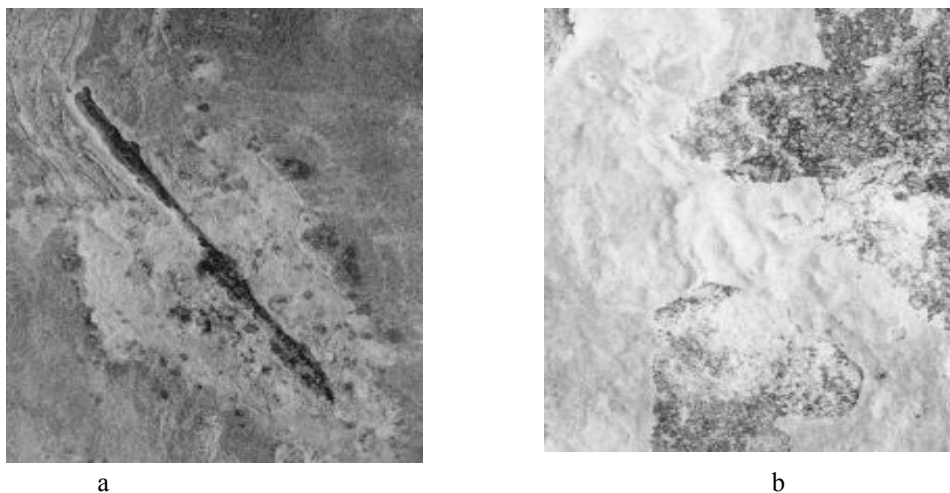


Figura 3. Superfície da camada de Al depositada por FS, com área exposta após 5.000 horas de ensaio “ salt spray”.

Com o intuito de conhecer que produtos de corrosão foram formados na superfície (aderentes) após ensaio de névoa salina, foi realizada análise qualitativa por difração de Raios-X (tabela 3) de acordo com a seguinte amostragem:

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 aderentes que não são eliminados durante a limpeza. 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, mostrando um efeito auto protetor adicional.

Metalografia das camadas de Al após ensaio de névoa salina

Camadas depositadas por AT FS: Na figura 7a observa-se a camada antes do início do ensaio de névoa salina. A figura 7b verifica-se que a camada não tem sinais de ter sido corroída. Tem pontos isolados de corrosão em contornos de panquecas (óxido preexistentes) superficiais e nas áreas onde tem porosidade. Pela análise microscópica foi observado que não tem perda de espessura. 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.

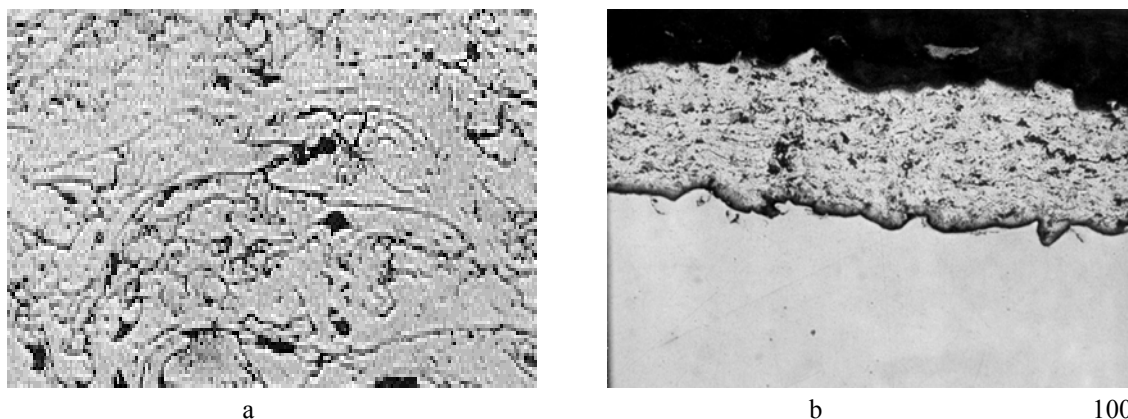


Figura 7. Microestrutura do revestimento de alumínio FS sem selante antes (a) e após (b) às 25.000 horas de ensaio.

Camadas depositadas por AT ASP: Na figura 8a observa-se a camada antes do início do ensaio de névoa salina. A figura 8b mostra a camada corroída levemente, algum ponto mais afetado, principalmente nos contornos das panquecas e porosidade, a camada tem significativa perda de espessura. Da análise da microestrutura pode-se deduzir que a camada residual resiste ao meio corrosivo, o que poderia ser explicado pelo fato da camada ter elevada aderência e coesão e baixa porosidade, portanto, apresenta menos caminhos preferenciais para que seja corroída.

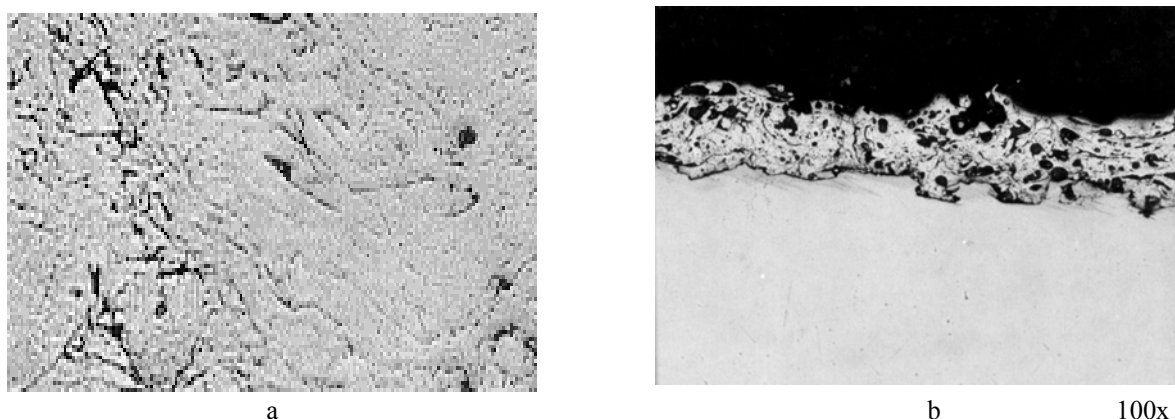


Figura 8. Microestrutura do revestimento de alumínio ASP sem selante antes (a) e após (b) as 25.000 horas de ensaio.

Camadas depositadas por AT HVOF: Na figura 9a observa-se a camada de alumínio antes de iniciar o ensaio de névoa salina. Na figura 9b temos o revestimento com elevada corrosão, concentra-se nos contornos das partículas

maiores, principalmente nos fragmentos muito finos e vazios. Este fato poderia estar relacionado com a estrutura da camada, partículas bastante 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.

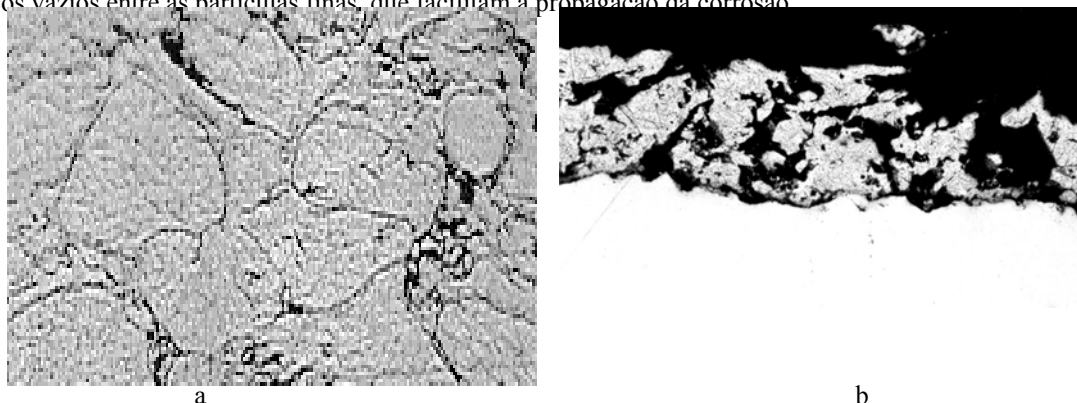


Figura 9. Microestrutura do revestimento de alumínio HVOF sem selante antes (a) e após (b) as 25.000 horas de ensaio.

Avaliação final até as 25.000 h de ensaio:

Através das microestruturas apresentadas nas figuras 7, 8 e 9 pode-se observar que a camada depositada pelo processo AT FS praticamente se mantém inalterada, confirmando-se que existe um mecanismo de proteção adicional que protege a camada como foi observado já às primeiras 1.000 h de ensaio, atribuído principalmente aos produtos de corrosão superficiais aderentes e à excelente aderência e coesão obtida na deposição do Al com superfície preaquecida a 120 °C. Na microestrutura do revestimento depositado pelo processo ASP, observando-se a camada com menor espessura, sendo que os produtos de corrosão formados na superfície são eliminados conjuntamente com o revestimento de Al, sendo que o processo de corrosão não é propagado para o interior de camada. Destacando que a camada residual ainda resiste a corrosão mesmo que seja desgastada. Na microestrutura do revestimento HVOF mostra que os produtos de corrosão foram propagados para o interior da camada a que se encontra totalmente corroída.

4. CONCLUSÕES

- Os revestimentos depositados pelos processos de AT 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 h, uma vez que nos cps não foram encontrados sinais de corrosão do substrato de aço.
- O revestimento de Al depositado pelo processo a chama HVOF de excelente aderência e baixa porosidade mostrou-se inadequado como protetor do substrato de aço.
- Somente os corpos de prova revestidos pelo processo a chama FS após as 25.000 horas de ensaio na câmara 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.
- No revestimento 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 revestimentos depositados pelo processo a chama FS.
- Nos cps que ficaram com área exposta durante 15.000 horas, a proteção ocorre por efeito anódico do alumínio e os produtos de corrosão superficiais atuaram como proteção das áreas expostas dos revestimentos.
- Finalmente, de forma geral, pode-se concluir que até as 25.000 h de teste só as camadas de Al depositadas sem selante pelos processos de AT FS e ASP fornecem ainda adequada proteção ao substrato de aço.

5. REFERÊNCIAS

- American Welding Society. Guide for the Protection of Steel with Thermal Sprayed Coatings of Aluminum and Zinc and Their Alloys and Composites. ANSI/AWS C2.18-93. Miami, USA. April/1993.
- Bernecki, T.F., "Characterizing Termal-Spray Coatings", Advanced Materials & Processes, 5, p.23-27, 1992.
- Britton, C.R., Flame Spraying With Aluminium and Aluminium Alloys. Revista Aluminium Industry, 12/1988.
- Cortés R. Tese de doutorado. Estudo de revestimentos de Al depositados por três processos de AT para a proteção do aço contra a corrosão marinha. UFSC 1998.
- Grasme, D. Arc spraying of Al. Welding and Cutting. 1990.
- Hoehne, K. Haftvermittelnde Schichten beim thermischen Spritzen von Metallen. Schweißtechnik,, p.497-499, Berlin 1985.
- Kreinbuehl, R., KUNZMANN and WILMER, K., Corrosion Protection by Arc Sprayed Al New developments . Swiss Aluminium, Switzerland, 1974.
- Kreye, H. "State of Development and Prospects of High-Velocity Flame Spray", Welding & Cutting, p. e119-e124, Aug 1990.
- Phadke, S. Quality Engeneering Using Robust Design. AT&T. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1989.

Pikul S.J. Apperance of thermal sprayed metallic coatings after 44 years' marine atmospheric exposure at Kure Beach,
North Carolina. La Que Center for corrosion Technology, Inc. February 1996.
Thorpe, M. Thermal Spray. Advanced Materials & Processes / 93
Thomanson