



AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE ALUMÍNIO SUBMETIDOS AO ENSAIO SALT SPRAY

- (1) Ramón S. Cortés Paredes, email <ramon@demec.ufpr.br>.
- (2) Marcelo Piza; email <mtp@cenpes.petrobras.com.br>
- (3) Ana Sofia C.M. D'Oliveira, email <sofmat@demec.ufpr.br>
- (4) Augusto J. A. Buschinelli, email <buschi@emc.ufsc.br>
- (5) André Capra, email <capra@demec.ufpr.br>

Resumo. A utilização de revestimento de alumínio como protetor do aço em meios marinhos depositado por aspersão térmica tem sido feita nas últimas décadas principalmente para os processos a chama e arco elétrico. Inexistem, entretanto, estudos do comportamento frente à corrosão por água do mar de camadas de alumínio depositadas pelo processo a chama de alta velocidade. Neste trabalho são apresentados os resultados de corpos de prova preparados pelos três processos de aspersão térmica sem a utilização de selante, submetidos ao ensaio de corrosão “salt spray” até 15000 horas de exposição em uma solução de cloreto de sódio. Os resultados apresentados neste trabalho consideram a avaliação do comportamento da camada de óxido de Al 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

1. INTRODUÇÃO

Basicamente, a aspersão térmica (AT) consiste de um grupo de processos por meio dos quais se deposita, sobre uma superfície previamente preparada, camadas de materiais metálicos ou não metálicos. Nos processos de AT, os materiais de deposição 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. Na prática, uma grande quantidade de materiais, incluindo a maioria dos metais e suas ligas, materiais cerâmicos, compósitos, carbonetos, boretos e hidretos, podem ser depositados por AT.

Geralmente, 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 (metal branco, segundo norma Swedish Standard SIS 0559900 /1967). Na AT, a limpeza é 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. O processo de AT por arco elétrico (ASP) admite um grau de limpeza Sa2.5 (quase branco, SIS 0559900 /1967) da superfície a ser aluminizada, sem prejudicar a aderência das partículas ao substrato no momento do impacto (Cortés e outros, 1997).

1.1 Processo de aspersão térmica a chama oxiacetilênica - FS. (Flame Spray)

O processo FS utiliza o calor gerado pela combustão de uma mistura de gases (oxigênio e acetileno ou propano) para fundir o material de deposição. Os materiais para revestimento são utilizados, em geral, sob a forma de pó ou arame e podem ser metais e ligas metálicas, materiais cerâmicos e alguns plásticos. Na Figura 1, são mostrados os componentes básicos de um equipamento de AT (FS arame), que essencialmente segue o equipamento desenvolvido por Schoop (Torpe, 1993), nos cortes dos bicos das pistolas, destaca-se a possibilidade de utilizar como matéria prima, pó ou arame. A mistura dos gases no bico da pistola produz a combustão, que permite apenas fundir o material e não é utilizada para transferir as partículas contra o substrato. Para isso se utiliza, normalmente, jato de ar comprimido, que atomiza o metal fundido e o projeta até o substrato.

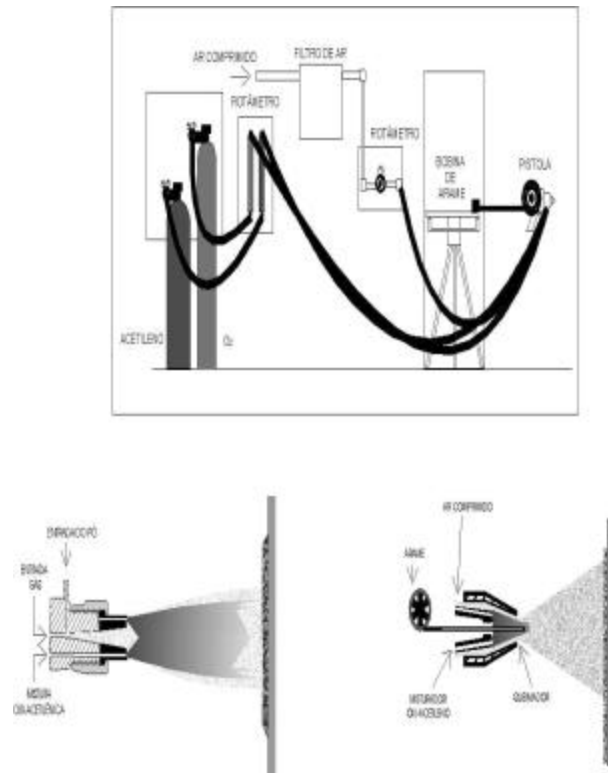


Figura 1. Esquema das instalações e da pistola do processo a chama FS.

Quando é utilizado material na forma de pó normalmente, as velocidades de transferência são baixas, portanto, a aderência do material depositado é fraca. Logo, as aplicações mais recomendadas são com as ligas chamadas auto-fluxantes (base de Ni, etc.). Estas ligas, após serem depositadas, são aquecidas com auxílio de maçaricos ou fornos para fundir a camada

depositada e atingir a densificação e aderência desejadas. Quando é utilizado arame, as velocidades de transferência das partículas fundidas são maiores, permitindo a obtenção de maior energia cinética das partículas e por tanto, a obtenção de maior aderência ao substrato.

Neste processo, as partículas oxidam, pelo oxigênio contido no ar ambiente, prejudicando a aderência. Pode-se, também, utilizar, para o transporte das partículas, gás inerte em lugar de ar comprimido para minimizar a oxidação (Sturgeon, 1993).

1.2 Processo de aspersão térmica a arco elétrico - ASP (Arc Spray Process)

O processo ASP utiliza um arco elétrico como fonte de calor para fundir o arame de deposição. O arco elétrico é obtido por diferença de potencial no bico de uma pistola onde chegam 2 arames do material de deposição. Forte jato de ar comprimido é dirigido ao arco elétrico, na região onde se funde o material, atomizando-o e projetando-o contra o substrato.

Na Figura 2, são mostrados os componentes normais de um equipamento a arco elétrico e um esquema da pistola de ASP, onde o ar comprimido atua como ar comprimido primário e ar comprimido secundário. Na atualidade, as pistolas de ASP utilizadas são de bico fechado e têm a proteção de ar comprimido secundário, cuja aerodinâmica impede que as partículas se aglomerem em seu trajeto até o substrato. O acionamento do mecanismo de alimentação contínua do arame pode ser feito por meio de pequena turbina, movida a ar comprimido ou por motor elétrico. A velocidade de projeção de partículas atinge até 250 m/s (Britton, 1988).

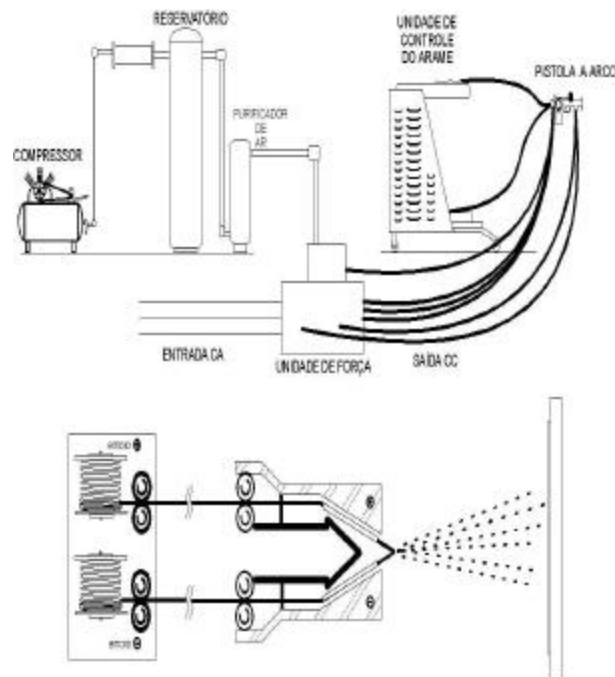


Figura 2. Esquema das instalações e da pistola do processo a arco elétrico-ASP.

O retificador de corrente contínua trabalha entre 18 e 40 V e permite operação com vários materiais, puros ou ligados (sólidos e tubulares). A abertura do arco voltaico é formada pelos arames e o tamanho das partículas aumenta com a elevação da voltagem. A voltagem deve ser mantida nos níveis mais baixos para manter a estabilidade do arco, o que deveria resultar em camadas mais densas e uniformes. As temperaturas geradas no arco elétrico são da ordem de 4000 a 6000 °C, onde quaisquer dos materiais empregados neste processo são fundidos.

No caso da deposição de alumínio (Al), que funde e se oxida a elevada temperatura (no arco voltaico), as partículas projetadas, no momento do impacto com o substrato, rompem o filme de óxido, permitindo, com isso, a deposição de Al com elevada temperatura, sendo possível, nessa condição, a difusão do Al no substrato. Este fato foi verificado por Krokmal (1990) e Cortés (1998), que verificaram a difusão do Al no substrato de aço.

1.3 Processo a chama de alta velocidade - HVOF (High Velocity Oxi-Fuel)

Este processo é mais moderno que os anteriores; utiliza pó como material de aporte e o calor gerado na combustão utiliza uma mistura de oxigênio com propileno, propano ou kerosene líquido e a chama atinge temperaturas na faixa entre 2700 e 3100 °C.

A alimentação do pó é feita de forma axial ou radial ao bico da pistola, utilizando gás nitrogênio para transferir o pó. No trajeto até o bico, o pó é atomizado e passa por uma câmara quente sendo, portanto, além de aquecido, aumentada sua velocidade. Logo, atravessa com alta velocidade a chama. No caso da AT o pó de Al pode não fundir, devido ao curto tempo que estas ficam na chama, apenas são aquecidas, permitindo com isto um aumento da energia cinética do pó, logo, no momento do impacto transferem elevada energia ao substrato.

O equipamento utilizado, observa-se na Figura 3, onde a velocidade de projeção das partículas pelo jato de transferência (fluxo nitrogênio + propagação da chama) pode atingir até 1200 m/s, sendo conhecido como processo hipersônico. Na atualidade pistolas mais modernas que permitem gerar velocidades dos gases até 5.000 m/s.

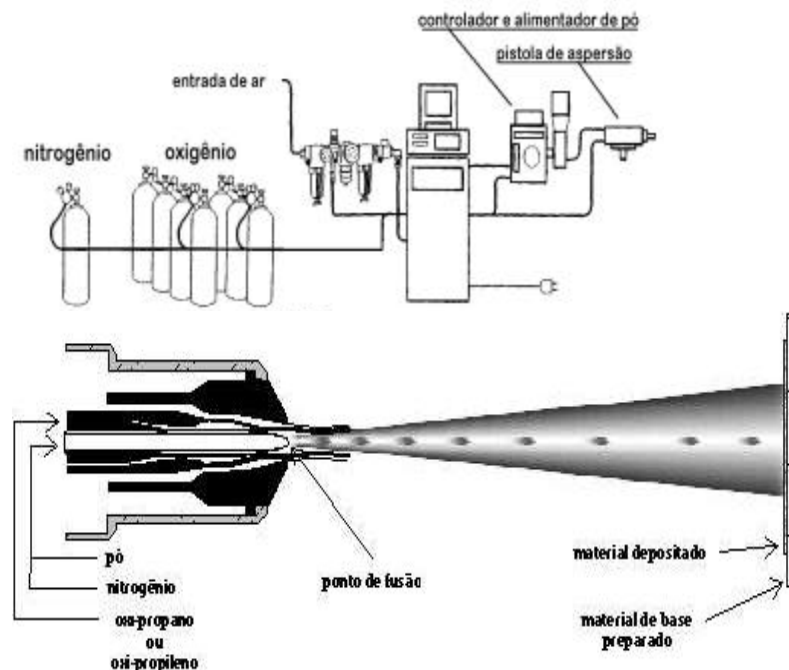


Figura 3. Esquema das instalações e pistola do processo a chama de alta velocidade HVOF.

O Al depositadas por este processo se caracteriza por manter a forma original das partículas no substrato. Até o momento, é o processo que permite obter a maior aderência e a menor porosidade, sendo que os poros ficam concentrados entre as partículas maiores e entre as que rompem no impacto contra o substrato. Na deposição de Al, a oxidação está presente nas camadas devido aos filmes de óxidos preexistentes nos pós de Al, além da oxidação que ocorre após finalizada a aluminização, quando a camada fica exposta ao ar ambiente.

2. ASPERSÃO TÉRMICA, CARACTERIZAÇÃO E ENSAIO DE CORROSÃO

Materiais: Substrato de aço carbono 1020; revestimento de Al com arame de \varnothing 3,2 mm e pó de granulometria $-90+45 \mu\text{m}$. O equipamentos utilizado foi: FS - METCO 12E; ASP - METCO 4RP, HVOF - DJ 2004 e, 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						
	M	PA (°C)	D (mm)	FO (* 1)	FA (*2)	PA (psi)	FA (*1)
FS	A	TA/120	300	50	45	80	45
[*1] $40 = 77,7 \text{ pés}^3/\text{h} / 50 = 93,4 \text{ pés}^3/\text{h}$ # [*2] $35 = 36,4 \text{ pés}^3/\text{h} / 45 = 47,3 \text{ pés}^3/\text{h}$.							
ASP	Fatores de controles processo a arco elétrico ASP						
	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						
	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=arame; TP=temperatura de pré-aquecimento; 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 e rugosidade do substrato foram realizadas através de jateamento abrasivo com óxido de Al branco, granulometria 30, Alundum 38A, jateamento a 100 mm de distância e a 100 psi de pressão. O grau de limpeza Sa3 (exceto no processo ASP), 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. Para a medição da espessura foi utilizado equipamento específico para medição de camadas não-magnéticas, marca Mitutoyo modelo 179-701.

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 especifica 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 4, pode-se observar os cps com área sem proteção.

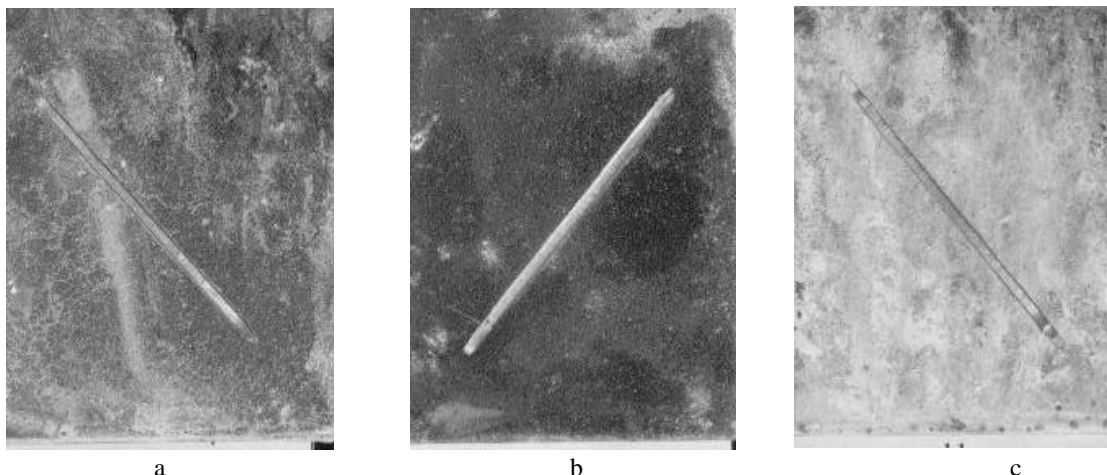


Figura 4. Superfície dos cps com área exposta. a) chama FS, b) arco ASP e c) chama HVOF.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Resultados da aderência pelo ensaio de tração:

Revestimento depositado por FS: Pelos resultados da Tabela 2 pode-se verificar que neste processo foram atingidos os valores mínimos de aceitação das normas Petrobrás N-2568 e da AWS C2.18/93 (média de 13.8 MPa sem nenhum valor inferior a 10.3 MPa). O valor obtido pelo processo de AT FS, foi obtido pela utilização de préaquecimento do substrato, fator que foi fundamental no aumento da aderência.

Revestimento depositado por ASP: Neste processo, também foram superados os valores mínimos das normas, sendo atribuída a elevada aderência pelo fato que na deposição do Al, a fonte de calor (4000/6000 °C) transfere às partículas mais energia, permitindo com isso que algumas partículas fundidas atinjam o substrato ainda líquidas. Portanto, além do ancoramento mecânico, admite-se possível, também pontos de micro-soldagem e mesmo difusão do Al no aço, atuando o mecanismo de aderência metalúrgico.

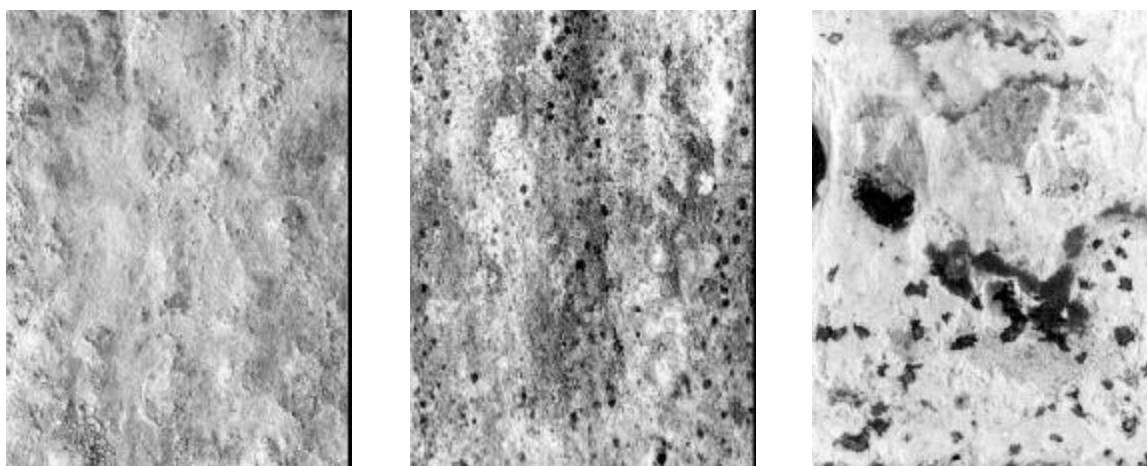
Revestimento depositado por HVOF: Foi verificado que a ruptura em todos os cps foi no adesivo (valores em torno de 23 MPa). Isto impossibilita a definição exata da influência das variáveis de processo na aderência, pois esses valores são os mínimos que a camada suporta. Por outro lado, pode-se afirmar que na maioria das condições adotadas nesse processo os resultados de aderência foram superiores àqueles obtidos nos processos FS e ASP.

Tabela 2 – Aderência de camadas depositadas conforme ensaio ASTM C633

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

Resultados da corrosão das camadas de Al - Avaliação final até as 15.000 h de ensaio:

Através das fotografias apresentadas na Figura 5a, 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 às primeiras 1.000 h, 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 b c
Figura 5. Superfície das camadas de Al após 15.000 horas de ensaio.

A Figura 5b 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.

Na Figura 5c 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 6, pode-se observar o comportamento do aço sem proteção direta de Al no corpo de prova revestido pelo processo FS, que ficou exposto 5.000 h (das 15.000 h do ensaio total).

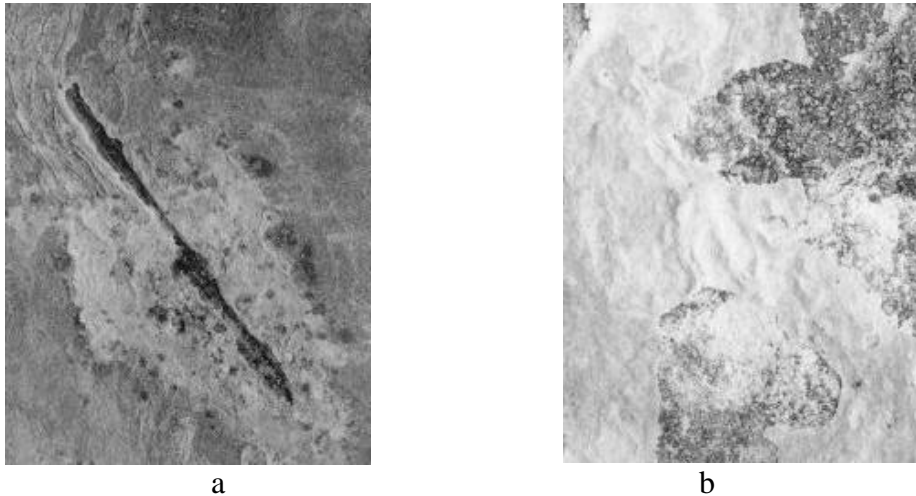


Figura 6. Superfície da camada de Al depositada por FS, com área exposta após 5.000 horas de ensaio “ salt spray”.

Na Figura 6 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 5a), após um tempo esta mesma região foi coberta com produto de corrosão branca (Figura 5b) 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.

4. CONCLUSÕES SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS CAMADAS DE AL

Os revestimentos depositados pelos processos de AT mostraram-se adequados na proteção do substrato no ensaio de corrosão “ salt spray”.até a inspeção das 15.000 h, uma vez que nos cps não foram encontrados sinais de que a corrosão degradou significativamente o substrato de aço.

No ensaio de corrosão por “ salt spray” até as 15.000h, os “produtos de corrosão superficiais” (óxido de Al hidratado e/ou hidróxido de Al) podem ser aderentes e atuar como “barreira adicional” de proteção. Esse tipo de proteção ocorreu, principalmente, nos cps FS.

Nos cps com área exposta, a proteção ocorre por efeito anódico e os produtos de corrosão superficiais atuam como proteção adicional nos cps dos três processos de AT.

Finalmente, de forma geral, pode-se concluir que até as 15.000 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, sendo que as camadas depositadas pelo processo FS com préaquecimento oferecem superior proteção.

REFERÊNCIAS.

- (1) Thorpe, M. 1993. Thermal Spray. Advanced Materials & Processes.
- (2) 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.
- (3) Cortés P. R., Buschinelli J. A e Piza M. 1997. Aderência e microestrutura de revestimentos de alumínio depositados por três processos de aspersão térmica. 2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo Brasil.
- (4) Britton, C.R. 1988. Flame Spraying With Aluminium and Aluminium Alloys. Revista Aluminium Industry, vol 7/10, December.
- (5) Sturgeon, A.J. 1993. Thermal Spray Technology: Surface Engineering, Materials world, p. 351-354, Abigton, Cambrige, June.
- (6) Krokmal, A .M. 1990. Increasing the Endurance of Structural Steels by Metallizing with Aluminum. Plenum Publishing Corporation, p 376-380.

EVALUATION OF ALUMINUM COATINGS SUBMITTED TO THE CORROSION TEST SALT SPRAY

Abstracts.. Aluminum protective coverings deposited by thermal spray on steel alloys in marine environments has been used over the last few decades mainly in the coating obtained by the processes of flame spray and electric arc spray. However, a detailed study on the corrosion behaviour of aluminum layers deposited by the high speed flame process exposed to sea water is yet not available. Therefore, in the present work results obtained by specimen prepared by the three processes of thermal spray and submitted to the corrosion salt spray tests up to 15000 hours using sodium chloride as the medium solution without the use of a sealant are presented. The results considered showed an evaluation of the aluminum oxide layer behavior and its participation as a protective element for the steel substrate. It is also showed by metallographic examination how the aluminum layer is affected by the saline environment of the test. It can be concluded that on the corrosion process for the salt spray technique, the superficial products of corrosion (hydrated aluminium oxide and/or aluminium hydroxide) can be very adherent and it also can promote an additional barrier of protection. Furthermore, its propagation for the covering layer interior depends on the adhesion and cohesion of the deposited layer. Best results were obtained for layers deposited by the flame spray process using a previously heated substrate at 120 °C .

keywords: Aluminium coating, marine corrosion, thermal spray.