



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

COMPARAÇÃO DA OBTENÇÃO DE INTERMETÁLICOS FeAl ATRAVÉS DE ASPERSÃO TÉRMICA COM ALUMÍNIO E ALONIZAÇÃO

R. C. Paredes¹, R. M. P. H. Rodriguez², D. Bond³, P.S. C. P. da Silva⁴, A. Capra⁵, D. F. B. Lima⁶

¹ Departamento Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná – Pesquisador do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC. ramon@demec.ufpr.br ; ramon@lactec.org.br

² Departamento Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná

^{3,4} Pesquisadores projeto FINEP/CTPETRO REPRONAF

^{5,6} Alunos do curso de Graduação em Engenharia Mecânica

Resumo

São várias as publicações que atestam a excelente proteção conferida ao aço pelo revestimento de alumínio contra a corrosão. Esse revestimento representa um compromisso ideal entre a proteção puramente passiva e a proteção ativa. Além disso, a presença de uma camada intermetálica FeAl na zona de ligação entre o alumínio e o aço, possível de ser obtida por tratamento térmico, representa uma barreira protetora a mais, em particular contra a difusão do hidrogênio no aço. Em escala industrial são fabricados através do processo de Alonização, tubos de aço que sofrem um tratamento térmico a 1050 °C permitindo a difusão do alumínio para formar os intermetálicos FeAl, os quais tem reconhecida resistência aos meios corrosivos sulfurosos. Este trabalho apresenta os resultados da formação de intermetálicos FeAl utilizando a técnica de aspersão térmica para depositar alumínio e realizar refusão posterior do revestimento de alumínio. Este procedimento permite que o alumínio seja difundido na superfície metálica e a formação de intermetálicos ricos em alumínio e outros ricos em ferro.

Palavras chaves: Alonização, intermetálicos FeAL, corrosão naftênica

Abstract

There are several publications that certify the excellent protection conferred to the steel for the aluminum covering against the corrosion. This covering represents an ideal commitment between the pure passive protection and the active protection. Moreover, the presence of FeAl a intermetallic layer in the linking area between aluminum and the steel, possible of being made by thermal treatment, represents an additional protective barrier, in particular against the hydrogen diffusion into the steel. In industrial scale they are manufactured through the process of Alonization, steel pipes that require of a thermal treatment at 1050 °C to allow the aluminium diffusion and and let grow up FeAl intermetallic compound., which has recognized resistance to the sulphureous corrosive ways. This work presents FeAl intermetallic formation results using the thermal spray technique to deposit aluminum and to carry it through posterior remelting of the aluminum covering. This procedure allows aluminum spread out on metallic surface and the formation of intermetallic rich in aluminum and other rich in iron.

Key words: Alonization, intermetallic FeAL, naftênic corrosion

1. INTRODUÇÃO

A corrosividade de petróleos está relacionada com a presença de compostos de enxôfre e ácidos naftênicos data de longo tempo, sendo que relativamente pouco tem sido escrito sobre o assunto, principalmente pela grande dificuldade de correlacionar os dados de laboratório com os de campo. A corrosão pela presença de compostos de enxôfre ocorre principalmente pela presença de gás sulfídrico (H_2S) e enxôfre elementar.

No âmbito dos processos técnicos vinculados à proteção dos materiais contra a corrosão sem exigir a fusão do metal de base, existem os processos de metalização por difusão e a aspersão térmica. Processos mais modernos, assim como a deposição por vapor e implantação de íons, neste momento no mínimo são provavelmente limitados em gerar resistência à corrosão para componentes menores e críticos.

O processo de metalização por difusão mais conhecido é a alonização, em que se produz a difusão do alumínio para uma peça de aço a elevada temperatura ($1050\text{ }^\circ\text{C}$) através da condensação do vapor de Al, com o objetivo de se formar compostos intermetálicos Fe/Al. Estes intermetálicos são muito resistentes aos compostos de enxofre, à carbonetação e à oxidação em altas temperaturas, bem como à água do mar, de acordo com Weinbaum and McGill (1987). Porém, é importante ressaltar que o processo de alonização que apresenta eficiente proteção contra a corrosão naftênica, no refino do petróleo torna-se impraticável a sua utilização nas atividades de reparo e manutenção de peças de grande porte, tendo em vista as elevadas temperaturas de aquecimento envolvidas neste processo.

A deposição por aspersão térmica (AT) é realizada, principalmente, com pistolas a chama (FS) ou a arco elétrico (ASP). A primeira usa o calor de uma mistura gasosa (acetileno com oxigênio), para fundir o material a ser depositado que é alimentado na forma de arame. No processo ASP a fonte de calor é um arco elétrico formado no bico da pistola. No arco o arame funde e é transferido por um fluxo de ar, que provoca a aceleração das partículas, oxidação e um resfriamento rápido até a superfície do substrato.

Na AT pelos processos FS e ASP é possível que o Al seja difundido no aço (Cortés, 1998). Os resultados dessa avaliação foram observados através do MEV a $25\text{ }\mu\text{m}$ no interior do substrato, sendo através do processo a chama apenas 0,6 % em peso e no processo a arco 3,12 % em peso. O processo ASP permite maior difusão do Al, mas ainda insuficiente para formar intermetálicos FeAl segundo o diagrama binário FeAl (figura 1a), verificado também por difração de raios-x.

De acordo com o diagrama de equilíbrio FeAl, mostrado no figura 1a (ASM Handbook), é possível prever quais seriam as principais fases presentes: αFe , γFe , FeAl, Fe_3Al , FeAl_2 (ξ), Fe_2Al_5 (η), FeAl_3 (θ), Al e fases meta-estáveis Fe_2Al_9 e FeAl_6 . Portanto, vemos que num par de difusão Fe-Al – como, por exemplo, numa camada depositada por aspersão de Al puro sobre aço carbono – teríamos a $650\text{ }^\circ\text{C}$, atingido o equilíbrio termodinâmico, em seqüência a partir do Fe (substrato), as fases: αFe , FeAl, FeAl_2 (ξ), Fe_2Al_5 (η), FeAl_3 (θ), Al. Se o par fosse mantido a $850\text{ }^\circ\text{C}$, teríamos a mesma seqüência mas o Al puro da superfície estaria fundido e, se o aquecimento fosse feito ao ar, o filme de óxido de alumínio aumentaria.

Por outro lado, caso o par fosse de Al em conta

to com uma liga Fe-Ni-Cr, como por exemplo, um aço inoxidável austenítico, também se formaria intermetálicos Ni-Al, em consequência da difusão do Ni, de acordo com o diagrama de equilíbrio Al-Ni, como é observado na figura 1b.

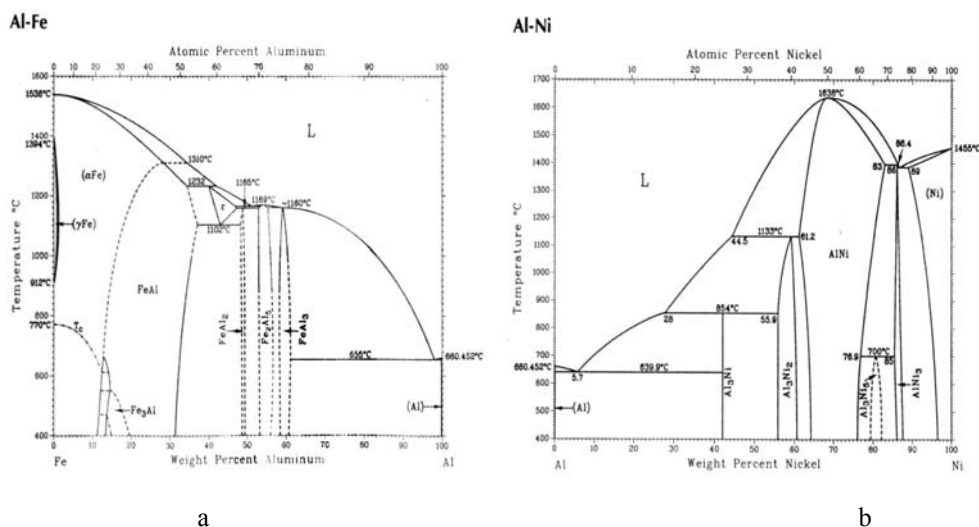


Figura 1. Diagrama de equilíbrio Ferro Alumínio (a) e Alumínio-Níquel (b).

A estrutura das camadas de Al refundida sobre o aço depende, além da termodinâmica discutida acima, da cinética da difusão do Fe, Al, Cr e Ni, sendo que esta varia conforme o processo de obtenção da difusão, devido a tipo de aquecimento, tempo e estado físico dos materiais em contato.

Na figura 2 observa-se que o revestimento de Al depositado por FS (figura 2a) é constituído de lamelas, contornadas por um filme de óxido contendo porosidade e vazios grosseiros. A deposição por ASP (figura 2b) o revestimento tem qualidade superior e contém menor quantidade de poros.

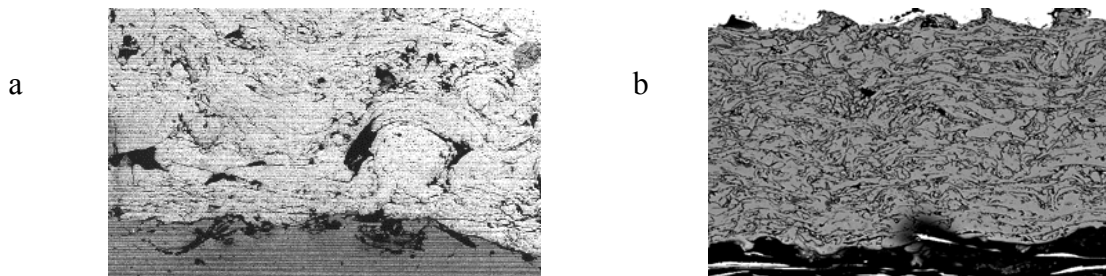


Figura 2. Vista transversal da microestrutura de revestimentos de alumínio depositados pelos processos de AT a chama FS (a) e arco elétrico ASP (b). 100x

Nas camadas produzidas por alonização (figura 3a), pelo contato do substrato com vapor de alumínio (sob vácuo), e pela aluminização em caixa (figura 3b) (Know, 1981), são observadas as estruturas obtidas em substratos de aço inoxidável e de aço carbono, após difusão do alumínio.

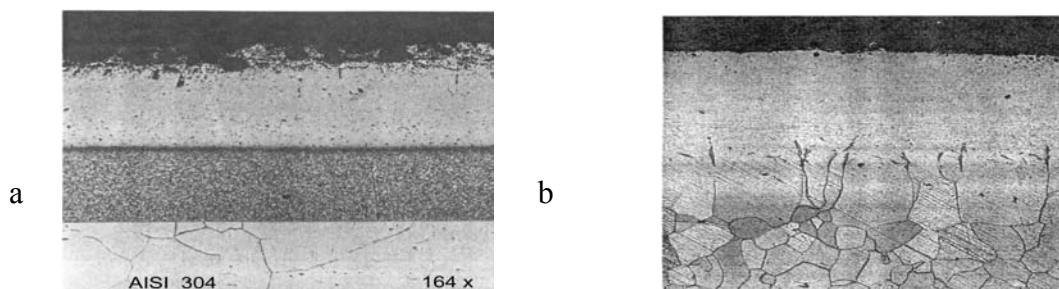


Figura 3. Vista transversal do aço inoxidável AISI 304 alonizado (a) e aço carbono aluminizado em caixa (b).

Este artigo tem como objetivo comparar os aços alonizados (obtidos através de difusão de alumínio a elevada temperatura), já utilizados na indústria do petróleo, com um novo método que consiste na deposição deste material por aspersão térmica e posterior refusão. Este trabalho pesquisou a formação de camadas protetoras de Al sobre um aço ferrítico-perlítico, tipo ASTM A 36, e um aço inoxidável austenítico, tipo AISI 304, revestidos por aspersão térmica (AT).

2. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS

Foram realizados ensaios de microdureza vickers, microscopia ótica e de varredura e análise de raio x, em amostras de aço alonizado fornecidas pela Refinaria Presidente Getúlio Vargas - REPAR e em amostras obtidas por aspersão térmica de alumínio e posterior refusão, preparadas no LABAT/DEMEC/UFPR.

Preparação dos corpos de prova para aspersão térmica com alumínio: para a preparação da rugosidade da superfície foi utilizado jateamento abrasivo com óxido de Al branco (grana 30), com pressão de 100 psi e distância 100 mm. O grau de limpeza Sa3 foi obtido segundo os padrões de qualidade superficial da norma NACE RMN - 01 70. Para a temperatura de preaquecimento de 120 °C do substrato foi considerada a norma AWS C2.18/93. Os procedimentos de AT de Al nos substratos de aço carbono ASTM A 36 e aço inoxidável austenítico AISI 304, pelos processos a chama FS e arco elétrico ASP foram realizados no Laboratório de Aspersão Térmica – LABAT da UFPR. Os corpos de prova [cps] preparados foram os seguintes:

- 2 cps de aço carbono revestidos por chama FS, sem (AC1) e com (AC2) preaquecimento.
- 2 cps de aço carbono revestidos por arco ASP, sem (AC3) e com (AC4) preaquecimento.
- 2 cps de aço inoxidável revestidos por chama FS sem (AI1) e com (AI2) preaquecimento.
- 2 cps de aço inoxidável revestidos por arco ASP sem (AI3) e com (AI4) preaquecimento.

Procedimento de Aspersão térmica: As condições de AT foram otimizadas (Cortés, 1999) e o material depositado foi arame de Al Øs 3,2 mm e 1,6 mm. Após a AT foi realizado tratamento de refusão utilizando maçarico de chama até

atingir aquecimento entre 850 e 950 °C do substrato a uma velocidade aproximada de 10 cm/min. Na seqüência foram preparados corpos de prova para análise de microscopia ótica e eletrônica de varredura, difração de raios-x e medição da microdureza mediante a técnica Vickers (500 e 100 g).

Exame no MEV e análise por EDX: Quatro amostras foram examinadas no MEV (AC3 AC4, AI3 e AI4) e as fases presentes analisadas por EDX.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Aço Alonizado: Microscopia ótica, eletrônica de varredura e microdureza (figura 4).

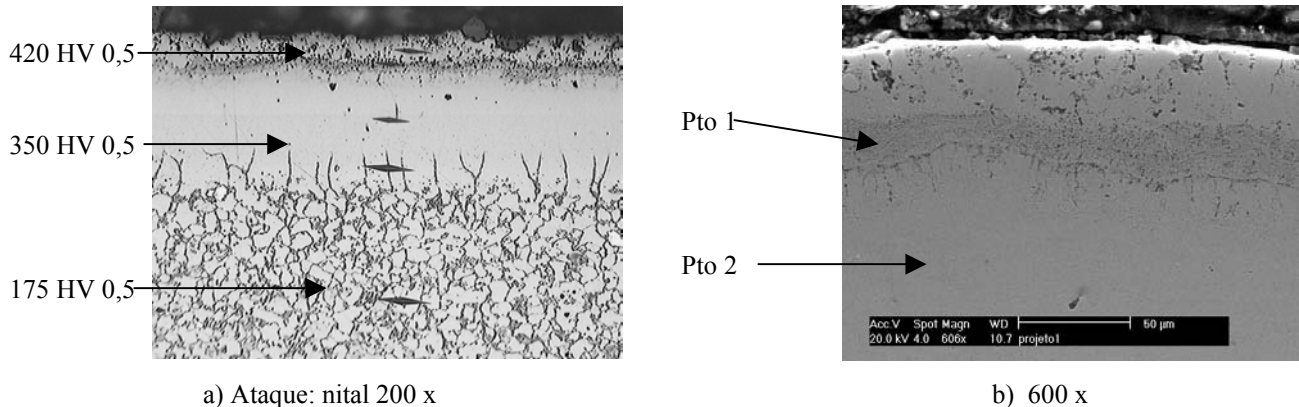


Figura 4. Vista do corte transversal do aço alonizado (a) Microscópio ótico (b) Microscópio eletrônico de Varredura.

A tabela 1 mostra as quantidades de alumínio e ferro nos pontos 1 e 2 indicados na figura 4 b.

Tabela 1. Medição do alumínio e ferro no aço alonizado.

	% Alumínio	% Ferro
Ponto 1	32	56
Ponto 2	27	58

Aço revestido e Refundido: Microscopia ótica e microdureza (figura 5).

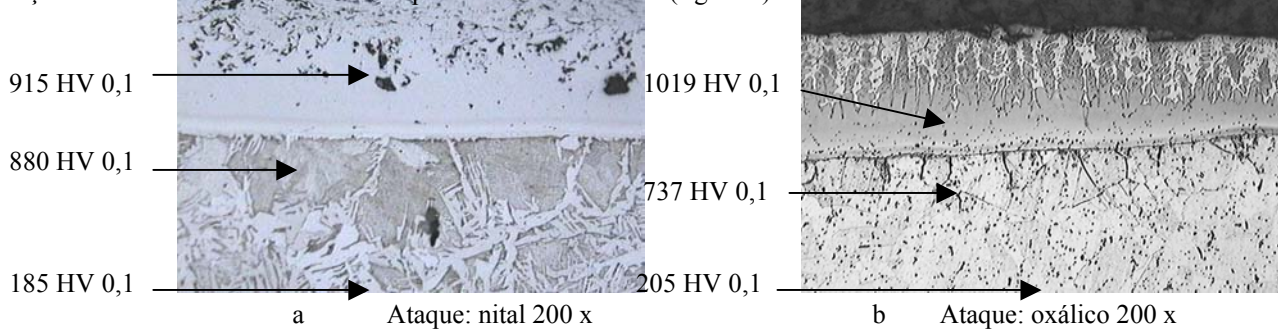
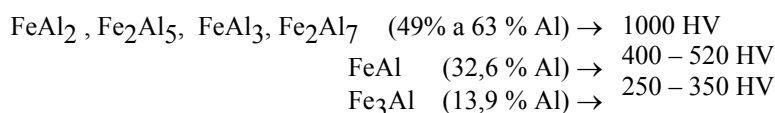


Figura 5. Vista transversal do revestimento de alumínio depositado por AT ASP sobre substrato de aço carbono (a) e aço inoxidável (b) após refusão por chama.

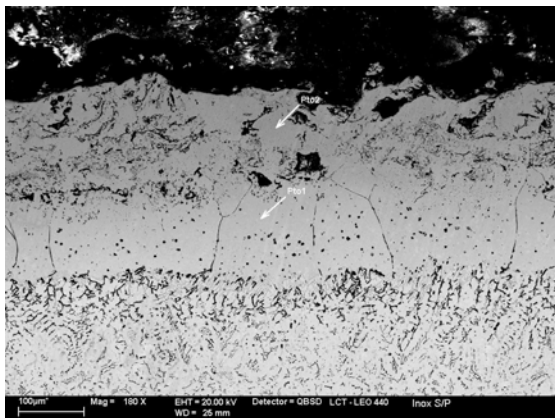
Ao observar a figura 5a e 5b nota-se a aparente semelhança desta estrutura com aquelas mostradas na figura 3 e 4. As fases foram identificadas, posteriormente, por análise em Micro Sonda Eletrônica (EDX), como será descrito na continuação.

As camadas que foram refundidas apresentaram estruturas um pouco irregulares, pois a refusão foi realizada manualmente. Neste processo conservou-se a camada superficial de óxido de Al que protege o Al fundido, colocando assim o aço em contato com Al líquido, de uma forma análoga a aluminização a fogo, com tempos de resfriamento evidentemente diferentes.

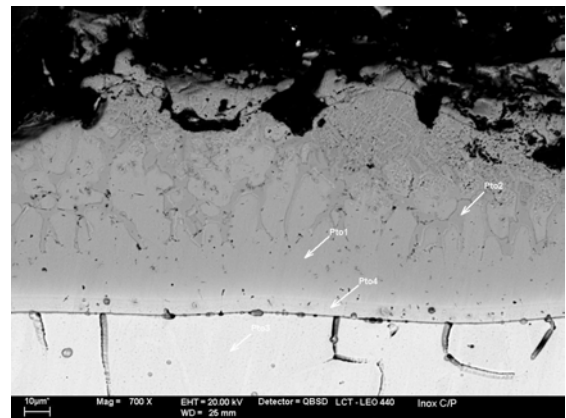
As durezas mostradas na figura 5 são comparáveis àquelas citadas por Lison (1998) para intermetálicos AlFe, apresentadas a seguir:



A Figura 6 e a tabela 2 mostram o aspecto típico da camada Al / aço carbono refundida obtida por imagem de elétrons retro-espalhados (imagem de contraste) e o resumo das análises por EDX nos pontos indicados. Na figura 7 e tabela 3 a análise EDX para o aço inox revestido com Al e posterior refusão. A partir destes resultados, realizou-se as seguintes observações:



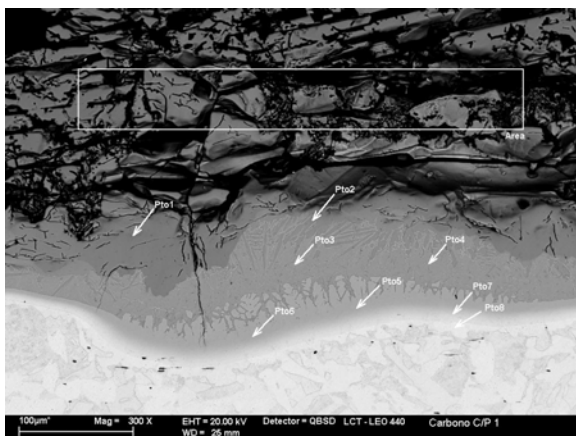
a



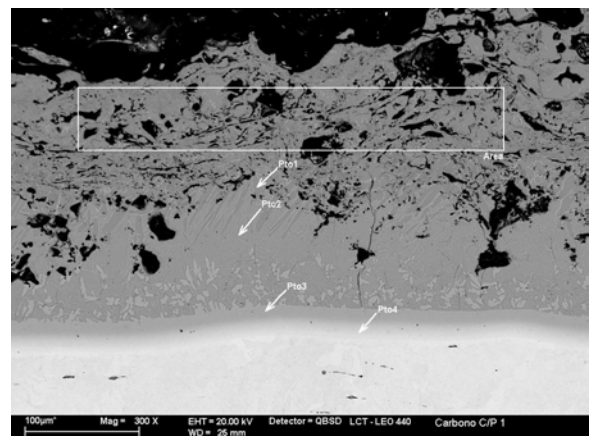
b

Figura 6. Análise MEV: Imagem de elétrons retro espalhados aço carbono+Al + refusão.

1. A refusão por chama de camadas aspergidas de Al sobre aço carbono é capaz de produzir camadas contínuas de intermetálicos FeAl sobre a superfície do aço.
2. Na refusão obtém-se intermetálicos ricos em Fe enquanto que nos aços alonizados forma-se intermetálicos ricos em Al.
3. A análise por microscopia ótica, com ataque convencional, não é capaz de evidenciar as fases presentes na camada refundida.
4. A presença de 48 – 50 % de Fe na camada mais externa, após refusão, é difícil de se justificar por simples difusão do Fe através do Al. É provável que na refusão tenha, efetivamente, ocorrido uma fusão, ainda que incipiente do substrato, formando na região fundida, uma zona de diluição em fase líquida.



a



b

Figura 7. Análise MEV: Imagem de elétrons retro-espalhados aço inoxidável + Al + refusão.

5. Os intermetálicos resultantes da refusão de camadas aspergidas sobre aço inoxidável, são de difícil identificação devido a difusão simultânea de Fe, Ni e Cr, envolvendo o diagrama quaternário Al-Cr-Fe-Ni.

Tabela 2. Resultados da análise EDX para o aço carbono +Al + refusão.

CPS	Al	Fe	O	Al	Fe	O	Al	Fe	Al/Fe	FASES
AC4	(%)	(%)	(%)	(at%)	(at%)	(at%)	(at%)	(at%)		
área	41,22	47,85	10,93	22,27	49,79	27,93				
pto 1/2	49,72	47,88	2,40	64,62	30,11	5,28	68,21	31,79	2,15	FeAl ₂
pto 3/4	40,15	58,11	1,75	56,42	39,45	4,14	58,85	41,15	1,43	FeAl + FeAl ₂
pto 5/6	30,25	68,33	1,42	46,08	50,28	3,65	47,82	52,18	0,92	FeAl
pto 7	10,31	88,53	1,15	18,74	77,73	3,53	19,43	80,57	0,24	Fe ₃ Al
pto 8	0,18	97,72	2,11	0,35	92,68	6,97	0,38	99,62	0,00	Fe
AC3										
área	43,02	50,97	2,10	55,78	31,93	11,16				
pto 1	37,25	60,63	2,12	53,13	41,78	5,10	55,98	44,02	1,27	FeAl + FeAl ₂
pto2	39,46	58,75	1,76	55,75	40,07	4,18	58,18	41,82	1,39	FeAl + FeAl ₂
pto 3	30,56	67,99	1,46	46,39	49,87	3,73	48,19	51,81	0,93	FeAl
pto 4	10,49	87,90	1,61	18,84	76,29	4,87	19,80	80,20	0,25	Fe ₃ Al

Tabela 3. Resultados da análise EDX para o aço inoxidável +Al + refusão

CPS	Al (%)	Fe (%)	Cr (%)	Ni (%)	Fe (%)	Cr (%)	Ni (%)
AI4							
pto 1	30,96	48,49	14,23	5,75	71,38	19,92	8,70
pto 2	39,73	40,95	17,69	1,08	69,82	28,29	1,89
pto 3 (matriz)	0,04	70,85	19,90	8,78	71,20	19,98	8,83
pto 4	5,55	66,23	20,12	7,08	71,01	21,36	7,63
AI3							
pto 1	8,90	64,67	19,13	6,73	71,62	20,87	7,51
pto 2	24,99	52,48	12,51	9,63	70,57	16,17	13,25

4. CONCLUSÕES

O processo de refusão do Al depositado sobre substratos de aço carbono e aço inoxidável austenítico, permite a formação de fases intermetálicas AlFe e AlFeNiCr, respectivamente, cuja presença, segundo dados da literatura, deve beneficiar significativamente a resistência à corrosão, inclusive em meios com índice de acidez naftênica > 0,5.

Apesar da semelhança do aspecto metalográfico entre a camada refundida e camadas obtidas por tratamento térmico de alonização e aluminização por aspersão térmica, a natureza dos intermetálicos formados é diferente. Na refusão de camadas de Al sobre aço carbono, obtêm-se intermetálicos ricos em Fe, enquanto que nos outros dois processos formam-se intermetálicos ricos em Al.

Na refusão de camadas Al sobre aço inoxidável, formam-se intermetálicos complexos de AlFeCrNi de difícil identificação através da análise por EDX. A difratometria de Raios X deve contribuir para esta identificação.

A microscopia ótica, com ataque convencional, não é capaz de evidenciar as fases presentes na camada refundida. Estas são facilmente identificadas no exame por elétrons retro-espalhados, no MEV.

5. REFERÊNCIAS

ASM International *ASM Handbook, Alloy Phase Diagrams* vol.3, 1999, p 2•44 e 2•49.

Cortés R.S.P. – Estudo de revestimentos de Alumínio depositados por três processos de aspersão térmica para proteção do aço contra a corrosão marinha. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 1998.

Cortés, P. R., Buschinelli, A., Piza, M., 1999, “Propriedades dos Revestimentos de Alumínio depositados por Aspersão Térmica”. IV Congresso Iberoamericano de Ingenieria Mecánica – CIDIM, Santiago, Chile.

Know, S. and Lee, J., 1981, “Interface Morphology Between the Aluminide Layer and from Sustrate in the Hot Dipping Aluminizing process”. S.P.I.

Lison R. *Wege zum Stoffschluss über Schweiss und Lötprozesse* – DVS-Verlag GmbH, 1998.

Weinbaum, M.J. and McGill, W.A., 1987. “Alonizing to Prevent Corrosion in the HPI Sulfur Recovery Plant”. International Conference Sulphur 87. p.1-13, Houston-Texas, USA.