

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Influência da rugosidade e da camada de ligante sobre a adesão de revestimento de pentóxido de nióbio aplicado por aspersão térmica a chama

Eduardo S. A. Conde^(a), Simone L. D. C. Brasil^(b), Ladimir J. Carvalho^(b)

Abstract

Internal and external corrosion processes can be prevented or controlled by protective coatings. Some coatings can be applied by thermal spraying, for example, niobium pentoxide (Nb_2O_5) that presents good adhesion and quite protective characteristics. To evaluate the integrity of the deposited layers, the following experimental tests were performed: pull off tests, surface roughness measurements, layer thickness measurements, open circuit potential monitoring and surface analysis by means of scanning electron and optical microscopy. A set of AISI 1020 carbon steel coupons was coated by flame thermal spraying, considering different substrate roughness profiles and thicknesses, in order to verify the anchoring of the coating. Some coupons were coated with a bonded layer (Ni-Al). The results showed that when there is no bonded layer, the thinner layer presents the better adhesion. In the presence of bonded layer, the smallest thickness/roughness ratio promotes better adhesion.

Keywords: anticorrosive coating, thermal spraying, niobium pentoxide.

Resumo

Processos de corrosão interna e externa de equipamentos podem ser prevenidos ou controlados através do uso de revestimentos protetores. Alguns revestimentos podem ser aplicados por aspersão térmica como, por exemplo, o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) que apresenta boa aderência e características, em geral, bastante protetoras. Para caracterizar a integridade das camadas depositadas, foram realizados os seguintes ensaios: teste de aderência (*pull-off*), medição de rugosidade, espessura de camada, acompanhamento do potencial eletroquímico e avaliação da superfície através de microscopia eletrônica de varredura e óptica. Um conjunto de corpos de prova de aço carbono AISI 1020 foi revestido com Nb_2O_5 por aspersão térmica a chama, usando-se diferentes perfis de rugosidade do substrato e espessuras, a fim de se verificar o ancoramento do revestimento aplicado. Alguns corpos de prova receberam previamente uma camada de ligante (Ni-Al). Os resultados revelaram que na ausência de ligante, a camada de menor espessura apresentou maior aderência ao substrato. Com o uso de ligante, a menor relação entre espessura e rugosidade da superfície promoveu melhor adesão.

Palavras-chave: revestimento anticorrosivo, aspersão térmica, pentóxido de nióbio

Introdução

Dentre as técnicas aplicadas para proteção de superfícies metálicas, destacam-se os revestimentos protetores, tais como orgânicos, inorgânicos, metálicos ou não metálicos. Dentre os revestimentos inorgânicos, pode-se citar o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) que, segundo a literatura, é o responsável pela resistência à corrosão do Nb em diversos meios. Este filme é protetor, fortemente aderente e se forma instantaneamente ao ar.

A Figura 1 mostra o diagrama de Pourbaix a 25 °C do sistema Nb-H₂O. Verificam-se as condições de estabilidade termodinâmica dos compostos de Nb. Percebe-se o domínio de estabilidade do Nb_2O_5 e ausência do domínio de corrosão [1].

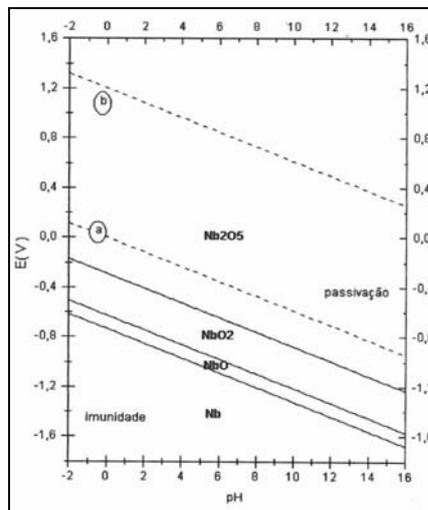


Figura 1 - Diagrama de equilíbrio potencial-pH para o sistema Nb-H₂O, a 25 °C e 1 atm [2].

Estudos realizados por Carvalho [2] constataram a resistência do nióbio metálico quando em contato com petróleos de elevada acidez naftênica e/ou na presença de compostos de enxofre, sendo esses estudos precursores para a avaliação do uso do pentóxido de nióbio como revestimento anticorrosivo.

Uma das técnicas de obtenção do revestimento de Nb_2O_5 é por aspersão térmica a chama, como utilizado no presente estudo. Neste processo, partículas finamente divididas são aquecidas e atingem o substrato previamente preparado com elevada velocidade.

São parâmetros importantes para a obtenção de uma camada aderente, o tratamento superficial do substrato, a morfologia e espessura da camada aspergida.

Com o intuito de melhorar a ancoragem do Nb_2O_5 , pode-se aplicar entre o substrato e o óxido uma camada de ligante (Ni-Al), usualmente aplicada quando se utiliza ligas cerâmicas como revestimento.

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a influência da rugosidade, a presença de ligante e a espessura da camada aplicada sobre a adesão do revestimento de pentóxido de nióbio obtido por aspersão térmica.

Metodologia

Foram preparados um conjunto de seis corpos de prova medindo 9 cm x 13 cm de aço-carbono AISI 1020 com 3 mm de espessura os quais foram revestidos com pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) pelo processo de aspersão térmica por chama convencional. Uma camada de ligante, mistura Ni-Al, foi utilizada em quatro dos corpos de prova.

O processo de revestimento e análise dos corpos de prova envolveu as seguintes etapas:

- Preparação dos corpos de prova;
- Classificação do pentóxido de nióbio;
- Aplicação do revestimento e
- Análise das amostras.

Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova foram desengordurados com tolueno P.A. e submetidos a jateamento abrasivo com granalha de aço angular ALO N16 em câmara industrial com pressão de 100 psi e distância média de 10 cm, obtendo-se diferentes perfis de rugosidade. Posteriormente, ar comprimido foi utilizado para remover os resíduos do jateamento. O grau de limpeza Sa3 foi obtido por comparação com os padrões de qualidade superficial publicados pela norma NACE RM – 0170 [3].

Classificação do pentóxido de nióbio

Utilizando-se o peneirador suspenso, classificou-se o pó de pentóxido de nióbio nas seguintes faixas granulométricas: $> 45 \mu\text{m}$, $45 \mu\text{m} > X > 38 \mu\text{m}$, $38 \mu\text{m} > X > 20 \mu\text{m}$ e $< 20 \mu\text{m}$.

Procedeu-se, por via úmida, com a preparação de uma polpa em água potável com posterior secagem em estufa a 160 °C das frações. A fração menor que 20 μm foi recolhida e passada em filtro prensa.

Aplicação do revestimento por chama convencional

Após a preparação das amostras e classificação do pó a ser aspergido realizou-se a deposição do pentóxido de nióbio. Utilizou-se a mistura de duas faixas de pó classificadas resultando uma faixa granulométrica de $45 \mu\text{m} > X > 20 \mu\text{m}$. Essa faixa granulométrica foi escolhida, pois a utilização de pós de menor granulometria poderia entupir o sistema de alimentação do equipamento, e pós com faixa granulométrica maior não passariam pelo sistema alimentador. Uma camada de ligante de Ni-Al foi aplicada em alguns dos corpos de prova antes de serem revestidos com o pentóxido de nióbio conforme descrito na Tabela 1.

A aplicação desta camada de ligante é de uso frequente em ligas cerâmicas para melhorar a adesão sobre substratos metálicos [4].

Tabela 1 - Número de passes aplicados nos corpos de prova no processo de aspersão por chama convencional.

	ligante	pentóxido de nióbio
	número de passes	
CP1	1	4
CP2	1	4
CP3	1	2
CP4	1	2
CP5	0	3
CP6	0	10

Um passe significa uma aplicação na horizontal e uma na vertical. Nos corpos de prova CP5 e CP6, não foi aplicada a camada de ligante para se avaliar a diferença na aderência da camada aspergida ao substrato quando se utilizam estes elementos.

Para apresentar o aspecto visual da camada de ligante, um corpo de prova foi revestido pela metade somente com o ligante (lado direito) e a outra metade com o ligante/ Nb_2O_5 (lado esquerdo) como mostra a Figura 2.

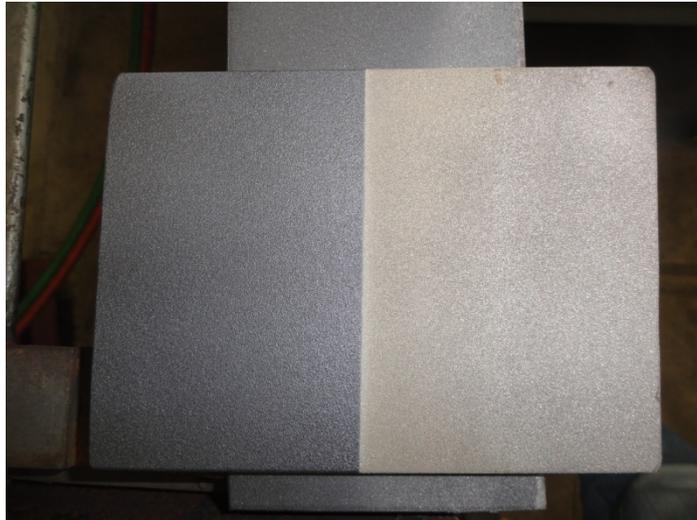


Figura 1 - Corpo de prova ilustrativo do processo de aspersão por chama convencional.

Na preparação e revestimento dos corpos de prova foram obtidos os perfis de rugosidade do substrato e espessuras da camada depositada, conforme mostrado na Figura 3.

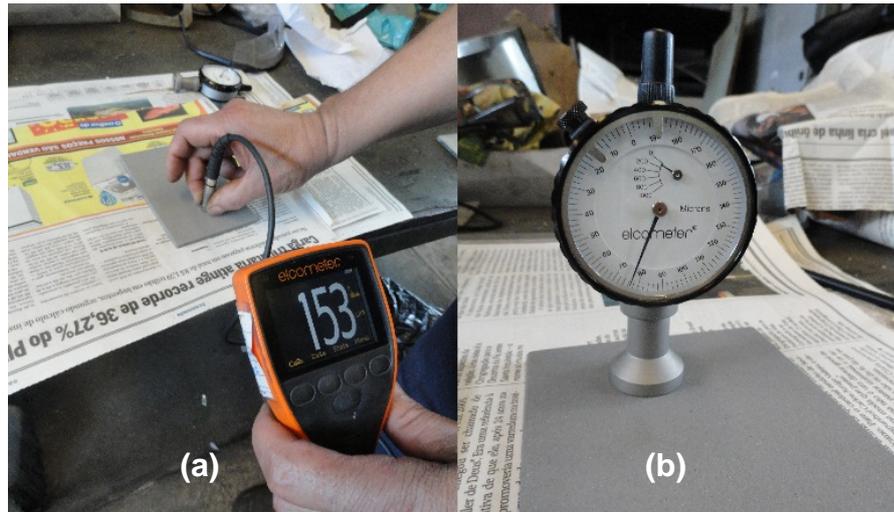


Figura 3– (a) medição da espessura de camada e (b) medição de rugosidade.

Análise de aderência (pull-off)

Foram realizados ensaios para a determinação da aderência dos revestimentos aplicados nos corpos de prova. Esses ensaios, em geral conhecidos como ensaios *pull-off*, seguiram a norma ASTM – D4541 [5].

Os *dollyes* (pinos) foram colados no revestimento utilizando-se cola instantânea nas posições apresentadas na Figura 4. O tempo de cura da cola foi de 24 h e após esse período realizou-se a retirada dos pinos utilizando-se o pistão F4.



Figura 4 - Corpos de prova com os *dollyes* para a análise de aderência.

Análise por MEV/EDS

As análises por MEV/EDS foram realizadas em amostras de $(1 \times 1) \text{ cm}^2$ retiradas dos corpos de prova revestidos. As amostras receberam metalização com ouro para melhorar sua condutividade.

Resultados e discussão

Rugosidade e Espessura

A espessura da camada é o primeiro parâmetro medido no revestimento logo após a sua deposição. Deve ser observado que uma camada depositada sempre apresenta irregularidades, sendo necessária a realização de diversas medições e a adoção de um valor médio. Os valores apresentados são médias de nove medições em cada corpo de prova.

A fim de se verificar o crescimento da espessura de camada com o aumento do número de passes, aplicaram-se dez passes no corpo de prova CP6. Foi possível verificar que existe um limite (não determinado) para o aumento da espessura. Em comparação com o corpo de prova CP5, que também não utilizou camada de ligante Ni-Al, percebe-se que o ganho em espessura não é proporcional ao número de aplicações. É possível que isso aconteça devido à falta da camada de ligante ou à falta de uma rugosidade superficial adequada nas camadas subsequentes.

Tabela 3 – Rugosidade do substrato e espessuras de camada.

	Rugosidade (μm)	Esp. Ligante (μm)	Esp. Total (μm)
CP1	171,1	117,3	650,8
CP2	223,1	137,6	539,8
CP3	312,7	223,7	242,0
CP4	204,9	115,0	194,2
CP5	304,0	-	119,5
CP6	203,8	-	203,2

Análise de aderência (pull-off)

Na análise de aderência (*pull-off*) o revestimento e o substrato foram mecanicamente separados e as tensões de arrancamento são apresentadas na Tabela 4.

Os valores riscados na tabela foram considerados discrepantes e não fazem parte da média calculada. A Figura 5 mostra os resultados visuais do ensaio realizado.

Tabela 4 - Tensões de arrancamento obtidas na análise de aderência.

	Ponto A	Ponto B	Ponto C	média	convertido
	(psig)				(kPa)
CP1	41,8	42,5	44,9	43	6040
CP2	50,2	51,8	61,1	51	7166
CP3	75,7	53,7	58	56	7869
CP4	65,4	91,7	86,3	89	12513
CP5	30,3	38,8	46,9	43	6040
CP6	18,1	16,4	27,9	17	2382

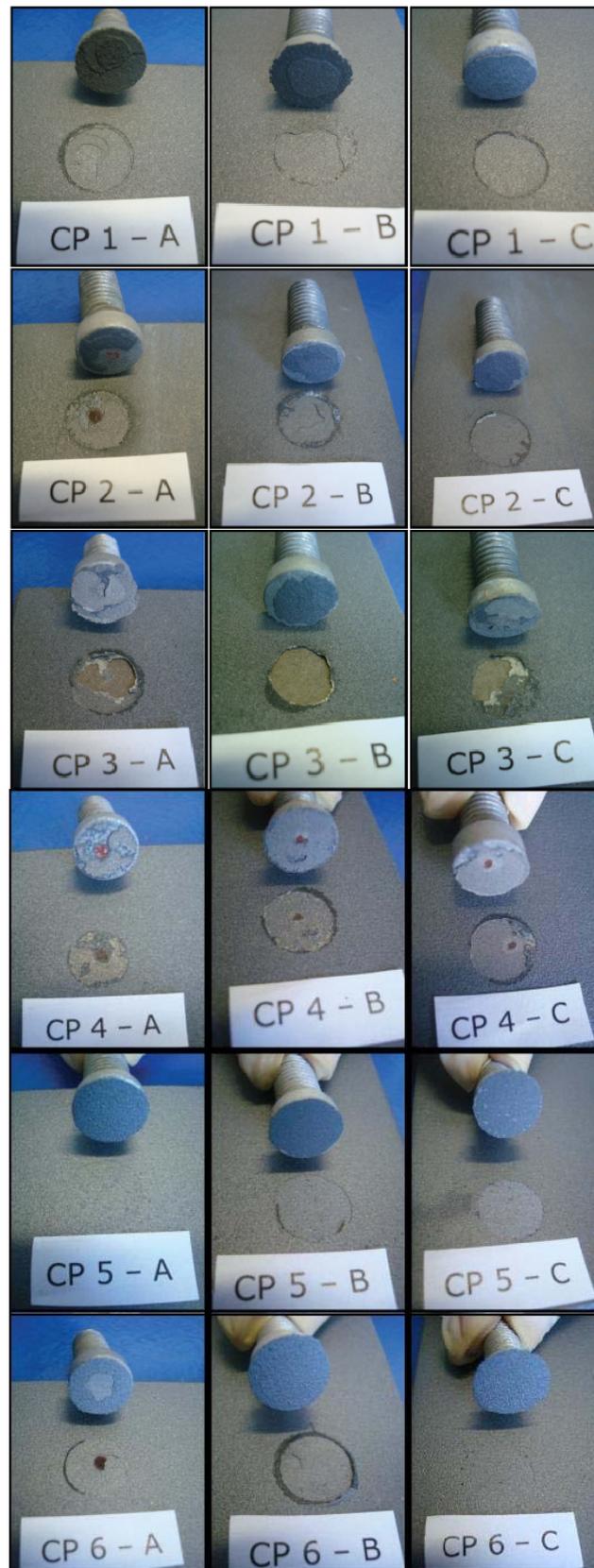


Figura 5 – Corpos de prova para análise de aderência.

A adesão mínima de um revestimento pode ser definida como a força requerida para mantê-lo aderido ao substrato durante toda a sua vida útil. Na teoria, a aderência de dois materiais pode ser descrita como uma função de suas energias de superfície. Em paralelo à determinação do valor da aderência, é de fundamental importância a caracterização do modo de falha após o ensaio. Na prática, dois tipos de falhas são identificadas [2]:

1. Falha adesiva: quando a fratura ocorre na interface entre o revestimento e o substrato;
2. Falha coesiva: quando a interface permanece intacta, porém o material do revestimento ou o material do substrato fratura.

Verificou-se que somente o CP3 apresentou falha adesiva entre o revestimento e o substrato e que todas as outras amostras apresentaram falha coesiva entre as camadas do revestimento.

Morfologia do revestimento

- ***Microscopia ótica***

Foram obtidas fotomicrografias dos corpos de prova utilizando-se um microscópio acoplado a uma câmera digital conforme pode ser visto na Figura 6.

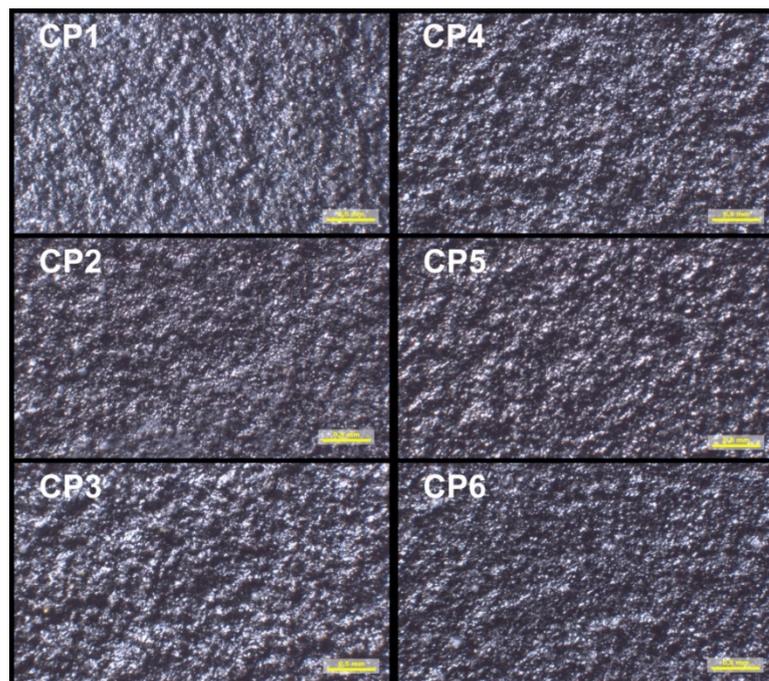


Figura 6 – Fotomicrografias dos corpos de prova (escala de 0,5 mm).

- ***MEV/EDS***

A partir das imagens geradas por MEV (Figuras 7 a 12) foi possível determinar o diâmetro médio dos poros e partículas do material aspergido na camada superficial como mostra a Tabela 5. Verifica-se uniformidade nos dados obtidos, o que indica que o processo foi bem aplicado.

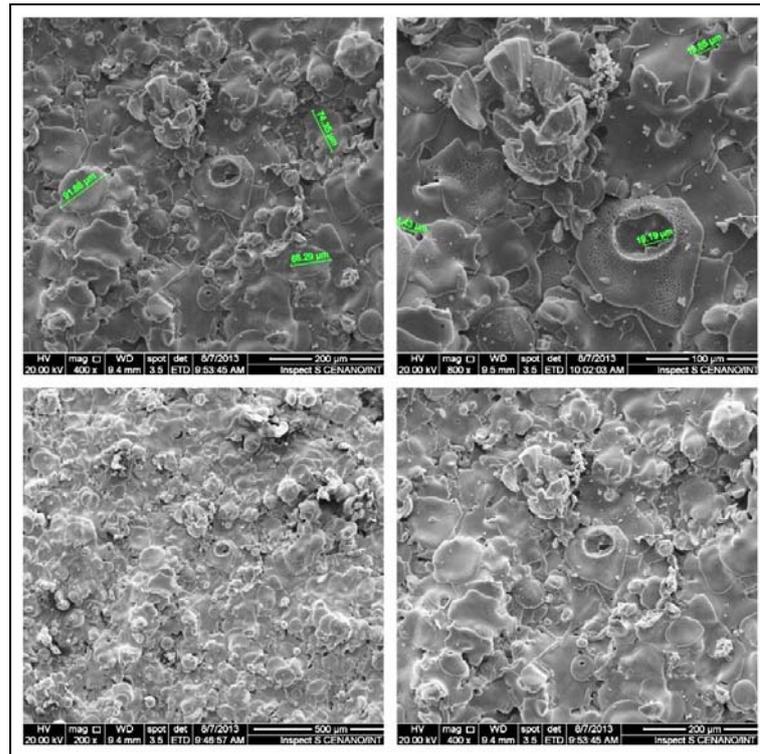


Figura 2 –CP1.

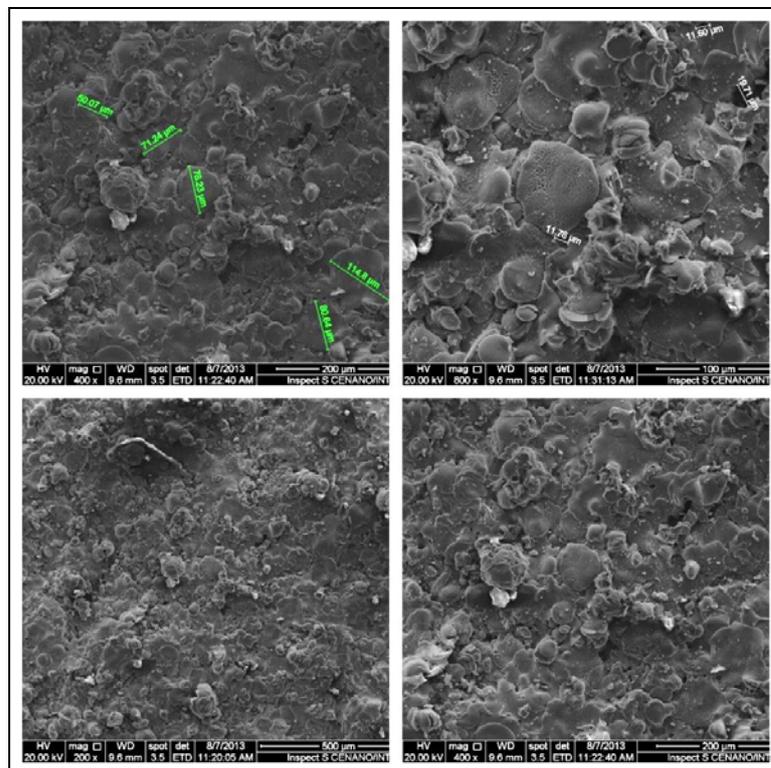


Figura 8 –CP2.

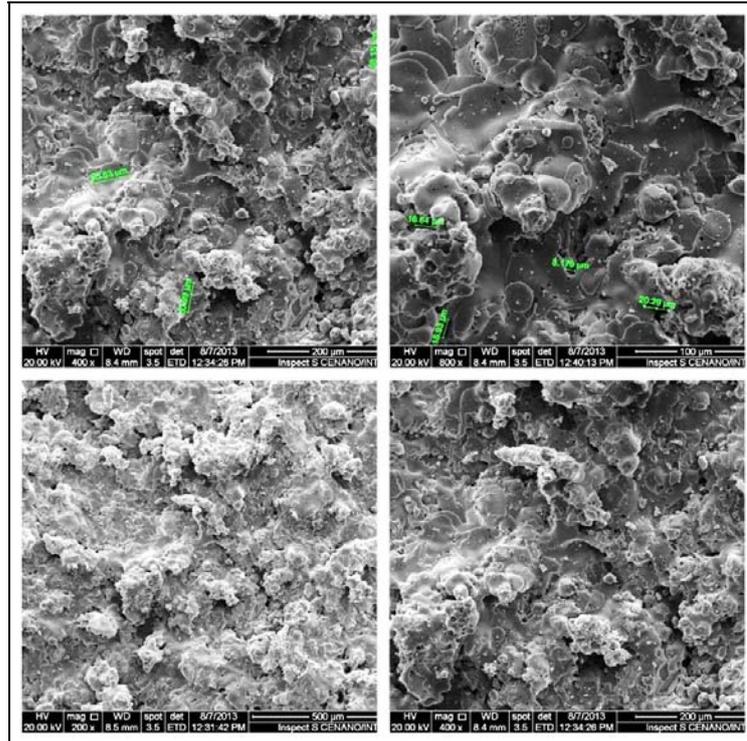


Figura 9 – CP3.

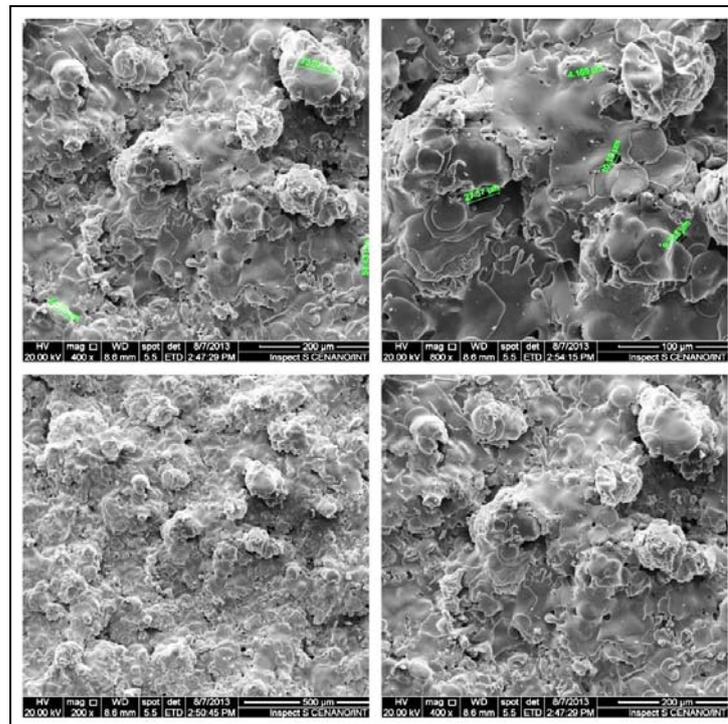


Figura 10 – CP4.

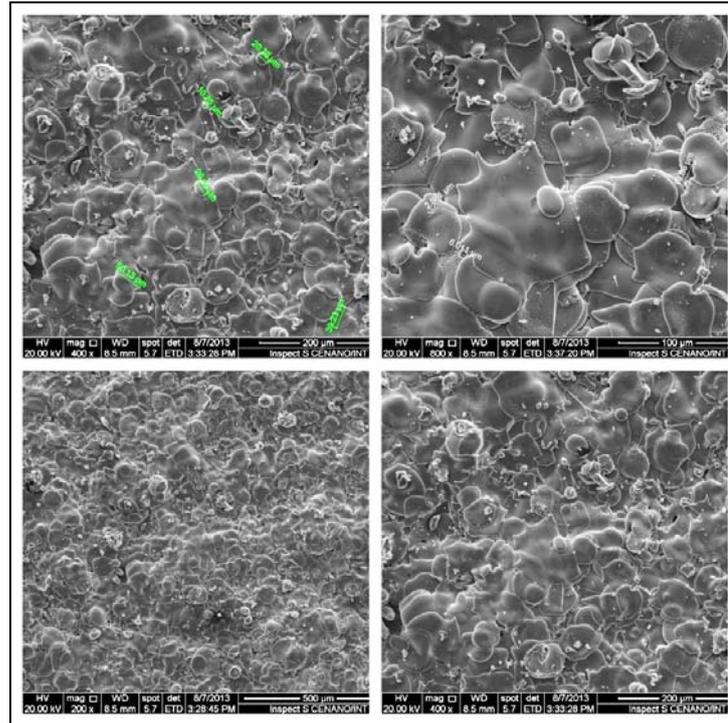


Figura 3 – CP5.

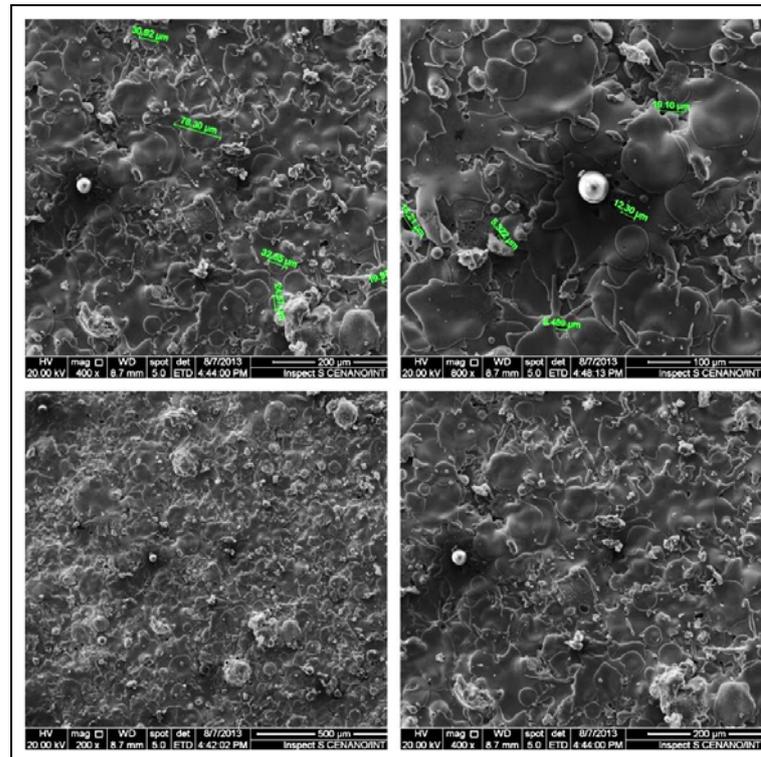


Figura 4 – CP6

Tabela 5 – Diâmetro médio de poros e partículas do material aspergido.

	Diâmetro médio (μm)	
	Poros	Partículas
CP1	14,5	70,3
CP2	14,4	70,0
CP3	15,3	51,7
CP4	12,8	57,5
CP5	11,0	34,3
CP6	13,5	41,7

Na Figura 13, é possível observar o espectro de EDS da superfície revestida do CP1. Na Figura 14 é possível verificar uma imagem do pó de pentóxido de nióbio utilizado no revestimento e a análise pontual no grão mostrando o nióbio em sua constituição. A Figura 15 apresenta o espectro de EDS linear onde se pode verificar claramente a mudança de composição na interface entre o revestimento e o substrato. É interessante ressaltar o pico de níquel na interface entre o revestimento e o substrato devido à presença neste corpo de prova de uma camada de ligante de Ni-Al.

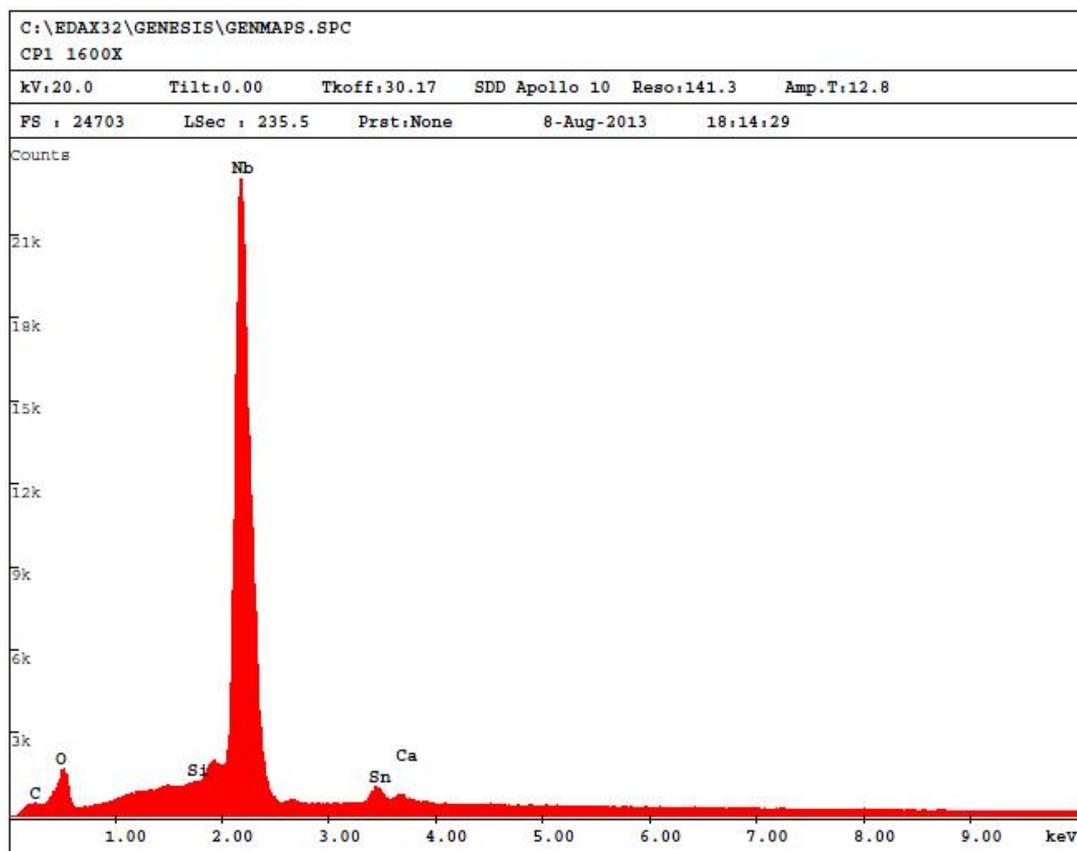


Figura 13 - Espectro de EDS do CP1.

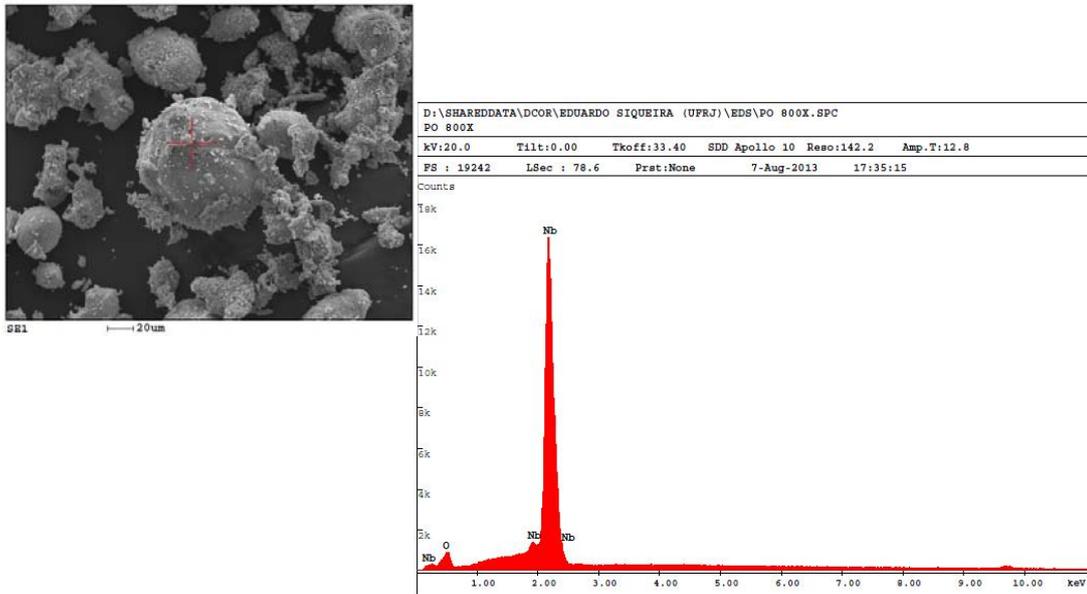


Figura 14 - Espectro de EDS do pó de Nb_2O_5 utilizado.

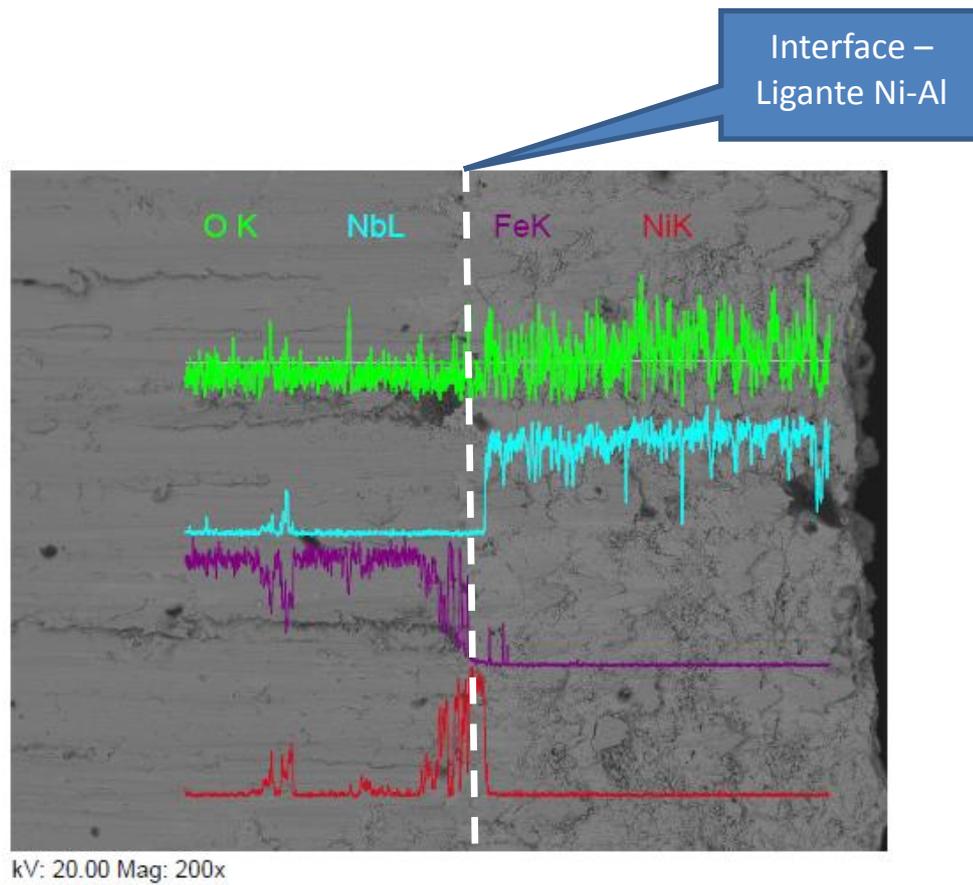


Figura 15 - Espectro de EDS linear do CPI.

Comparação dos parâmetros obtidos

Os resultados obtidos no trabalho são apresentados na Figura 16 e Tabela 6.

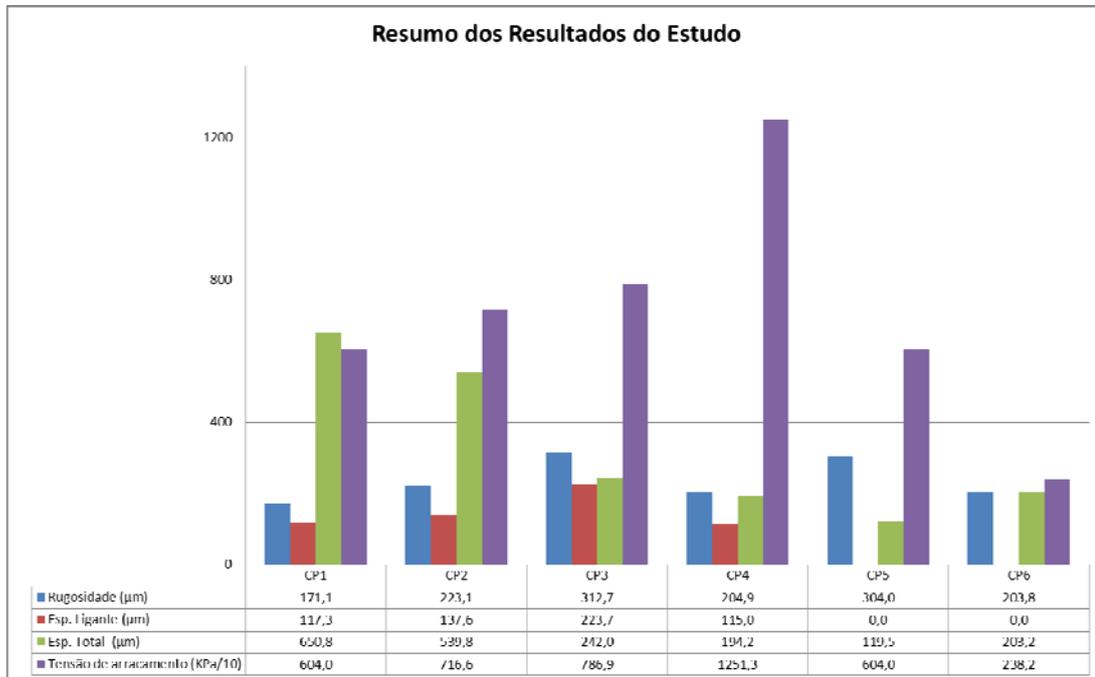


Figura 16 – Resumo dos resultados obtidos no estudo.

Tabela 6 – Relação entre espessura, rugosidade e tensão de aderência.

Corpo de prova	Espessura ligante/rugosidade	Espessura ligante + Nb ₂ O ₅ / rugosidade	Espessura Nb ₂ O ₅ /rugosidade	Tensão de arrancamento (kPa)	Tipo de falha
CP1	0,69	3,80	-	6040	coesiva
CP2	0,62	2,42	-	7166	coesiva
CP3	0,72	0,77	-	7869	adesiva
CP4	0,56	0,95	-	12513	coesiva
CP5	0	-	0,390	6040	coesiva
CP6	0	-	0,997	2382	coesiva

Com relação aos tipos de falhas, com exceção do CP3, todos os demais apresentaram falha coesiva, que é característica de revestimentos adequadamente aderidos ao substrato. A falha adesiva observada no CP3 pode ter sido ocasionada por presença de material particulado sobre o substrato no ambiente de preparo das amostras.

A razão entre espessura e rugosidade mostrou-se como uma forma de verificar o comportamento das camadas aspergidas. Analisando a Tabela 6, percebe-se que menores razões espessura de ligante/rugosidade e espessura ligante + Nb₂O₅/rugosidade foram características da camada de maior aderência (CP4). Para o CP1, essas razões foram as maiores, gerando uma camada de menor aderência. Logo, percebe-se que existe uma razão ótima para obtenção de revestimentos de melhor aderência.

Além disso, observa-se uma morfologia uniforme, com ausência de partículas esféricas, o que pode significar que os parâmetros adotados na aplicação foram bem definidos e favoreceram a produção de energia suficiente para a produção de lamelas.

Conclusões

Com base nos resultados e discussões do presente trabalho foi possível concluir que:

- A técnica de aspersão térmica a chama permitiu produzir um revestimento a base de Nb₂O₅ com morfologia uniforme;
- O crescimento de espessura de camada nas condições estudadas não é diretamente proporcional ao número de passes aplicados;
- Existe uma razão ótima entre espessura de camada/rugosidade que promove revestimentos de maior aderência.

Agradecimentos

Ao Laboratório do Centro de Caracterização em Nanotecnologia do INT, pela realização dos ensaios de MEV/EDS

Referências bibliográficas

- [1] Pourbaix, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, CEBELCOR, 1974
- [2] CARVALHO, L.J., *Estudo do comportamento de revestimentos a base de Nióbio aplicados por Aspersão Térmica a Chama, na corrosão de aços ao carbono em presença de ácidos naftênicos e sulfetos em altas temperaturas*. Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2004.
- [3] NACE RM – 0170, NACE International.
- [4] LIMA, C. C., TREVISAN, R., *Aspersão Térmica – Fundamentos e Aplicações*. 2ª edição. Artliber Editora. São Paulo. 2007.
- [5] ASTM – D4541 *Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers*.