

PRH 24

Programa Interdisciplinar em Engenharia de Petróleo e Gás Natural

ANÁLISE DE DESCONTINUIDADES DE CARBETOS SOBRE METAIS

Haroldo A. Ponte; Lígia F. Kaefler; Ana C. T. Gomes

Universidade Federal do Paraná, Departamento de Tecnologia Química, PRH-24, Laboratório de Eletroquímica de Superfícies e Corrosão (LESC) – Curitiba, PR, Brasil, hponte@engquim.ufpr.br

Resumo.

Os carbetos são combinações químicas binárias de carbono e metais com grande interesse industrial. Eles são utilizados como revestimentos em indústria petroquímica, refinarias, indústria de plástico e sede de válvulas. O estudo da aplicação do carbeto como revestimento anticorrosivo está baseado em suas propriedades mecânicas e químicas. Estes materiais são aplicados para prevenir ou dar o máximo de proteção contra a corrosão e a erosão. Estes revestimentos também favorecem sua utilização como camadas de aplicações de altas temperaturas. Filmes finos geralmente são obtidos através de método de deposição a vapor, com ocorrência de porosidade ou descontinuidades que reduzem a resistência de corrosão. A análise do grau de porosidade com relação às condições de aplicação é o objetivo deste trabalho. A técnica a ser usada é a Dissolução Anódica Voltamétrica (DAV) aplicada a amostras de metal cobertas com carbeto de tungstênio.

Introdução.

As ligas de carbetos complexos são conhecidas como o grupo que, em algumas aplicações, podem substituir ao diamante. Sua dureza varia de 8.5 a 9.5 na escala Mohs (diamante tem dureza 10 Mohs). Este grupo é composto por carbetos de tungstênio, vanádio, titânio, boretos, etc., sendo o mais utilizado o carboneto de tungstênio. Estas ligas complexas oferecem elevada resistência à abrasão de baixo esforço.

Os carbetos empregados no revestimento de materiais apresentam-se quase sempre na forma de pós e suas melhores aplicações são feitas com equipamentos a chama (FS), plasma, detonação e chama de alta velocidade (HVOF).

A aplicação de revestimentos protetores através da aspersão térmica, detonação ou outros processos tem o objetivo de diminuir as taxas de desgaste e aumentar a resistência à corrosão dos materiais, peças e componentes estruturais.

Material.

Eletrodo de trabalho:

Área exposta ao eletrólito: 1cm²

Substrato: aço carbono 1020

Revestimento: carbeto de tungstênio (SDG 2040)

Espessura revestimento: 254 – 330 microns

Contra-eletrodo: platina

Eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl saturado).

Eletrólito: KOH 1M

Célula eletroquímica: convencional de três eletrodos

Potenciostato: Voltalab 40 (modelo PGZ 301)

software VoltMaster4.

Método de Análise.

A técnica utilizada neste estudo, Dissolução Anódica Voltamétrica (DAV), está baseada na análise da reação de dissolução e passivação do substrato revestido e do substrato isento de revestimento. A solução de dissolução/passivação adequada é aquela em que o substrato não sofre ataque químico, mas se dissolve ativamente e passiva quando polarizado anodicamente. Já o revestimento deve se manter inativo. A porosidade pode, então, ser determinada pela relação entre as densidades de carga de dissolução do substrato com e sem revestimento na mesma região de potencial.

Resultados.

a) Análise do comportamento do substrato em relação a técnica.

Velocidades de varredura: 5; 10; 20; 30; 50; 100 e 200 mV s⁻¹.

Os limites anódico e catódico de potencial para cada voltamograma foram -1300 e -500 mV (versus referência), respectivamente.

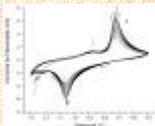


Figura 1 – Voltametria do Aço (20 mV s⁻¹)

Os picos I e II correspondem aos picos anódicos e os picos III e IV aos picos catódicos.

O pico I corresponde à reação Fe @ Fe (II) e o pico II à reação Fe (II) @ Fe (III).

O pico catódico III é devido à redução de Fe (III) @ Fe (II), enquanto que o pico IV à redução parcial para ferro metálico.

Os picos II e III aumentam com o número de ciclos.

O pico III corresponde ao pico II e o pico IV está relacionado ao pico I.

b) Estudo eletroquímico dos corpos de prova com revestimento de carbeto.

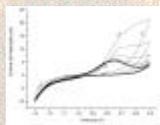
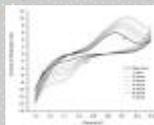


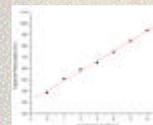
Figura 2 – Voltametria do aço carbono 1020 revestido com WC

- O primeiro ciclo apresentou um pico bastante intenso, o qual diminuiu, com o aumento do número de ciclos, até alcançar uma pseudo-estabilidade.
- Indicativos da existência de porosidade no revestimento de carbeto: a faixa de potencial de ocorrência dos picos corresponde à mesma que para o caso do aço sem revestimento e o início da reação do segundo pico se dá num potencial de $\approx -0,95$ V para ambos os casos, indicando mesma reação.

c) Indução do aumento de porosidade através de riscos no revestimento.



(A)



(B)

Figura 3 – Corpo de prova com espessura de revestimento igual a 310 microns. (A) efeito do aumento da porosidade para o décimo ciclo (B) variação da carga de passivação no décimo ciclo

- O aumento da porosidade faz aumentar a carga de passivação do substrato revestimento através de um comportamento linear.

d) Verificação da ocorrência de variações estequiométricas no filme passivante formado.

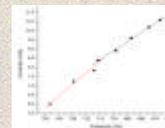


Figura 4 – I_{pico} vs. E_{pico}

- Aumento pequeno da resistência do filme a partir da corrente de passivação de 8,4 mA, o que não indica uma alteração significativa das propriedades do filme.

e) Visualização da estrutura morfológica do revestimento.

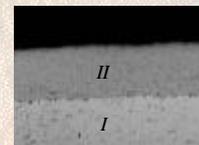


Figura 5 – Micrografia ótica de um corpo de prova revestido com carbeto de tungstênio (aumento: 200 vezes). Parte I: substrato de aço carbono. Parte II: filme de carbeto.

- O revestimento apresenta uma grande quantidade de pequenos poros, o que justifica a presença do pico anódico encontrados nas voltametrias dos corpos revestidos.

Conclusão.

Como previsto, foi possível detectar, através da técnica de Dissolução Anódica Voltamétrica, o efeito da porosidade em revestimentos de carbeto sobre aço. Esta porosidade pode ser observada na microscopia representada pela Fig. 5.

Nesta etapa do trabalho, foi necessário provocar porosidade nos corpos de prova para a avaliação do comportamento da carga de passivação em relação ao aumento de porosidade. Detectou-se, com isso, um comportamento linear, validando a técnica de análise utilizada.

Como continuação deste trabalho será feito um estudo quantitativo da porosidade, até então, detectada qualitativamente.

Agradecimentos.

Os autores agradecem pelo apoio dado pela Agência Nacional do Petróleo (ANP), Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás (PRH-24/ANP/MME/MCT) através da concessão de bolsa de iniciação científica e suporte financeiro, pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsa de Desenvolvimento Técnico Industrial, pela Praxair por disponibilizar os corpos de prova, e por todos os integrantes do Grupo de Eletroquímica Aplicada.

Referências.

- ERFURK, E.; HEUVEL, H.J. & DEDERICHS, H.G. *Ind. Anz.*, vol. 111, pp. 22. 1989.
- KONYASHIN, I.Y. & CHUKALOVSKAYA, T.V. A technique for measurement of porosity in protective coatings, *Surface & Coatings Technology*, n. 88, pp. 5-11. 1996.
- MAUL, A.M. Análise por técnica eletroquímica da porosidade de revestimentos sobre superfícies metálicas – Dissertação de Mestrado, Curitiba – PR. 2001.