

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Departamento de Metalurgia

Laboratório de Pesquisa e Estudo em Corrosão

REVESTIMENTOS DE COBALTO APLICADOS POR ASPERSÃO TÉRMICA HVOF
COMO PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO DE AÇO API 5CT P110

Matheus Espindola de Souza

Trabalho de Diplomação

Orientadora: Professora Dra. Célia de Fraga Malfatti

Porto Alegre
2016

Dedico este trabalho a minha família que tanto me apoiou...

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora Célia de Fraga Malfatti pela orientação, confiança e amizade que criou-se ao longo de toda graduação.

A Cristiane Brandolt por toda disponibilidade, disposição e paciência para auxiliar e também me guiar ao longo do presente trabalho e da graduação.

A empresa Rijeza Metalurgia pela disponibilidade e auxílio na elaboração dos ensaios realizados no presente trabalho.

A toda minha família que sempre esteve presente, dando apoio, força e coragem para seguir este caminho que chegou no presente trabalho.

Aos amigos e a companheira que também servem de base para as presentes e futuras conquistas.

A todos membros e ex-membros do LAPEC que de alguma forma auxiliaram em minha formação acadêmica, profissional e pessoal, dentre estes o Professor Roberto Schroeder sempre pronto para guiar e esclarecer dúvidas.

E acima de tudo a Deus por colocar pessoas tão especiais em minha vida e ser minha base em todos os momentos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VI
LISTA DE TABELAS.....	VII
RESUMO.....	IX
ABSTRACT.....	X
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	4
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
3.1 Aço API 5CT P110.....	5
3.1.1 Colunas de revestimento.....	5
3.1.2 Susceptibilidade do aço API 5CT P110 frente à corrosão.....	6
3.1.3 Especificações do Aço API 5CT P110.....	7
3.2 Aspersão térmica.....	7
3.2.1 Propriedades dos revestimentos aspergidos.....	9
3.2.2 Formação dos revestimentos e influência nas propriedades.....	10
3.2.3 Fatores que afetam na qualidade dos revestimentos.....	16
3.2.4 Aplicações da aspersão térmica – aplicações gerais.....	18
3.2.5 Aplicações da aspersão térmica – corrosão.....	19
3.2.6 Monitoramento de velocidade e temperatura de partícula.....	23
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	25
4.1 Materiais.....	25
4.1.1 Substrato.....	25
4.1.2 Pós Metálicos Empregados na Elaboração dos Revestimentos.....	28
4.2 Aspersão térmica.....	29
4.2.1 Preparação superficial.....	29
4.2.2 Parâmetros do processo de aspersão.....	30
4.2.3 AccuraSpray - G3C.....	30
4.3 Caracterização dos revestimentos.....	32
4.3.1 Espessura de camada.....	32
4.3.2 Teste de adesão.....	32

4.3.3	Porosidade	33
4.3.4	Dureza.....	33
4.3.5	Rugosidade	33
4.3.6	Microestrutura	34
4.3.7	Morfologia e composição química	34
4.4	Ensaio de corrosão.....	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1	Caracterização do substrato	37
5.1.1	Composição química	37
5.1.2	Propriedades mecânicas.....	37
5.2	Morfologia dos pós de aspersão - MEV	37
5.3	Caracterização dos revestimentos	38
5.3.1	Porosidade e espessura de camada	38
5.3.2	AccuraSpray	39
5.3.3	Difração de raios-X	39
5.3.4	Dureza.....	40
5.3.5	Perfilometria	40
5.3.6	Teste de adesão.....	42
5.3.7	Microscopia eletrônica de varredura transversal e de topo	42
5.3.8	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	44
5.4	Comportamento eletroquímico do revestimento e substrato	45
5.4.1	Monitoramento de potencial de circuito aberto (OCP)	45
5.4.2	Polarização potenciodinâmica	47
5.4.3	Análise de microscopia eletrônica de varredura dos sistemas.....	52
6	CONCLUSÕES	56
7	ESTUDOS FUTUROS	58
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Representação esquemática da coluna de revestimento.....	6
Figura 3.2: Ataque corrosivo em tubulação de aço da série P110.....	7
Figura 3.3: Representação esquemática do processo de aplicação de revestimento por aspersão térmica.	8
Figura 3.4: Imagens de MEV expondo as características presentes nos revestimentos aspergidos. a) irregularidades na superfície do revestimento; b) presença de partículas semifundidas; c) apresenta indica porosidade e partículas não fundidas; d) descontinuidades e partículas não fundidas de Si.	9
Figura 3.5: Revestimento de nióbio obtido por processo a plasma em (A) e obtido por processo HVOF em (B). Maiores teores de porosidade são obtidos em processos a plasma ..	12
Figura 3.6: Curvas de polarização aplicado por diferentes processos de aspersão sobre aço AISI 1045. Meio: água do mar (pH 8).....	13
Figura 3.7: Trincas surgidas em revestimento de nióbio obtido a plasma	14
Figura 3.8: Corrosão preferencial ocorrida em óxidos existentes entre partículas não completamente fundidas de revestimento amorfo a base de ferro obtido por HVOF	15
Figura 3.9: Revestimento de níquel aplicado por HVOF. Regiões cinza mostram oxidação formada durante aplicação do revestimento	16
Figura 3.10: Curvas de polarização para revestimentos de níquel e cobalto obtidos por HVOF em comparação ao substrato sem revestimento. NaCl 3,5%	19
Figura 3.11: (A) Velocidade e temperatura de partícula para os sistemas Workajet 400 e DJ2600; (B) Influência da temperatura de partícula na microdureza de revestimentos.....	24
Figura 4.1: Fluxograma representativo das atividades realizadas no trabalho.	25
Figura 4.2: Representação com geometria e dimensões dos corpos de prova de tração em (A), e imagem de corpo de prova usinado empregado no estudo em (B).	27
Figura 4.3: Representação com geometria e dimensões dos corpos de prova retangulares em (A), e imagem de corpo de prova usinado empregado no estudo em (B).	28
Figura 4.4: Equipamento de <i>AccuraSpray-G3C</i> : Em (A) detalhe do equipamento e das lentes que realizam as medidas, em (B) equipamento durante obtenção dos dados e, em (C) interface do software durante aquisição dos dados.	31
Figura 4.5: Amostra com revestimento 200 um, utilizada no ensaio de dobramento	32
Figura 4.6: Equipamento Realizando ensaio de dobramento	33
Figura 4.7: (A) Célula de três eletrodos empregada nos ensaios eletroquímicos e (B) equipamento potenciostato/galvanostato AUTOLAB utilizado nos ensaios eletroquímicos...	35
Figura 5.1: MEV do pó de aspersão térmica de cobalto apresentando partículas esféricas e semiesféricas.....	38
Figura 5.2: DRX do revestimento de cobalto.	40

Figura 5.3: Imagens de perfilometria 3D do aço API 5CT P110 jateado em (A) e do revestimento de cobalto em (B).	41
Figura 5.4: Imagens de topo do revestimento de cobalto (A - 300x e C - 5000x).	43
Figura 5.5: Imagens de transversal dos revestimentos de cobalto, apresentando irregularidades e formação de óxidos.	44
Figura 5.6: Análise de EDS com mapeamento de cor do revestimento de cobalto utilizado na aplicação dos revestimentos.	45
Figura 5.7: Curvas de monitoramento de OCP das condições estudadas, em NaCl 3,5%.	46
Figura 5.8: Curvas de polarização do revestimento de cobalto com superfície rugosa de 200 um de espessura em comparação com cobalto puro e aço API 5CT P110 em NaCl 3,5%.	47
Figura 5.9: Curvas de polarização do revestimento com superfície rugosa, comparação entre revestimento de cobalto com 100 um e com 200 um de espessura. NaCl 3,5 %.	48
Figura 5.10: Curvas de polarização mostrando comparativo entre revestimento de cobalto lixado e rugoso com aço API P110 lixado e jateado. NaCl 3,5%.	51
Figura 5.11: Curvas de polarização com todos sistemas estudados em NaCl 3,5 %.	52
Figura 5.12: Imagens de MEV das superfícies do revestimento de cobalto lixada não polarizada (A) e polarizada (B).	53
Figura 5.13: Imagens de MEV das superfícies do revestimento de cobalto rugosa não polarizada (A) e polarizada (B).	54
Figura 5.14: Imagens de MEV das superfícies do aço API 5CT P110 não polarizado (A) e polarizado, apresentando formação de óxidos ao longo da superfície (B).	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Requisitos de propriedades mecânicas para o aço API 5CT P110 segundo norma API 5CT.....	7
Tabela 3.2: Valores de resistência ao desgaste abrasivo para diferentes processos de aspersão aplicando WC-Co	11
Tabela 3.3: Valores de porosidade e dureza para revestimento aplicado por diferentes processos de aspersão	13
Tabela 3.4: Dados de Ecorr, icorr e Rp, obtidos a partir da extrapolação de retas Tafel das curvas de polarização exibidas na Figura 3.10	19
Tabela 4.1: Parâmetros de aspersão utilizados para obtenção de revestimentos de níquel e cobalto por HVOF.	30
Tabela 4.2: Parâmetros empregados para análise de DRX.....	34
Tabela 5.1: Composição química do aço API 5CT P110 utilizado no presente estudo.	37
Tabela 5.2: Valores das propriedades mecânicas do aço API 5CT P110 obtidos no ensaio de tração.	37
Tabela 5.3: Valores de porosidade e espessura de camada para os revestimentos de cobalto.	38
Tabela 5.4: Velocidade e temperatura de partículas durante aplicação dos revestimentos de cobalto.	39
Tabela 5.5: Valores de dureza para os sistemas estudados.....	40
Tabela 5.6: Valores de Ry, Ra e Rms do aço jateado e dos revestimentos de cobalto.....	42
Tabela 5.7: Resultados do ensaio de dobramento.....	42
Tabela 5.8: Valores de Rp, icorr e Ecorr das curvas exibidas na Figura 5.8.	48
Tabela 5.9: Valores de Rp, icorr e Ecorr das curvas exibidas na 5.9.	49
Tabela 5.10: Valores de Rp, icorr e Ecorr das curvas exibidas na Figura 5.10.....	51
Tabela 5.11: Valores de Rp, icorr e Ecorr de todas as condições estudadas.....	52

RESUMO

A demanda por melhorias das propriedades eletroquímicas das tubulações de extração de petróleo vem em uma crescente, para isso estudos da influência da aplicação de revestimentos nestes sistemas vem ganhando notoriedade. O comportamento frente a corrosão em NaCl 3,5% de revestimentos *High Velocity Oxygen Fuel* (HVOF) sobre aço API 5CT P110 tem sido estudados intensamente. O cobalto tem mostrado bons resultados como barreira à corrosão, a variação de espessura de camada e de rugosidade superficial tem influência direta quanto a resistência à corrosão. Neste trabalho é realizada a obtenção de revestimentos de cobalto por aspersão térmica HVOF para proteção contra corrosão do aço API 5CT P110, variando sua espessura e acabamento superficial. Os revestimentos foram caracterizados por MEV, MO, DRX, rugosidade, porosidade e dureza. O efeito barreira dos revestimentos foi caracterizado através de polarização potenciodinâmica. A espessura crítica na qual os revestimentos não apresentam porosidades passantes pode ser um parâmetro importante, pois esta característica teria uma relação com a porosidade dos revestimentos, já que maiores porosidades tenderiam a aumentar a espessura crítica. Resultados mostram que a espessura de camada é o fator mais determinante do que a rugosidade superficial no desempenho dos revestimentos.

Palavras-chaves: API 5CT P110, aspersão térmica, HVOF, cobalto, espessura de camada, rugosidade superficial.

ABSTRACT

The demand for improvements in electrochemical properties of oil extraction pipelines has been increasing; studies of the influence coatings' application on these systems have been gaining notoriety. The corrosion behavior 3.5% NaCl of High Velocity Oxygen Fuel (HVOF) coatings on API 5CT P110 steel has been studied intensively. Cobalt has shown good results as a corrosion barrier, the variation of layer thickness and surface roughness has a direct influence on corrosion resistance. In this work, HVOF thermal spray cobalt coatings are obtained for corrosion protection of API 5CT P110 steel, varying its thickness and surface finish. The coatings were characterized by SEM, optical microscopy, XRD, roughness, porosity and hardness. The barrier effect of coatings was characterized by potentiodynamic polarization. Critical thickness in which coatings do not have deep through porosities can be an important parameter, because this characteristic would have a relation with coatings' porosity, since larger porosities would tend to increase the critical thickness. Results showed that the layer thickness is more determining factor than the surface roughness in the performance of these coatings.

Key-words: API 5CT P110, thermal spraying, HVOF, cobalt, layer thickness, surface roughness.

1 INTRODUÇÃO

Com a descoberta e a exploração do pré-sal surgiram oportunidades de pesquisa para revestimentos com intuito de aumentar a vida útil de materiais, que já vêm sendo utilizados nesta indústria que movimentava bilhões de dólares anualmente. O aço API 5CT P110 é empregado na perfuração de poços de petróleo, em colunas de revestimento (ZHU, 2010). Apesar de sua vasta gama de funcionalidades e uso na aplicação em tubulações, o aço em questão possui sensibilidade ao ataque eletroquímico, em especial, baixa resistência à corrosão (ZHU, 2010). A alternativa, por muitas vezes encontrada para evitar possíveis danos a este material, é a aplicação de revestimentos (LIN, 2014).

Os revestimentos de aspersão térmica vêm recebendo notoriedade nos estudos de vasos de compressão para extração e transporte de óleo e gás (GUILMANY, 2001). A técnica em questão se baseia no aquecimento e jateamento do material fundido ou semifundido sobre a superfície do substrato, garantido uma boa adesão no metal base. O revestimento formado tem estrutura lamelar devido aos passes de aplicação e achatamento das partículas, podendo conter poros e óxidos (DAVIS, 2004).

A indústria busca por processos de baixo custo e fácil controle. A aspersão térmica se destaca por aspectos como estes. O processo possui grande gama de aplicações e pode ser aplicado por diversas combinações de materiais (cerâmicos, metálicos, compósitos, poliméricos e conjugados) ((DAVIS, 2004) e (PAWLOWSKI, 2008)). Diferentes técnicas do processo têm aplicações variadas, porém a técnica de aspersão térmica HVOF (*high velocity oxygen fuel*) vêm recebendo destaque. Revestimentos HVOF apresentam aspectos favoráveis, tanto para resistência a corrosão (BRANDOLT, 2015) como quando aliados as propriedades mecânicas, já que os menores valores de porosidade e os maiores valores de adesão entre os revestimentos aspergidos são encontrados nestes revestimentos ((SOUZA, 2008) e (BOBZIN, 2015)).

O processo de HVOF tem diversas aplicações, porém as principais são quando aplicados para proteção contra corrosão (BOBZIN, 2015) e desgaste, na indústria do

petróleo com metalizações (COUTO, 2011), aplicação de compósitos ricos em cromo (TAKIMI, 2011). Também estudos em materiais biomédicos, indústria de mineração, fabricação de papel, proteção à abrasão (CHEN, 2015), etc. Além de possuir estudos relacionados a proteção contra erosão ((RAMESH, 2010) e (MANN, 2006)), fadiga (IBRAHIM, 2007), oxidação ((TALTAVULL, 2015), (CHEN, 2015) e (GU, 2012)), assim como isolamento térmico (MORSI, 2012), aplicações de altas compatibilidades biológicas são necessárias (LAVOS-VARETO, 2001). Na área da manutenção, o processo vem ganhando notoriedade também para reparo de componentes, se mostrando uma opção eficiente e econômica (TAN, 1999).

Recentemente estudos vêm sendo realizados aplicando-se por HVOF sobre o aço API 5CT P110 (NORONHA, 2014) materiais como níquel, cobalto e nióbio. Revestimentos obtidos do último material obtidos por aspersão térmica apresentam baixa resistência à corrosão, não atuando como barreira a passagem de eletrólito corrosivo, como já foi constatado em diversos estudos ((BRANDOLT, 2012) e (ZHAO, 2004)).

Conforme pode ser observado em estudos de Gomes (GOMES, 2003) a escolha correta do material aspergido, a fim de proteger contra corrosão sob tensão e corrosão fadiga, pode ser determinante na proteção de aços da série API X65 em água do mar. Esse ainda expõe a superioridade do revestimento de alumínio em comparação ao zinco na proteção do substrato, porém ambos os revestimentos tiveram seu desempenho na proteção do API X65 comprometidos, devido o surgimento de trincas no revestimento.

Em todo revestimento que possa ser estudado para proteção contra corrosão, a presença de defeitos pode ser fatal para a proteção efetiva do substrato. Em revestimentos aspergidos defeitos como porosidades e óxidos, são comuns e causam uma diminuição no efeito de barreira protetiva à entrada de eletrólito corrosivo.

A obtenção de revestimentos com propriedades ideais, que possibilitem a prevenção contra a corrosão, depende diretamente de parâmetros empregados durante a aplicação dos revestimentos e das propriedades dos pós. O monitoramento de parâmetros de processos como velocidade e temperatura de partícula durante a aplicação são essenciais. Para este controle ferramentas como Accuraspray-3g são necessárias para auxiliar na escolha de parâmetros ideais de aspersão. Estudos atuais vêm mostrando a

correlação de velocidades e temperatura de partícula com as propriedades dos revestimentos (GUO, 2014).

As propriedades dos materiais de revestimentos também são de grande importância na qualidade dos revestimentos. Em estudos prévios realizados com revestimentos de nióbio, a elevada temperatura de fusão do metal é considerada como maior motivo para baixa resistência a corrosão dos mesmos, já que a fusão ineficiente de partículas resultou em elevados teores de porosidade (BRANDOLT, 2015). Logo, a otimização dos revestimentos passa por uma escolha minuciosa realizada sobre o material de aplicação.

Estudos trazem bons resultados de revestimentos HVOF para proteção contra corrosão utilizando-se os metais níquel e cobalto ((NICRAL, 2000) e (KARBASI, 2014)). Estes metais, por apresentarem baixas temperaturas de fusão, aumentam a eficiência do processo de aspersão térmica já que proporcionam uma fusão mais eficiente das partículas aspergidas. Isto resulta em um revestimento com mais propensão a proteção contra corrosão, já que gera menos poros, dificultando a permeação até o substrato de um possível meio corrosivo que está no ambiente (BRANDOLT, 2015).

Apesar de por muitas vezes ser extraído em conjunto ou como subproduto da extração do níquel (GOMES, 2010), o cobalto apresenta aplicações nobres no que diz respeito às características eletroquímicas e toxicidade menor que a do níquel. Ainda assim, devido a escassez na crosta terrestre e dificuldades de exploração, seu valor de mercado é elevado, motivo pelo qual não é um elemento de uso tão disseminado na indústria.

No presente trabalho serão estudados revestimentos de cobalto obtidos por aspersão térmica HVOF sobre o aço API 5CT P110 como proteção contra a corrosão. A influência da espessura de camada e acabamento superficial dos revestimentos na proteção contra a corrosão são avaliados, bem como a morfologia e microestruturas dos mesmos.

2 OBJETIVOS

Como principal objetivo, este trabalho tem a obtenção e caracterização do revestimento de cobalto por aspersão térmica HVOF sobre substrato de API 5CT P110 como proteção contra corrosão.

São objetivos específicos deste trabalho:

- Avaliar a microestrutura, dureza, composição química, aderência e porosidade dos revestimentos obtidos.
- Avaliar a proteção contra corrosão dos revestimentos de acordo com a espessura de camada e acabamento superficial da camada.
- Analisar a morfologia dos revestimentos e do substrato das superfícies submetidas a ensaio de polarização potenciodinâmica.
- Analisar morfologia e composição química de topo e em secção transversal dos revestimentos cobalto obtidos.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Aço API 5CT P110

Aços de alta resistência e baixa liga são de grande aplicação na perfuração de poços de petróleo. Em sua aplicação recebe a classificação de “casing” fazendo parte da coluna de revestimentos de poços. O aço API 5CT P110 possui boa resistência mecânica, tenacidade relação resistência e peso, além de possuir alta soldabilidade ((TOTTEN, 2006) e (COHEN, 1979)). Características que tornam o aço em questão um aço de aplicações nobres, apesar de sua baixa resistência a corrosão devido ao baixo teor de cromo (faixa de 0,80 a 1,10) e outros elementos, que configuram o aço como um aço baixa liga.

Segundo a norma API *Specification 5CT – Spacification for Casing and Tubing* (SPECIFICATION API, 2006), o aço API 5CT P110 é um aço do tipo alta resistência e baixa liga (ARBL).

3.1.1 Colunas de revestimento

Poços de petróleo durante sua perfuração recebem inúmeras solicitações mecânicas, desde esforços cíclicos causados pelas marés e ondulações no caso de extração subaquática, pressões internas geradas pelas camadas mais internas do tubo e até a pressão hidrostática que é constante neste tipo de extração. A principal função do tubo é auxiliar na proteção das paredes internas do poço contra desabamentos durante a perfuração (THOMAS, 2007).

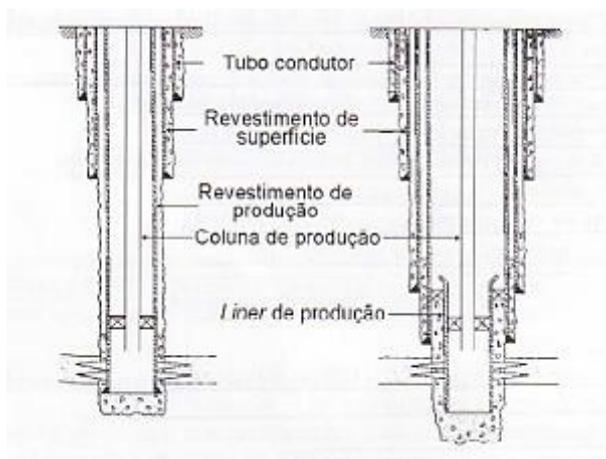
Suas principais funções são (THOMAS, 2007):

- Prevenir o desmoronamento das paredes do poço;
- Evitar a contaminação da água potável dos lençóis freáticos;
- Permitir o retorno de fluido de perfuração à superfície;
- Prover meios de controle de pressões de fluido;

- Impedir a migração de fluidos das formações;
- Sustentar equipamentos de segurança de cabeça de poço;
- Sustentar outra coluna de revestimento;
- Confinar a produção ao interior do poço

A Figura 3.1 mostra esquematicamente a coluna de revestimento e suas camadas.

Figura 3.1: Representação esquemática da coluna de revestimento (THOMAS, 2007).



O investimento no aumento da vida útil de colunas de revestimento vem se tornando cada vez mais importante visto que a coluna de revestimento é responsável por até 20% do custo total em perfuração no mar e 50% no custo de perfuração para exploração de petróleo em poços “*onshore*” (THOMAS, 2007). Estudos vem sendo realizados para o aprimoramento das propriedades e desempenho necessários para esta aplicação tão nobre, materiais têm sido testados incessantemente para chegar ao ponto ideal com menores custos, maximizando as características necessárias para a tubulação.

3.1.2 Susceptibilidade do aço API 5CT P110 frente à corrosão

Como anteriormente citado, os aços API são de uso em larga escala para tubulações de extração de petróleo, porém seu ponto fraco se dá na corrosão em pequenos períodos de tempo. Trabalhos como de Zhu (ZHU, 2010) evidenciam a fragilidade, quanto a resistência a corrosão, de tubos do aço API 5CT P110 quando expostos a altas temperaturas e pressão (Figura 3.2).

Figura 3.2: Ataque corrosivo em tubulação de aço da série P110 (ZHU, 2010).



3.1.3 Especificações do Aço API 5CT P110

A norma API *Specification*, diferentemente da AISI, não classifica os aços conforme sua composição química, apenas restringe teores de alguns elementos de liga que poderiam influenciar na vida útil do aço. Esta classificação é feita de acordo com as propriedades mecânicas do material como a faixa de tensão de escoamento, limite de tensão mínimo e de alongamento. O aço API 5CT P110, caso do estudo, possui teores máximos de fósforo e enxofre de 0,03%. Os requisitos do aço em questão são demonstrados na Tabela 3.1

Tabela 3.1: Requisitos de propriedades mecânicas para o aço API 5CT P110 segundo norma API 5CT (SPECIFICATION API, 2006).

Grupo	Grau	Tipo	Alongamento %	Limite de Escoamento (MPa)		Limite de Tensão Mínima Mpa	Dureza	Espessura Específica	Variação de Dureza Permissível
				Mín.	Máximo				
3	P110	-	0,6	758	965	862	-	-	-

3.2 Aspersão térmica

Aspersão térmica é o termo usado para definir um grupo de processos de aplicação de revestimentos metálicos ou não metálicos por meio de jateamento destes em elevada temperatura na superfície do substrato. O processo pode ser aplicado por 3 principais categorias de aplicação, separadas pelo método de fornecimento de energia ao material: aspersão por chama, arco elétrico e à plasma.

O revestimento pode ser formado utilizando-se diversas formas de material, pós, varetas, entre outros. O princípio se baseia no aquecimento das partículas que, ao se fundirem ou semifundirem, aderem à superfície do substrato formando um revestimento de estrutura lamelar que, de maneira geral, possui defeitos como a presença de óxidos e poros (DAVIS, 2004).

Uma representação esquemática do processo de aspersão térmica, com formação de revestimentos em lamelas é representado na Figura 3.3, onde pode-se observar a presença de óxidos, poros e discontinuidades. Já na Figura 3.4 é possível observar defeitos característicos como discontinuidades, porosidades e partículas semifundidas, através de imagens de secção transversal de revestimento obtido por HVOF (*high-velocity oxygen-fuel*) (CHA, 2002).

Figura 3.3: Representação esquemática do processo de aplicação de revestimento por aspersão térmica (DAVIS, 2004).

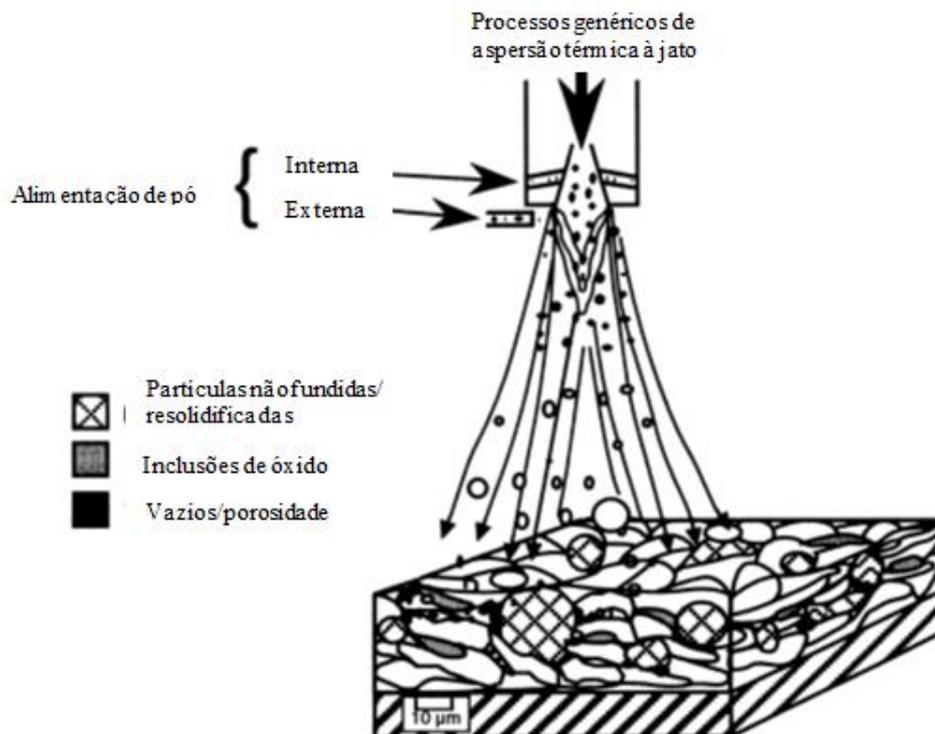
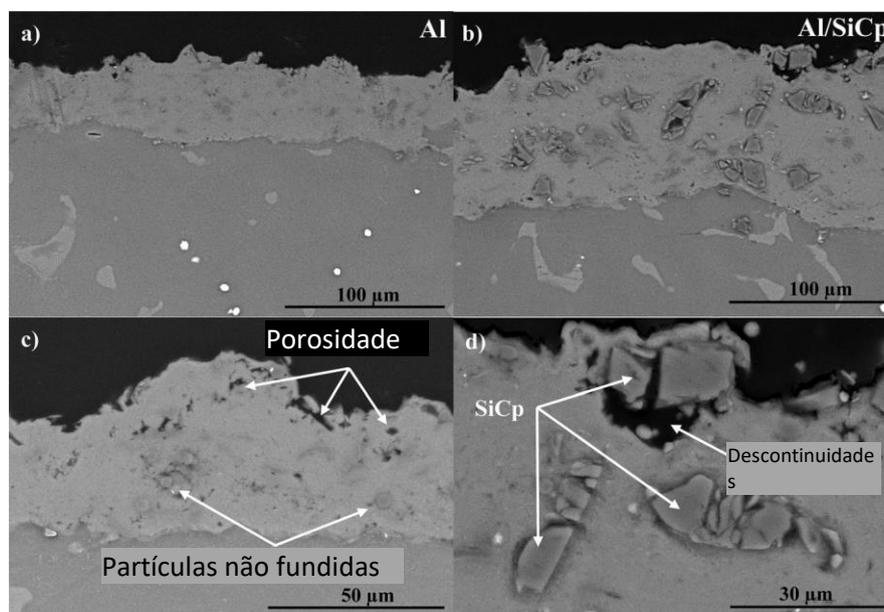


Figura 3.4: Imagens de MEV expondo as características presentes nos revestimentos aspergidos (TALTAVULL, 2015). a) irregularidades na superfície do revestimento; b) presença de partículas semifundidas; c) apresenta indica porosidade e partículas não fundidas; d) descontinuidades e partículas não fundidas de Si.



3.2.1 Propriedades dos revestimentos aspergidos

A qualidade de revestimentos obtidos por aspersão térmica tiveram avanços à medida que técnicas como o D-Gun e o HVOF foram desenvolvidas. Neste momento, a utilização de revestimentos aspergidos começou a ser mais abrangente, onde defeitos mais característicos como porosidade e adesão, passaram a ser minimizados (DAVIS, 2004), possibilitando o uso do revestimento em aplicações mais nobres.

De maneira geral, a redução da porosidade é uma necessidade crítica para um bom desempenho do revestimento e o ancoramento é uma das principais características para um bom revestimento ((DAVIS, 2004) e (COUTO, 2011)), já que influencia diretamente na confiabilidade do mesmo e, por consequência, na vida útil do substrato que vem sendo protegido. No processo HVOF as partículas são projetadas em velocidades supersônicas, o que permite um maior ancoramento das partículas ao substrato, bem como maior achatamento das partículas umas sobre as outras o que promove redução de porosidade. O processo de aspersão térmica HVOF (*high-velocity oxy-fuel*) ganhou notoriedade desde seu desenvolvimento, tendo seu primeiro sistema voltado para aplicação industrial patentado em 1983 (BROWING, 1983).

Segundo Davis (DAVIS, 2004), a ampla gama de materiais e suas combinações que o processo de aspersão térmica pode utilizar, obtendo revestimentos através de metais, ligas metálicas, cerâmicas, carbonetos, polímeros, revestimentos dúplex, entre outros, permite obter revestimentos robustos e espessos em altas taxas de deposição (EL RAYES, 2013). Os revestimentos são mecanicamente ligados ao substrato, evitando-se assim alterações microestruturais na junção, o que poderia reduzir as propriedades do substrato e do revestimento. Essa característica possibilita aplicar matérias de revestimento metalurgicamente incompatíveis com o substrato, por exemplo, materiais com um ponto de fusão mais elevado do que o substrato (EL RAYES, 2013).

Ainda a respeito das características do processo, pode-se dizer que os componentes podem ser aspergidos com pouco ou nenhum pré-tratamento, além disso observa-se mínima distorção (EL RAYES, 2013).

3.2.2 Formação dos revestimentos e influência nas propriedades

Os revestimentos obtidos por aspersão térmica têm aspectos ímpares no que diz respeito às propriedades mecânicas, metalúrgicas e microestruturais. Estas características estão diretamente ligadas ao processo de formação do revestimento. Para que se obtenha a propriedade necessária, é imprescindível que se tenha conhecimento da relação “propriedade x processo” ((DAVIS, 2004) e (SCHNEIDER, 2006)).

Revestimentos aspergidos são constituídos de estrutura lamelar, que possuem óxidos e poros formadas pelo achatamento de partículas fundidas, ou semifundidas pelo impacto com a superfície (DAVIS, 2004). Esta camada é de grande heterogeneidade de propriedades, em especial composição química e microestrutura. O processo possui grande sensibilidade a variações, por isso é de grande importância trabalhar com equipamento e processo com rígido controle de parâmetros (SCHNEIDER, 2006).

Além da variação de parâmetros, também há uma grande variação de propriedades quando o método de aplicação varia. Para exemplificar esta variação de propriedades, a Tabela 3.2 mostra dados de desgaste abrasivo obtidos para o revestimento de WC-Co obtido por diferentes processos, onde há significativa variação de valores especialmente quando se compara o processo a plasma com os processos por D-Gun e HVOF, chegando a até 20 vezes maior a taxa de desgaste. Os processos a plasma apresentam forças de impacto muito inferiores aos processos D-Gun e HVOF fazendo com que

haja menor adesão e coesão das partículas o que torna o revestimento mais susceptível ao desgaste.

Tabela 3.2: Valores de resistência ao desgaste abrasivo para diferentes processos de aspersão aplicando WC-Co (COTELL, 1994).

Material	Tipo	Taxa de desgaste [mm ³ /1000 rev.]
WC-Co	Plasma	16,0
WC-Co	HVOF	0,9
WC-Co	D-Gun	0,8
WC-Co	Super D-Gun	0,7

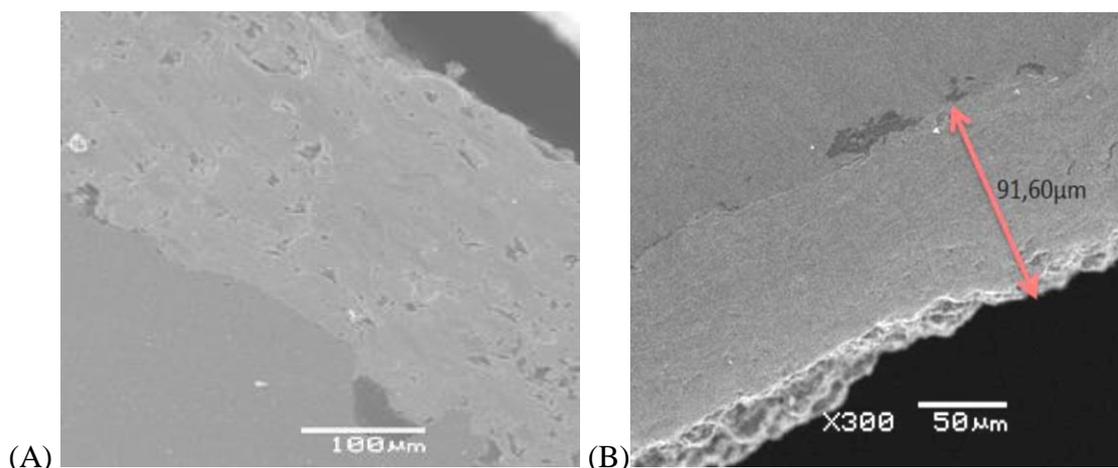
A morfologia heterogênea dos revestimentos parte do ponto onde diferentes transformações de fases e microestruturais estão ocorrendo em diferentes partículas, devido a diferentes temperaturas pelas quais estão expostas. Considerando que diferentes microestruturas apresentam diferentes propriedades mecânicas, a quantidade e disposição destes particulados pode afetar fortemente o desempenho do revestimento em serviço. A heterogeneidade de composição química dos revestimentos por muitas vezes causada pela diferença de taxa de resfriamento das partículas, onde diferentes taxas de resfriamento podem levar a diferentes teores de determinado elemento em uma partícula. A heterogeneidade de composição química também pode estar está associada a oxidação das partículas (CHA, 2002).

É importante frisar que há variação de composição química quando se deposita uma liga, mas também há variação em composição quando se trata de materiais puros onde este gradiente se dá pela formação de óxidos, nitretos ou hidretos (NORONHA, 2014).

Como as demais características citadas anteriormente, a presença de poros também está relacionada com efetividade de fusão ou amolecimento das partículas. Neste contexto, um revestimento com grande quantidade de partículas não fundidas será mais poroso que o revestimento formado por partículas 100% fundidas no processo. Ainda no que diz respeito a porosidade, diferentes velocidades de impacto das partículas com o substrato também são causadores de porosidade.

A Figura 3.5 mostra a secção transversal de um revestimento de nióbio obtido por processos a plasma (Figura 3.5A) (MOTTA, 2011) e de um revestimento de nióbio obtido por HVOF (Figura 3.5B) (BRANDOLT, 2012). Observa-se as diversas regiões de porosidade no revestimento obtido a plasma (exemplificado na seta da Figura 3.5B). Tais regiões de porosidade não são observadas no revestimento obtido por HVOF, devido às diferenças de velocidade de partícula de cada processo, onde o processo a plasma possui menor velocidade que o HVOF, conforme já comentado anteriormente.

Figura 3.5: Revestimento de nióbio obtido por processo a plasma em (A) e obtido por processo HVOF em (B). Maiores teores de porosidade são obtidos em processos a plasma ((BRANDOLT, 2012) e (CASTELETTI, 2010)).



A porosidade é uma característica crítica quando se avalia o comportamento frente a corrosão. Elevados teores de porosidade ou porosidades passantes aumentam as chances de contato entre o eletrólito e o substrato. Na Figura 3.6 e na Tabela 3.3, obtidas em um estudo de Casteletti *et al* (CASTELETTI, 2010) é possível observar a influência do processo no comportamento frente a corrosão dos revestimentos devido ao aumento do número de poros, onde o processo com menor porosidade apresenta potencial de corrosão menos negativo (HVOF), enquanto o processo com maior porosidade apresenta comportamento e potencial mais próximos do substrato.

Figura 3.6: Curvas de polarização aplicado por diferentes processos de aspersão sobre aço AISI 1045. Meio: água do mar (pH 8) (CASTELETTI, 2010).

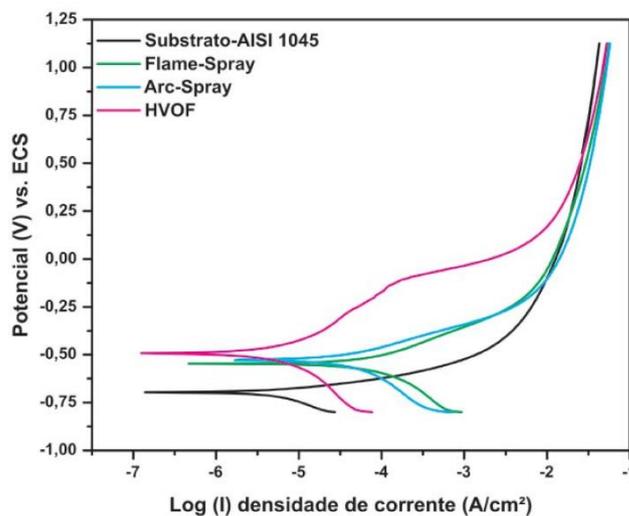


Tabela 3.3: Valores de porosidade e dureza para revestimento aplicado por diferentes processos de aspersão (CASTELETTI, 2010).

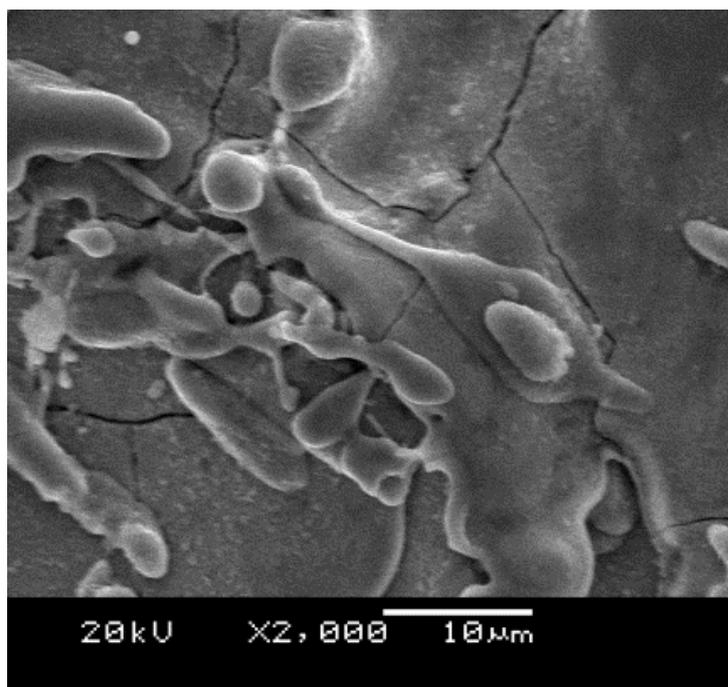
	Aspersão a arco elétrico	Aspersão a chama	HVOF
Porosidade, %	13 ±5	17 ±3	6 ±2
Dureza (HV)	544 ± 80	414 ± 75	615 ± 55

Ainda é possível verificar uma certa tendência de aumento de dureza a medida que a porosidade vai diminuindo. Segundo o autor (CASTELETTI, 2010), os elevados valores de dureza estão relacionados a maior densidade do revestimento obtido por HVOF, assim como foi salientado a cerca dos resultados exibidos na Tabela 3.3.

O resfriamento das partículas pode causar trincas e tensões residuais, o que pode expor o substrato ao contato com eletrólito e também reduzir as propriedades mecânicas do revestimento. A fim de evitar tensões residuais pela diferença de temperatura e trincas, o pré-aquecimento do substrato é uma das alternativas, garantindo também adesão do material (VANAT, 2015).

As propriedades do material de revestimento, bem como excessiva oxidação das partículas, também podem influenciar no surgimento de trincas no revestimento. A Figura 3.7 exemplifica trincas surgidas em um revestimento por aspersão a plasma, onde o elevado teor de nitretos, hidretos e óxidos na camada favoreceu a formação das trincas.

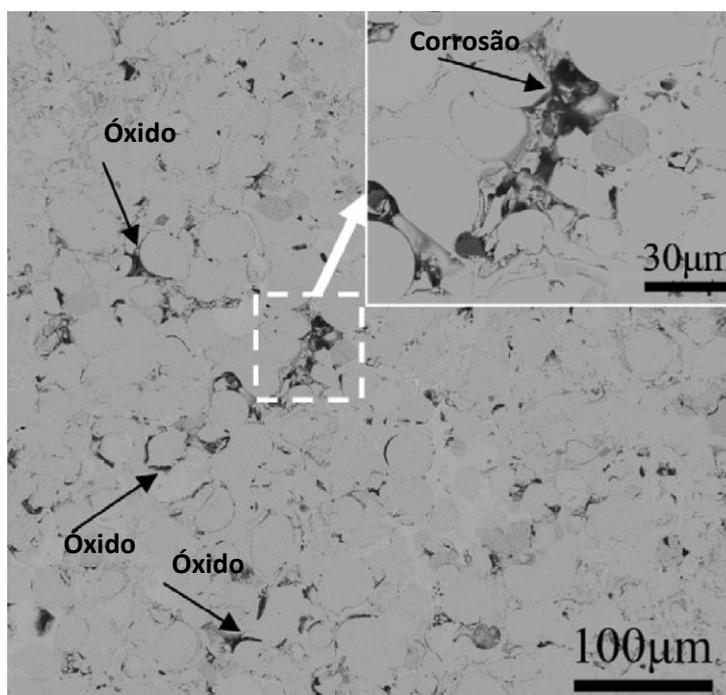
Figura 3.7: Trincas surgidas em revestimento de nióbio obtido a plasma (MOTTA, 2011).



A oxidação das partículas do revestimento se dá pelo contato das partículas metálicas em alta temperatura com o oxigênio. A geração destes óxidos varia de acordo com o material que está sendo jateado, sua temperatura e granulometria do pó. A presença de óxidos aumenta a dureza dos revestimentos, o que é desejável em aplicações como em solicitações de desgaste, porém em aplicações para proteção contra corrosão estes compostos são indesejáveis.

A presença de óxidos pode servir de caminho preferencial a entrada de eletrólito, além do fato do contorno de óxidos serem zonas eletroquimicamente ativas e mais sujeitas a corrosão preferencial ((RABIEI, 1999) e (PICAS, 2011)). Observado na Figura 3.8, mostrando zonas com grande presença de óxidos com corrosão em seu entorno, exemplificando o comportamento frente a corrosão de materiais com maior conteúdo de óxidos (GUO, 2011).

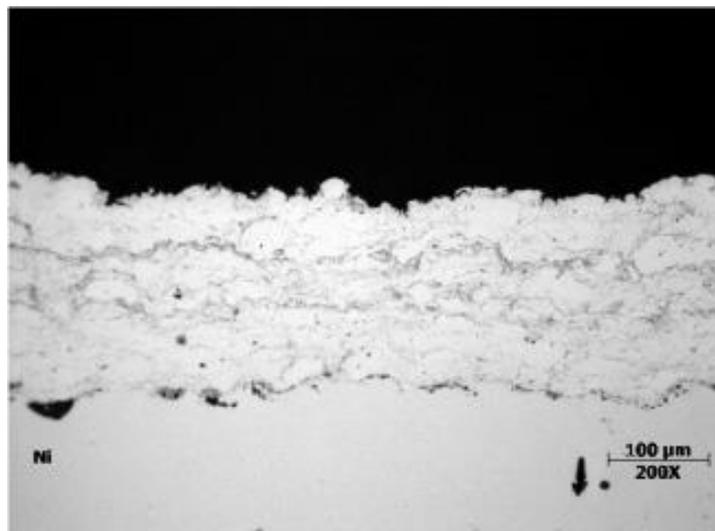
Figura 3.8: Corrosão preferencial ocorrida em óxidos existentes entre partículas não completamente fundidas de revestimento amorfo a base de ferro obtido por HVOF (GUO, 2011).



A presença de óxidos em excesso pode também reduzir a força de coesão entre as partículas e as propriedades mecânicas dos revestimentos. Por serem materiais cerâmicos, os óxidos têm maior dificuldade em fundirem no processo de aspersão térmica HVOF, o que dificulta a adesão e coesão do revestimento. Estudo realizado com ligas ferrosas por HVOF constatou que os óxidos formados durante aspersão são locais preferenciais para surgimentos de trincas durante o processo de fratura dos revestimentos (RABIEI, 1999). Pelo fato do revestimento ser aplicado por passes, há a geração de óxido entre os passes (BRANDOLT, 2014).

A aplicação de revestimentos se dá por passes, o que aumenta a anisotropia os revestimentos pela presença de camadas de óxidos formada entre os passes. Essa oxidação entre as camadas pode ser observada na Figura 3.9, que mostra secção transversal de revestimentos onde pó de níquel puro foi aplicado por HVOF.

Figura 3.9: Revestimento de níquel aplicado por HVOF. Regiões cinza mostram oxidação formada durante aplicação do revestimento (BRANDOLT, 2014).



Outra peculiaridade da aspersão térmica é a não fusão do substrato, caracterizado também na Figura 3.9. Esta característica, pode ser compreendida como vantagem da aspersão térmica visto que evita alterações na microestrutura do material e qualquer alteração de propriedade do substrato, seja ela eletroquímica ou mecânica. Quando o processo de aspersão emprega pós como material de revestimento, é possível a obtenção de revestimentos constituídos de materiais cermets, materiais compósitos constituídos da mistura de material metálico (tal como Ni, Co, Cr ou Fe) juntamente com material cerâmico (tal como óxidos, carbonetos, nitretos). O material supracitado possui ampla aplicação em solicitações contra desgaste, devido aos elevados teores de dureza atingidos pela presença dos materiais cerâmicos (BRANDOLT, 2014).

3.2.3 Fatores que afetam na qualidade dos revestimentos

As principais características a serem avaliadas são as propriedades do material a ser aspergido, a preparação da superfície e a escolha do processo de aspersão e a escolha correta de parâmetros segundo as propriedades que se deseja atingir. No que se refere a materiais de revestimento, deve-se levar em conta a composição química, as propriedades térmicas e as propriedades físicas, como temperatura de fusão. Ainda, quando o revestimento é obtido através do jateamento de pós, deve-se levar em conta a morfologia e a granulometria (PAWLOWSKI, 2008). Com pós de partículas de geometria esférica o revestimento apresenta melhores propriedades (KUMAR, 2016).

A preparação superficial pode ser considerada a etapa com maior influência na resistência e na adesão do revestimento ao substrato. Nesta etapa há eliminação de impurezas que possam interferir no processo. Também há a obtenção de rugosidade superficial, principal responsável pelo ancoramento mecânico do revestimento no substrato (MARANHO, 2006).

A preparação da superfície compreende as seguintes etapas ((MARANHO, 2006) e (PETROBRAS N 2568, 2011)):

- Pré-limpeza da superfície: etapa de remoção de impurezas, óxidos, graxas, restos de revestimentos, incrustações borras e particulados grosseiros. Pode ser realizada através de processos mecânicos (jateamento abrasivo), processos químicos (decapagem) ou processos térmicos (queima).
 - Obtenção de rugosidade no substrato: O processo de obtenção de rugosidade geralmente é realizado com jateamento abrasivo, cujo principal objetivo é de aumentar a adesão entre o revestimento e o substrato (VARACALLE, 1995).
- Pré-aquecimento: empregado para evitar dilatação do substrato e subsequente surgimento de trincas. Também proporciona a volatilização de óleos ou graxas presentes na superfície.

A escolha correta do processo de aspersão térmica e de parâmetros adequados é de suma importância para alcançar as propriedades desejadas. Os processos HVOF e D-Gun, já citados, apresentam os menores índices de porosidade e os maiores índices de densidade de revestimento, adesão com substrato e coesão entre partículas. Sendo, portanto, os de melhor qualidade para a maior parte das aplicações de alto desempenho como aplicações contra desgaste e contra corrosão. Para aplicação de materiais com alto ponto de fusão, como cerâmicos, o processo a plasma é o mais indicado, apesar de não apresentar elevadas velocidades de impacto. Aplicações não tão nobres, onde não é necessária uma densidade tão alta do revestimento, aplicações do processo por aspersão a chama e arco elétrico são muito utilizadas, possuem alta taxa de deposição e baixo custo ((TALTAVULL, 2015) e (SOUZA, 2008)).

Estudos para alcançar aos parâmetros ótimos de processo são realizados incessantemente para diferentes tipos de revestimentos ((DAVIS, 2004), (LIN, 2014) e (MORSI, 2012)). É válido salientar que para cada material há um parâmetro ideal de aspersão devido à propriedades do material como temperatura de fusão e oxidação de

partículas em altas temperaturas. Para otimização de processos, ensaios de monitoramento de velocidade e temperatura de partícula vem surgindo nos últimos anos.

3.2.4 Aplicações da aspersão térmica – aplicações gerais

A aspersão térmica está disseminada em diversos ramos e aplicações industriais, podendo ser citados materiais biomédicos, processamento químico, indústria de mineração, elétrica, automotiva, de papel e de celulose, entre outros. Processos de aspersão térmica vêm sendo estudados e por muitas vezes aplicados como alternativa ao uso do cromo duro ((NUNES, 2014) e (PICAS, 2005)), material que passa por um processo de substituição por revestimentos alternativos na Europa, havendo a tendência do resto do mundo seguir este exemplo (DA SILVA, 2007). O cromo duro têm uso nobre para proteção de componentes contra a corrosão e ao desgaste, porém o seu processamento líquido e gasoso que contém cromo hexavalente (Cr+6), que é altamente tóxico e carcinogênico (TAKIMI, 2011).

O comportamento em fadiga de revestimentos de WC-Co e de revestimentos de cromo duro revelou que o primeiro revestimento apresentou um desempenho em fadiga superior ao revestimento de cromo duro, devido às propriedades mecânicas superiores dos revestimentos de WC-Co segundo. Ainda em trabalhos como o de Takimi (TAKIMI, 2011), que utiliza compósitos de WC-12Co, WC-20Cr-7Ni, Cr₂C₃-25NiCr e duas liga metálicas, Ni-50Cr e NiCrBSiFeW depositados por HVOF, apenas o revestimento de Ni-50Cr teve valores de dureza inferiores aos de cromo duro. Nesse trabalho, os demais revestimentos apresentaram maior dureza e melhor desempenho frente o desgaste adesivo superior ao cromo duro, o que remete a melhores propriedades de um método alternativo e mais limpo que o cromo duro.

Aplicações dos revestimentos para desgaste, erosão e aplicações tribológicas possuem grande destaque (AMIRRIYAN, 2015). Dentre os estudos voltados ao desgaste, pode-se citar os trabalhos de Amiriyan (AMIRRIYAN, 2015), Geng (GENG, 2015) e Enayati (ENAYATI, 2014). Estudos voltados à erosão foram realizados por Ramesh (RAMESH, 2010), Mann (MANN, 2006) e Mahdipoor (MAHDIPOOR, 2015).

3.2.5 Aplicações da aspersão térmica – corrosão

A aplicação de revestimentos de metais puros para proteção contra corrosão vem sendo realizados Em trabalho recente (BRANDOLT, 2014), foram aplicados, por HVOF, revestimentos de níquel e cobalto puros sobre aço API 5CT P110 e posteriormente avaliadas suas propriedades eletroquímicas em NaCl 3,5%, conforme Figura 3.10 e Tabela 3.4.

Figura 3.10: Curvas de polarização para revestimentos de níquel e cobalto obtidos por HVOF em comparação ao substrato sem revestimento. NaCl 3,5% ((PICAS, 2011) modificado).

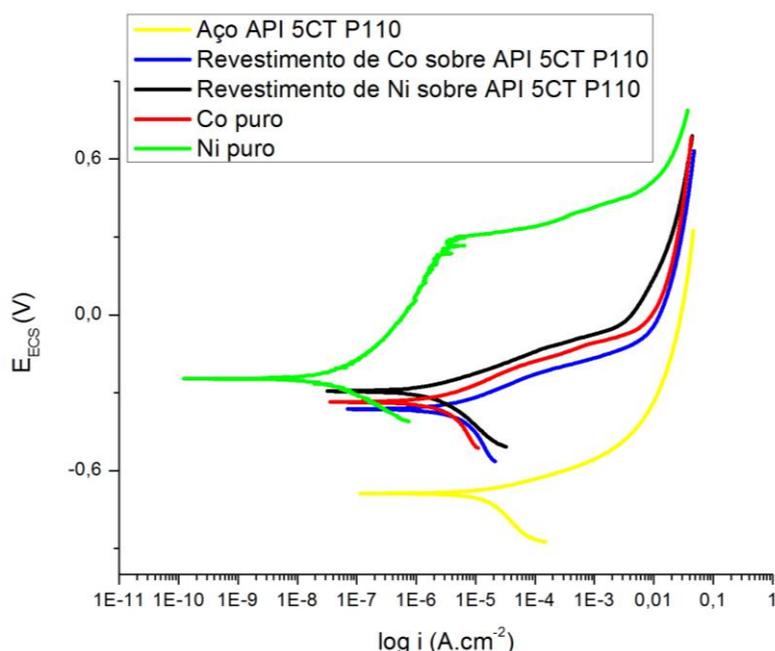


Tabela 3.4: Dados de E_{corr} , i_{corr} e R_p , obtidos a partir da extrapolação de retas Tafel das curvas de polarização exibidas na Figura 3.10 (BRANDOLT, 2015).

Sistema	E_{corr} (mV)	i_{corr} (A/cm ²)	R_p (Ω /cm ²)
Aço Jateado	-0,659	2,15E-05	2,13 E+03
Revestimento de níquel no aço	-0,249	3,40E-07	1,85 E+05
Revestimento de cobalto no aço	-0,404	2,50E-05	1,88 E+03
Níquel puro	-0,248	5,50E-08	1,20 E+06
Cobalto puro	-0,382	5,50E-06	1,09 E+04

Analisando os resultados apresentados é possível observar que aço jateado apresenta os maiores valores de i_{corr} , os menores valores de R_p e valores mais negativos dentre todos os sistemas estudados. Os revestimentos de cobalto apresentam características de revestimento eficiente na proteção do substrato, expresso pelos valores nobres de potencial de corrosão e valores de resistência à polarização maiores que o aço jateado, sendo semelhantes aos valores da curva de cobalto puro, evidenciando o efeito barreira do revestimento de cobalto. Ainda assim, ao analisar os valores de i_{corr} apresentados pelo cobalto nota-se que são próximos do aço jateado, indicando que ele não melhorou o comportamento do substrato, ainda que servindo como barreira contra corrosão.

Os revestimentos de níquel, já muito mais estudados, apresentam melhoras no comportamento frente a corrosão do substrato, apresentando valores de R_p e de i_{corr} semelhantes ao do níquel puro. Conforme a Tabela 3.4, os revestimentos de níquel apresentaram valores de i_{corr} menores que o aço jateado, e valores de R_p maiores que o aço jateado, mostrando também boas características para o uso de como proteção contra corrosão (BRANDOLT, 2015).

Em comparação, o níquel ainda apresenta boa resistência a corrosão do substrato, possivelmente vinculado ao menor ponto de fusão e à temperatura de fusão do HVOF. Trabalhos como de Bezerra (BEZERRA, 2007) evidenciam a influência da porosidade também teve reflexos no desempenho frente à corrosão dos revestimentos. Bezerra realiza a aplicação de uma liga NiCr por aspersão térmica, os baixos níveis de porosidades elevaram os valores da resistência a polarização dos revestimentos em relação ao substrato. Ainda assim, é muito importante que se mantenha estudos em cima do cobalto como alternativa ao níquel, que apesar que ter propriedades de proteção a corrosão nitidamente melhores, seu preço passa por muita variação, instável, o que pode tornar, por vez, uma aplicação de maior custo.

Há estudos, como no de Zhao (ZHAO, 2004), que analisam a relação da eficiência na resistência a corrosão com a temperatura de fusão. Para Zhao (ZHAO, 2004), a fusão ineficiente das partículas também é associada à menor eficiência do revestimento como barreira a passagem de eletrólito. Contudo, o autor indica maiores temperaturas no processo de aspersão, atitude igualmente eficiente na fusão de partículas.

No trabalho de Motta (MOTTA, 2011), foram obtidos revestimentos de nióbio sobre aço API 5L X65 pelo processo de aspersão térmica a plasma e variando parâmetros

operacionais de corrente elétrica e número de passes. Nesse trabalho o desempenho frente à corrosão dos revestimentos também foi muito inferior ao metal nióbio puro, sendo que os melhores resultados de densidade de corrente de corrosão foram cerca de 100 vezes maiores que o metal puro, e os piores resultados, atingiram cerca de 1000 vezes maiores que o nióbio puro, não apresentando melhora no comportamento frente à corrosão em relação ao substrato de aço API 5L X65.

Para Motta (MOTTA, 2011), além da elevada temperatura de fusão do nióbio, outra razão para o mau desempenho frente à corrosão dos revestimentos foi a escolha pelo processo de aspersão térmica a plasma. O processo a plasma atinge velocidades muito inferiores ao processo por HVOF, o que acaba resultando em revestimentos com muito mais regiões de porosidade, comprometendo o efeito barreira dos mesmos. Fica evidenciada por Verdian (VERDIAN, 2010), a superioridade do processo HVOF quando comparado ao processo a plasma, em relação à menor quantidade de defeitos apresentada no recobrimento executado pela técnica HVOF.

Apesar de apresentarem melhora significativa em relação ao substrato, os revestimentos não apresentaram comportamento igual aos metais puros. Os revestimentos de níquel e cobalto, por exemplo, não apresentaram passivação tão eficiente e, portanto, não apresentaram valores de densidade de correntes tão baixos quanto dos metais puros. A diminuição do desempenho se dá a presença de defeitos no revestimento, como óxidos e irregularidades na camada (BRANDOLT, 2015).

Os ensaios de polarização (Figura 3.10) tem por objetivo provar que o substrato não está em contato com o eletrólito e, por sua vez, não está interferindo nos resultados (BRANDOLT, 2015), mostrando assim a eficiência do revestimento como proteção à corrosão. A partir dos resultados de polarização, vê-se que tanto o revestimento de níquel sem substrato, quando o revestimento de cobalto sem substrato apresentam comportamento frente a corrosão inferior aos respectivos metais puros, comprovando que os revestimentos obtidos por aspersão térmica, apresentam perda no desempenho frente a corrosão. Conforme outro estudo realizado sobre níquel e cobalto (BRANDOLT, 2015), isso pode ser explicado pelas seguintes razões:

- A irregularidade superficial das amostras, bem como a presença de cavidades superficiais, capazes de acumular eletrólito, podem acelerar mecanismos de corrosão localizada. O mecanismo de corrosão por pites em materiais passiváveis em meio

contendo íons Cl^- , ocorre a partir do rompimento da camada passiva, e pelo subsequente crescimento do pite para o interior da amostra. Este crescimento ocorre a partir da dissolução do cátion metálico no interior da cavidade, o qual reage com água formando hidróxidos metálicos e liberando íons de hidrogênio. Esta concentração de íons resulta em redução de pH no interior da cavidade o que contribui para a propagação contínua do pite (BOLELLI, 2006). Zhao (ZHAO, 2004) também associa a maior taxa de corrosão do revestimento ao acúmulo de H^+ e Cl^- no interior dos poros, o que justifica maior quantidade de produtos de corrosão nas proximidades destes defeitos, indicando corrosão por frestas nestes locais (BOLELLI, 2006).

- Defeitos no interior dos revestimentos, óxidos e inclusões, favorecem a corrosão através da camada (GUO, 2011).

Segundo Contra (CONTRA, 2011), existem estudos sobre aplicação de metais puros por aspersão térmica contra corrosão utilizando materiais que atuam como ânodo de sacrifício, zinco e alumínio. Um dos estudos diz que durante aplicação de revestimentos de alumínio por aspersão térmica, são empregados diferentes gases de transferência: ar comprimido, argônio e nitrogênio. Seu objetivo era avaliar a condição que permita atingir a melhor proteção contra a corrosão em instalações “*offshore*” e navios e/ou instalações industriais submetidas a meios corrosivos salinos. Como resultado obteve-se um potencial de corrosão tal que permitisse proteger catodicamente o aço, contudo os revestimentos depositados com o ar comprimido mostraram-se os mais protetores, seguidos pelos revestimentos obtidos com nitrogênio.

O estudo do comportamento frente a corrosão de materiais compósitos aspergidos foi realizado por Karbasi *et al* que obteve Ni-TiC e Ni-(Ti,W)C aplicados por HVOF (KARBASI, 2014). Em geral, a aplicação de materiais compósitos é voltada para proteção contra o desgaste especialmente devido à presença de partículas abrasivas.

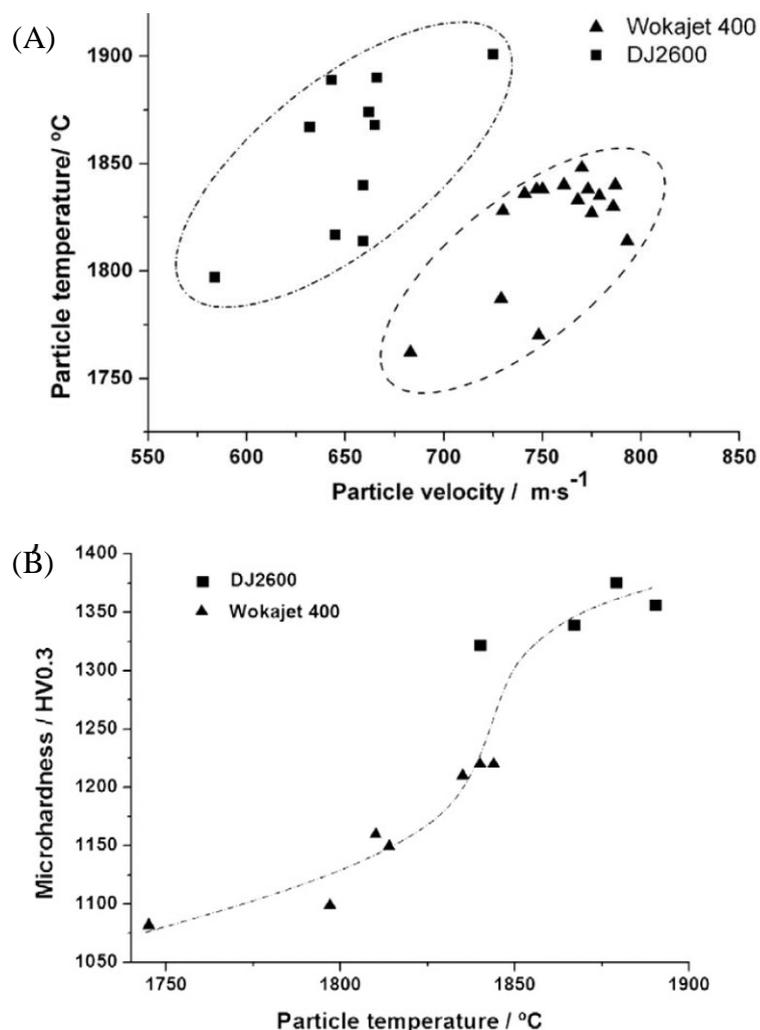
Em aplicações onde resistência ao desgaste e resistência à corrosão são exigidos, a melhora no desempenho frente à corrosão de revestimentos protetivos contra o desgaste, se faz necessário. Dentre os estudos de desgaste corrosivo, pode-se citar o trabalho de Fauchais *et al* (FAUCHAIS, 2012).

3.2.6 Monitoramento de velocidade e temperatura de partícula

Porosidade, espessura e dureza, possuem relação direta com o desempenho dos mesmos na proteção contra corrosão. Já, dependendo dos parâmetros de processo aplicados se terá uma determinada propriedade vinculada ao revestimento, para isso é necessário o controle rigoroso dos parâmetros de processo como velocidade e temperatura de partícula. Dentre os métodos de monitoramento de partícula, uns dos mais empregados são o Accuraspray-3g e o DPV 2000. O sistema de funcionamento desses dois processos se baseia na comparação de desempenho dos mesmos (MAUER, 2007).

Mauer (MAUER, 2007) mostra a influência de mudanças nos parâmetros de aspersão nas propriedades dos revestimentos, assim como comportamento das partículas com o processo Accuraspray-3g. A Figura 3.11 mostra resultados de velocidade e temperatura de partícula relacionada com valores de dureza de revestimentos obtidos no trabalho de Picas *et al* (PICAS, 2011). Na Figura 3.11A, Picas *et al* mostra a velocidade e temperatura de partícula de dois sistemas de aspersão, sistema Workajet 400 usando querosene como combustível, e sistema DJ2600 utilizando hidrogênio como combustível. O sistema Workajet 400 apresentou maiores valores de temperatura de partícula e menores valores de velocidade de partícula. A Figura 3.11B por sua vez mostra a influência da temperatura da partícula na microdureza do revestimento, analisando a figura percebe-se que com aumento da temperatura de partícula, ocorre um aumento da microdureza, levando a crer que o sistema que utilizou o querosene é o mais apropriado para o aumento de dureza em revestimentos.

Figura 3.11: (A) Velocidade e temperatura de partícula para os sistemas Workajet 400 e DJ2600; (B) Influência da temperatura de partícula na microdureza de revestimentos (PICAS, 2011).



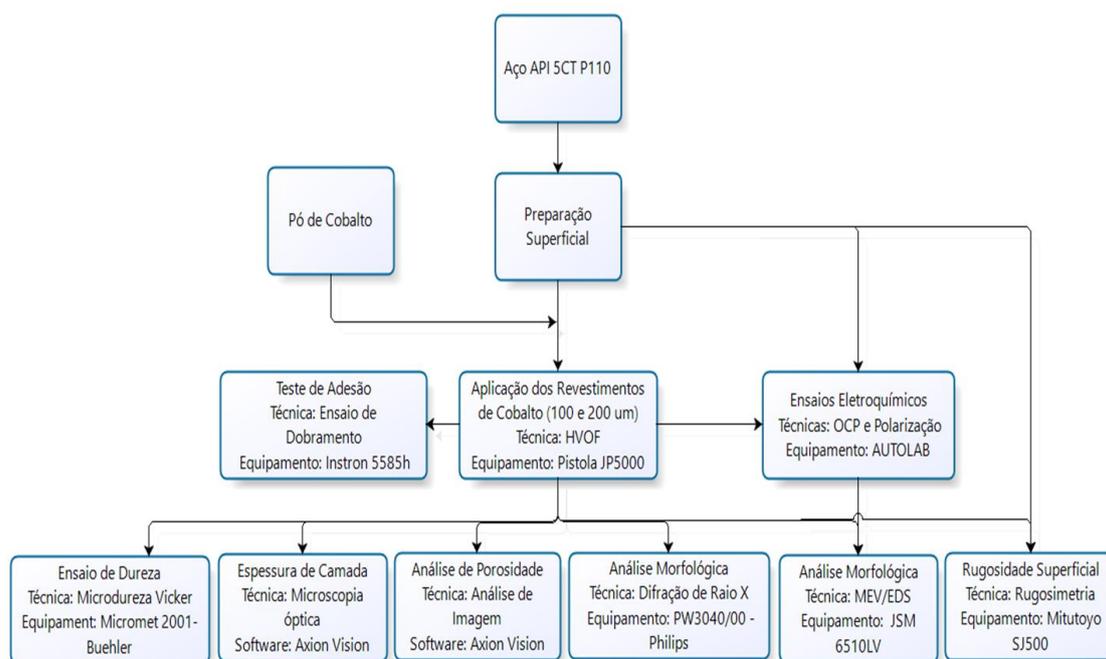
Com relação à porosidade, pode-se concluir então:

- Aumento de temperatura de partícula auxilia na diminuição da porosidade, já que ocorre fusão ou a semifusão mais eficiente do material aspergido (VREIJILING, 1998).
- Aumento da velocidade de partícula tende a diminuir a porosidade (VREIJILING, 1998), visto que há um achatamento mais acentuado da partícula. É importante que se tenha cuidado ao elevar a velocidade da partícula, pois devido ao maior atrito com o ar há mais perda de calor e, por consequência, diminuição da temperatura (PICAS, 2011), o que pode gerar o resultado oposto ao desejado.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 4.1 apresenta um fluxograma representativo das etapas de análise e desenvolvimento do estudo realizado no presente trabalho. Iniciando pela caracterização da matéria-prima, aço API 5CT P110 e pó de cobalto até caracterização do revestimento obtido e polarizado.

Figura 4.1: Fluxograma representativo das atividades realizadas no trabalho.



4.1 Materiais

4.1.1 Substrato

Composição química

O substrato estudado será o aço API 5CT P110, apresentando inicialmente em forma de tubo de diâmetro de 170 mm e espessura de 12,7 mm. A composição química do tubo, foi obtida por um espectrômetro de emissão óptica, Spectrolab tipo LAVFA 18B, da marca Spectro na empresa Rijeza Metalúrgica LTDA.

Propriedades Mecânicas

Foram obtidas as propriedades mecânicas do substrato de aço API 5CT P110, através de curva tensão-deformação obtida no Laboratório de Pesquisa e Estudo em Corrosão (LAPEC – UFRGS).

Corpos de prova

Para a confecção dos corpos de prova, o tubo foi cortado com lubrificação e à usinagem, conforme norma NACE TM 177-90 (NACE, 1990). Também foram obtidos corpos de prova retangulares com dimensões: 90 mm x 14 mm x 5 mm para os ensaios de corrosão e caracterização morfológica. Corpos de prova foram usinados conforme Figura 4.2 (A e B). Já para análise eletroquímica e morfológica do revestimento, o corpo de prova é representado pela Figura 4.3 (A e B).

Figura 4.2: Representação com geometria e dimensões dos corpos de prova de tração em (A), e imagem de corpo de prova usinado empregado no estudo em (B).

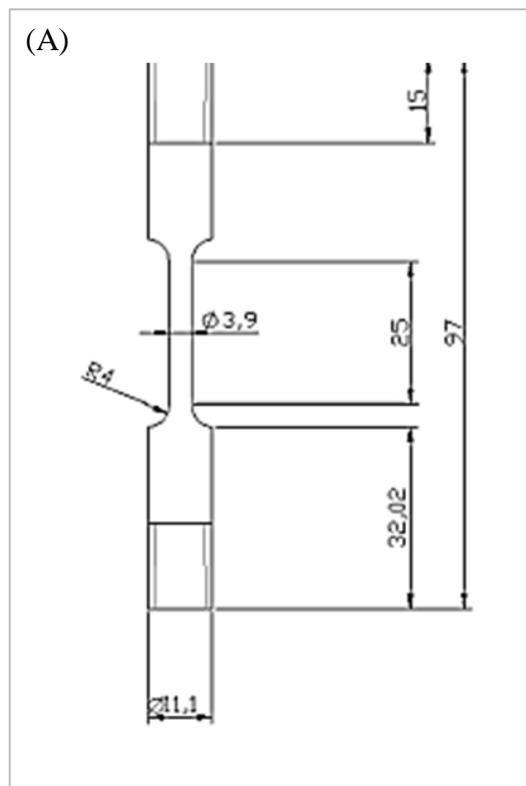
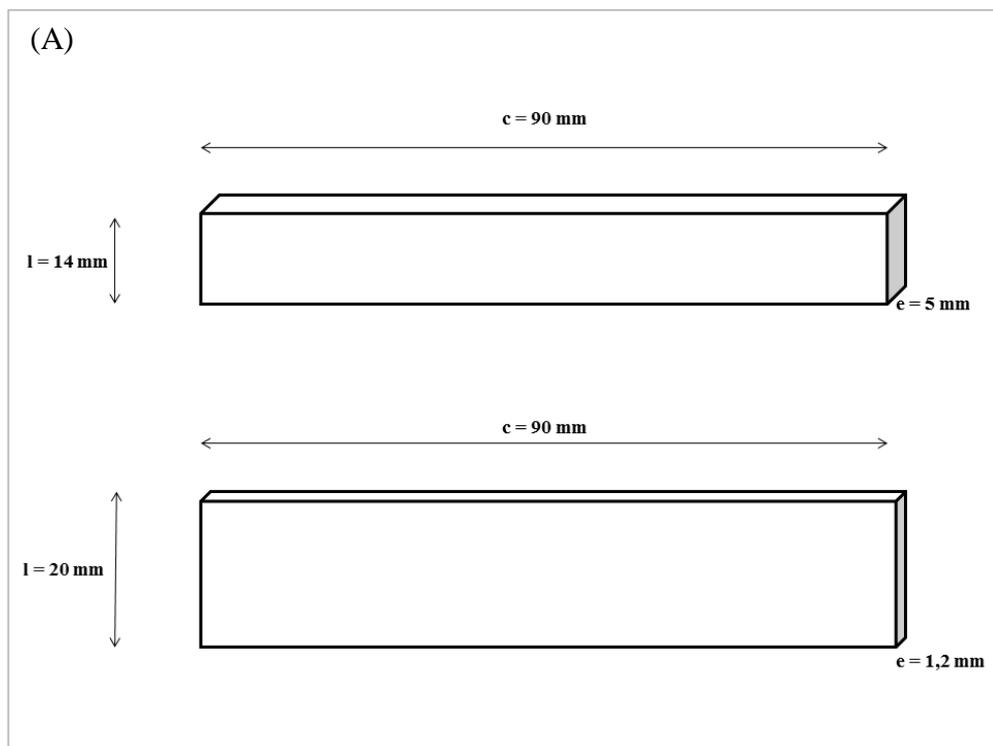


Figura 4.3: Representação com geometria e dimensões dos corpos de prova retangulares em (A), e imagem de corpo de prova usinado empregado no estudo em (B).



4.1.2 Pós Metálicos Empregados na Elaboração dos Revestimentos

O pó utilizado para obtenção dos revestimento foi o pó de cobalto com pureza de 99,9425%, conforme informado pelo certificado do fornecedor. O pó foi classificado, no que diz respeito ao tamanho de partícula, resultados obtidos através do equipamento CILAS 1180, no Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFRGS (LACER – UFRGS). Esse equipamento obtém a distribuição de tamanho das partículas do pó através de padrões de difração de laser dos diferenciados tamanhos e formatos das partículas.

Na caracterização morfológica dos pós também foi realizada microscopia eletrônica de varredura no pó. As imagens foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo JSM 6510LV – marca JEOL, com voltagem de aceleração de 20 keV no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais (Universidade Feevale). Analisada também as fases que compõe o pó, através de difração de raios-X, equipamento Philips X-Ray Analytical Equipment X'Pert-MPD System, console PW3040/00 com tubo de raios-X PW3373/00 com ânodo de Cu, no Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFRGS (LACER – UFRGS).

4.2 Aspersão térmica

O revestimento a ser estudado foi obtido pelo processo de aspersão térmica HVOF sobre aço API 5CT P110 com uso de pó de cobalto como material de revestimento (conforme especificado na seção 4.1.2). O equipamento utilizado consiste na Pistola JP 5000 com alimentador de pó 9MP-DJ Sulzer Metco, disponibilizado pela empresa Rijeza Metalurgia.

Foram obtidas duas espessuras de camada nominal no presente estudo: :

- Espessura nominal de 100 μm : para ensaios de corrosão, MEV e EDS;
- Espessura nominal de 200 μm : para ensaios de corrosão, aderência e perfilometria;

As espessuras foram determinadas para melhor obtenção de resultados em cada circunstância com mesmo parâmetros utilizados em literatura a fim de obter resultados comparativos entre resultados e possível análise de eficiência dos mesmos contra corrosão (BRANDOLT, 2014).

4.2.1 Preparação superficial

Como etapa anterior à aplicação dos revestimentos no substrato, foi realizada a preparação superficial do aço, seguindo as seguintes etapas (BRANDOLT, 2014):

- Limpeza do substrato com acetona em ultrassom por 5 minutos;
- Jateamento com óxido de alumínio branco (granulometria 30 / Alundum 38 A), com pressão de 100 psi, distância 100 mm e ângulo de 90°;
- Pré-aquecimento a 120 °C;

4.2.2 Parâmetros do processo de aspersão

Os parâmetros de processo empregados para obtenção do revestimento podem ser verificados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Parâmetros de aspersão utilizados para obtenção de revestimentos de níquel e cobalto por HVOF.

Taxa de alimentação	76 g/min
Canhão	6"
Pressão de oxigênio	140 +/- 5 psi
Vazão de oxigênio	2055 scfh
Pressão de combustível	133 +/-5 psi
Vazão de combustível	5,2 gph
Pressão de nitrogênio - gás de arraste	50 psi
Vazão de nitrogênio - gás de arraste	10 +/- 1 scfh
Pressão de ar comprimido	116 psi
Velocidade do disco alimentador	5,5 rpm
Distância da pistola	300 mm
Inclinação da pistola	0°
Velocidade de deslocamento da pistola	19000 mm/s
Distância entre passes	5 mm
Camada esperada	0,2 mm
Número de Passes	4

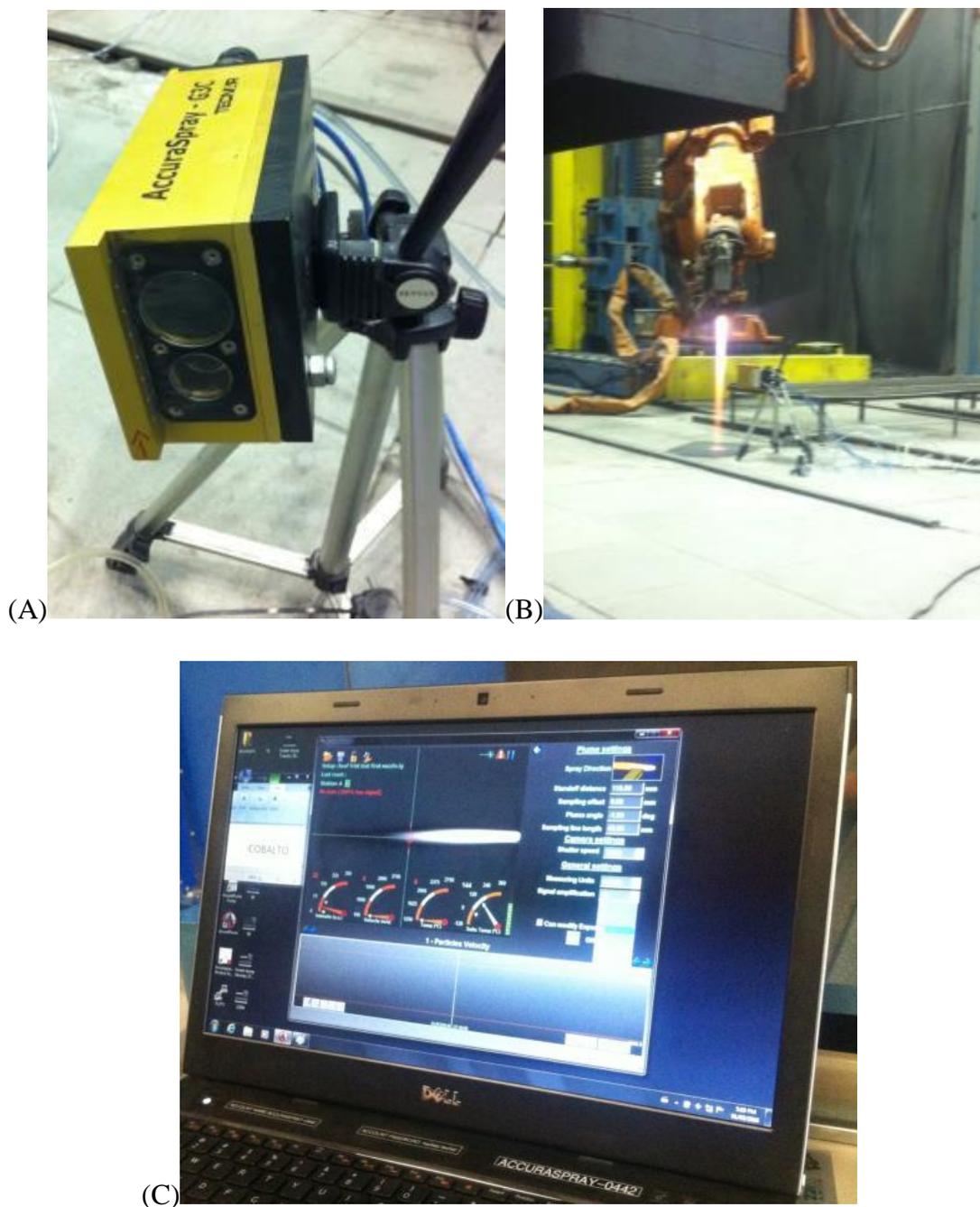
Os parâmetros foram escolhidos conforme estudo realizado utilizando-se níquel e cobalto como material de revestimento, aplicado por HVOF (BRANDOLT, 2014).

4.2.3 AccuraSpray - G3C

Foram obtidos dados de velocidade e temperatura de partícula durante obtenção do revestimento de cobalto utilizando-se do equipamento *AccuraSpray-G3C*. O ensaio, realizado na Rijeza Indústria Metalúrgica LTDA, se baseia em uma câmara com sensores a laser acoplados a um computador com sistema que obtém informações sobre as partículas durante projeção delas na obtenção dos revestimento. Os principais dados obtidos são velocidade e temperatura de partícula. A Figura 4.4 mostra o equipamento

de *AccuraSpray-G3C* montado na Rijeza (Figura 4.4A), durante a realização das medidas (Figura 4.4B) e o monitor com a interface do programa (Figura 4.4C).

Figura 4.4: Equipamento de *AccuraSpray-G3C*: Em (A) detalhe do equipamento e das lentes que realizam as medidas, em (B) equipamento durante obtenção dos dados e, em (C) interface do software durante aquisição dos dados.



4.3 Caracterização dos revestimentos

As amostras foram submetidas ao procedimento metalográfico conforme norma ASTM E1920-03 (INTERNATIONAL ASTM, 2008). , para obtenção de espessura de camada, porosidade, dureza, MEV e EDS.

4.3.1 Espessura de camada

O software Axion Vision foi a ferramenta utilizada para medir a espessura das camadas aspergidas. A partir de uma imagem do revestimento obtida por microscópio ótico, o software faz a medição de dez valores de espessura ao longo da camada, obtendo um valor médio de espessura e o desvio padrão, a fim de dar maior precisão e confiabilidade ao ensaio. As análises de espessura de camada foram realizadas na Rijeza Indústria Metalúrgica LTDA.

4.3.2 Teste de adesão

Foram realizados ensaios de dobramento para avaliação da aderência do revestimento de cobalto (Figura 4.5). O ensaio foi realizado do tipo de três pontos, com tração na região do revestimento, diâmetro dos roletes de 15 mm e distância entre os roletes de apoio de 44 mm. O ensaio foi realizado no Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS (LAMEF – UFRGS) e o equipamento utilizado foi uma máquina Instron 5585h (Figura 4.6).

Figura 4.5: Amostra com revestimento, 200 um de cobalto utilizada no ensaio de dobramento.



O ensaio consiste no tracionamento o revestimento, e a partir de uma inspeção visual avaliar o momento de surgimento das primeiras trincas, sendo então registrados os ângulos de ocorrência dessas trincas. Em seguida o ensaio dá continuidade até o

momento em que ocorra deslocamento do revestimento, sendo também registrados os ângulos de dobramento.

Figura 4.6: Equipamento Realizando ensaio de dobramento



4.3.3 Porosidade

A porosidade dos revestimento foi obtida por análise de imagens em secção transversal com o uso do software Axion Vision, na Rijeza Indústria Metalúrgica LTDA. Primeiramente indica-se para o programa qual a região que será analisada, em seguida marca-se a área do revestimento, por fim, o software registra os poros como pontos verdes na imagem. A verificação é realizada pelo percentual de área verde em relação à área total.

4.3.4 Dureza

Foram obtidos os valores de microdureza do revestimento de cobalto, bem como do substrato de aço API 5CT P110. Os valores foram obtidos utilizando-se um microdurômetro digital na Rijeza Indústria Metalúrgica LTDA. Foi utilizada carga de 0,03 kgf, tempo de endentação de 14 s e bloco padrão de 700 HV. Foram realizadas 5 medidas de dureza em cada revestimento, sendo obtidos um valor médio e o desvio padrão.

4.3.5 Rugosidade

Foi avaliada a rugosidade da superfície do aço API 5CT P110 jateado e do revestimento de cobalto de 200 um de espessura. Foram obtidas imagens tridimensionais das superfícies e obtidos valores de Ra (média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento, dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média,

dentro do percurso de medição), Rms (rugosidade quadrática média) e Ry (distância vertical entre o pico mais alto e o vale mais profundo no comprimento de avaliação) para os sistemas estudados.

Para obtenção do Ry, primeiramente são obtidos valores de Sz, que consiste na medida média entre cinco vales mais profundos e cinco picos mais elevados de uma região da amostra. O valor de Sz foi obtido em duas regiões de cada superfície analisada, sendo então obtido um valor médio de Ry e um desvio padrão, com os dois valores de Sz.

4.3.6 Microestrutura

A difração de raios-X (DRX) em um equipamento Philips X-Ray Analytical Equipment X'Pert-MPD System, console PW3040/00 e o tubo de raios-X é o PW3373/00 com ânodo de Cu. O objetivo do ensaio é observar as fases presentes, associando a influencia das mesmas das propriedades dos revestimentos, bem como comparar estes resultados com as fases presentes nos pós de metais puros. As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFRGS (LACER – UFRGS), e os parâmetros empregados estão descritos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Parâmetros empregados para análise de DRX.

Intervalo de ângulos	20° – 90°
<i>Step size</i>	0,05
Fendas	1/2°

4.3.7 Morfologia e composição química

A morfologia e composição química do revestimento de cobalto e do substrato foram avaliadas com um microscópio eletrônico de varredura (MEV), com equipamento de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) acoplado, modelo JSM 6510LV – marca JEOL, com voltagem de aceleração de 20 keV no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais (Universidade Feevale). Foram analisadas as imagens de topo do revestimento (sem preparação metalográfica) para identificação da morfologia superficial, verificando defeitos como trincas e qualquer outro defeito superficial.

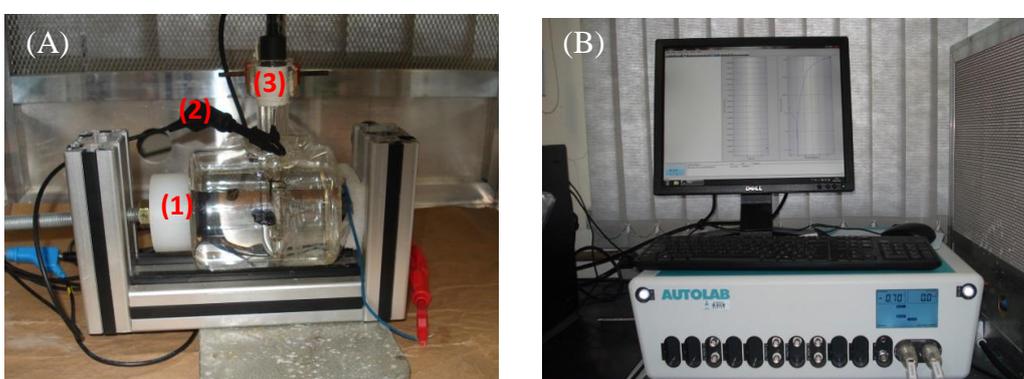
Foi também realizado o estudo da secção transversal do revestimento submetidos a preparação metalográfica, para análise da morfologia dos revestimentos nesta condição.

Também foi realizado EDS nestas amostras, com mapeamento de cores a fim de identificar a distribuição química dos elementos na peça, óxidos, nitretos e possível difusão no substrato. A fim de avaliar os mecanismos de corrosão no revestimento e no substrato foram obtidas imagens de topo das amostras revestidas e do aço API sem revestimento após passarem por polarização. Da superfície externa dos corpos de prova de tração, no substrato e no revestimento, após ensaio de tração para identificação de trincas surgidas durante ensaio e análise da morfologia das superfícies.

4.4 Ensaio de corrosão

Para a caracterização eletroquímica dos revestimentos, foram realizados ensaios de monitoramento de potencial de circuito aberto (OCP) e polarização potenciodinâmica, com potenciostato/galvanostato AUTOLAB do Laboratório de Pesquisa em Corrosão da UFRGS (LAPEC – UFRGS), Figura 4.7 B. Para realização dos ensaios foi montada uma célula eletroquímica com eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), eletrodo de platina como contra eletrodo e a peça como eletrodo de trabalho imergidos em eletrólito de NaCl 3,5%. O ensaio foi realizado sem agitação e em temperatura ambiente.

Figura 4.7: (A) Célula de três eletrodos empregada nos ensaios eletroquímicos e (B) equipamento potenciostato/galvanostato AUTOLAB utilizado nos ensaios eletroquímicos.



Previamente à realização dos ensaios de polarização foi realizado o monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) durante a primeira hora de imersão no eletrólito das peças. Na polarização potenciodinâmica, o intervalo de varredura foi de -200 mV abaixo do potencial de circuito aberto até 1000 mV acima do potencial de circuito aberto, com velocidade de varredura de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Os dados obtidos das medidas de

polarização potenciodinâmica foram tratados com o software Nova para a obtenção do potencial de corrosão (E_{corr}), da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e da resistência de polarização (R_p) obtidos por simulação de extrapolação das retas de Tafel, considerando-se o trecho linear entre 25 mV e 40 mV acima do potencial de corrosão (E_{corr}). As medidas de OCP (potencial de circuito aberto) Os ensaios eletroquímicos foram realizados em triplicata para os sistemas:

- Aço API 5CT P110 sem revestimento jateado (P110 jateado);
- Aço API 5CT P110 com revestimento de cobalto com 100 um de espessura (Co-100um - Rugoso);
- Aço API 5CT P110 com revestimento de cobalto com 200 um de espessura (Co-200um - Rugoso);
- Aço API 5CT P110 com revestimento de cobalto com superfície lixada a partir de amostra com 200 um (Co lixado);
- Placa de cobalto puro (Co puro);

A preparação superficial das amostras se deu através de lixamento até grana 1200, não sendo realizado o polimento pois o produto poderia interferir na análise, tampando poros e cavidades impedindo a permeação do eletrólito pelo revestimento. A influência da rugosidade do revestimento na resistência, fatores já relacionados por autores em estudos anteriores (ZHAO, 2004), mostram que a rugosidade superficial leva a uma menor resistência a corrosão dos revestimentos aspergidos. A influência da espessura do revestimento em relação a eficiência como barreira à corrosão foi analisada através da obtenção de duas diferentes espessuras de camada, 100 e 200 um, visto que a incidência de porosidades passantes nos revestimentos deve variar conforme espessura.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do substrato

5.1.1 Composição química

A composição química obtida pode ser observada na Tabela 5.1. Analisando os dados é possível observar que o material do tubo estudado se trata de um aço baixo carbono com elevado teor de manganês e cromo médio.

Tabela 5.1: Composição química do aço API 5CT P110 utilizado no presente estudo.

	C	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
API 5CT P110	0,3	0,65	0,02	0,01	1,01	0,2	0,17

5.1.2 Propriedades mecânicas

Os resultados da curva tensão-deformação, Tabela 5.2, caracterizam o material como aço API 5CT P100 conforme as especificações da norma API Specification 5CT – Specification for Casing and Tubing (SPECIFICATION API, 2006).

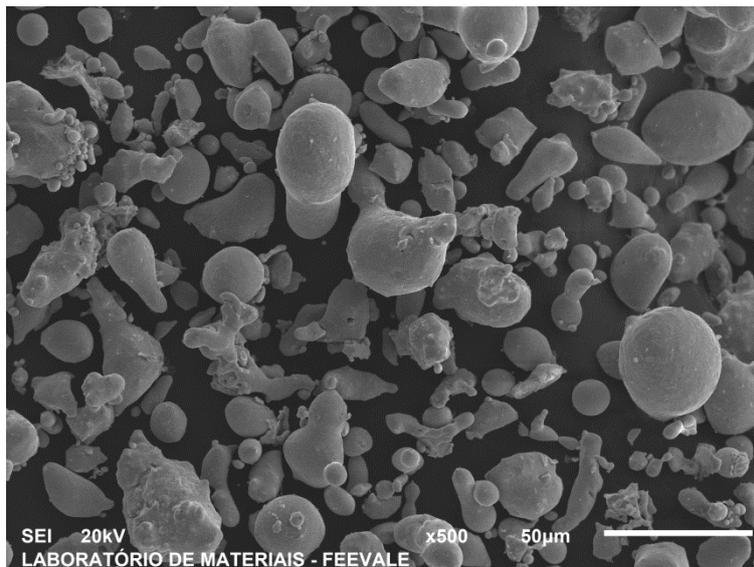
Tabela 5.2: Valores das propriedades mecânicas do aço API 5CT P110 obtidos no ensaio de tração.

Resistência à tração	928 Mpa
Limite de escoamento	840 MPa
Alongamento máximo	14,30%

5.2 Morfologia dos pós de aspersão - MEV

Analisando a Figura 5.1, que mostra as imagens de MEV do pó de cobalto, é possível observar que o material apresenta morfologia esférica ou semiesférica, levando a entender que a fluidez e o escoamento durante o processo de aspersão será facilitado (GUO, 2011). Pode-se também observar que as partículas não possuem tamanho muito distinto.

Figura 5.1: MEV do pó de aspersão térmica de cobalto apresentando partículas esféricas e semiesféricas.



5.3 Caracterização dos revestimentos

5.3.1 Porosidade e espessura de camada

A Tabela 5.3 mostra os valores de porosidade e de espessura de camada para os revestimentos de cobalto. Notam-se valores extremamente baixos em comparação com a literatura (CASTELETTI, 2010), que indica valores próximos de 5%. Provavelmente estão relacionados a escolha de pós com baixas temperaturas de fusão em comparação as temperaturas de operação do processo HVOF que garantem fusão eficiente das partículas (DAVIS, 2004).

Tabela 5.3: Valores de porosidade e espessura de camada para os revestimentos de cobalto.

Revestimento de Cobalto		
<i>Espessura Nominal</i> (μm)	<i>Porosidade</i> [%]	<i>Espessura de camada</i> (μm)
100	0,04	90 +/- 18
200	0,05	197 +/- 12

5.3.2 AccuraSpray

Resultados de velocidade e de temperatura (Tabela 5.4) de partícula foram obtidos durante aplicação do pó cobalto com o equipamento de HVOF DJ5000. O processo empregado garante a boa eficiência e fusão do material (cobalto possui ponto de fusão em 1495°C) e possivelmente gerando revestimento de boa qualidade e baixa porosidade.

Tabela 5.4: Velocidade e temperatura de partículas durante aplicação dos revestimentos de cobalto.

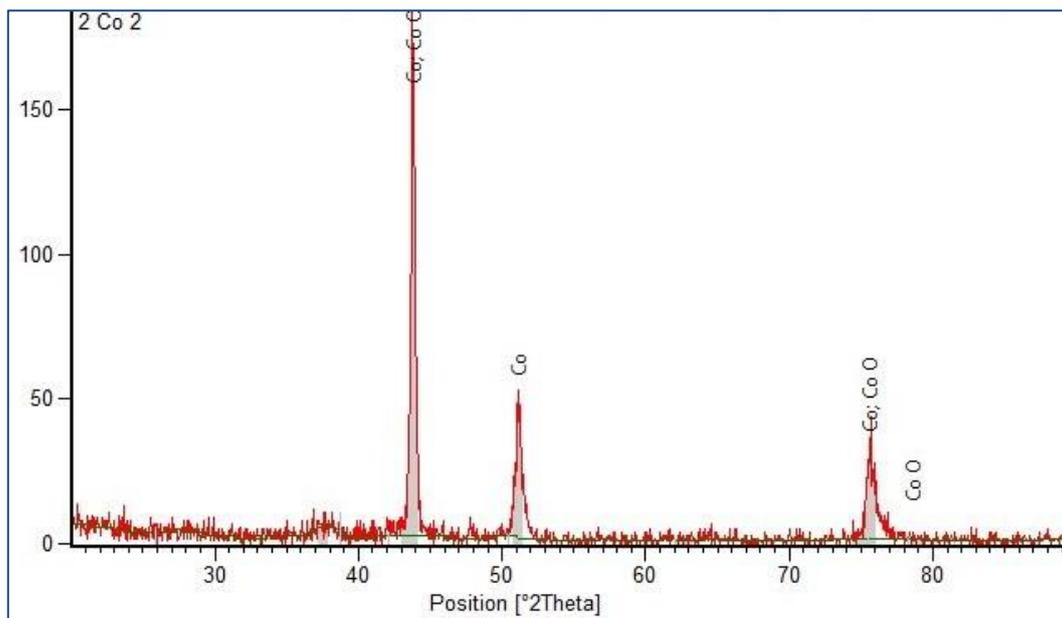
Velocidade [m/s]	622
Temperatura [°C]	1690

No trabalho de Picas *et al* (PICAS, 2011), que aplica revestimento de WC-CoCr com temperatura e velocidade maiores, o revestimento não apresentou porosidade mais baixa que a do presente trabalho, devido a presença de material cerâmico e alto ponto de fusão. O revestimento do trabalho supracitado apresenta porosidade cerca de 10 vezes maior do que o revestimento de cobalto do presente trabalho, levando a crer que a camada de cobalto é mais eficiente que a do trabalho de Picas. Com base na literatura, quanto mais baixo o teor de poros, mais resistente será o revestimento à corrosão ((BRANDOLT, 2012) e (ZHAO, 2004)).

5.3.3 Difração de raios-X

Analisando a Figura 5.2, difração de raios-X do revestimento de cobalto, foi possível identificar a presença de óxidos. A presença destes pode ser vista de duas maneiras, no que diz respeito ao efeito barreira o alto teor de óxidos pode ser prejudicial já que pode servir de caminho para o eletrólito corrosivo, por outro lado, por se tratar de um material cerâmico, o mesmo pode ser benéfico para resistência ao desgaste pois entende-se que pode elevar a dureza do revestimento. Ainda assim, pela análise é possível entender que mesmo sem haver condições de analisar a presença de demais elementos, é possível entender que o metais é predominante.

Figura 5.2: DRX do revestimento de cobalto.



5.3.4 Dureza

A Tabela 5.5 mostra os valores de dureza do revestimento e do aço API 5CT P110, é apresentado também, a dureza do cobalto puro (BRANDOLT, 2014) foi exposta para fins de comparação.

Tabela 5.5: Valores de dureza para os sistemas estudados.

Material	Rev. Co	P110	Co puro
Dureza (HV)	497 +/- 24	202 +/- 4	227 +/- 9

Analisando a Tabela 5.5, observa-se que o revestimento apresenta dureza mais acentuada que o substrato. O aumento da dureza pode ter sido causado pela formação de óxidos das partículas durante a aspersão causada pelo contato das partículas em alta temperatura com o oxigênio. A associação entre aumento de dureza em revestimentos metálicos aspergidos e a oxidação de partículas já foi citada em outros estudos (KUMAR, 2016).

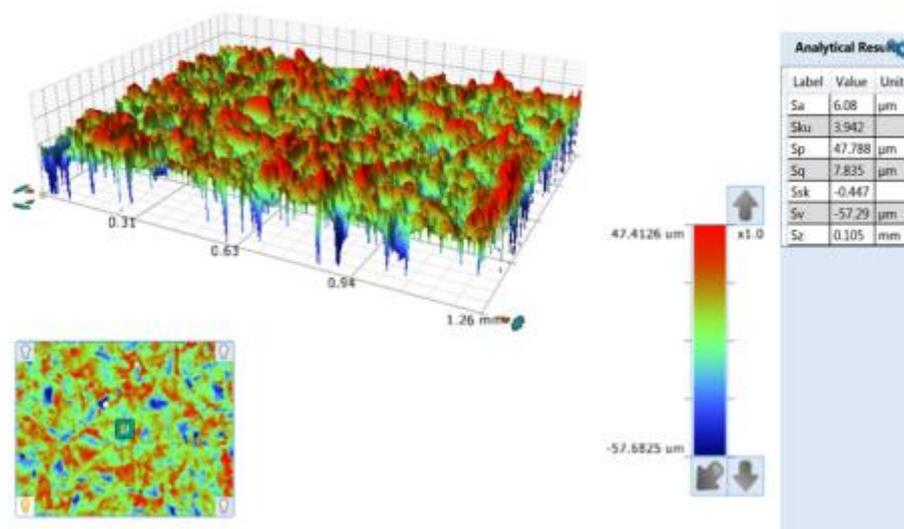
5.3.5 Perfilometria

Analisando os resultados expostos na Figura 5.3, na Tabela 5.6 e comparando com os dados da norma da Petrobrás N-2568, o valor de Ry da superfície jateada deve estar entre 75 um a 120 um (PETROBRAS N 2568, 2011), indicando que os valores de

rugosidade encontrados estão dentro da norma Os valores de rugosidade indicados por esta norma devem garantir uma boa adesão do revestimento com o substrato.

Figura 5.3: Imagens de perfilometria 3D do aço API 5CT P110 jateado em (A) e do revestimento de cobalto em (B).

(A) Aço



(B) Co

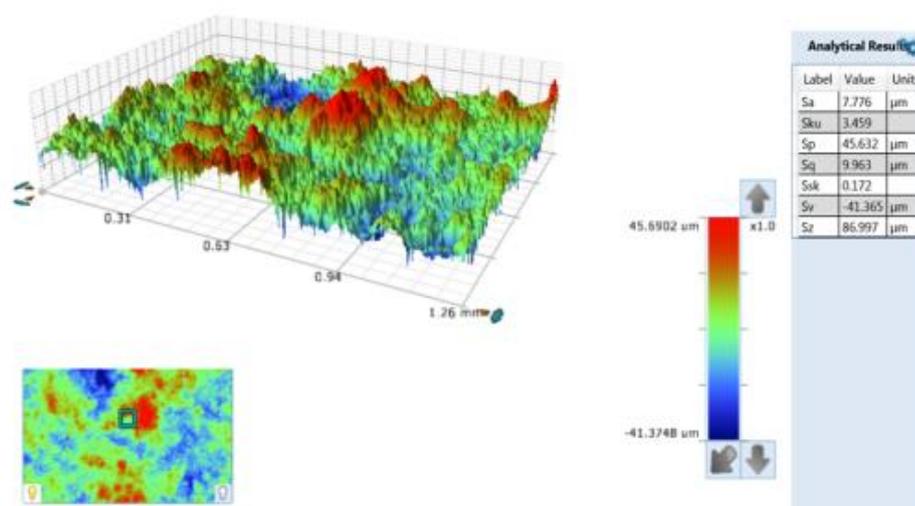


Tabela 5.6: Valores de Ry, Ra e Rms do aço jateado e dos revestimentos de cobalto.

	Aço jateado	Co 200 rugoso
Ra (um)	6,8	7,7
Rms (um)	7,8	9,9
Ry (um)	106 +/- 1	85 +/- 2

5.3.6 Teste de adesão

No ensaio de dobramento obtiveram-se os resultados segundo a Tabela 5.7, com base na literatura e conforme mencionado na seção 3.2.5.

Analisando os resultados é possível identificar que o cobalto se apresenta bem aderido ao substrato e uma boa ductilidade. Conclui-se assim que quando o substrato é solicitado mecanicamente, seja por tração, torção ou até mesmo atrito o revestimento tende a resistir mais a um deslocamento aparentemente.

Tabela 5.7: Resultados do ensaio de dobramento

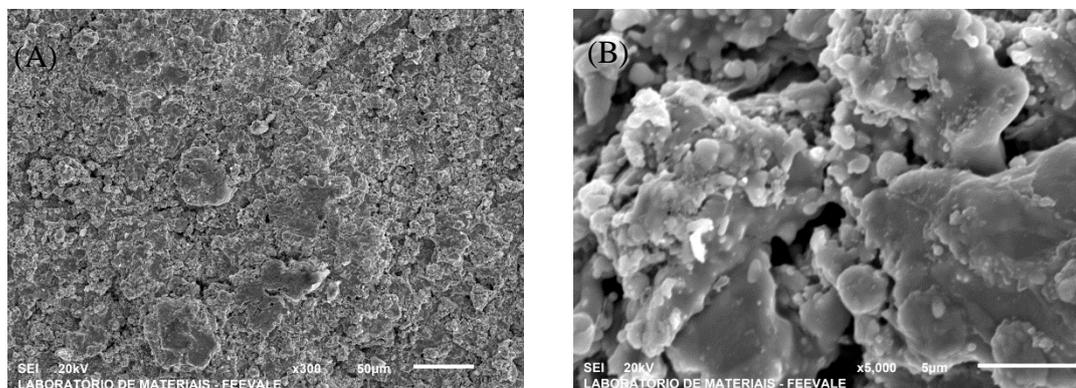
Peça	Grau
Cobalto (trincamento)	5° 30'
Cobalto (deslocamento)	56°

5.3.7 Microscopia eletrônica de varredura transversal e de topo

Como característica do revestimento revestimentos obtidos por aspersão térmica suas superfícies são irregulares, com cavidades, conforme pode-se observar na Figura 5.4 as amostras mantém este padrão morfológico da superfície, é válido ainda salientar que não foi encontrado nenhum tipo de trinca na superfície. Pela Figura 5.4B, pode-se perceber a presença de partículas de forma esférica, possivelmente por não terem sido suficientemente fundidas, provavelmente atingiram o substrato em estado sólido ou apenas com a superfície fundida. Apesar das temperaturas de partícula durante a projeção serem maiores que a temperatura de fusão do pó aspergido, não garantindo que no contato entre a partícula e o substrato esta esteja totalmente fundida, visto que eram projetadas em alta velocidade, o que pode proporcionar resfriamento ou solidificação durante a projeção. Partículas não fundidas podem influenciar negativamente na resistência a corrosão já que o eletrólito pode corroer preferencialmente na interface

destas partículas, é também observado a presença de cavidade na superfície que são locais que favorecem corrosão localizada, corrosão por fresta ou pites (BOLELLI, 2006).

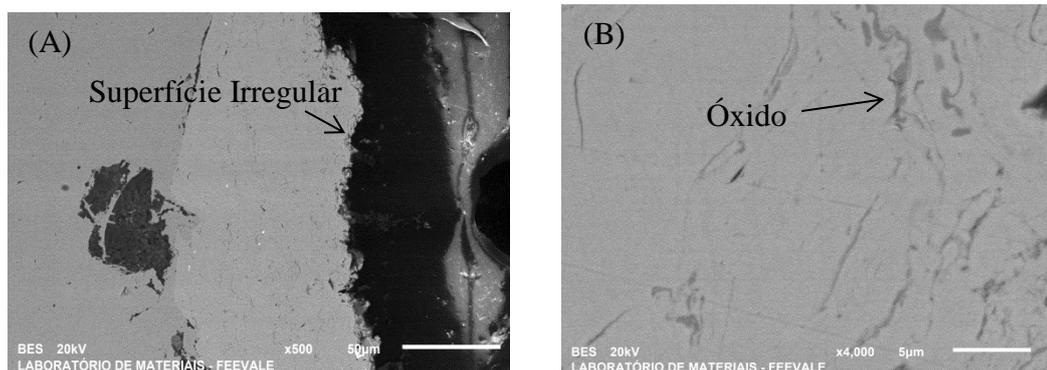
Figura 5.4: Imagens de topo do revestimento de cobalto (A - 300x e C - 5000x).



A Figura 5.5 mostra as imagens transversais do revestimento de cobalto (Figura 5.5 A e Figura 5.5B). A Figura 5.5B exibe com maior amplitude e detalhes o revestimento, assim é possível concluir que o revestimento não apresenta porosidades aparentes, vindo de encontro com os valores de porosidade calculados pelo software Axion Vision, é possível observar que não houve fusão do substrato, nem formação de liga entre o revestimento e o substrato, já que não houve deformação da superfície da mesma maneira que não há associação de um material com o outro.

Ainda, as imagens nos remetem que não há espaços não preenchidos entre o substrato e o revestimento, sendo assim possível concluir que o revestimento está bem aderido ao substrato e que há uma coesão entre ambos. Também ao longo de todo revestimento foi possível observar que há a presença de óxidos resultantes do processo, contudo eles se encontram em pequena quantidade e tamanho pequeno, observados nas imagens de maior magnitude caracterizados pela cor acinzentada mais escura na Figura 5.5B.

Figura 5.5: Imagens de transversal dos revestimentos de cobalto, apresentando irregularidades e formação de óxidos.

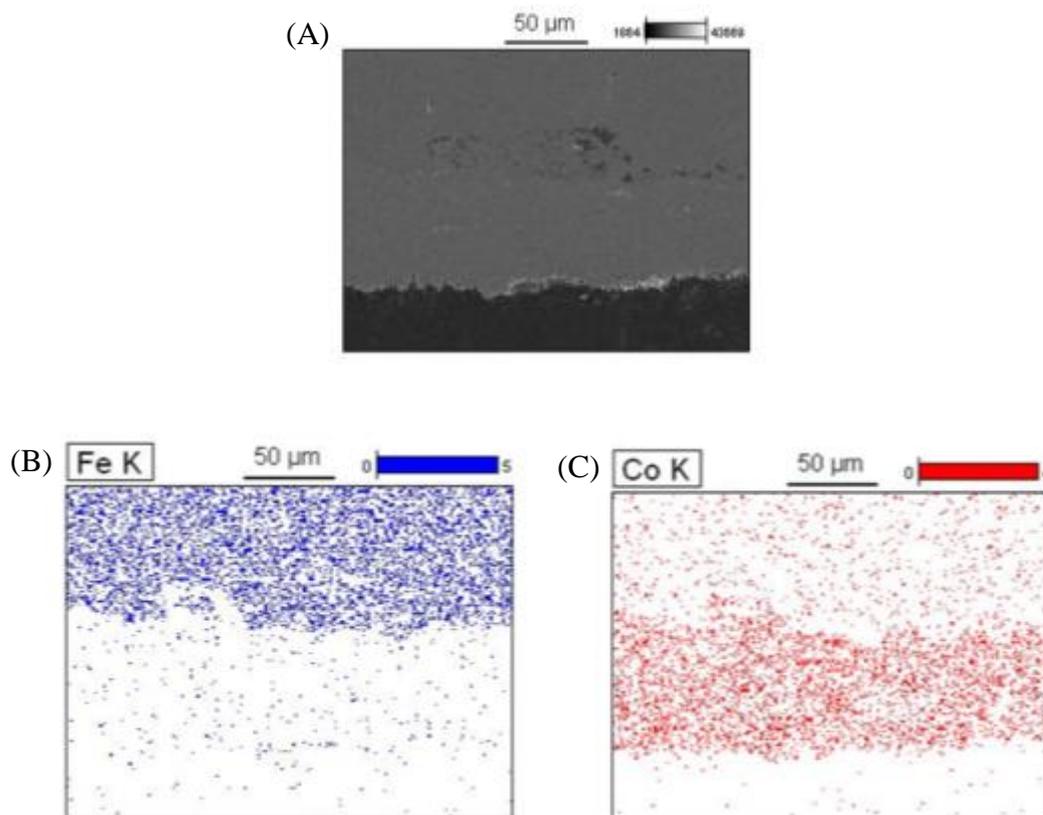


Segundo a literatura (GUO, 2011), a presença de óxidos nas interfaces entre óxidos e partículas do atuam como canais de difusão do eletrólito, afetando a formação de filme passivo e reduzindo resistência a corrosão dos revestimentos. Conclusão está que leva a crer que a mínima presença de óxido no revestimento pode ser favorável para a aplicação do metal como barreira contra corrosão, ainda assim é necessário se ter atenção a presença destes pois podem servir de meio para princípio de corrosão não na superfície do revestimento, dificultando a identificação em eventual inspeção em campo.

5.3.8 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A Figura 5.6 mostra a análise de EDS com mapeamento por cores dos elementos Fe e Co, no revestimento. Também foi realizado mapeamento do elemento oxigênio a fim de se localizar os óxidos na camada, contudo a técnica não foi eficiente para detecção oxigênio de forma concentrada para se determinar a localização dos óxidos, possivelmente pelo oxigênio se tratar de um elemento leve.

Figura 5.6: Análise de EDS com mapeamento de cor do revestimento de cobalto utilizado na aplicação dos revestimentos.



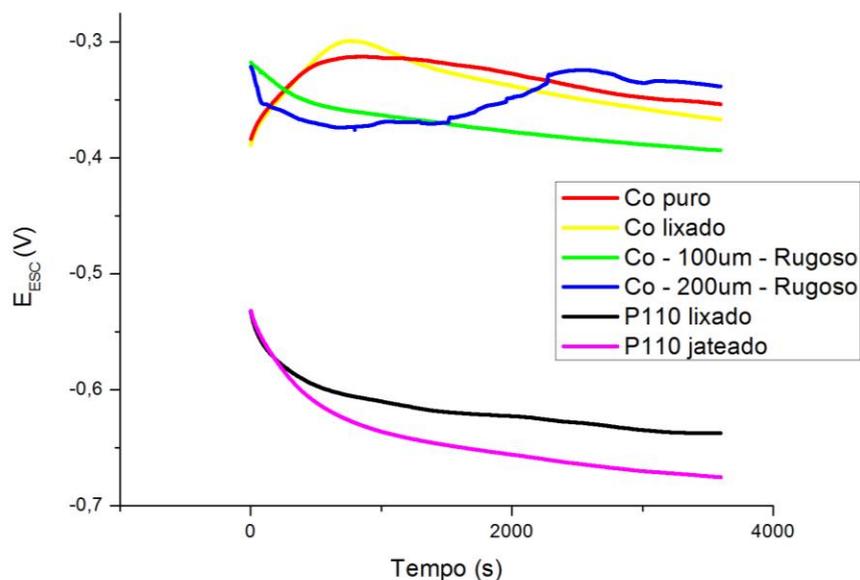
Pela análise das imagens acima é possível observar que não há difusão do metal aspergido para o substrato, indicando assim que não há a formação de liga, característica dos processos de aspersão, com excessão do processo a plasma (RABIEI, 1999). Tal evento é importante para manutenção da microestrutura do substrato, já que a eventual fusão do substrato pode causar alterações microestruturais e consequente perdas em propriedades mecânicas, além da alteração das propriedades eletroquímicas.

5.4 Comportamento eletroquímico do revestimento e substrato

5.4.1 Monitoramento de potencial de circuito aberto (OCP)

A Figura 5.7 mostra as curvas de OCP para os seguintes sistemas: Co lixado, Co rugoso (200 µm), Co rugoso (100 µm), aço API 5CT P110 lixado e aço API 5CT P110 jateado.

Figura 5.7: Curvas de monitoramento de OCP das condições estudadas, em NaCl 3,5%.



As curvas de OCP com revestimento de 200 μm e lixado, apresentaram valores de OCP superiores aos do aço sem revestimento, próximo a valores de OCP do cobalto puro (-365 mV), isto indica que estes atuaram como barreira a passagem do eletrólito, não permitindo que o mesmo entre em contato com o substrato. No que diz respeito ao revestimento de 100 μm , estes apresentaram queda de potencial em relação ao cobalto puro, muito se deve por uma menor distância efetiva entre a superfície do revestimento e do substrato, onde quanto mais fina a camada, mais possibilidade de haver contato entre eletrólito e substrato, podendo haver um OCP de potencial misto, caso que não se aplica para a atual circunstância, já que a diferença entre o revestimento de 100 μm e o substrato é de aproximadamente 200 mV, porém é possível entender que o revestimento com a espessura em questão tem pior função de barreira que a de 200 μm .

Com relação as diferenças entre revestimentos lixados e não lixados, os revestimentos rugosos apresentaram oscilação de potencial maior ao longo do tempo em comparação com os revestimentos lixados. Tal oscilação de potencial pode estar relacionada com a rugosidade superficial do revestimento, já que no interior dessas cavidades pode haver acúmulo de íons ou alteração de pH local durante o período de monitoramento do OCP (GUILMANY, 2009).

5.4.2 Polarização potenciodinâmica

Revestimento rugoso de 200 um e cobalto puro

Na Tabela 5.8 é possível comparar os resultados de polarização, exibidos valores de R_p , i_{corr} e E_{corr} , das curvas expostas na Figura 5.8. Pela comparação dos dados em questão observa-se que o revestimento de cobalto de 200 um atuou como barreira eficiente à passagem do eletrólito, já que o potencial de corrosão do revestimento de cobalto está na faixa do potencial de corrosão do cobalto puro, também, ao analisar o comportamento do cobalto puro e da amostra revestida, não foi possível identificar alterações significativas. Ainda, ao comparar os valores de R_p do revestimento com o do cobalto puro, nota-se menor resistência a polarização do revestimento, porém, isto se deve a menor, possivelmente a uma menor quantidade de material em um do que em outro, podendo levar em conta também a porosidade do revestimento que facilitaria corrosão localizada.

Figura 5.8: Curvas de polarização do revestimento de cobalto com superfície rugosa de 200 um de espessura em comparação com cobalto puro e aço API 5CT P110 em NaCl 3,5%.

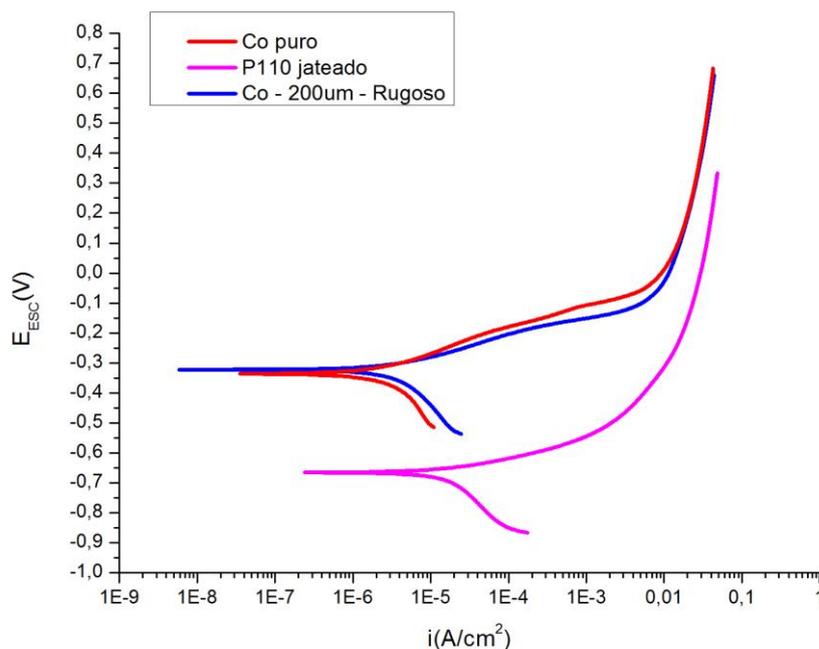


Tabela 5.8: Valores de R_p , i_{corr} e E_{corr} das curvas exibidas na Figura 5.8.

	R_p (Ω)	i_{corr} ($A \cdot cm^{-2}$)	E_{corr} (mV)
Aço API 5CTP110 jateado	2,2E+03	6,2E-06	-664
Co puro	1,1E+04	5,5E-06	-382
Co 200 rugoso	1,5E+04	7,3E-06	-324

Varição de espessura: 200 um vs 100 um

A análise comparativa entre os revestimentos de 100 e 200 um se vê imprescindível para a construção de um bom estudo do trabalho, a Figura 5.9 representa as curvas de polarização do aço API 5CT P110 sem revestimento jateado, do aço revestido com 100 um de cobalto e do aço com revestimento de cobalto com espessura de 200 um. Na Tabela 5.9 são exibidos valores de R_p , i_{corr} e E_{corr} das curvas obtidas na Figura 5.9. Comparando, observa-se pouca variação no comportamento entre as duas amostras.

Figura 5.9: Curvas de polarização do revestimento de cobalto com superfície rugosa, comparação entre revestimento de cobalto com 100 um e com 200 um de espessura. NaCl 3,5 %.

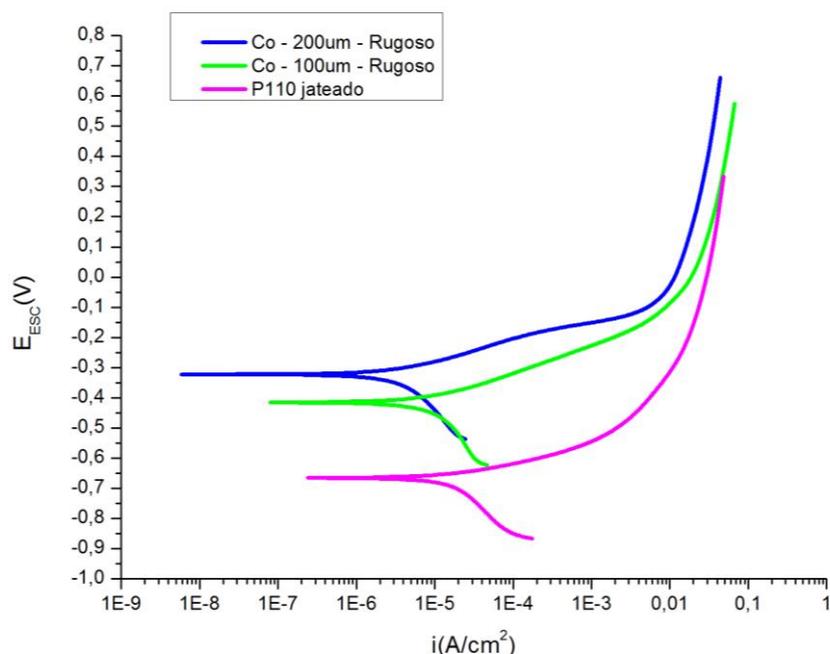


Tabela 5.9: Valores de R_p , i_{corr} e E_{corr} das curvas exibidas na 5.9.

	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (mV)
P110 jateado	6.2E-06	-660
Co 100 rugoso	2.0 E-06	-440
Co 200 rugoso	7.3 E-07	-320

É possível concluir que houve um aumento nos valores de densidade de corrente e uma queda no E_{corr} do revestimento de cobalto com espessura de 100 μm em comparação ao revestimento de cobalto com espessura de 200 μm . Porém, esta queda de potencial não indica contato do eletrólito com o substrato, já que o E_{corr} do revestimento de 100 μm se encontra muito acima do potencial de corrosão do substrato. É possível observar comportamento semelhante em estudo de García-Rodríguez *et al* (GARCIA, 2016), que avaliou o comportamento frente à corrosão de revestimentos de aço inoxidável 316L por HVOF sobre liga de magnésio ZE41.

No trabalho realizado por García-Rodríguez *et al* (GARCIA, 2016), que avaliou o comportamento frente à corrosão de revestimentos de aço inoxidável 316L por HVOF sobre liga de magnésio ZE41, também observa-se a ocorrência de queda de potencial com redução de espessura de revestimentos aspergidos. Neste estudo, os autores avaliaram 3 espessuras de camada, sendo que a maior espessura atingiu o valor potencial de corrosão do metal puro, indicando proteção máxima do revestimento. Na menor espessura estudada, o revestimento apresentou potenciais próximas ao do aço, indicando passagem de eletrólito ao substrato com formação de corrosão galvânica, onde o potencial formado é um potencial misto entre o potencial do revestimento e do substrato (se aproximando mais do potencial do substrato). Neste estudo porém na espessura intermediária o autor encontrou um potencial próximo do metal de revestimento puro, pouco abaixo do revestimento com maior espessura. Esta pequena queda de potencial não representa ocorrência de corrosão galvânica, e sim apenas uma pequena queda no desempenho frente a corrosão do revestimento com espessura intermediária. Este comportamento é o mesmo observado nos revestimentos de cobalto do presente estudo, com espessura de 100 μm . Porém, os autores não trazem uma explicação em termos de mecanismo dos motivos desta pequena queda, o que torna necessário mais estudos a respeito da corrosão de revestimentos aspergidos.

Redução gradual de potencial de corrosão com redução de espessura de revestimentos aspergidos, também foi encontrado no estudo de Vreijiling (VREIJILING, 1998), que mostra que para um revestimento obtido por aspersão térmica de Monel espessuras abaixo de 500 μm começam a ter diminuição gradual do potencial de corrosão. Resultado este possivelmente motivado pela presença de poros passantes na camadas, expondo o substrato ao eletrólito, causando aumento da densidade de corrente e consequente queda do potencial de corrosão. O comportamento do revestimento de cobalto estudado no presente trabalho é semelhante ao do estudo supracitado, levando a entender que o comportamento do revestimento é análogo ao de Vreijiling, ou seja, quanto mais espesso o revestimento, menor a possibilidade de haver poros passantes que facilitariam o contato do eletrólito com o substrato.

A literatura traz o exemplo do estudo realizado por Guilemany *et all* (GUILMANY, 2002), que prova que o aumento de espessura de um revestimento não garante melhor proteção contra a corrosão, já que um revestimento pode apresentar o mesmo comportamento com 100 μm ou com 500 μm , caso ambas as condições não apresentem porosidades passantes (ou ambas apresentem). Indicando que caso haja maneira de melhorar a qualidade do revestimento, possibilidades de utilizar menores espessuras de camada surgem, desde que não haja caminhos preferenciais de permeação do eletrólito.

Varição de acabamento superficial: rugoso v.s. lixado

Analisando a Figura 5.10 é notório o efeito de barreira do revestimento, visto que i_{corr} e E_{corr} foram elevados em comparação com aço. A Tabela 5.10 mostra os valores de R_p , i_{corr} e E_{corr} das curvas de polarização da figura abaixo. Nota-se uma pequena variação no comportamento do aço lixado em relação ao rugoso, onde os potenciais anódicos apresentam maior diferença. O comportamento se explica sendo que o comportamento da camada aspergida rugosa se assemelha com o cobalto puro, levando-se em conta que o cobalto puro apresenta superfície lixada, é de se esperar que o revestimento de cobalto com superfície lixada também apresente comportamento semelhante.

Figura 5.10: Curvas de polarização mostrando comparativo entre revestimento de cobalto lixado e rugoso com aço API P110 lixado e jateado. NaCl 3,5%.

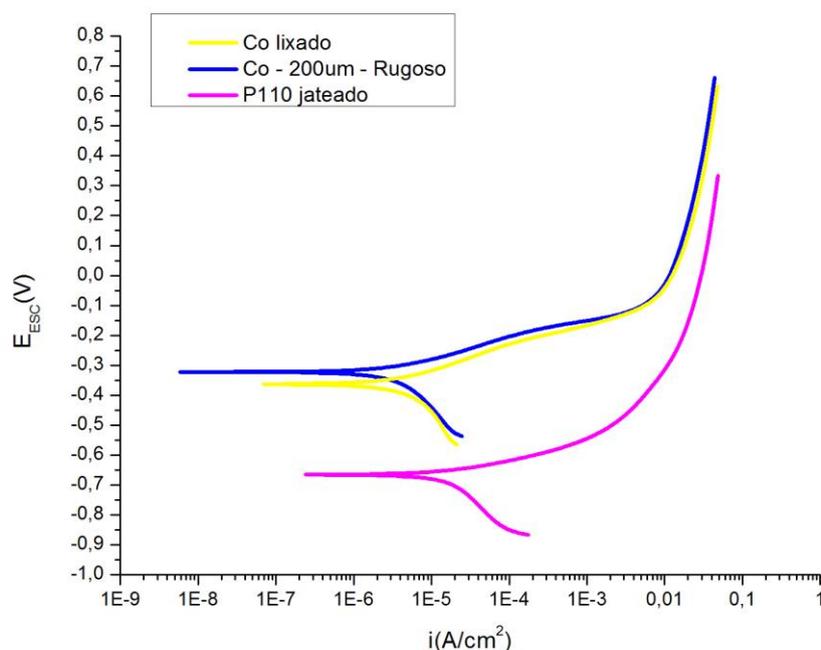


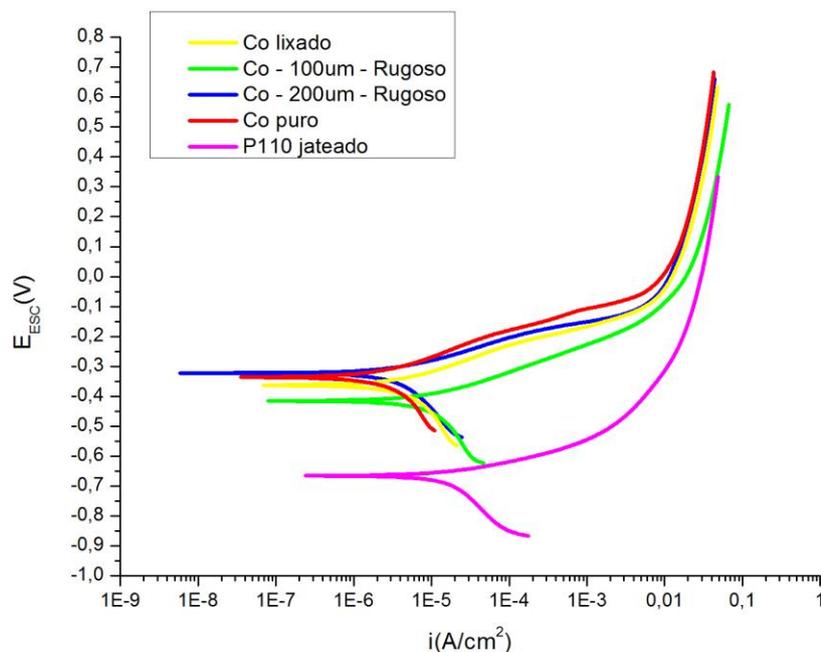
Tabela 5.10: Valores de R_p , i_{corr} e E_{corr} das curvas exibidas na Figura 5.10.

	R_p (Ω)	i_{corr} ($A.cm^{-2}$)	E_{corr} (mV)
Aço API 5CTP110 jateado	2,2E+03	6,2E-06	-664
Co 200 rugoso	1,5E+04	7,3E-07	-324
Co lixado	3.6E+04	3.4E-07	-336

Análise geral

A Figura 5.11 e a Tabela 5.11 mostram que todos os sistemas estudados apresentaram bom desempenho como barreira contra permeação do eletrólito corrosivo na camada. É possível notar pequena variação entre os sistemas, destacando o sistema com revestimento de cobalto lixado que obteve praticamente o mesmo comportamento que o metal puro, muito disto causado pelo acabamento superficial das amostras, não havendo tantos picos e vales que podem servir de região de armazenamento de eletrólito, podendo causar corrosão por fresta ou localizada.

Figura 5.11: Curvas de polarização com todos sistemas estudados em NaCl 3,5 %.

Tabela 5.11: Valores de R_p , i_{corr} e E_{corr} de todas as condições estudadas.

	R_p (Ω)	i_{corr} ($A \cdot cm^{-2}$)	E_{corr} (mV)
Aço API 5CTP110 jateado	2,2E+03	6,2E-06	-664
Aço API 5CT P110 lixado	4,4E+03	2,6E-06	-641
Co 100 rugoso	1.9E+03	6.1E-05	-569
Co 200 rugoso	1,5E+04	7,3E-07	-324
Co lixado	3.6E+04	3.4E-07	-336
Co puro	1,1E+04	5,5E-06	-382

5.4.3 Análise de microscopia eletrônica de varredura dos sistemas

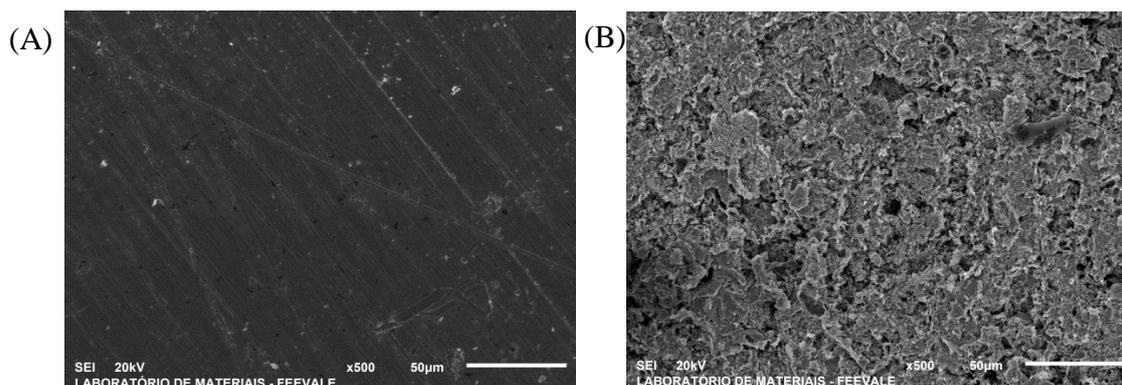
As análises da morfologia das peças foram serão expostas a fim de realizar uma comparação entre uma superfície polarizada e não polarizada, analisando assim também o mecanismo que as peças são corroídas. Foram avaliados também as peças lixadas e rugosas, assim como a superfície do aço API 5CT P110, cuidando possíveis pites e corrosão generalizada ou localizada. O revestimento analisado é o com 200 um, sendo

representativo a ambos, já que não se obteve variação entre revestimentos de diferentes espessuras.

Análise do Cobalto lixado

Nesta seção é observada a Figura 5.12, onde se analisa imagens de MEV da superfície do revestimento de cobalto lixado sem polarização (Figura 5.12A) e submetido a polarização potenciodinâmica (Figura 5.12B). O revestimento de cobalto também apresentou cavidades profundas e com morfologia irregular na condição polarizada, indicando ocorrência de corrosão preferencial nos poros e nas interfaces das partículas do revestimento, características de corrosão por fresta, apesar disto é também possível verificar que o revestimento como um todo apresentou sinais de corrosão, remetendo a corrosão generalizada, o que indica que apesar das cavidades o revestimento tem comportamento homogêneo, o que facilita controle da vida útil do revestimento de maneira visual.

Figura 5.12: Imagens de MEV das superfícies do revestimento de cobalto lixada não polarizada (A) e polarizada (B).

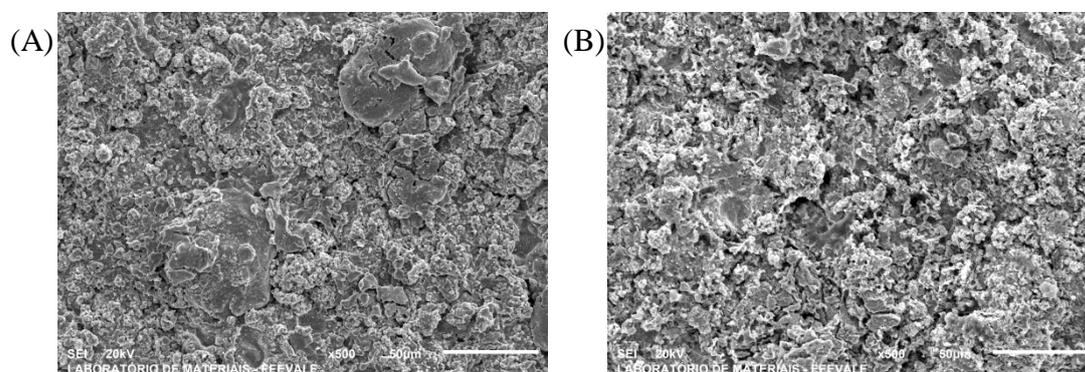


Análise do Cobalto rugoso

Nesta seção serão analisadas as imagens da Figura 5.13, que mostra a exemplifica a superfície do revestimento de cobalto com superfície rugosa após a aplicação (Figura 5.13A) e rugosa após polarização (Figura 5.13B). Assim como na seção 0 fica claro o aumento da profundidade das cavidades na superfície polarizada, possivelmente oriunda de corrosão por fresta, mas também é fica claro que a corrosão ocorre ao longo de toda superfície, levando a entender que a superfície passa por uma corrosão generalizada.

Resultados semelhantes podem ser observados em estudo de Zhao *et al* (ZHAO, 2004), que realizaram ensaio de imersão por 60 dias em amostras de aço revestidas com NiCrBSi. Neste estudo, os autores associaram o surgimento destas cavidades à mecanismos de corrosão localizada em poros e inclusões de óxidos. Segundo os autores, a corrosão se inicia em irregularidades existentes na superfície e em torno de partículas não totalmente fundidas, e em seguida se a corrosão se desenvolve ao longo dos caminhos formados por poros, microfissuras e estrutura lamelar em direção ao interior do revestimento. Os Autores concluem que revestimentos aspergidos sofrem corrosão no interior dos revestimentos, especialmente em defeitos como poros. Neste estudo, devido à corrosão localizada ocorrida nos revestimentos, o eletrólito atingiu o substrato.

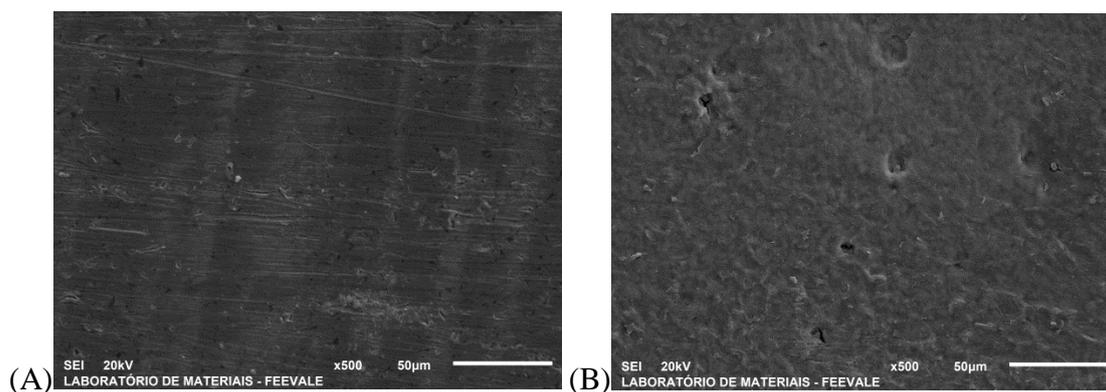
Figura 5.13: Imagens de MEV das superfícies do revestimento de cobalto rugosa não polarizada (A) e polarizada (B).



Análise do Aço API 5CT P110

A Figura 5.14 faz uma comparação entre a superfície do aço API 5CT P110 lixado sem polarização (Figura 5.14A) e lixado e submetido a polarização potenciodinâmica (Figura 5.14B). A Figura 5.14 mostra a região da interface entre as duas regiões (polarizada e não polarizada). A superfície do aço sem revestimento apresenta mecanismo de corrosão e morfologia de superfície polarizada diferente dos revestimentos de cobalto, ao invés de se perceber a presença de aumento da profundidade das cavidades, indicando corrosão localizada ou por fresta, o substrato apresenta a formação de óxido na superfície, após polarização, caracterizando corrosão generalizada.

Figura 5.14: Imagens de MEV das superfícies do aço API 5CT P110 não polarizado (A) e polarizado, apresentando formação de óxidos ao longo da superfície (B).



6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que o revestimento de cobalto obtido apresentou baixa, na faixa de 0,04 e 0,05%, porosidade em secção transversal, ausência de zona de fusão com o substrato e boa ancoragem ao substrato, o que levou a uma boa eficiência na atuação de barreira para permeação do eletrólito corrosivo, resultando em um E_{corr} próximo do cobalto puro, -324 mV enquanto o metal puro tem valor de -382 mV. A formação de óxidos mostrou-se com forte influência na dureza do revestimento já que o metal puro apresenta menor valor de dureza que o revestimento, 227 HV e 497 HV respectivamente.

Com relação a corrosão revestimento rugoso com 200 μm de espessura apresentaram valores de E_{corr} semelhante ao respectivos metal puro, -324 e -382 mV respectivamente, levando a crer que não houve contato entre o eletrólito e o substrato, o que poderia ser causado por porosidades passantes ou alguma heterogeneidade. Altos valores de densidade de corrente (i_{corr}), mais elevados que o do metal puro indicam menor resistência a corrosão dos revestimentos, possivelmente causada pela presença de óxidos e alguma má união entre o material jateado, favorecendo mecanismos de corrosão no interior dos mesmos. A variação de espessura do revestimento influenciou, ainda que não de maneira crítica, para a alteração do E_{corr} entre os revestimentos rugosos de 100 μm e 200 μm , contudo o revestimento de menor espessura apresenta i_{corr} aproximadamente 100 vezes mais elevado que o revestimento mais espesso, indicando menor resistência a corrosão.

É válido destacar a influência da rugosidade na resistência a corrosão. Foi possível observar uma melhora dos revestimento lixados para os rugosos. Ainda assim sua influência foi inferior à da variação de espessura, indicando que as irregularidades superficiais possuem pequena influência no comportamento dos revestimentos frente a corrosão.

Mesmo com a existência de cavidades indicando corrosão localizada, estas não penetraram no revestimento com profundidade suficiente para atingir o substrato. Isto levou ao revestimento de cobalto atuar como barreira a passagem de eletrólito mesmo na menor espessura estudada, de 100 μm .

De modo geral, o revestimento de cobalto se mostrou como boa proteção contra a corrosão do aço API 5CT P110. Além disso, o revestimento apresentou pouca variação no comportamento eletroquímico quando variadas as espessura de camada e a rugosidade superficial. Tais resultados provavelmente se devem à baixa presença de defeitos dos revestimentos como óxidos.

7 ESTUDOS FUTUROS

É de grande interesse que se estude mais profundamente a superfície de ruptura do revestimento quando o substrato é tracionado, verificando assim se este se comporta de forma dúctil, favorecendo a proteção. Ainda têm-se como proposta futura o estudo do comportamento do revestimento quando solicitado por tensões cíclicas, comum em alto mar, a fim de avaliar sua durabilidade em situações semelhantes à presente no pré-sal.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Zhu SD, Wei JF, Bai ZQ, Zhou GS, Miao J, Cai R. Failure analysis of P110 tubing string in the ultra-deep oil well. *Eng Fail Anal.* 2011;18(3):950-962. doi:10.1016/j.engfailanal.2010.11.013.
2. Davis JR. *Handbook of Thermal Spray Technology.* ASM International; 2004.
3. Taltavull C, Lopez a. J, Torres B, Atrens a., Rams J. Optimisation of the high velocity oxygen fuel (HVOF) parameters to produce effective corrosion control coatings on AZ91 magnesium alloy. *Mater Corros.* 2015;66(5):423-433. doi:10.1002/maco.201407982.
4. Cha SC, Gudenau HW, Bayer GT. Comparison of corrosion behaviour of thermal sprayed and diffusion-coated materials. *Mater Corros.* 2002;53:195-205. \\Kwi-server\literatur\edo\articles\PP\PP_0266.pdf\n\\Kwi-server\literatur\edo\articles_oertxt\PP\PP_0266.txt.
5. Motta FP. Propriedades de revestimentos de nióbio obtidos por aspersão térmica a plasma sobre aço API 5L X65. 2011.
6. Brandolt C de S, Noronha LC, Lima LR, Takimi AS, Schroeder RM, Malfatti C de F. CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE NIÓBIO OBTIDOS POR ASPERSÃO TÉRMICA A CHAMA HIPERSONICA EM SUBSTRATO DE AÇO API 5CT P 110. In: *67 ABM International Congress.* ; 2012:2447-2454.
7. Casteletti LC, Pires FA, Takeya GS, Picon CA, Tremiliosi-Filho G. Avaliação da resistência à corrosão do aço AISI 420 depositado por processos variados de aspersão térmica. *Rev Esc Minas.* 2010;63(1):87-90.

8. Guo RQ, Zhang C, Chen Q, Yang Y, Li N, Liu L. Study of structure and corrosion resistance of Fe-based amorphous coatings prepared by HVOF and HVOF. *Corros Sci*. 2011;53(7):2351-2356. doi:10.1016/j.corsci.2010.12.022.
9. Rabiei A, Mumm DR, Hutchinson JW, Schweinfest R, Rühle M, Evans a. G. Microstructure, deformation and cracking characteristics of thermal spray ferrous coatings. *Mater Sci Eng A*. 1999;269(1-2):152-165. doi:10.1016/S0921-5093(99)00132-X.
10. Brandolt C de S. Revestimentos de Níquel e Cobalto Aplicados por Aspersão Térmica por Chama Hipersônica (HVOF) em Aço API 5CT P110. 2014.
11. Kumar A, Sharma A, Goel SK. Erosion behaviour of WC – 10Co – 4Cr coating on 23-8-N nitronic steel by HVOF thermal spraying. *Appl Surf Sci*. 2016;370:418-426. doi:10.1016/j.apsusc.2016.02.163.
12. Brandolt C de S, Ortega-Vega MR, Menezes TL, Schroeder RM, Malfatti C de F. Corrosion behavior of nickel and cobalt coatings obtained by high-velocity oxy-fuel (HVOF) thermal spraying on API 5CT P110 steel. *Mater Corros*. 2015;XX:XXX. doi:10.1002/maco.201508505.
13. Noronha LC. Revestimentos de nióbio obtidos por aspersão térmica hipersônica (HVOF) sobre aço API 5CT P110. 2014.
14. Picas J a., Punset M, Baile MT, Martín E, Forn a. Effect of oxygen/fuel ratio on the in-flight particle parameters and properties of HVOF WC-CoCr coatings. *Surf Coatings Technol*. 2011;205:S364-S368. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.03.129.
15. Specification API. Specification for Casing and Tubing ISO 11960 : 2004 , Petroleum and natural gas for wells. 2006.
16. Cotell CM, Sprague JA, Smidt FA, et al. Thermal Spray Coatings. In: *ASM Handbook, Volume 5: Surface Engineering*. Vol 5. ; 1994:497-509.

17. Lin N, Guo J, Xie F, et al. Comparison of surface fractal dimensions of chromizing coating and P110 steel for corrosion resistance estimation. *Appl Surf Sci.* 2014;311:330-338. doi:10.1016/j.apsusc.2014.05.062.
18. El Rayes MM, Abdo HS, Khalil KA. Erosion - Corrosion of cermet coating. *Int J Electrochem Sci.* 2013;8(1):1117-1137.
19. Guilemany JM, Miguel JM, Armada S, Vizcaino S, Climent F. Use of scanning white light interferometry in the characterization of wear mechanisms in thermal-sprayed coatings. *Mater Charact.* 2001;47(3-4):307-314. doi:10.1016/S1044-5803(02)00180-8.
20. Pawlowski L. *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings.*; 2008. http://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=firIir6iX_AC&oi=fnd&pg=PR7&dq=The+science+and+engineering+of+thermal+spray+coatings&ots=GSvF1vbZUi&sig=gwFq0d82CpQer_Z_JjMadLol9Jg.
21. Souza RC, Voorwald HJC, Cioffi MOH. Fatigue strength of HVOF sprayed Cr₃C₂-25NiCr and WC-10Ni on AISI 4340 steel. *Surf Coatings Technol.* 2008;203(3-4):191-198. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.07.038.
22. Bobzin K, Oete M, Linke TF, Schulz C. Corrosion of wire arc sprayed ZnMgAl. *Mater Corros.* 2015;(6):520-526. doi:10.1002/maco.201407601.
23. Ramesh MR, Prakash S, Nath SK, Sapra PK, Venkataraman B. Solid particle erosion of HVOF sprayed WC-Co/NiCrFeSiB coatings. *Wear.* 2010;269(3-4):197-205. doi:10.1016/j.wear.2010.03.019.
24. Mann BS, Arya V, Maiti a. K, Rao MUB, Joshi P. Corrosion and erosion performance of HVOF/TiAlN PVD coatings and candidate materials for high pressure gate valve application. *Wear.* 2006;260(1-2):75-82. doi:10.1016/j.wear.2004.12.045.
25. Ibrahim a., Berndt CC. Fatigue and deformation of HVOF sprayed WC-Co coatings and hard chrome plating. *Mater Sci Eng A.* 2007;456(1-2):114-119. doi:10.1016/j.msea.2006.12.030.

26. Chen X, Gong Y, Suo X, Huang J, Liu Y, Li H. Construction of mechanically durable superhydrophobic surfaces by thermal spray deposition and further surface modification. *Appl Surf Sci.* 2015;356:639-644.
doi:10.1016/j.apsusc.2015.08.156.
27. Gu L, Zou B, Fan X, et al. Oxidation behavior of plasma sprayed Al @ NiCr with cyclic thermal treatment at different temperatures. *Corros Sci.* 2012;55:164-171.
doi:10.1016/j.corsci.2011.10.017.
28. Matthews S, James B, Hyland M. High temperature erosion – oxidation of Cr₃C₂ – NiCr thermal spray coatings under simulated turbine conditions. *Corros Sci.* 2013;70:203-211. doi:10.1016/j.corsci.2013.01.030.
29. Tan JC, Looney L, Hashmi MSJ. Component repair using HVOF thermal spraying. *Mater Process Technol.* 1999;93:203-208.
30. Morsi MS, Abd S a, Gwad E, Shoeib M a, Ahmed KF. Effect of Air Plasma Sprays Parameters on Coating Performance in Zirconia – Based Thermal Barrier Coatings. *Int J Electrochem Sci.* 2012;7:2811-2831.
31. Lavos-Vareto IC, Woly nec S, Deboni MCZ, König B. In Vitro and In Vivo Biocompatibility Testing of Ti-6Al-7Nb Alloy with and without Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coating. *J Biomed Mater Res.* 2001;58(6):727-733.
doi:10.1002/jbm.0000.
32. Xu K, Wang A, Wang Y, Dong X, Zhang X, Huang Z. Surface nanocrystallization mechanism of a rare earth magnesium alloy induced by HVOF supersonic microparticles bombarding. *Appl Surf Sci.* 2009;256(3):619-626. doi:10.1016/j.apsusc.2009.06.098.
33. Gomes LMF. Estudo da Susceptibilidade à Corrosão sob Tensão e à Corrosão - Fadiga do aço API X65 Aspergido Termicamente Utilizado em Componentes Offshore. 2003.

34. Guo X, Planche M, Chen J, Liao H. Relationships between in-flight particle characteristics and properties of HVOF sprayed WC-CoCr coatings. *J Mater Process Technol.* 2014;214(2):456-461. doi:10.1016/j.jmatprotec.2013.09.029.
35. Duplex C, Nicral DW. Dissertação de Mestrado “ Conjugados Duplex de WC-Co / NiCrAl ou NiCr , processados por aspersão térmica , para aplicações em meios corrosivos e / ou desgaste .” 2000.
36. Totten GE. *Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies.* 2nd ed. Oregon: Portland; 2006.
37. Cohen MA, Hansen SS. *Microestrutural Control in Microalloyed Steels. MiCon 78: Optimization of Processing, Proprieties and Service Performance Trough Microestrutural Control.* Denver; 1979.
38. 24 Thomas_Fundamentos_da_Engenharia_do_Petroleo.pdf.
39. Browning JA. US Patent 4, 416, 421. 1983:416-421.
40. Couto LCO. A aspersão térmica/metalização contra o desgaste na indústria do petróleo. *Informetalização.* 2011;3:4.
41. Schneider KE, Belasshchenko V, Dratwinski M, Siegmann S, Zagorski A. *Thermal Spraying for Power Generation Components.* Wiley-VCH; 2006.
42. Maranhão O. Aspersão térmica de ferro fundido branco multicomponente. 2006.
43. Petrobras. PETROBRAS N2568 - Revestimentos Anticorrosivos Aplicados por Aspersão Térmica. 2011.
44. Varacalle Jr. DJ, Lundberg LB, Hartley RS. *Surface Preparation via Grit-Blasting for Thermal Spraying.* Loveland, Ohio; 1995.
45. Nunes E, Analista P, Pesquisa D, Pollnow EN. A Aplicação de Revestimentos de Cromo Duro e os Riscos à Saúde e ao Meio Ambiente. *Rijeza Metal.*:6.
<http://rijeza.com.br/sites/default/files/aplicacao-revestimentos-cromo-duro-riscos-saude-meio-ambiente.pdf>.

46. Picas J a., Forn a., Matthäus G. HVOF coatings as an alternative to hard chrome for pistons and valves. *Wear*. 2006;261(5-6):477-484.
doi:10.1016/j.wear.2005.12.005.
47. Takimi A, Possamai L, Bergmann CP. Revestimentos depositados por aspersão térmica hipersônica (HVOF) como alternativa ao cromo duro.
48. Amiriyani M, Alamdari HD, Blais C, Savoie S, Schulz R, Gariépy M. Dry sliding wear behavior of Fe₃Al and Fe₃Al/TiC coatings prepared by HVOF. *Wear*. 2015;342-343:154-162. doi:10.1016/j.wear.2015.08.018.
49. Geng Z, Li S, Duan DL, Liu Y. Wear behaviour of WC–Co HVOF coatings at different temperatures in air and argon. *Wear*. 2015;330-331:348-353.
doi:10.1016/j.wear.2015.01.035.
50. Enayati MH, Karimzadeh F, Jafari M, Markazi a., Tahvilian a. Microstructural and wear characteristics of HVOF-sprayed nanocrystalline NiAl coating. *Wear*. 2014;309(1-2):192-199. doi:10.1016/j.wear.2013.10.015.
51. Mahdipoor MS, Tarasi F, Moreau C, Dolatabadi a., Medraj M. HVOF sprayed coatings of nano-agglomerated tungsten-carbide/cobalt powders for water droplet erosion application. *Wear*. 2015;330-331:338-347.
doi:10.1016/j.wear.2015.02.034.
52. Verdian MM, Raeissi K, Salehi M. Corrosion performance of HVOF and APS thermally sprayed NiTi intermetallic coatings in 3.5% NaCl solution. *Corros Sci*. 2010;52(3):1052-1059. doi:10.1016/j.corsci.2009.11.034.
53. Bezerra BSL. Estudo para prevenção de falhas de hastes de Bombeio de petróleo através de aplicação de Revestimento NiCr. 2007.
54. Zhao W, Wang Y, Dong L, Wu K, Xue J. Corrosion mechanism of NiCrBSi coatings deposited by HVOF. 2005;190:293-298.
doi:10.1016/j.surfcoat.2004.04.057.

55. International ASM, Committee H. ASM Metals HandBook Volume 15 - Casting.pdf.
56. Bolelli G, Giovanardi R, Lusvarghi L, Manfredini T. Corrosion resistance of HVOF-sprayed coatings for hard chrome replacement. *Corros Sci*. 2006;48(11):3375-3397. doi:10.1016/j.corsci.2006.03.001.
57. Contra P, Marinha AC, Com T, et al. 2 o CONGRESSO BRASILEIRO DE P & D EM PETRÓLEO & GÁS.
58. Karbasi M, Zamanzad Ghavidel MR, Nekahi a. Corrosion behavior of HVOF sprayed coatings of Ni□TiC and Ni□(Ti,W)C SHS produced composite powders and Ni + TiC mixed powder. *Mater Corros*. 2014;65(5):485-492. doi:10.1002/maco.201206536.
59. Fauchais P, Vardelle a. Thermal Sprayed Coatings Used Against Corrosion and Corrosive Wear. *Adv Spray Appl*. 2012:3-39. doi:10.5772/1921.
60. Mauer G, Vaßen R, Stöver D. Comparison and Applications of DPV-2000 and Accuraspray-g3 Diagnostic Systems. *J Therm Spray Technol*. 2007;16(3):414-424. doi:10.1007/s11666-007-9047-2.
61. NACE. *NACE TM 177/90. Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking in H2S Environments.*; 1990.
62. International A. ASTM E1920-03. Standard Guide for Metallographic Preparation of Thermal Sprayed Coatings. 2008.
63. Guilemany JM, Fernandez J, Delgado J, Benedetti A V, Climent F. Effects of thickness coating on the electrochemical behaviour of thermal spray Cr 3 C 2 – NiCr coatings. *Surf Coatings Technol*. 2002;153:107-113.
64. Peltz JDS. Efeito do processo de “Shot Peening” na morfologia da superfície, resistência a corrosão e a resistência a oxidação do aço inoxidável ferrítico AISI 430. 2013.

65. Gomes RAM. Aumento da recuperação de Níquel, Cobalto e Cobre nas etapas de pirometalurgia e hidrometalurgia da Votorantim Metais Níquel - Niquelândi. 2010.
66. Vanat KJ. Influência da temperatura de pré-aquecimento sobre a morfologia e ciclos térmicos de revestimentos YSZ. 2015.
67. Da Silva E. Proposta à prevenção de Riscos Ambientais relacionados ao Tratamento de Superfície com Cromatos. 2007.
68. Guilemany, J. M., Cinca, N., Dosta, S. & Benedetti, a. V. Corrosion behaviour of thermal sprayed nitinol coatings. *Corros. Sci.* 51, 171–180 (2009).
69. García-Rodríguez, S., López, a. J., Torres, B. & Rams, J. 316L stainless steel coatings on ZE41 magnesium alloy using HVOF thermal spray for corrosion protection. *Surf. Coatings Technol.* **287**, 9–19 (2016).
70. M.P.W. Vreijiling, R. Hofman, E.P.M van Westing, G.M. Ferrari, J.H.W. de Wit. The Use of Electrochemical Measurement Techniques towards Quality Control and Optimisation of Corrosion Properties of Thermal Spray Coatings. *Materials Science Forum.* 1998; 289 - 292.