

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

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais

PPGEM

PROPRIEDADES DE REVESTIMENTOS DE NIÓBIO OBTIDOS POR
ASPERSÃO TÉRMICA A PLASMA SOBRE AÇO API 5L X65

Felipe Piccinini Motta

Dissertação para obtenção do Título de Mestre
em Engenharia

Porto alegre

2011

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

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais

PPGEM

FELIPE PICCININI MOTTA

Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto alegre

2011

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Orientador (a): Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Co-orientador: Prof. Dr. Roberto Schroeder

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit

Profa. Dra. Eleani Maria da Costa

Prof. Dr. Luciano Volcanoglo Biehl

Prof. Dr. Telmo R. Strohaecker Coordenador do PPGEM no Ano de 2011

Dedico este trabalho a minha mãe,
Valmicir Elizabeth , e para meu filho, Pedro Henrique.

AGRADECIMENTOS

Aos professores Dra. Célia Malfatti e Dr. Roberto Schroeder devo meus agradecimentos pela confiança e orientação prestada.

Aos colegas que colaboraram de alguma forma na realização deste trabalho, em especial ao Jair Garcia, Matias Korb, Cesar Krischer, Leonardo Marasca, Tiago Falcade, Sandra Kunst e Carolina Antunes.

A todos os professores que contribuíram na minha formação como engenheiro, em especial aos professores Afonso Reguly, Jaime Spim e Lourdes Muller, meus sinceros agradecimentos.

À minha mãe, Valmicir Elizabeth, pelo exemplo de determinação e coragem em sua vida.

Ao meu pai, Ney Motta, pelo apoio para que este trabalho pudesse ser realizado.

Ao meu filho, Pedro Henrique, por me trazer força, alegria e ensinamentos ao longo de seu desenvolvimento.

À minha tia, Valmiria Piccinini, pelos conselhos e orientações.

Ao CNPQ, ao LAPEC, à CBMM e à UFRGS pelo apoio técnico e financeiro dando condições materiais para a realização do trabalho.

RESUMO

A seleção de revestimentos para aplicação em presença de fluidos altamente corrosivos, condições comumente presentes em tubulações na indústria petroquímica, requer uma rigorosa especificação dos requisitos a serem atendidos. A aplicação de revestimentos de nióbio por aspersão térmica, uma alternativa àquelas realizadas por soldagem e cladeamento (soldagem a frio ou no estado sólido) de chapas de nióbio puro sobre substratos de aço carbono, vem surgindo como fator de interesse pelos pesquisadores, visto que no Brasil situam-se as maiores reservas de nióbio do mundo. O presente trabalho teve por objetivo a obtenção e caracterização de revestimentos de nióbio, aplicados pelo processo de aspersão térmica a plasma sobre o aço API 5L X65. Foi avaliada a influência dos parâmetros operacionais (corrente elétrica e número de passes) sobre as propriedades morfológicas, mecânicas e eletroquímicas dos revestimentos. A preparação superficial do substrato foi realizada com limpeza, pré-aquecimento e jateamento abrasivo com alumina. A morfologia e a microestrutura dos revestimentos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), microscopia ótica, difração de raios X e perfilometria. As propriedades mecânicas foram avaliadas por ensaio de dobramento, microdureza Vickers e resistência ao desgaste por abrasão. Adicionalmente, avaliou-se o comportamento eletroquímico do revestimento por polarização potencioestática em solução de NaCl 3,5%. Os resultados mostraram que os revestimentos obtidos apresentaram defeitos como vazios, trincas e porosidades, além da incorporação de oxigênio em excesso, formando os óxidos NbO e NbO₂ para as condições de processo aqui estudadas. A dureza média dos revestimentos alcançou 602 HV, contribuindo para restringir seu dobramento em ensaio e conseqüentemente sua aderência. A variação de dureza obtida para os revestimentos, em relação à variação de aporte térmico (corrente elétrica) não gerou significativas diferenças nos ensaios de desgaste por abrasão. A presença dos defeitos, em parte, comprometeu a resistência à corrosão dos revestimentos nos ensaios de polarização potencioestática. Isso evidencia a importância do ajuste dos parâmetros operacionais quando se deseja associar em aplicação resistência mecânica e resistência à corrosão.

ABSTRACT

The selection of coatings for application in corrosive environments, in pipelines of petrochemical industry, for example, requires an accurate specification. The application of niobium coatings by thermal spray, is an alternative to those made by welding and cladding (cold or solid welding) of pure niobium sheet on carbon steel substrates. Niobium coatings have called the attention of researchers because in Brazil there are the largest reserves of niobium in the world. The present work aims to obtain and characterize niobium coatings applied by the process of thermal plasma spraying on the API 5L X65 steel. It was evaluated the influence of operating parameters on the morphological, mechanical and electrochemical coatings properties. The substrate surface preparation was carried out by cleaning, pre-heating and abrasive blasting with alumina. The coatings morphology and microstructure were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), optical microscopy, X-ray diffraction and profilometry. The mechanical properties were evaluated by Vickers microhardness measurements and wear resistance. Additionally, it was evaluated the coating electrochemical behavior, employing the potentiostatic polarization technique, in a 3.5% NaCl solution. The results indicated that the obtained coatings presented defects such as voids, cracks and porosity, and the incorporation of oxygen in excess, forming oxides. The measured average hardness for the coatings was 602 HV, restricting its bending in the bend test and consequently its adherence. The coatings hardness variation obtained, in relation to the variation of heat input (electric current) did not generate significant differences in wear tests. The presence of defects, partially reduced the coatings corrosion resistance expected in the potentiostatic polarization tests. These results show the importance of operating parameters control when it is required, in practical application, mechanical strength and corrosion resistance.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XV
1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVOS.....	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1 Desafios no pré-sal.....	21
3.1.1 Modos de falha.....	22
3.1.2 Seleção de materiais.....	26
3.1.3 Aços API.....	28
3.2 Nióbio.....	30
3.2.1 Propriedades físicas e mecânicas.....	31
3.2.2 Resistência à corrosão.....	32
3.3 Aspersão térmica.....	37
3.3.1 Comparação entre os processos de aspersão térmica.....	39
3.3.2 Preparação da superfície.....	42
3.3.4 Características dos revestimentos metálicos aspergidos termicamente.....	43
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
4.1 Análise do aço API 5L X65.....	50
4.2 Análise do nióbio (pó).....	50
4.3 Preparação dos corpos de prova.....	51
4.4 Aspersão térmica.....	51
4.5 Caracterização do revestimento.....	54
4.5.1 Caracterização morfológica e microestrutural.....	54
4.5.2 Caracterização mecânica.....	55
4.5.3 Resistência à corrosão.....	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	60
5.1 Análise do aço API 5L X65.....	60
5.2 Análise do nióbio (pó).....	61
5.5 Caracterização do revestimento.....	63
5.5.1 Caracterização morfológica e microestrutural.....	63

5.5.2 Caracterização mecânica	77
5.5.4 Resistência à corrosão	85
6. CONCLUSÕES	91
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	92
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Previsão da evolução de produção, consumo e refino de petróleo da Petrobrás	21
Figura 2 - Complexidade dos equipamentos e sistemas de prospecção offshore.	24
Figura 3 - a) Riser flexível em destaque b) representação de uma curva catenária de tubulações em operação.....	24
Figura 4 - Análise de tensões atuantes em risers em catenária.....	25
Figura 5 – Evolução do preço dos metais em US\$/ton.....	31
Figura 6 – Diagrama de Pourbax para o sistema Nb-H ₂ O.....	33
Figura 7 – Diagrama de fases Nb-O.	34
Figura 8 – Curvas de polarização do aço AISI 316L revestido com Nb e sem revestimento	35
Figura 9 – Comportamento de materiais ensaiados em autoclave (T =320°C e IAT=1,33 mgKOH/g).	36
Figura 10 - Fluxograma com a classificação dos processos de AT segundo sua fonte de calor.	37
Figura 11 - Formação de um recobrimento por aspensão térmica ⁽⁴⁷⁾	38
Figura 12 – Esquema de uma pistola de aspensão térmica a plasma de arco não transferido.....	41
Figura 13 - Efeito da porosidade em revestimento menos nobre que seu substrato.....	44
Figura 14 – Micrografias obtidas por microscopia ótica da secção transversal do revestimento de Nb.....	48
Figura 15 – Aplicação do Nb ₂ O ₅ por aspensão térmica a chama oxiacetilênica.	49

Figura 16 – Aspecto do corpo de prova de aço API 5L X65 jateado com óxido de alumínio.	51
Figura 17 – Processo de aspersão térmica a plasma (PS) sendo realizado nos corpos de prova retangulares em (a), equipamento de plasma spray em (b) e pistola de aspersão a plasma em (c)	53
Figura 18 – Etapas de elaboração dos revestimentos	54
Figura 19 – Máquina Servo Hidraulica empregada para o teste de dobramento.	56
Figura 20. Tribômetro empregado nos ensaios de desgaste.	57
Figura 21 – Célula convencional empregada para o ensaio eletroquímico de polarização potencioestática.....	58
Figura 22 – Caracterizações realizadas para o aço revestido com Nb.....	59
Figura 23 – Microestrutura do aço API 5L X65 com matriz ferrítica e perlita dispersa em escuro. Nital 2%	61
Figura 24 – Difratograma do revestimento de nióbio, amostra 1Nb.	62
Figura 25 – Distribuição do diâmetro das partículas analisadas.....	62
Figura 26 – Morfologia irregular do pó de nióbio obtida por MEV em (a) e o aspecto do pó de Nb como recebido em (b).	63
Figura 27 – Microscopia transversal do revestimento de nióbio, amostra 0Nb.	64
Figura 28 – Microscopia transversal do revestimento de nióbio, amostra 1Nb.	64
Figura 29 – Microscopia transversal do revestimento de nióbio, amostra 2Nb.	65
Figura 30 – Microscopia transversal do revestimento de nióbio, amostra 3Nb.	65
Figura 31 – Microscopia transversal do revestimento de nióbio, amostra 4Nb.	66
Figura 32 – Microscopia transversal do revestimento de nióbio, amostra 5Nb.	66

Figura 33 – Imagem obtidas no MEV para a superfície do revestimento da amostra 1Nb como aspergido.	68
Figura 34 – Imagem obtidas no MEV para a superfície do revestimento da amostra 3Nb como aspergido.	68
Figura 35 – Imagem obtidas no MEV para a superfície do revestimento da amostra 5Nb como aspergido.	69
Figura 36 – Imagem obtidas no MEV do revestimento da amostra 1Nb como aspergido, seção transversal.	69
Figura 37 – Imagem obtidas no MEV para a superfície do revestimento da amostra 3Nb como aspergido, seção transversal.	70
Figura 38 – Imagem obtidas no MEV para a superfície do revestimento da amostra 5Nb como aspergido, seção transversal.....	70
Figura 39 – Análise química obtida por EDS para os revestimentos.	71
Figura 40 – Espectro da análise de EDS para os revestimentos, análise pontual (a) e análise de área (b).	71
Figura 41 – Difratoograma do revestimento de nióbio, amostra 1Nb.	72
Figura 42 – Difratoograma do revestimento de nióbio, amostra 3Nb.	73
Figura 43 – Difratoograma do revestimento de nióbio, amostra 5Nb.	73
Figura 44 – Imagem em 3D obtida por perfilometria de contato em (a) e por MEV em (b), superfície de aço jateada.	75
Figura 45 – Imagem em 3D obtida por perfilometria de contato, superfície dos revestimentos.	76
Figura 46 – Microdureza Vickers medida na camada de nióbio em seção transversal das amostras e influência da corrente elétrica (I) empregada e espessura (e) obtida.	78
Figura 47 – Amostras ensaiadas em dobramento até a ocorrência de deslocamentos.	79

Figura 48 – Gráfico do ensaio de dobramento e instante do deslocamento para a amostra 5Nb.....	80
Figura 49 – Trilhas de desgaste realizada no tribômetro para a amostra 1Nb... 81	
Figura 50 – Trilhas de desgaste realizada no tribômetro para a amostra 3Nb... 81	
Figura 51 – Trilhas de desgaste realizada no tribômetro para a amostra 5Nb... 82	
Figura 52 – Comportamento da amostra 1Nb no desgaste da trilha em tribômetro.	83
Figura 53 – Comportamento da amostra 3Nb no desgaste da trilha em tribômetro.	84
Figura 54 – Comportamento da amostra 5Nb no desgaste da trilha em tribômetro.	84
Figura 55 – Curvas de polarização do aço X65 jateado e não jateado, comparativamente à placa de nióbio.	85
Figura 56 – Curvas de polarização dos sistemas de revestimentos estudados com variação da corrente elétrica, espessuras maiores: 1Nb: 328 μm ; 3Nb: 375 μm ; comparativamente ao referencial da placa de nióbio e ao aço jateado.	86
Figura 57 – Curvas de polarização dos sistemas de revestimentos estudados com variação da corrente elétrica, espessuras menores: 0Nb: 107 μm ; 2Nb: 97 μm ; 4Nb: 167 μm , comparativamente ao referencial da placa de nióbio e ao aço jateado.....	87
Figura 58 – Curvas de polarização dos sistemas de revestimentos estudados com variação da espessura: 0Nb: 107 μm ; 1Nb: 328 μm , corrente elétrica constante de 500 A.	88
Figura 59 – Curvas de polarização dos sistemas de revestimentos estudados com variação da espessura: 2Nb: 97 μm ; 3Nb: 375 μm , corrente elétrica constante de 585 A.	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resistência à corrosão de materiais empregados na indústria petroquímica (Adaptado de CAPRA, 2005).....	27
Tabela 2 - Composição química de interesse para aços API 5L (Adaptado de Specification for Pipe Line, API).	29
Tabela 3 – Especificação das propriedades mecânicas de resistência ao escoamento (Le) e a ruptura em tração (Lr) (Adaptado de Specification for Pipe Line, API).	29
Tabela 4 – Propriedades Físicas (Adaptado de GRAHAM, 2005).....	32
Tabela 5 – Propriedades Mecânicas do nióbio e do aço ASTM A-516 Gr.60 (Adaptado de A 516/A516M – 06, 2006).....	32
Tabela 6 – Propriedades Mecânicas do nióbio (Adaptado de GRAHAM, 2005).	32
Tabela 7 - Relação entre dureza e teor de oxigênio adicionado ao nióbio ⁽⁴⁰⁾ ...	35
Tabela 8 – Comparação qualitativa da resistência a corrosão do Nb com Zr, Ta e Ti em diferentes meios ⁽³⁸⁾	36
Tabela 9 - Comparação das propriedades e características obtidas em cada tipo de processo de aspersão térmica (Adaptado de Thorpe, 1993)	39
Tabela 10 - Comparação de parâmetros obtidos e preparação da superfície em diferentes processos de aspersão térmica (Adaptado de ASM Metals HandBook. Corrosion).....	43
Tabela 11 – Parâmetros utilizados na deposição via PTA (Adaptado de CHIQUITITO, 2006).....	47
Tabela 12 – Parâmetros de aspersão térmica a chama para deposição de nióbio sobre aço 1020 (Adaptado de MARIANO, 2008).....	48

Tabela 13 – Identificação das amostras revestidas com nióbio.	52
Tabela 14 - Parâmetros ajustados para a obtenção dos revestimentos.....	52
Tabela 15 - Parâmetros do ensaio de desgaste.....	57
Tabela 16 – Composição química do material estudado conforme especificação (Adaptado de Specification for Pipe Line, API).....	60
Tabela 17 – Composição química do material estudado obtida por espectrometria de emissão ótica.	60
Tabela 18 – Composição química do pó de nióbio, obtida pelo fornecedor.	61
Tabela 19 – Resultado das análises de imagem para as espessuras dos sistemas estudados.	67
Tabela 20 – Resultado das análises quantitativas por raios X dos revestimentos.	74
Tabela 21 – Rugosidade dos sistemas estudados.....	77
Tabela 22 – Média dos resultados de desgaste medidos por perda de massa.	82
Tabela 23 – Média dos resultados de desgaste medidos por cálculo de volume no tribômetro.	82
Tabela 24 – Dados de corrosão para todos os sistemas estudados.	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Nb ₂ O ₅	Pentóxido de nióbio
NbO	Óxido de nióbio
NbO ₂	Dióxido de nióbio
IAT	Índice de acidez total
AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	American Society for testing and Materials
API	American Petroleum Institute
AT	Asperção Térmica
PS	Plasma Spray
HVOF	High Velocity Oxygen Fuel

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, estão localizadas as duas maiores reservas de nióbio do mundo, e por essa razão, estudos de aplicação do nióbio têm sido incentivados. O nióbio vem sendo estudado como revestimento em materiais metálicos expostos a condições corrosivas, como em ambientes presentes na indústria de óleo e gás.

A aplicação de revestimentos por aspersão térmica de nióbio sobre substrato de aço carbono tem sido proposta como uma alternativa aos processos de obtenção de revestimentos por soldagem e cladeamento (soldagem a frio ou no estado sólido). Entretanto, poucos estudos específicos nesta área foram desenvolvidos, demandando maior conhecimento dos parâmetros de processo e sua relação com as propriedades destes revestimentos.

Sobre as propriedades deste metal, pode-se destacar a formação espontânea, ao ar, de um filme de Nb_2O_5 , o qual é aderente e resistente a uma ampla faixa de variação de pH e potenciais, além de apresentar uma boa manutenção de sua passividade em presença de meios oxidantes e redutores ⁽³⁸⁾.

Estudos realizados por outros autores ⁽¹⁾ mostraram que o revestimento de nióbio não sofre pites em meio aerado em solução de NaCl 3,5%. Esse comportamento é superior ao do aço 316L nas mesmas condições de ensaio.

Em outro trabalho ^(7,8) foi analisado o comportamento do nióbio frente a corrosão naftênica, utilizando ensaios em autoclave. Foram feitos ensaios para testar a resistência do nióbio metálico em petróleo com IAT igual a 1,33 mg KOH/g. As taxas de corrosão encontradas foram bem inferiores àquelas encontradas para os outros aços inoxidáveis comumente empregados em aplicações que envolvam petróleo. Entretanto, como restrição à aplicação de revestimentos de nióbio puro, pode-se salientar o fator temperatura de operação, no qual deve-se limitar à 300°C em razão da deterioração do nióbio em contato com o oxigênio, hidrogênio ou nitrogênio ⁽²⁾. Adicionalmente, o fato de o nióbio ser mais nobre que o substrato de aço, requer controle rigoroso nos processos de aspersão térmica quanto à formação de defeitos como porosidade, devido à formação de pilhas galvânicas desfavoráveis entre os materiais.

Em relação a qualidade dos revestimentos aplicados por aspersão térmica, como fator de interesse, deve-se controlar o surgimento excessivo de tensões residuais, as quais podem desfavorecer as propriedades mecânicas dos mesmos em operação. Pode-se destacar duas fontes significativas ao surgimento destas tensões. A primeira devido ao resfriamento brusco sofrido pelas partículas depositadas, de sua temperatura máxima até a atingida ao se chocar contra o substrato. A segunda ocorre pela diferença de coeficiente de expansão térmica do material de recobrimento e do substrato. A corrente elétrica (fonte de calor) utilizada no processo influencia no aquecimento das partículas de pó e na sua completa ou incompleta fusão durante o percurso do bocal ao substrato. A taxa de vazão do gás de carregamento para cada pó, geralmente uma mistura de argônio e hidrogênio para processos a arco elétrico, influencia nas proporções de pó depositados e também afeta a composição e a qualidade da camada ⁽⁴⁶⁾.

Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho foi obter revestimentos de nióbio pelo processo de aspersão térmica a plasma (arco não transferido), variando-se a corrente elétrica e o número de passes. Os revestimentos obtidos foram caracterizados quanto à morfologia, resistência mecânica e resistência à corrosão.

2. OBJETIVOS

A aplicação de revestimentos para aumentar a vida útil de tubulações empregadas na produção, transporte e refino de hidrocarbonetos é um método viável e consolidado. Entretanto, o emprego de outros metais e suas ligas na composição de um revestimento, bem como o aperfeiçoamento das técnicas de deposição por aspersão térmica objetivando melhores desempenhos destes materiais frente à corrosão e às solicitações mecânicas, demandam maior conhecimento científico e tecnológico.

Este trabalho tem como objetivo obter revestimentos de nióbio por aspersão térmica a plasma sobre o aço API 5L X65 e caracterizar os revestimentos obtidos quanto às propriedades morfológicas, mecânicas e de resistência à corrosão.

Os objetivos específicos são:

- Avaliar a influência dos parâmetros operacionais (corrente elétrica e número de passes) durante o processo de aspersão térmica;
- Avaliar a morfologia e a microestrutura dos revestimentos;
- Avaliar a aderência, dureza e a resistência ao desgaste por abrasão dos revestimentos;
- Avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Desafios no pré-sal

As recentes descobertas no Brasil de potenciais reservas de petróleo e gás natural, localizadas sobre lâminas de água cada vez mais profundas, conduzem à necessidade de desenvolvimento de novos materiais e tecnologias capazes de suprir às demandas desfavoráveis de prospecção.

Fator relevante que acompanha o crescimento constante da produção mundial de petróleo e gás é a projeção de que os hidrocarbonetos são e devem continuar sendo a principal fonte de energia mundial nos próximos anos, estimando em 56% a sua participação em 2020 ⁽³⁾. A prospecção destes hidrocarbonetos em plataformas offshore ganha maior viabilidade neste cenário, ainda que os custos neste contexto sejam mais altos. A projeção de crescimento de produção da Petrobrás, conforme figura 1, confirma a tendência de elevado crescimento deste segmento nos próximos anos ⁽⁴⁾.

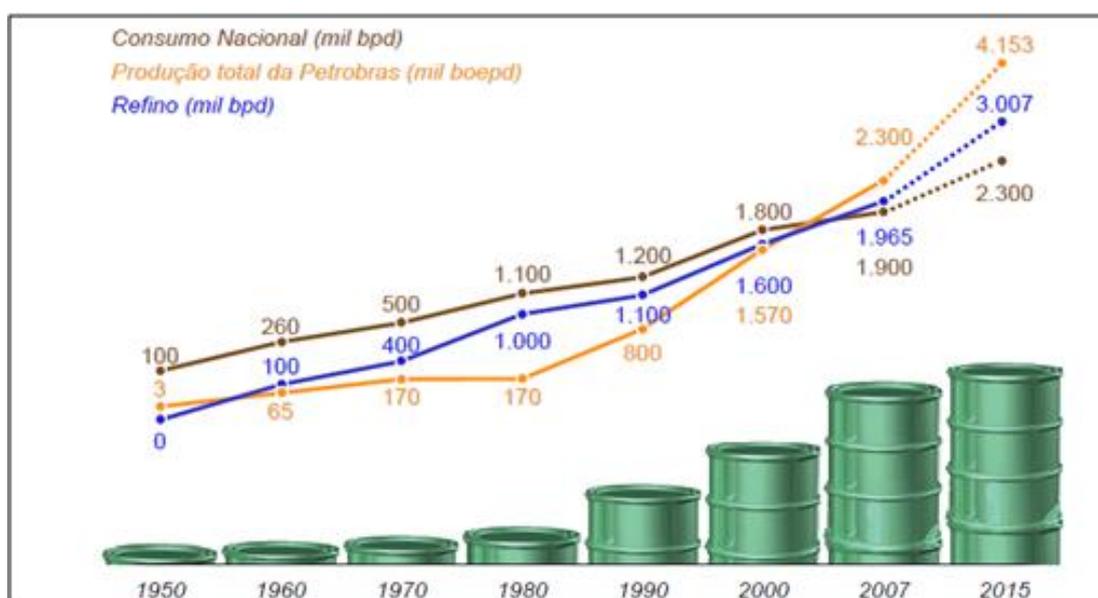


Figura 1 - Previsão da evolução de produção, consumo e refino de petróleo da Petrobrás ⁽⁴⁾.

O desafio tecnológico que é colocado para a indústria de petróleo offshore encontra-se principalmente do lado do desenvolvimento de sistemas de produção que sejam adequados à valorização de jazidas localizadas em águas profundas. De fato, a tecnologia para perfuração a grandes profundidades já existe desde a década de 60, podendo em princípio alcançar até 5000 metros. A mesma observação se aplica a tecnologia de levantamentos geofísicos submarinos. O grande gargalo tecnológico consiste em instalar sistemas de extração, condicionamento e transporte de petróleo e gás natural confiáveis e a custos competitivos ⁽³⁾. É neste contexto que se tem buscado novos materiais com melhores propriedades e conseqüentemente melhores condições de operação frente às condições inócuas de prospecção e processamento destes óleos.

3.1.1 Modos de falha

A extração de petróleo em campos do pré-sal acompanha também dificuldades de processamento e transporte de óleos considerados pesados, com elevado índice de acidez (IAT) e compostos de enxofre ⁽⁵⁾. A corrosão de aços empregados na condução de óleos e hidrocarbonetos, causada por diversos e complexos fatores, de posterior atuação sinérgica com solicitações mecânicas, vem sendo um dos principais desafios a se equacionar.

A corrosão naftênica é produzida pela presença de nafta no petróleo e seus derivados, ocorrendo em toda a cadeia produtiva. Este tipo de corrosão sofre influência da temperatura do óleo, de sua velocidade e turbulência de escoamento, grau de vaporização, teor de enxofre e composição química do metal em contato com o óleo ⁽⁶⁾. Estes fatores abrem caminho portanto, para pesquisa e desenvolvimento de novos materiais resistentes para o processamento destes óleos nas etapas de prospecção ao refino.

Óleos com índice de acidez naftênica igual ou superior à 0,5 mg KOH/g causam corrosão acentuada em estruturas empregadas em seu processamento, mais significativamente nas unidades de destilação a vácuo e atmosférica quando em temperaturas entre 220°C e 440°C e em elevadas velocidades de escoamento, parâmetros comuns em refino ^(7,8,6).

A corrosão pelo ataque do sulfeto de hidrogênio H₂S ataca o metal formando sulfetos de ferro FeS, sendo também responsável pela formação de um filme de FeS na superfície do aço exposto ao óleo. Este filme pode vir a ser protetor, dependendo da

combinação entre os teores de enxofre e de IAT. O produto de corrosão naftenato de ferro $\text{Fe}(\text{RCOO}_2)$, bastante solúvel no óleo, na reação com o H_2S , regenera o ácido naftênico e desencadeia novamente ataques corrosivos. Desta forma, óleos com IAT superior a 0,5 e teores de enxofre menores que 1,5% caracterizam-se pela alta corrosividade em elevadas temperaturas ⁽⁹⁾. Segundo Bernardes ⁽⁶⁾ o teor de enxofre em óleos nacionais variam entre 0,10 e 0,95%.

A velocidade de escoamento do óleo interfere negativamente na corrosão naftênica. Para baixas velocidades, menores que 4m/s, predominam a corrosão por condensação de vapores, apresentando aspecto de corrosão alveolar ^(6,10). Para o aço carbono a velocidade crítica de corrosão naftênica, segundo Jayramann ⁽¹⁰⁾ é de 25m/s enquanto que para o aço inoxidável AISI 316 é de 120 m/s.

A corrosão pode freqüentemente ser desencadeada também pela presença de cloretos dissolvidos nos óleos crus ou fluidos de processos. Está presente sob a forma de cloreto de sódio, cloreto de magnésio e cloreto de cálcio. Atmosferas marinhas e a água do mar são também extremamente prejudiciais às partes expostas das tubulações, podendo causar várias formas de corrosão, tais como pites, frestas, alveolar, entre outros ⁽¹¹⁾.

Outro mecanismo importante de degradação corrosiva acontece pelo dióxido de carbono CO_2 encontrado também nos fluidos de petróleo, dissolvido em água, formando o ácido carbônico H_2CO_3 . A corrosão por CO_2 é influenciada negativamente pelo aumento da temperatura e redução das velocidades de escoamento ^(12,13).

Para os sistemas de produção offshore, entre os tipos de tubulações empregados em extração e transporte de hidrocarbonetos, os flutuantes integram o modo mais prático na prospecção de óleo e gás em águas médias e profundas ⁽¹⁴⁾. A figura 2 permite visualizar a complexidade de funcionamento destes sistemas, no qual podem-se destacar as linhas verticais rígidas e flexíveis que interligam a cabeça do poço submarino (origem do produto bruto) às plataformas, constituindo as tubulações “risers”.

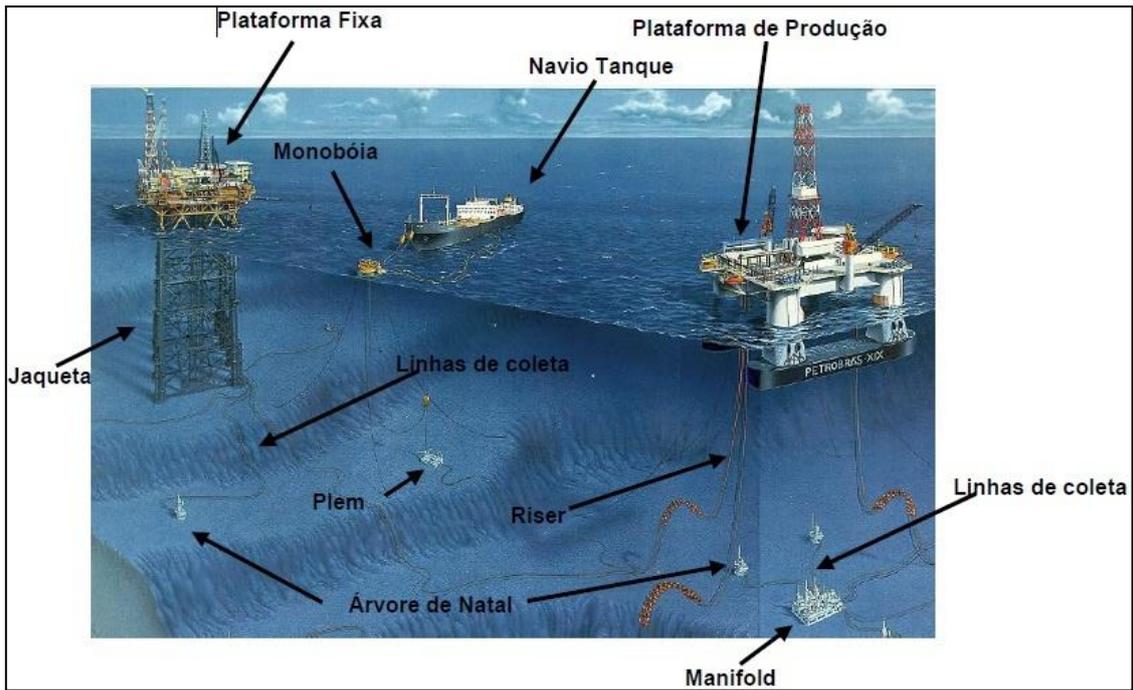


Figura 2 - Complexidade dos equipamentos e sistemas de prospecção offshore ⁽¹⁵⁾.

As linhas rígidas são constituídos pela união de tubos de aço lançados em catenária (steel catenary risers – SCR), enquanto que as linhas flexíveis são dutos fabricados em grandes extensões com mescla de diversos materiais de funções distintas e dispostos em camadas concêntricas, lançados também em catenária, conforme representação da figura 3.

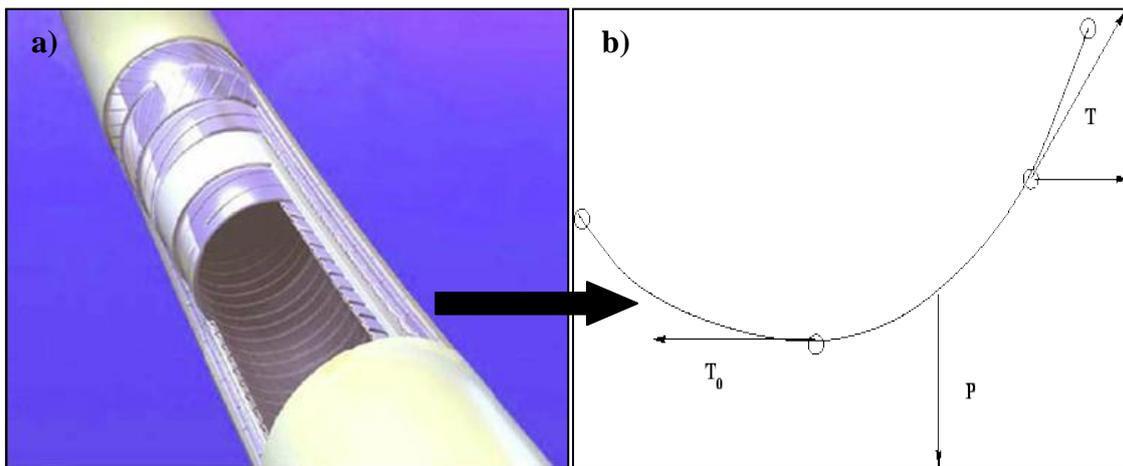


Figura 3 - a) Riser flexível em destaque b) representação de uma curva catenária de tubulações em operação ⁽¹⁶⁾.

O emprego de risers de aço (rígido) vem ganhando espaço em relação aos risers flexíveis, na medida que podem superar limitações e ser produzidos mais facilmente, com diâmetros maiores, de até 30 polegadas, com possibilidade de trabalho em maiores pressões e temperatura. Estes fatores combinados contribuem para aumentar o fluxo de produção e como adição, sistemas compostos com linhas de aço são 50% mais barato e podem ser empregadas em águas mais profundas sem incremento brusco de custo ⁽¹⁷⁾.

Os risers estão expostos a condições de trabalho extremamente adversas, tornando-os uma das partes mais críticas de um sistema de produção e perfuração quanto a seleção de materiais e manutenção de funcionamento, devido às agressivas condições corrosivas, já mencionadas anteriormente para sistemas de refino, além das solicitações de carregamento dinâmico e estático à que estão submetidos. São fabricados a partir de tubos de aço sem costura, tipicamente com até 12 polegadas, unidos por soldas circunferenciais em um só lado, no qual a raiz da solda, região interna do tubo, constitui local mais suscetível para surgimento de falhas ⁽¹⁸⁾.

Boa parte destes equipamentos de sistemas de prospecção e transporte de produção estão sujeitos a tensões flutuantes, esquematizado na figura 4, em decorrência da oscilação de ondas, correntes marítimas e da movimentação da própria embarcação, tornando estas estruturas suscetíveis à fadiga.

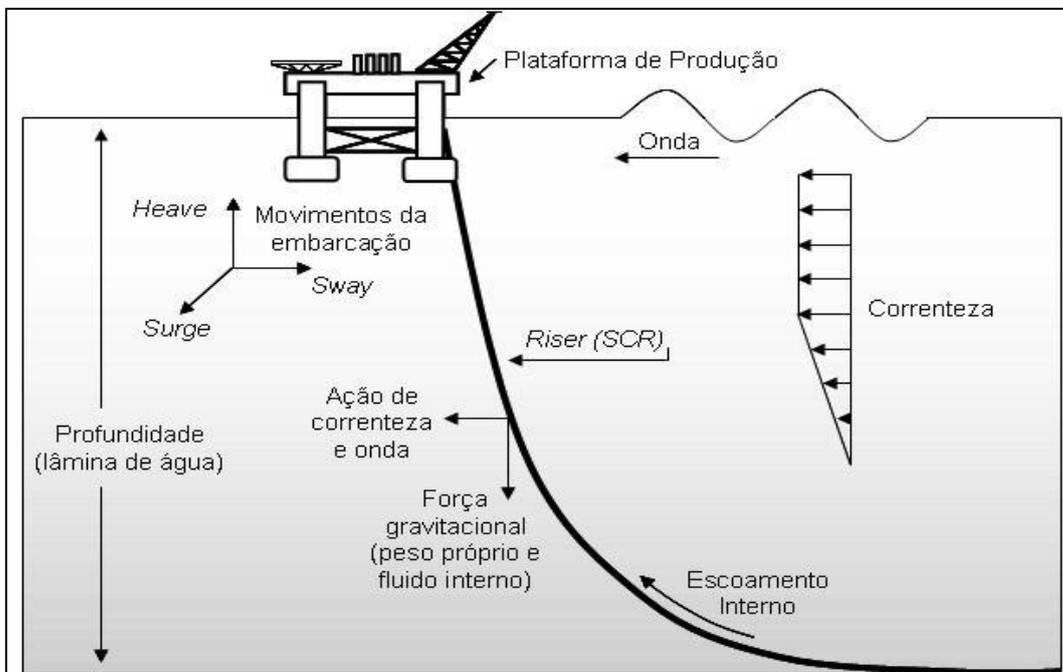


Figura 4 - Análise de tensões atuantes em risers em catenária ⁽¹⁹⁾.

Com isso, falhas por fadiga (definida como uma alteração estrutural progressiva, localizada e permanente em determinados materiais quando submetidos a carregamentos cíclicos ou flutuantes, levando a sua ruptura sob uma carga inferior àquela necessária para fratura em carregamentos estáticos) ⁽²⁰⁾ e corrosão associada com estas solicitações mecânicas são alvo de interesse para a redução de suas ocorrências. Segundo dados da literatura, os pontos de maior suscetibilidade a fadiga em um riser são os pontos de fixação com a embarcação e com a região de contato com o solo marinho (touchdown point – TDP), principalmente neste último, onde não há conexões. No entanto, os danos por fadiga causados aos risers são designadamente maiores nas suas juntas soldadas circunferenciais, onde existe maior favorabilidade a nucleação de trincas de fadiga e conseqüentemente ocorrendo o vazamento dos fluidos transportadores em serviço ^(21,22).

No caso de carregamentos estáticos, surge outro importante fenômeno, a corrosão sob tensão, onde mecanismos de corrosão estão associados simultaneamente a estas solicitações, gerando falha em tensões bem abaixo daquela necessária para o material fraturar.

3.1.2 Seleção de materiais

O emprego de materiais, com alta resistência a corrosão, como a família de aços inoxidáveis e ligas a base de níquel, como revestimento de uma tubulação, esbarra na questão do alto custo em razão dos elevados percentuais de elementos de ligas adicionados para conferir esta propriedade, tais como o níquel, cromo e molibdênio. Para tubos de fornos, tubulações e permutadores de calor tem-se comumente empregado o processo de cladeamento na parte interna com o aço inoxidável 316 e mais recentemente o aço inoxidável 444 ^(23, 8, 24).

A Petrobrás e seus pesquisadores realizaram experiências comparativas sobre a resistência à corrosão de vários tipos de aços expostos a determinados meios com IAT e teores de enxofre conhecidos, na unidade de destilação da Refinaria Presidente Getúlio Vargas REPAR – Araucária PR. A tabela 1 mostra os resultados de taxas de corrosão em mm/ano, onde os melhores resultados são para os aços inoxidáveis austeníticos e para as ligas alumizadas (A 387 T5).

Tabela 1 – Resistência à corrosão de materiais empregados na indústria petroquímica (Adaptado de CAPRA, 2005).

MATERIAL	ELEMENTOS DE LIGA (%)	IAT	S (%)	TAXA DE CORROSÃO (mm/ano)
AISI 1020	0,2C	<0,5	1,5	2,10
A-387-T5	5Cr – 0,5Mo			1,40
A-387-T5 ALUMINIZADO	5Cr – 0,5Mo + Al			<0,5
AISI 410	13Cr			0,70
AISI 430	17Cr			0,48
AISI 304	18Cr – 8Ni			0,10
AISI 316	18Cr – 8Ni – 2,5Mo			<0,05
AISI 317	18Cr – 8Ni – 3,0Mo	>0,5	0,8	<0,05
AÇO C ALUMINIZADO	0,2C + Al	<0,5	1,5	<0,07
A-387-T9	9Cr – 1Mo	>0,5	0,8	0,42

Uma alternativa crescente é a aplicação de revestimentos metálicos em aços carbono de alta resistência e baixa liga (ARBL), capaz de conferir resistência à corrosão simultaneamente com propriedades mecânicas adequadas, sendo de interesse para a indústria petroquímica e objetivo de análise neste trabalho.

Tratamentos superficiais como a aplicação de revestimentos podem atuar como barreira a entrada de agentes corrosivos, melhorar a resistência ao desgaste pelo escoamento de óleo sob pressão, alterar positivamente a tendência de nucleação de trincas por fadiga, melhorar a resposta mediante potenciais de corrosão críticos e de forma geral aumentar a vida útil de equipamentos e estruturas metálicas.

A aplicação de revestimentos por aspersion térmica vem sendo empregado no campo da engenharia em refinarias, prospecção e transporte de hidrocarbonetos, com resultados importantes. Comumente aplicam-se revestimentos de Zn e Al, externamente nas tubulações de aço carbono, como barreira e proteção catódica em tubulações de aço para trabalho em plataformas, assim como clads ou lining com materiais mais nobres, tais como aços inoxidáveis, titânio e mais recentemente nióbio. O emprego de revestimentos diminui o número de ânodos de sacrifício empregado em proteção catódica convencional, pois o emprego associado das duas técnicas diminui a dissolução anódica do revestimento, aumentando sua vida útil. Entretanto a proteção catódica convencional por ânodos de sacrifício conduz a um aumento indesejável de peso e pode expor aços de alta resistência mecânica a fragilização pelo hidrogênio ^(25, 26, 27).

Revestimentos com ligas a base nióbio, aplicados na indústria aeroespacial, estão sendo também testados em aplicações internas nas tubulações, devido às excelentes propriedades de resistência a corrosão em altas temperaturas e propriedades mecânicas favoráveis, vem despertando, portanto, interesse na indústria petroquímica. O domínio do Brasil em relação as reservas de nióbio conduz ao desenvolvimento de novas técnicas e áreas de atuação para este metal.

3.1.3 Aços API

Com a recente demanda por materiais que atendam a necessidade de exploração em novas fontes de petróleo e gás, a aplicação de aços com adequada tenacidade a fratura e simultaneamente boa capacidade de suportar elevados carregamentos em condições de trabalho adversas, amplia o campo de atuação de aços ARBL (alta resistência e baixa liga) ou HSLA (high strength low alloy). Estes aços possuem graus de classificação de acordo com sua resistência ao escoamento e não pela composição química. Sem a adição de grandes teores de elementos de ligas como os aços inoxidáveis e ligas a base de níquel, tornam-se atrativos do ponto de vista econômico, aliando boa soldabilidade, excelente tenacidade e ótima relação resistência- peso ⁽²⁸⁾.

A American Petroleum Institute ⁽²⁹⁾ especifica os aços empregados na indústria petroquímica através da norma API 5L. Os aços laminados a quente fornecidos em bobinas, conforme esta especificação normatizada, atende à fabricação de tubos a serem usados para a fabricação de fluidos variados sob pressão, como petróleo e seus derivados, gás natural e minérios. De acordo com a aplicação, os graus API 5L A e B são usados em tubulações de baixa pressão, enquanto que para os API 5L X42, 46, 52 em diante são empregados para altas pressões. A tabela 2 especifica a composição química dos principais elementos em (%) de peso máximo presente em diversos aços API e a tabela 3 as propriedades mecânicas.

Tabela 2 - Composição química de interesse para aços API 5L (Adaptado de Specification for Pipe Line, API).

Grau	Espessura (mm)	% C máx.	% Mn máx.	P máx	S máx.
API 5LB	2,0 a 12,7	0,22	1,20	0,025	0,015
API 5L X42	3,17 a 12,7		1,30		
API 5L X46			1,40		
API 5L X52					
API 5L X56			1,45		
API 5L X60					
API 5L X65					
API 5L X70			1,65		
API 5L X80			1,85		

Tabela 3 – Especificação das propriedades mecânicas de resistência ao escoamento (Le) e a ruptura em tração (Lr) (Adaptado de Specification for Pipe Line, API).

Grau	Le (MPa)	Lr (MPa)
API 5LB	241-448	414-758
API 5L X42	290-496	
API 5L X46	317-524	
API 5L X52	359-531	
API 5L X56	386-544	
API 5L X60	414-565	
API 5L X65	448-600	
API 5L X70	483-621	

As microestruturas de muitos aços ARBL são formados pela presença de ferrita e perlita, mas podem conter em alguns deles microestruturas do tipo ferrita-bainita, martensita temperada ou bainita ⁽³⁰⁾.

A adição de pequenos teores de elementos microligantes atuam na formação de carbonetos e nitretos responsáveis pela possibilidade de redução dos teores de carbono, o que não seria possível sem estes, devido a perda de resistência mecânica. Contudo, a presença destes elementos permitem o aumento de tenacidade e maior soldabilidade. Tipicamente, os valores destes elementos de liga para estes aços não devem ultrapassar os 0,150% em peso na liga ⁽³¹⁾.

Os mecanismos de endurecimento utilizados nos ARBL incluem o refino de grão, o qual é o único método de refino de grão que pode proporcionar aumento de resistência mecânica e tenacidade conjuntamente. Este método é realizado pela adição de microligantes tais como vanádio, titânio, alumínio e nióbio, os quais causam também endurecimento por solução sólida e precipitação. Outro mecanismo de endurecimento atuante ocorre devido a deformação e aumento do número de discordâncias, elevando a

tensão de escoamento do material. O nióbio é mais favorável ao refino de grão em relação ao vanádio, pela menor solubilidade na austenita e conseqüentemente maior formação de carbetos e nitretos com menores proporções adicionadas. O refino de grão ferrítico é obtido durante a laminação a quente, onde a austenita tem seu crescimento de grão restringido na etapa de recristalização pela ação de precipitados em temperaturas controladas ⁽³¹⁾.

3.2 Nióbio

Após a descoberta em 1950, quase que simultaneamente, em depósitos no Canadá (Oka) e no Brasil (Araxá – MG) o nióbio ganhou relevância no cenário mundial, com abundância de produção primária do metal e larga aplicação em desenvolvimento de materiais de engenharia, destacando-se as ligas especiais para a indústria espacial e nuclear ⁽³²⁾.

O Brasil é o maior produtor de nióbio no mundo, com cerca de 96% da produção mundial, possuindo 90% das reservas mundiais (5,2 milhões de toneladas de óxido de nióbio). Com 96,3% das reservas em Minas Gerais, a Companhia brasileira de Metalurgia e Mineração – CBMM detém a maior parte da extração e produção de nióbio nacional. A produção nacional vem crescendo devido ao aquecimento no mercado de ferroligas, provocado pela elevada expansão do PIB dos países asiáticos e pelo aumento da produção mundial de aço bruto. O gráfico da figura 5 compara as cotações dos preços de alguns metais empregados em revestimentos metálicos, aplicados tipicamente sobre substratos de aço carbono, podendo-se acompanhar e comparar o valor de mercado para o nióbio em relação aos demais ^(33, 34). Observa-se que o nióbio possui valor de mercado mais próximo ao do níquel, metal amplamente empregado em aços inoxidáveis e superligas.

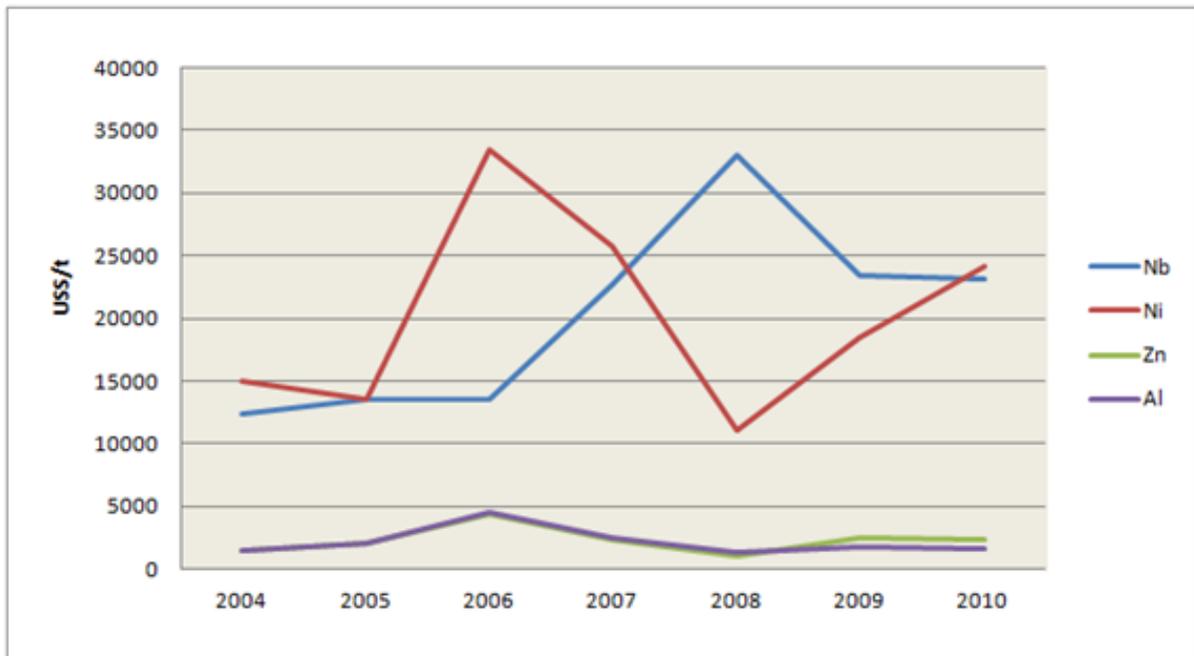


Figura 5 – Evolução do preço dos metais em US\$/t ⁽³³⁾

A principal aplicação do nióbio é como elemento de liga em aços baixa liga e alta resistência (ARBL ou HSLA), utilizados em tubulações de grandes diâmetros, usados em diversos segmentos de ramo de atuação, petroquímica, construção civil, automobilística, entre outros ⁽³²⁾.

3.2.1 Propriedades físicas e mecânicas

O metal nióbio encontra-se por natureza associado com o tântalo (Ta), obtido a partir de minérios como a columbita-tantalita, o pirocloro e a loparita⁽³²⁾. É considerado um metal refratário, denominação que implica ponto de fusão superior ao do ferro. Seu ponto de fusão é 2468°C e sua densidade levemente superior ao do ferro, de 8,55 g/cm³, valor considerado moderado em comparação aos outros metais refratários. Seu aspecto metálico apresenta-se com coloração cinza e de brilho platinado quando polido. A estrutura cristalina é cúbica de corpo centrado (ccc) e é considerado um metal de baixa dureza e de alta ductilidade ^(35,36).

As propriedades físicas e químicas do nióbio (tabela 4) dependem intensamente da pureza do metal, principalmente em relação a presença de elementos intersticiais, como oxigênio, hidrogênio, carbono e nitrogênio ^(35,36).

Tabela 4 – Propriedades físicas (Adaptado de GRAHAM, 2005).

Propriedades	Valores
Massa atômica (u)	92,9064
Densidade (g/cm ³)	8,57
Ponto de fusão (°C)	2468
Ponto de ebulição (°C)	4927
Coefficiente de expansão térmica (10 ⁻⁵ /°C)	0,73
Calor específico (J/Kg.°C)	265
Condutividade térmica (W/m.°C)	53,7
Estrutura Cristalina	ccc

As principais propriedades mecânicas do nióbio podem ser verificadas nas tabelas 5 e 6, e comparadas com as do aço carbono ASTM A-516 Gr 60 empregado em vasos de pressão para serviços em baixa e moderada temperatura ^(37,44).

Tabela 5 – Propriedades mecânicas do nióbio e do aço ASTM A-516 Gr.60 (Adaptado de A 516/A516M – 06, 2006).

Propriedade	Nb	ASTM A-516 Gr.60
Tensão de tração (MPa)	275	415 a 550
Tensão de escoamento (MPa)	207	220
Alongamento (%)	15	25

Tabela 6 – Propriedades mecânicas do nióbio (Adaptado de GRAHAM, 2005).

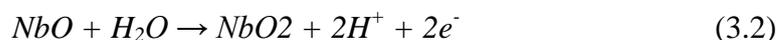
Recozido	Limite de resistência	195 MPa
	Tensão de escoamento	105 MPa
	Alongamento	30%
	Redução de área	90%
Trabalhado a frio	Limite de resistência	585 MPa
	Alongamento	5 %
Dureza	Recozido	60 HV
	Trabalhado a frio	150 HV
Módulo de Elasticidade	Tração	103
	Cisalhamento	37,5
Temp. de Recristalização		1073-1373 K

3.2.2 Resistência à corrosão

O nióbio apresenta elevada resistência à corrosão, formando uma camada passiva que pode ser composta de pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), dióxido de nióbio (NbO₂) ou óxido de nióbio (NbO), podendo ser uma mistura dos três. A excelente resistência à corrosão do nióbio em diversos meios é atribuída, pela literatura, à

presença de um filme superficial de óxido estável (Nb_2O_5), protetor e fortemente aderente que se forma instantaneamente ao ar ⁽³⁸⁾.

Os óxidos NbO_2 e NbO são instáveis em água e soluções aquosas. Entretanto, o Nb_2O_5 resistente em presença de ácido nítrico e clorídrico, sendo completamente resistente a corrosão ao ácido nítrico a 70% em 250°C. Em soluções de ácido sulfúrico e ácido fosfórico com baixas concentrações apresenta boa resistência à corrosão. Entretanto, em soluções alcalinas concentradas e em ácido fosfórico e fluorídrico é atacado ⁽³⁸⁾. As reações abaixo descrevem a formação destes óxidos, através das equações 3.1, 3.2 e 3.3:



O diagrama de Pourbaix, representado na figura 6, mostra as condições de estabilidade termodinâmica do sistema Nb-H₂O a 25°C, o qual ocorre na presença de água e em soluções aquosas, isentas de substâncias formadoras de complexos solúveis com o nióbio ⁽³⁹⁾.

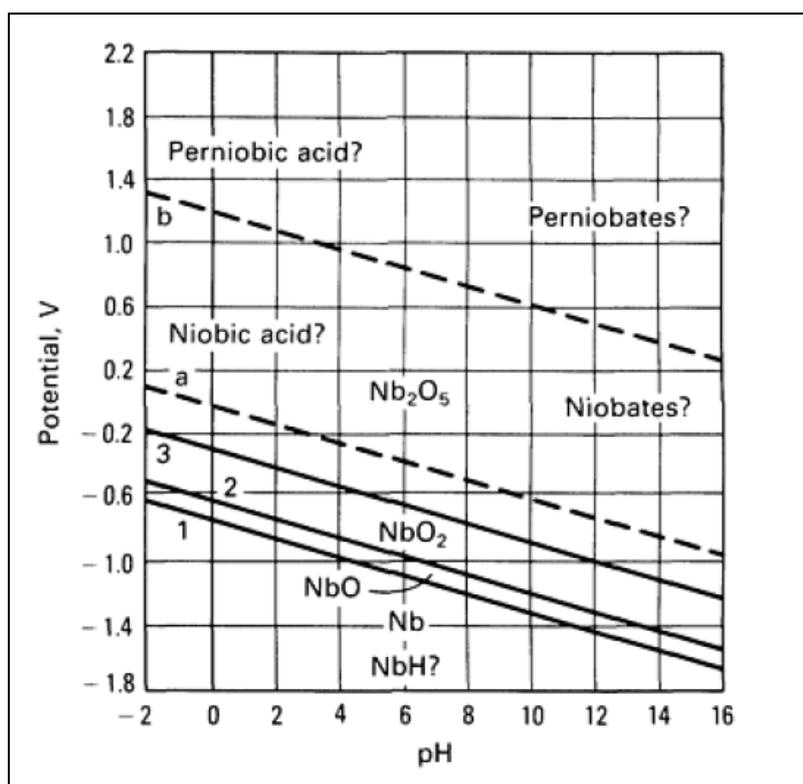


Figura 6 – Diagrama de Pourbaix para o sistema Nb-H₂O ⁽³⁹⁾.

Verifica-se o domínio do Nb_2O_5 em toda a faixa de pH e a tendência de passivação, tanto em meios oxidantes quanto em meios redutores. A camada passiva contribui para reduzir a aceleração de hidrogênio monoatômico, o qual pode ser absorvido quando o metal é exposto através de falhas na camada oxidada, sofrendo fragilização devido à precipitação do hidretos. Na figura 7 pode-se verificar o diagrama de fases Nb-O onde tem-se as fases que podem existir de acordo com a solubilidade do oxigênio no nióbio ⁽⁴⁰⁾.

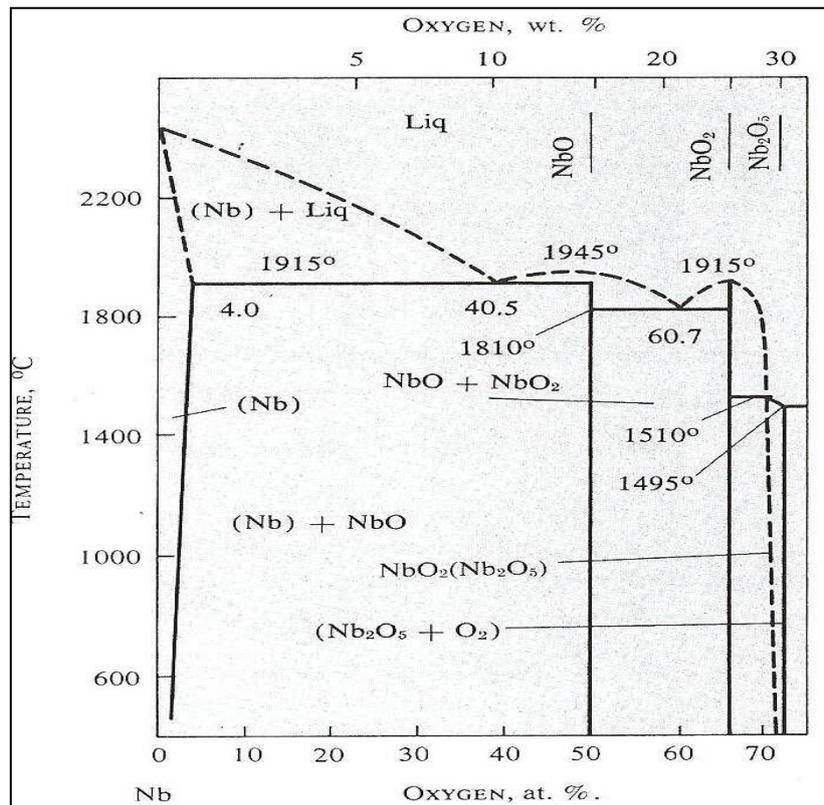


Figura 7 – Diagrama de fases Nb-O ⁽⁴⁰⁾.

O nióbio quando reage com o oxigênio sofre também aumento de resistência à tração e dureza, devido ao aumento de ligação interatômica, verificado na tabela 7. A elongação entretanto sofre redução.

Tabela 7 - Relação entre dureza e teor de oxigênio adicionado ao nióbio ⁽⁴⁰⁾.

Teor de Oxigênio (%)	0,03	0,16	0,21	0,28	0,32	0,37	0,41	0,56
Dureza (HV)	87	194	208	248	280	315	330	390

Na presença de oxigênio puro a 390°C o nióbio sofre ataque severo com fragilização do material. O nióbio possui boa resistência a cloretos, não sofrendo ataque em solução de cloreto férrico 10% à temperatura ambiente, com resistência similar ao tântalo em soluções salinas ⁽³⁸⁾.

O trabalho de Hsieh et al ⁽⁴¹⁾ avaliou o comportamento eletroquímico de um revestimento de Nb sobre aço 316L em meio aerado de 3% NaCl à temperatura ambiente. Na figura 8 pode-se comparar as curvas obtidas, destacando-se a ausência de formação de pites e aumento da faixa de passivação para o revestimento de nióbio na varredura de potencial realizada.

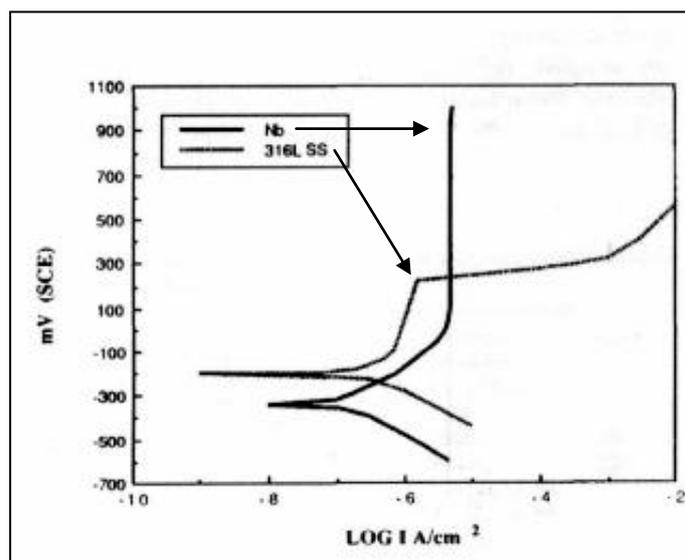


Figura 8 – Curvas de polarização do aço AISI 316L revestido com Nb e sem revestimento ⁽⁴¹⁾.

O comportamento do nióbio em diferentes meios corrosivos pode ser comparado com outros metais (Zr, Ta e Ti) na tabela 8 ⁽³⁸⁾.

Tabela 8 – Comparação qualitativa da resistência a corrosão do Nb com Zr, Ta e Ti em diferentes meios ⁽³⁸⁾.

Meio	Nióbio	Zircônio	Tântalo	Titânio
HCl	regular	excelente	excelente	ruim
H ₂ SO ₄	regular	bom	excelente	ruim
Oxidante sem Cl ⁻	excelente	excelente	excelente	excelente
Oxidante com Cl ⁻	excelente	ruim	excelente	excelente
HNO ₃	excelente	excelente	excelente	bom
H ₂ O ₂	bom	excelente	excelente	bom
Ácido com F ⁻	bom	ruim	ruim	ruim
Ácido acético	excelente	excelente	excelente	excelente
NaOH	fragilização	bom	fragilização	fragilização

O trabalho de Carvalho et al ⁽⁷⁾ analisou o comportamento do nióbio frente a corrosão naftênica, utilizando ensaios em autoclave. Foram feitos ensaios para testar a resistência do Nb metálico em petróleo com IAT igual a 1,33 mg KOH/g. As taxas de corrosão encontradas foram bem inferiores àquelas encontradas para os outros aços utilizados, conforme mostra a figura 9:

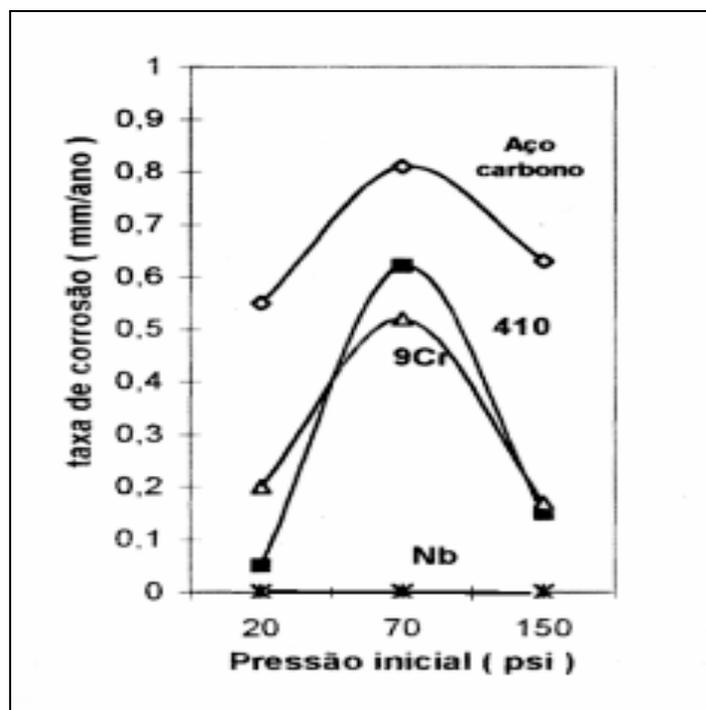


Figura 9 – Comportamento de materiais ensaiados em autoclave (T =320°C e IAT=1,33 mgKOH/g) ⁽⁷⁾.

3.3 Aspersão térmica

A aplicação de revestimentos protetores aplicados através da Aspersão Térmica tem como objetivo diminuir as taxas de desgaste e aumentar a resistência à corrosão dos materiais, peças, e componentes estruturais. Também é utilizada em peças que requeiram isolamento térmico, isolamento elétrico e compatibilidade biológica ⁽⁴²⁾.

Adicionalmente, também é importante dispendir menor custo em relação as diferentes formas de se proteger uma superfície metálica e obter maior proteção quanto ao meio agressivo em exposição ⁽⁴³⁾. Grande parte dos metais estáveis em temperaturas elevadas podem ser aspergidos por pelo menos um dos tipos de processos de AT (aspersão térmica), incluindo intermetálicos, materiais cerâmicos, alguns polímeros ⁽⁴⁴⁾.

Os materiais de deposição são fundidos ou aquecidos em uma fonte de calor gerada no bico de uma pistola apropriada por meio de combustão de gases, de arco elétrico ou por plasma. O fluxograma da figura 10 exemplifica os diferentes processos de AT e suas fontes de calor:

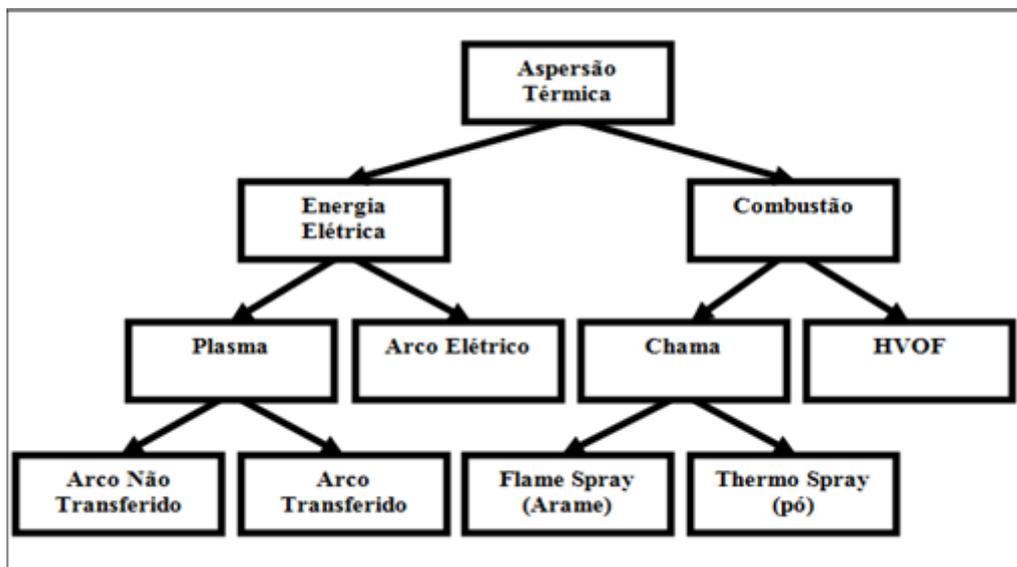


Figura 10 - Fluxograma com a classificação dos processos de AT segundo sua fonte de calor.

Imediatamente após a fusão, o material finamente atomizado é acelerado por gases sob pressão contra a superfície a ser revestida, atingindo-a no estado fundido ou semi-fundido. Ao se chocarem contra a superfície, as partículas achatam-se e aderem ao material base e na seqüência sobre as partículas já existentes, originando-se assim uma

camada de estrutura típica e diferente de qualquer outra forma metalúrgica. Essas camadas são constituídas de pequenas partículas achatadas em direção paralela ao substrato, com estrutura típica lamelar contendo inclusões de óxidos, vazios e porosidade, conforme esquematização da figura 11:

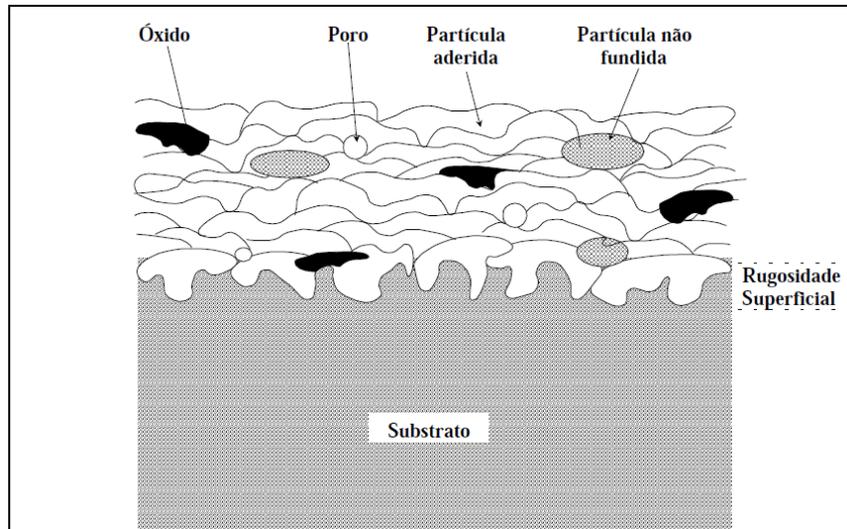


Figura 11 - Formação de um revestimento por aspersão térmica ⁽⁴⁷⁾.

Os revestimentos por aspersão são formados pelo impacto, deformação e rápida solidificação destas partículas. As menores partículas, projetadas com energia cinética elevada e maior probabilidade de fusão das mesmas, tem uma maior molhabilidade e deformam-se mais facilmente no impacto aumentando a densidade do revestimento e reduzindo a porosidade. No entanto, ao possuir uma maior relação área superficial/volume reagem mais facilmente com o oxigênio e oxidam mais que as partículas de tamanhos maiores. Por outro lado, as partículas menores têm uma maior velocidade, um menor tempo de vôo e menores tempos para a reação de oxidação. Então, pode-se afirmar que uma correta seleção dos parâmetros de aspersão pode ocasionar uma maior ou menor quantidade de poros e óxidos presentes no revestimento ⁽⁴⁵⁾.

A ligação entre o substrato e o revestimento pode ocorrer pelo ancoramento entre as cavidades de uma superfície rugosa e as partículas depositadas, promovendo uma ligação mecânica. A difusão de átomos e a conseqüente formação de fases intermetálicas quando ocorre fusão e diluição do substrato, proporciona que soluções sólidas e precipitados estabeleçam ligações de caráter metalúrgico, as quais estabelecem propriedades mecânicas e corrosivas.

Em relação a qualidade destes revestimentos, como fator de interesse, o trabalho de Godoy e seus colaboradores ⁽⁴⁶⁾ sobre tensões residuais em recobrimentos obtidos por AT, destaca duas fontes significativas ao surgimento destas tensões. A primeira devido ao resfriamento brusco sofrido pelas partículas depositadas, de sua temperatura máxima até a atingida ao se chocar contra o substrato. A segunda ocorre pela diferença de coeficiente de expansão térmica do material de recobrimento e do substrato.

3.3.1 Comparação entre os processos de aspersão térmica

As variações básicas nos processos de aspersão térmica se referem ao material a ser aplicado, ao método de aquecimento e ao método de aceleração das partículas em direção ao substrato ⁽⁴⁷⁾.

Geralmente nos processos de AT de uso industrial, a distância entre o bico da tocha de aplicação em processos de AT varia geralmente entre 100 e 300 mm, influenciando na aderência adequada requerida ao substrato.

Os processos de AT influenciam na qualidade final de um revestimento. A tabela 9 apresenta uma comparação entre os processos, podendo-se verificar a contribuição de cada tipo de processo para as principais características e propriedades objetivadas na obtenção de um revestimento ⁽⁴⁸⁾.

Tabela 9 - Comparação das propriedades e características obtidas em cada tipo de processo de aspersão térmica (Adaptado de Thorpe, 1993)

Propriedade	Vazão de gases (m ³ /h)	T (°C) média	Gás de proteção	V (m/s) impacto	Aderência (1 a 10)	Coesão	Teor de óxidos (%)
Processo							
Chama (pó)	11	2200	CO, CO ₂	30	3	baixa	6
Arco (arame)	71	5500	N ₂ , O ₂	240	6	alta	0,5-3
Plasma	4,2	5500	N ₂ , Ar, H ₂ , O ₂	240	6	alta	0,5-1
HVOF	28-57	3100	N ₂ , CO, CO ₂	610-1060	8	Muito alta	0,2
Plasma de alta energia	17-28	8300	N ₂ , Ar, H ₂ , O ₂	240-610	8	Muito alta	0,1

Observa-se melhor desempenho para os processos a plasma e HVOF, com baixo teor de óxidos, melhor aderência e coesão para revestimentos obtidos por estes processos, aliando ainda baixo custo em relação aos demais.

A qualidade e propriedades específicas superficiais de um revestimento são definidas de acordo com as características do metal de deposição e substrato, os quais restringem o tipo de processo de aspensão térmica empregado. Podendo garantir um revestimento com excelentes propriedades mecânicas e metalúrgicas responsáveis por boas respostas em mecanismos atuantes em fadiga, desgaste, trabalho em altas temperaturas e meios corrosivos ⁽⁴⁹⁾.

Os processos de AT caracterizam-se por apresentarem vantagens em relação aos outros tipos de tratamentos superficiais, segundo Menezes ⁽⁵⁰⁾:

- i) revestimento sem necessidade de cura, conferindo proteção anticorrosiva imediata;
- ii) grande adesão para aplicação de selantes ou pintura subsequente, sendo um processo rápido e de fácil manutenção;
- iii) não emite compostos voláteis;
- iv) controle fácil de matéria-prima quando comparado às tintas;
- v) possibilidade de aplicação em temperaturas próximas de 0°C;
- vi) boa resistência e integridade em regiões de aplicação de soldagem posteriores à metalização;
- vii) resistência à radiação ultravioleta, não se degradando;
- viii) mínima degradação metalúrgica do substrato.

A temperatura atingida nos diferentes processos de AT, juntamente com a velocidade de saída e os gases empregados no transporte destas partículas atomizadas influenciam significativamente na característica do revestimento.

Processo de Aspensão Térmica a Plasma (PS)

A aplicação de revestimentos por AT foi impulsionado pelo desenvolvimento da indústria espacial. Para fusão de materiais em maiores temperaturas, tais como carbetos e cerâmicos, era necessário empregar algum processo com maior capacidade de aquecimento, em relação as alcançadas em processos via chama de gás ou arco elétrico

⁽⁴⁴⁾. Neste contexto, o desenvolvimento de aspersão a plasma baseou-se na elevação do nível energético de gases di ou poliatômicos para plasma, dividindo-se em dois estágios. Primeiramente ocorre a dissociação das moléculas para átomos independentes e posteriormente com o fornecimento contínuo de energia, os átomos são ionizados ⁽⁴⁴⁾.

Existem dois modos de formação de plasma, arco transferido e arco não transferido. No primeiro o arco fecha o circuito com a peça de trabalho e no segundo o arco se estabelece entre o eletrodo e o orifício constringido, ficando a peça de trabalho de fora do circuito elétrico.

Nesses processos, um gás ou mistura de gases passa através de um arco elétrico de alta corrente. A temperaturas suficientemente altas o gás torna-se ionizado, e as colisões entre os íons e elétrons geram energia radiante. Em geral, nitrogênio ou argônio são usados como gás de plasma, podendo conter adições de hidrogênio ou hélio para aumentar sua potência e velocidade ⁽⁵¹⁾.

A pistola para aspersão a plasma, figura 12, possui um gás ou uma mistura de gases passando através de um arco elétrico anular que se forma entre um eletrodo central de tungstênio (cátodo) e o orifício de um bico de cobre (ânodo). O gás é aquecido nesse arco elétrico e absorve a energia necessária para a dissociação e ionização de suas moléculas, dando origem ao plasma.

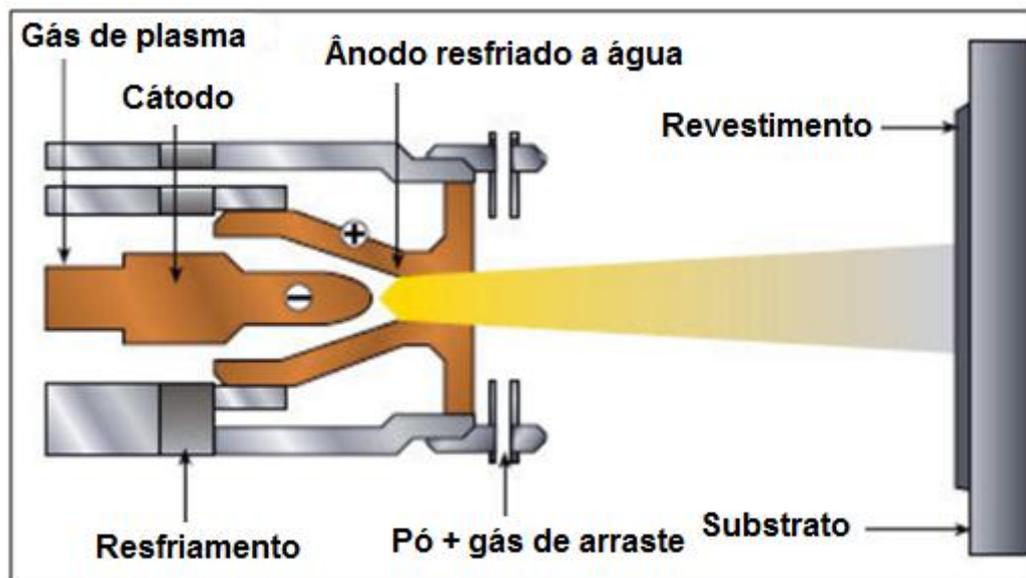


Figura 12 – Esquema de uma pistola de aspersão térmica a plasma de arco não transferido ⁽⁵¹⁾.

Na saída da pistola, as moléculas do gás liberam a energia absorvida durante a formação do plasma e retornam para a forma original, mais estável. Este processo cria

uma zona de altíssima temperatura onde é injetado o pó. Este é fundido, superaquecido e pulverizado a altas velocidades. A quantidade de energia, a temperatura e a velocidade do jato de plasma são controladas pelo tipo de bico empregado, pela corrente elétrica, pelo balanceamento da mistura de gases e pelo fluxo destes gases ⁽⁴⁴⁾.

3.3.2 Preparação da superfície

Antes da aplicação dos revestimentos, deve-se primeiramente proceder com a limpeza dos contaminantes do substrato, tais como óleos, graxas, tintas, óxidos, umidade, pois estes interferem na adesão do revestimento. O jateamento abrasivo com alumina (Al_2O_3) é bastante empregado industrialmente, com boa resposta na aderência dos revestimentos aplicados. Também pode-se empregar granalha de aço para jateamento abrasivo, com grau de preparação superficial Sa3 segundo a norma Swedish Standard SIS 05599900/1967, adequando a limpeza e rugosidade ao filme a depositar ⁽⁵²⁾.

De acordo com a norma da Petrobras N-2568 (2004), para garantir a rugosidade e limpeza necessárias, o ângulo do jato abrasivo situa-se entre 75° e 90° , a uma distância do bocal da pistola de aspersão ao substrato de 100 a 300 mm e duração de jateamento de 3 a 4 s. A rugosidade (R_y) ideal do substrato, ainda de acordo com a norma N-2568 ⁽⁵³⁾ (2004) deve estar entre 75 e 120 μm , está relacionada com a eficiência de ancoragem mecânica do revestimento proposto, e é tipicamente obtida por jateamento abrasivo com óxido de alumínio.

O pré-aquecimento do substrato é também uma prática importante para a aspersão térmica, pois com isso é possível reduzir a taxa de resfriamento das partículas depositadas e conseqüentemente o surgimento excessivo de tensões residuais. Além disso, espera-se um melhor espalhamento das lamelas, gerando melhor ancoragem e aderência do revestimento ao substrato ⁽⁵⁰⁾. Como ação secundária, espera-se a volatilização de resíduos remanescentes de umidade, óleos e graxas presentes no substrato.

A tabela 10 mostra os respectivos processos de preparação superficial para cada processo de aspersão térmica ⁽³⁹⁾:

Tabela 10 - Comparação de parâmetros obtidos e preparação da superfície em diferentes processos de aspersão térmica (Adaptado de ASM Metals HandBook. Corrosion).

Processo	Materiais	Material de Alimentação	Preparação da Superfície	Temperatura do Substrato [°C]	Velocidade das Partículas [m/s]
Chama	Metálicos	Arame	Decapagem ou jateamento	95-135	230-295
HVOF	Metálicos, cermets e alguns cerâmicos	Pó	Jateamento	95-150	100-550
Arco	Metálicos	Arame	Decapagem ou jateamento	50-120	240
Plasma com arco transferido	Metálicos	Pó	Fusão do metal de base	Fusão do metal de base	490
Plasma com arco não transferido	Metálicos, cerâmicos, plásticos e compósitos	Pó	Decapagem ou jateamento	95-120	240-560

3.3.4 Características dos revestimentos metálicos aspergidos termicamente

Revestimentos metálicos aplicados por aspersão térmica com ligas a base de zinco e alumínio são tradicionalmente empregados em proteção contra corrosão de estruturas em presença de água do mar. A proteção ocorre simultaneamente por proteção catódica e barreira contra agentes corrosivos, sendo o revestimento menos nobre ou mais nobre, respectivamente. Pode ocorrer proteção por barreira com materiais menos nobres, desde que ocorra formação de camada passiva aderente e de rápida cinética de formação. Entretanto, a aplicação destes revestimentos limita-se as regiões externas de tubulações e equipamentos expostos à soluções salinas. Efeitos de tensões cíclicas, potenciais catódicos, agentes corrosivos e escoamento de soluções com partículas causadoras de desgaste em revestimentos, merecem mais aprofundamento nos mecanismos atuantes quando solicitados a proteger e manter a integridade de outros materiais.

Em revestimentos que precisam impedir a entrada de agentes corrosivos, a integridade física do mesmo é fundamental em trabalho, visto que a existência de defeitos como poros, vazios, trincas podem causar ou facilitar a dissolução do filme e a

corrosão localizada pode ocorrer. No caso de revestimentos anódicos, geralmente ao aço, como o zinco por exemplo, os defeitos nos filmes de revestimento não são críticos, pois eles se corroerão primeiramente em relação ao substrato catódico.

A figura 13 mostra o efeito da porosidade frente ao comportamento do potencial eletroquímico em corrosão, para um revestimento menos nobre que o substrato. Observa-se a dependência da taxa de corrosão com a corrente anódica total, resultante da exposição do substrato em função do número de poros.

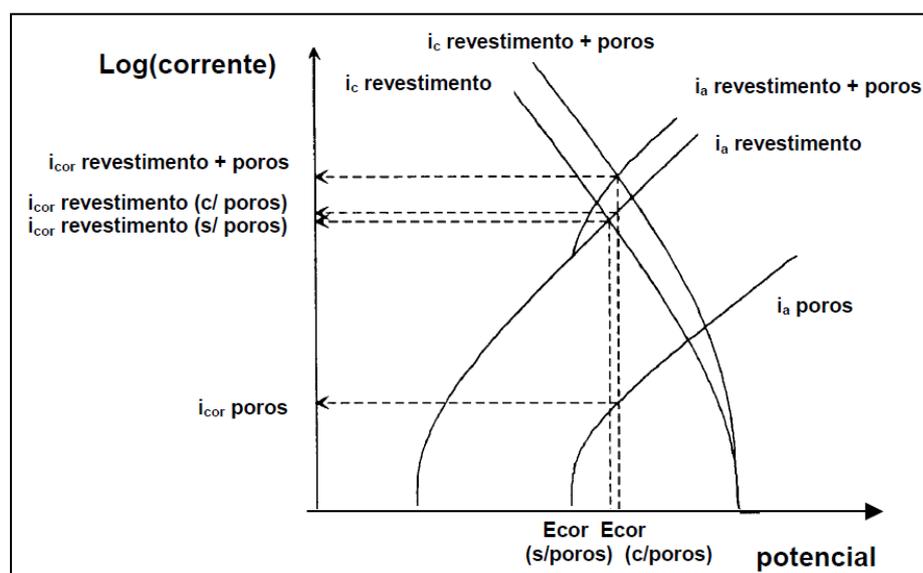


Figura 13 - Efeito da porosidade em revestimento menos nobre que seu substrato ⁽⁵⁴⁾ .

Aderência

A aderência é uma propriedade requerida nos revestimentos aspergidos, principalmente para aplicações não estáticas, onde as lamelas são ancoradas no substrato e adquirem forças coesivas devido a aplicação de calor e pressão durante a sua deposição. Os fatores como limpeza, pré-aquecimento do substrato, jateamento abrasivo, proteção atmosférica pela presença de gases inertes e minimização da presença de defeitos no revestimento contribuem para uma adequada aderência.

Os ensaios de dobramento a 180° são bastante empregados para qualificar a aderência e ductilidade, onde o surgimento de trincas ou deslocamentos do revestimentos é avaliado através de lupa com aumento de 10 X ou mesmo a olho nu ⁽⁵⁰⁾ .

A norma Petrobras N-2568 (2004) expõe os critérios de aceitação para os ensaios de dobramento:

- Ideal: sem microtrincas;
- Marginal: com microtrincas mas sem desgarramento ou deslocamento da camada;
- Rejeitada: com trincas, fendas e deslocamento da camada;

Adicionalmente, a resistência a adesão, segundo Marques (2003), aumenta em geral com o aumento da rugosidade (Ra) até 10 µm, continuando a aumentar a taxas menores para rugosidades acima deste valor. A melhor resistência a adesão está associada a dimensões de rugosidade da ordem de $\frac{3}{4}$ do diâmetro das partículas usadas. Além do tipo e tamanho do abrasivo, outras variáveis são importantes na obtenção de uma superfície com rugosidade adequada, tais como: pressão de ar, ângulo de jateamento, distância e tempo.

Porosidade

A porosidade é um fator crítico para os revestimentos aspergidos, principalmente se este for catódico em relação ao material a se proteger. Vreijling ⁽⁵⁴⁾ classificou os tipos de porosidades e suas causas:

- Porosidade do tipo 1: formada entre as lamelas, relacionado com o tamanho, forma das partículas e ao tipo de material;
- Porosidade do tipo 2: aprisionamento de bolsas de gás gerado pela turbulência do fluxo de gás;
- Porosidade do tipo 3: dissolução do gás no metal fundido;
- Porosidade do tipo 4: desintegração das partículas sólidas pelo impacto;
- Porosidade do tipo 5: condensação de partículas parcialmente evaporadas e contendo resíduos de pó;
- Porosidade do tipo 6: contração do revestimento durante a solidificação;
- Porosidade do tipo 7: microtrincas nas lamelas.

Oxidação

O mecanismo de oxidação das partículas depositadas, pela exposição ao ar e aquecimento simultaneamente, é responsável pela formação de fases escuras e alongadas. A dureza é acentuadamente elevada pela formação de óxidos, reduzindo a aderência e forças coesivas do revestimento.

Em relação as partículas, ao possuir uma maior relação área superficial/volume, elas reagem mais facilmente com o oxigênio e oxidam mais que as partículas de tamanhos maiores. Por outro lado, as partículas menores têm uma maior velocidade, um menor tempo de voo e menores tempos para a reação de oxidação.

Para minimizar a oxidação pode-se ajustar o fluxo e extensão da atmosfera protetora durante a aspersão, aumentar a velocidade das partículas (redução da cinética das reações), controlar a distância entre substrato-tocha e adequar o tamanho das partículas (redução da razão superfície/volume)⁽⁵⁰⁾. Em relação a obtenção de revestimentos por AT como estudo de desenvolvimento e análise de comportamento frente à corrosão, alguns estudos podem ser citados.

Paredes et al.⁽⁵²⁾ analisou revestimentos de Al obtidos por aspersão a chama (FS), arco elétrico (FSP) e HVOF. O substrato foi aço AISI 1020 preparado com jateamento abrasivo com óxido de Al branco de granulometria 30, Alundum 38A, com distância 100mm e pressão 100psi. A espessura média obtida no revestimento foi de 380 µm. O Al depositado por HVOF caracterizou-se por possuir mais aderência e menos porosidade. Já para FS, as baixas velocidades de transferência de partículas causaram baixa aderência e densidade no revestimento, indicando a necessidade de emprego de refusão do substrato. Para FSP as partículas fundidas difundiram no substrato, rompendo o filme óxido, obtendo ligações metalúrgicas com o substrato.

D'Oliveira et al.⁽⁵⁵⁾ estudou a obtenção de revestimentos de intermetálicos de Fe-Nb por aspersão térmica com plasma de arco transferido (PTA), com deposição de Fe-40wt%Nb e Fe-60wt%Nb sobre chapa de 12mm de substrato AISI 1020, variando a corrente entre 130-220 A. A espessura do revestimento foi da ordem de 1,5-2,0mm. Observou-se a dependência de maiores intensidades de correntes para microestruturas e propriedades mais favoráveis, isentas de trincas e porosidades, superiores a outros trabalhos com ligas de Fe/Al ou Co e Ni. Notou-se, para intensidades de correntes maiores, a presença de partículas de segunda fase precipitadas em zonas mais profundas da poça de fusão, com baixa tenacidade. A adição de maiores teores de Nb aumentaram

a dureza e reduziram a tenacidade do revestimento. A tabela 11 exhibe os parâmetros utilizados.

Tabela 11 – Parâmetros utilizados na deposição via PTA (Adaptado de D’Oliveira, 2007).

Parâmetros	Valores
Fluxo de gás de plasma	2,0 l/min
Gás de proteção	15,0 l/min
Gás de alimentação	2,0 l/min
Distância tocha/material de base	10 mm
Taxa de deposição	const. em volume
Velocidade	10 cm/min
Corrente	130-230 A

Mariano et al ⁽⁵⁶⁾ analisaram o desenvolvimento de revestimento com nióbio metálico por aspersão térmica a chama, a partir do pó deste metal com granulometria na faixa de 45 µm, em corpos de prova de aço 1020 preparados com pré-aquecimento a 120°C e jateamento com óxido de Al branco (pressão de 100 psi e granulometria 36 /Alundum 38 A). O revestimento obtido foi caracterizado quanto a aderência em ensaio de dobramento, conforme norma da Petrobras N-2658 (2004), não apresentando trincas a olho nu, a não ser com aumento de 10x. A tabela 12 apresenta os parâmetros de processo empregados e a figura 14 a micrografia do revestimento. Nesta, pode-se visualizar as lamelas formadas nas camadas do revestimento, assim como presença de poros e vazios.

Tabela 12 – Parâmetros de aspersão térmica a chama para deposição de nióbio sobre aço 1020 (Adaptado de MARIANO, 2008).

Parâmetros	Valores
Pré-aquecimento	120°C
Fluxo de oxigênio	45 m ³ pés/h
Fluxo de acetileno	55 m ³ pés/h
Fluxo de nitrogênio	10 m ³ pés/h
Taxa de alimentação	20 g/min
Número de passes	2
Distância	150 mm

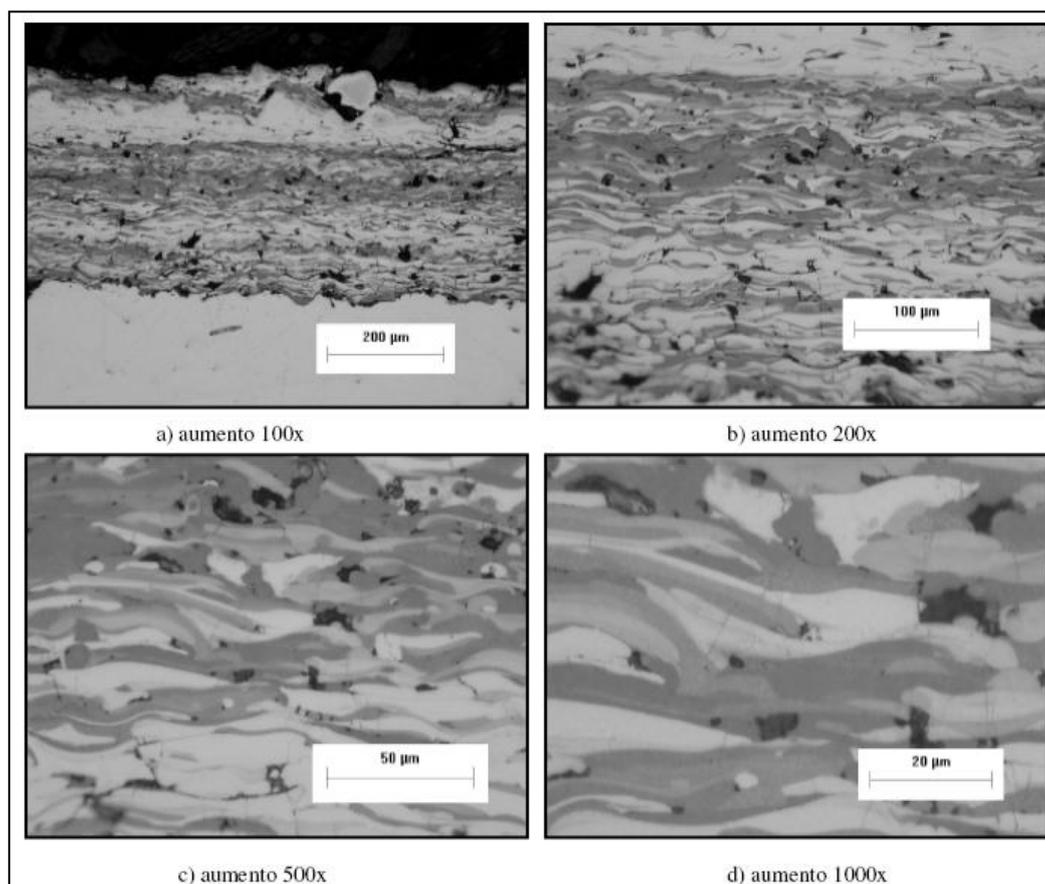


Figura 14 – Micrografias obtidas por microscopia ótica da secção transversal do revestimento de Nb⁽⁵⁶⁾.

O trabalho de Tavares et al.⁽⁵⁷⁾ foi analisar a deposição de Nb₂O₅ em pó por aspersão térmica a chama sobre permutadores de calor, fornos e tanques de armazenamento de óleos na Petrobras – REDUC RJ, com análise por inspeção visual dos equipamentos revestidos após período de cinco anos, comparativamente com outros sem revestimento. A aplicação do revestimento foi realizada entre 2002 e 2004 em

conjunto com o pesquisador Miranda, o qual patenteou esta técnica com o título de Composições e Revestimentos á base de Nióbio, seus óxidos e Ligas aplicados por Aspersão Térmica e seu uso como Anticorrosivo (PCT/BR/02/00152 11/2002; WO 2004/022806-A1 03/2004; EP 02776627-8US). A figura 15 revela a aplicação do revestimento com a pistola a chama.



Figura 15 – Aplicação do Nb_2O_5 por aspersão térmica a chama oxiacetilênica ⁽⁵⁷⁾.

O revestimento inspecionado após cinco anos em operação apresentou bom desempenho, com algumas descolações e sinais de desgaste, possivelmente por falhas no processo e ou na rugosidade inicial do substrato.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Análise do aço API 5L X65

O material de base estudado neste trabalho é o aço API 5L X65, fabricado pela empresa Mannesman, em forma de tubo e com diâmetro de 170 mm e espessura de 12,7 mm.

A análise química foi realizada através de um espectrômetro de emissão ótica modelo Spectrolab tipo LAVFA 18B, da Spectro. O aparelho é calibrado com padrões spectro de acordo com a norma DIN ISO 100012.1.

As propriedades mecânicas foram obtidas por ensaio de tração na máquina universal de tração EMIC modelo DL 2000, no LAPEC/UFRGS.

A caracterização microestrutural do material como recebido foi realizada para avaliação e confirmação do processo de fabricação do mesmo, quanto ao tratamento térmico realizado e microestrutura obtida. A caracterização seguiu o procedimento metalográfico padrão para revelação dos contornos de grão, sendo as amostras atacadas com o ácido Nital 2%.

4.2 Análise do nióbio (pó)

O nióbio em pó foi analisado quanto a granulometria através do equipamento da marca CILAS (modelo 1064), no laboratório LAPROM/UFRGS. A composição química foi obtida diretamente pelo fornecedor e comprovada por análise de difração de raios X.

A morfologia foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em um equipamento JOEL 5800.

4.3 Preparação dos corpos de prova

Para obtenção dos corpos de prova, uma parte do tubo foi destinado para usinagem. A geometria do corpo de prova empregado para a obtenção dos revestimentos foi: comprimento (L) 120 mm, largura (B) 20mm e espessura (E) 11,5mm.

A preparação dos corpos de prova para a aspersion térmica foi realizada procedendo-se os passos abaixo e a figura 16 mostra o aspecto do corpo de prova após jateamento abrasivo, empregando pressão de 75 psi, distância aproximada de 100 mm, tempo de 5s, granulometria 30/Alundum 38A e ângulo de 90°.

- i. Limpeza com acetona;
- ii. Jateamento abrasivo com óxido de alumina;
- iii. Pré-aquecimento a 120°C;

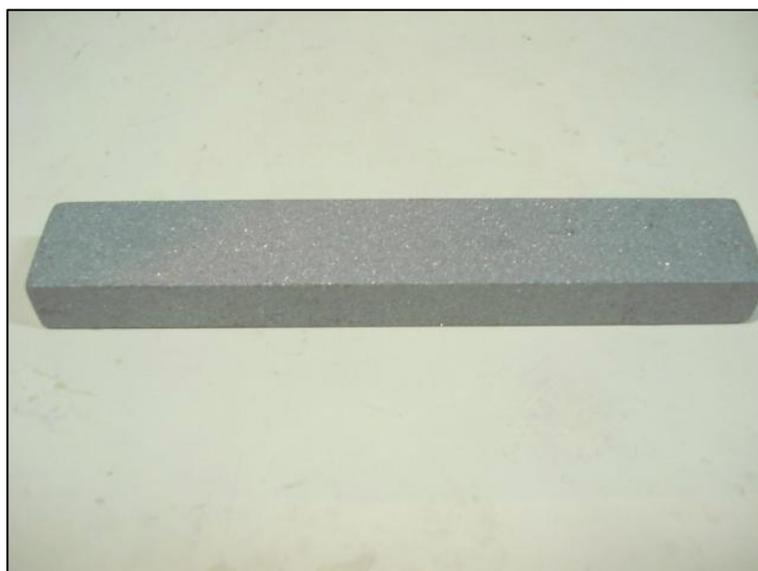


Figura 16 – Aspecto do corpo de prova de aço API 5L X65 jateado com óxido de alumínio.

4.4 Aspersion térmica

Para a obtenção do revestimento por aspersion térmica a plasma (arco não transferido), objetivou-se avaliar a qualidade do revestimento em função de variações na corrente elétrica e no número de passes (tabela 13):

Tabela 13 – Identificação das amostras revestidas com nióbio.

Amostras	0Nb	1Nb	2Nb	3Nb	4Nb	5Nb
Corrente elétrica I (A)	500		585		670	
Número de passes	4	12	4	12	4	12

Os demais parâmetros ajustados no processo estão demonstrados na tabela 14:

Tabela 14 - Parâmetros ajustados para a obtenção dos revestimentos.

Parâmetros constantes	
Gás de proteção primário (Ar)	100 psi
Gás de proteção secundário (H)	70 psi
Vazão do gás de arraste (Ar)	2,0 l/min
Taxa de alimentação do pó	15 g/min
Distância da tocha	100 mm
Velocidade de aspersão	20 cm/min

A partir da figura 17 é possível observar o processo com o arco ionizado depositando o pó de nióbio por plasma sobre a o substrato de aço, bem como o equipamento utilizado.



Figura 17 – Processo de aspersão térmica a plasma (PS) sendo realizado nos corpos de prova retangulares em (a), equipamento de plasma spray em (b) e pistola de aspersão a plasma em (c)

O fluxograma das etapas realizadas para a obtenção do revestimento é mostrado na figura 18:

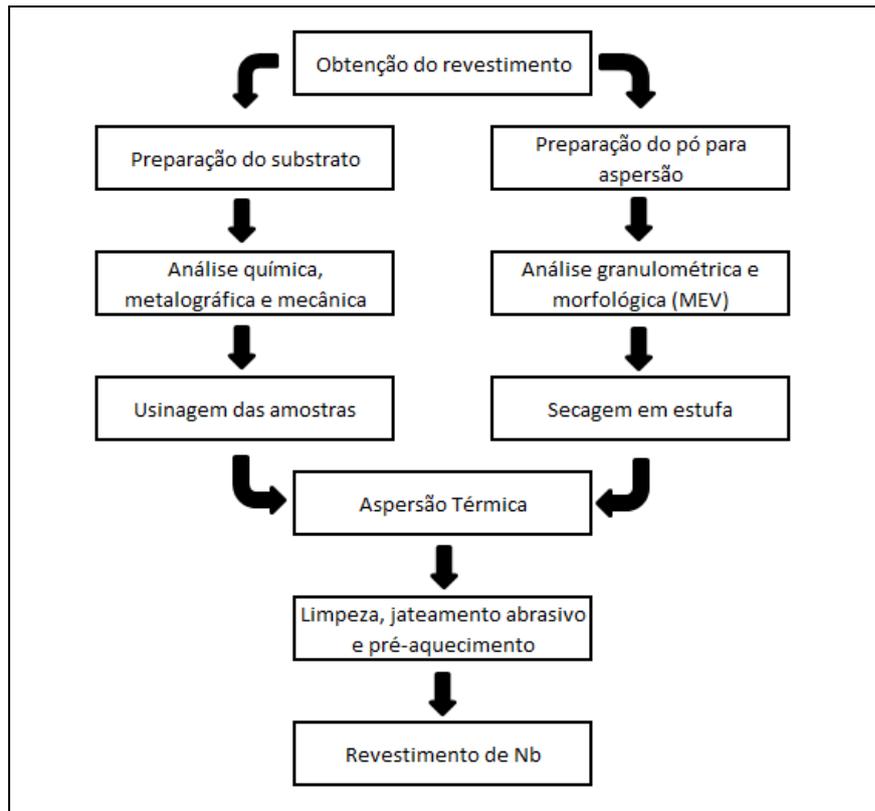


Figura 18 – Etapas de elaboração dos revestimentos

4.5 Caracterização do revestimento

4.5.1 Caracterização morfológica e microestrutural

4.5.1.1 Microscopia ótica

Foi realizada a caracterização microestrutural por microscopia ótica no laboratório LAPEC/UFRGS, seguindo o procedimento metalográfico padrão, para a determinação da espessura e visualização da macroestrutura do revestimento.

4.5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos revestimentos foi avaliada com uso de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), no centro de microscopia da UFRGS. Foram utilizados dois equipamentos para a caracterização: um microscópio JEOL 5800 acoplado a um equipamento de análise dispersiva de raios-X (EDS), marca Noran e outro microscópio JEOL 6060, ambos com sistema computacional de aquisição de imagens. As amostras foram observadas em vista de topo para identificação da morfologia superficial e

também em corte transversal. Foi empregado para a caracterização química dos revestimentos a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

4.5.1.3 Difração de raios X (DRX)

A caracterização estrutural do revestimento foi realizada por difração de raios X (DRX) em um equipamento BrukerAXS D5000, no departamento de geologia da UFRGS. As amostras foram cortadas longitudinalmente com espessura de 4 mm para que fosse possível analisá-las no equipamento.

4.5.1.4 Perfilometria

A rugosidade da superfície revestida foi caracterizada por um perfilômetro de contato CETR (modelo PRO5003D), do laboratório LAPEC/UFRGS. A caracterização permite quantificar 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).

4.5.2 Caracterização mecânica

4.5.2.1 Teste de aderência

Os ensaios de aderência foram realizados por dobramento dos corpos de prova até 180°, empregando para isso uma máquina Servo Hidráulica de ensaio de tração com adaptação de um pulsão. O ensaio foi realizado no laboratório LAMEF/UFRGS, seguindo as recomendações da norma MIL 2138 A e PETROBRAS N-2568. A figura 19 ilustra o equipamento utilizado, em detalhe o pulsão de diâmetro 40 mm e a distância entre apoios de 92 mm.

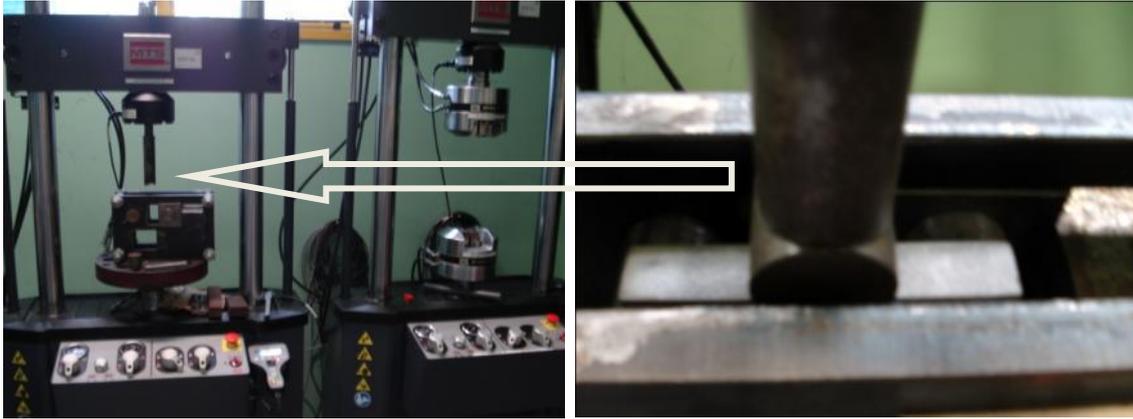


Figura 19 – Máquina Servo Hidraulica empregada para o teste de dobramento.

4.5.2.2 Dureza

O ensaio de microdureza Vickers foi realizado no laboratório LAFUN/UFRGS. Foi utilizada uma carga de 200 g e tempo de 15s de indentação, obtendo-se uma média de três medidas na seção transversal dos revestimentos em cada amostra.

4.5.2.3 Desgaste por abrasão

As amostras foram submetidas ao desgaste abrasivo em um tribômetro CETR, do laboratório LAPEC/UFRGS, mostrado na figura 20, pelo atrito gerado pelo contato de uma esfera de alumina de diâmetro 2,38 mm com a superfície dos revestimentos. Os parâmetros do ensaio de desgaste foram fixados conforme tabela 15. Procurou-se analisar o desgaste pela comparação do volume da trilha obtido em cada superfície, sendo este obtido por perda de massa e adicionalmente por cálculo das dimensões da trilha com auxílio do equipamento de tribômetro.



Figura 20. Tribômetro empregado nos ensaios de desgaste.

Tabela 15 - Parâmetros do ensaio de desgaste

Carga [N]	6
Frequência [Hz]	15
Distância de deslizamento [m]	135
Distância da trilha [m]	0,005
Duração do ensaio [min]	15

4.5.3 Resistência à corrosão

4.5.3.1 Polarização potencioestática

O ensaio eletroquímico de polarização potencioestática foi realizado com um potencistato/galvanostato EG&G PAR 273 do laboratório LAPEC/UFRGS em uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência o de calomelano saturado (ECS) e contra-eletrodo de platina, conforme figura 21. A medida foi realizada em meio não agitado, naturalmente aerado e à temperatura ambiente, com concentração do eletrólito de NaCl de 0,6M. O potencial de circuito aberto foi monitorado durante a primeira hora de imersão no eletrólito antes do ensaio de polarização. O intervalo de varredura foi de -200 mV abaixo do potencial de circuito aberto até 1000 mV acima desse potencial, com velocidade de varredura de 1 mV.s⁻¹. Procedeu-se com a

realização do ensaio em triplicata para cada amostra, objetivando obter o máximo de reprodutibilidade. Os dados obtidos das medidas de polarização potencioestática foram tratados com o software Corrview2 para a obtenção da taxa de corrosão, potencial de corrosão, corrente de corrosão e resistência de polarização.

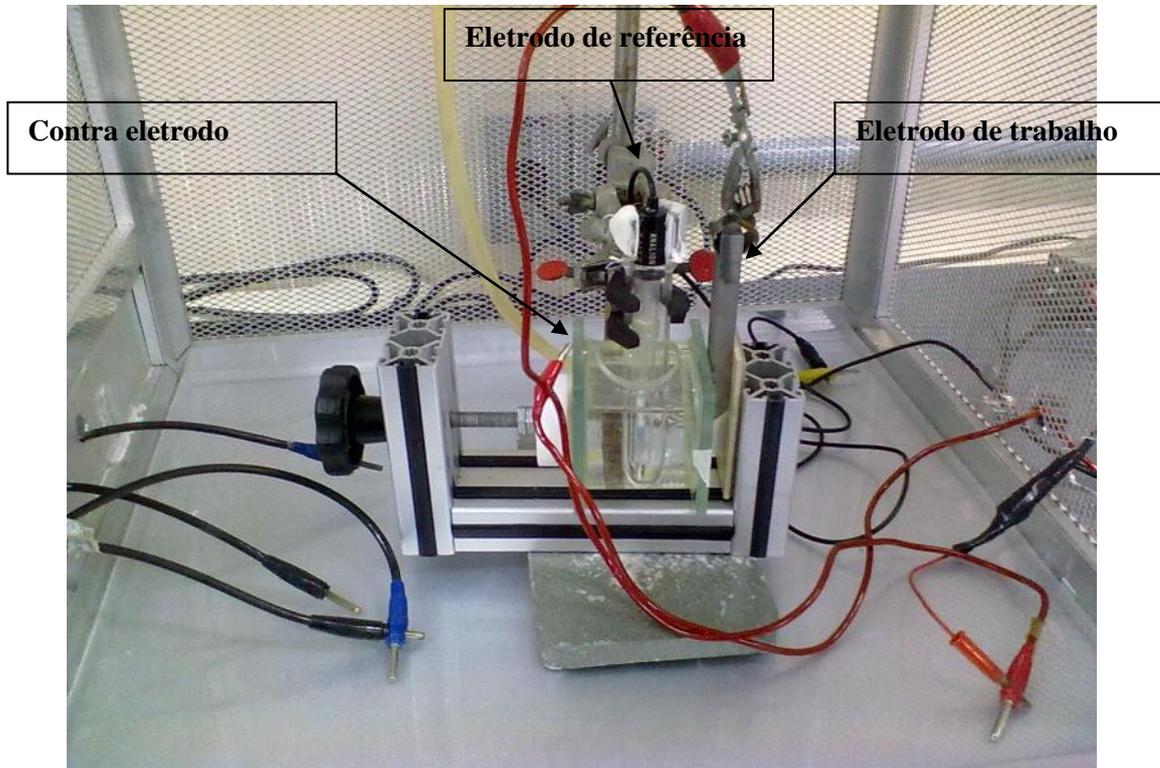


Figura 21 – Célula convencional empregada para o ensaio eletroquímico de polarização potencioestática.

O resumo das etapas realizadas para a caracterização dos revestimentos está representado no fluxograma ilustrado na figura 22:

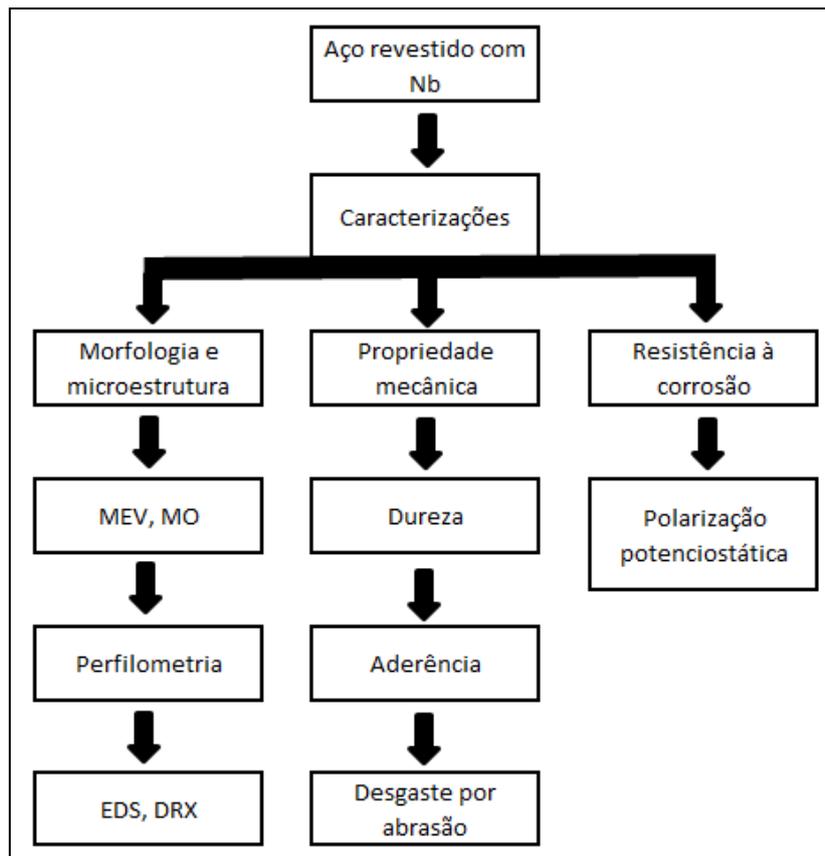


Figura 22 – Caracterizações realizadas para o aço revestido com nióbio.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise do aço API 5L X65

Os resultados apresentados na tabela 16 são uma média para três análises de composição química realizadas por espectroscopia de emissão ótica, podendo ser comparado com a especificação API ⁽²⁹⁾ encontrada na tabela 17, estando de acordo com a norma:

Tabela 16 – Composição química do material estudado conforme especificação (Adaptado de Specification for Pipe Line, API).

(%) máx API 5L X65	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
	0,22	0,45	1,65	0,02	0,02	0,3	0,1	0,3
	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V	W	Pb
	0,08	0,02	0,25	0,05	0,06	0,09	0,02	0,004

Tabela 17 – Composição química do material estudado obtida por espectrometria de emissão ótica.

(%) API 5L X65	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
	0,10	0,24	1,40	0,008	0,003	0,17	0,04	0,008
	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V	W	Pb
	0,04	0,01	0,01	0,03	0,001	0,053	0,01	0,002

Os resultados do ensaio de tração ficaram dentro do limite máximo pela especificação (tabela 3) para o grau do aço estudado, conforme resultado abaixo:

- Resistência à tração - 605 MPa
- Limite de escoamento - 528 MPa

A partir da análise metalográfica (figura 23) pode-se verificar os grãos de ferrita da matriz em tom claro e uma pequena fração mais dispersa de perlita em tom escuro.

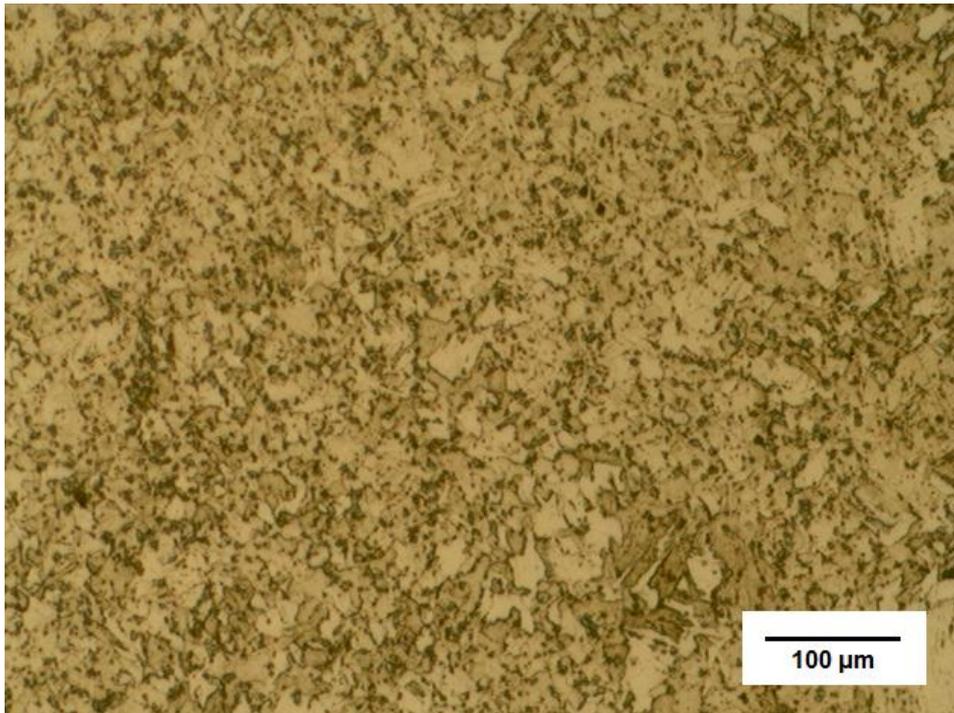


Figura 23 – Microestrutura do aço API 5L X65 com matriz ferrítica e perlita dispersa em escuro. Nital 2%

5.2 Análise do nióbio (pó)

A composição química do pó, obtida diretamente com o fornecedor, indicou a presença majoritária de nióbio e um pequeno teor de oxigênio e nitrogênio (tabela 18). A análise de difração de raios X identificou e confirmou a presença de nióbio e de nitrogênio (nitreto de nióbio), não revelando a presença do oxigênio.

Tabela 18 – Composição química do pó de nióbio, obtida pelo fornecedor.

% C.Q.	C	S	Nb	Ti	O	H	N
	0,008	0,002	97,14	0,002	0,24	0,002	2,6

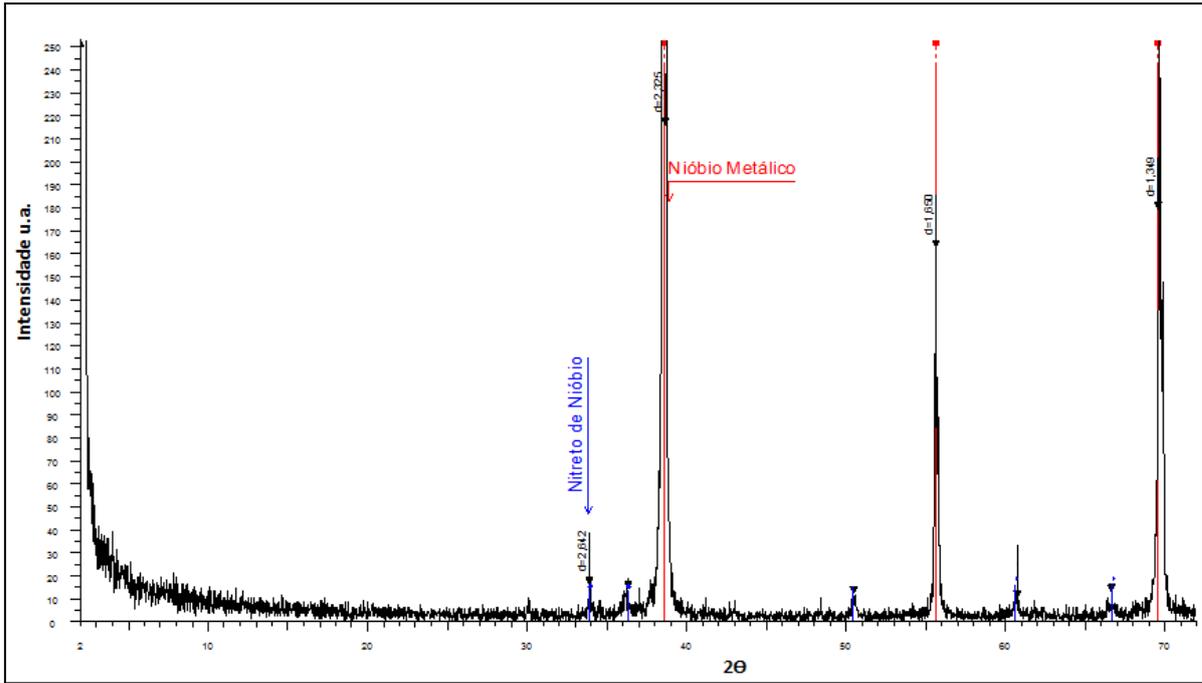


Figura 24– Difratoograma do pó de nióbio.

A partir da análise de distribuição granulométrica do pó de nióbio (figura 25), pode-se observar que as partículas apresentam uma ampla faixa de distribuição com tamanho médio de 23 μm .

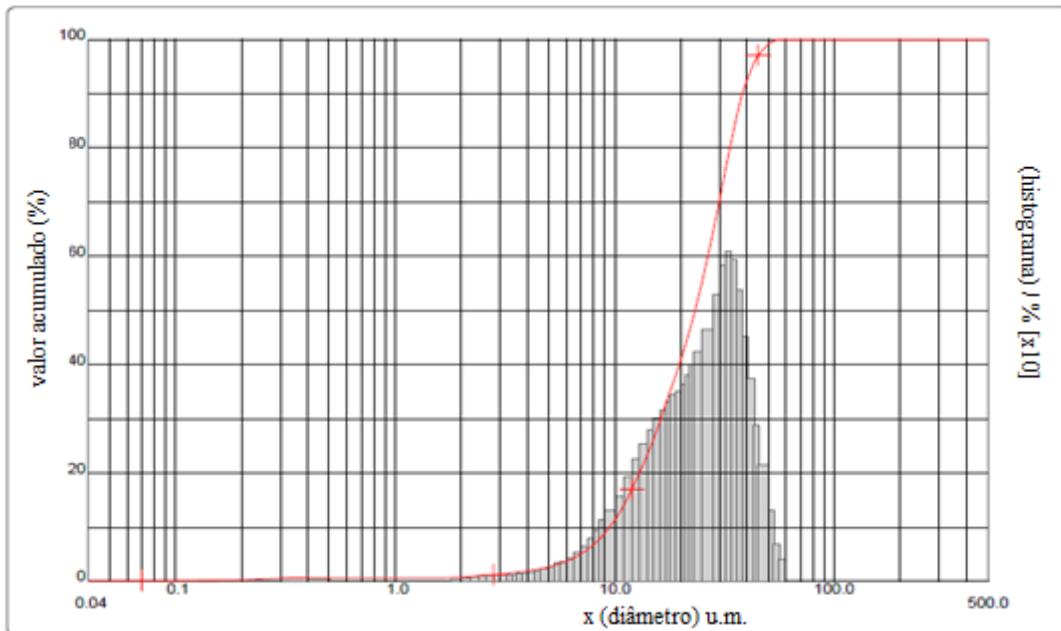


Figura 25 – Distribuição do diâmetro das partículas analisadas.

As partículas do pó de nióbio apresentaram-se alongadas, conforme pode-se observar na imagem obtida por MEV (figura 25a), além de heterogeneidade com relação ao tamanho, com partículas na ordem de até 100 μm (figura 26). O aspecto do pó de nióbio pode ser visto na figura 25b.



Figura 26 – Morfologia irregular do pó de nióbio obtida por MEV em (a) e o aspecto do pó de nióbio como recebido em (b).

5.5 Caracterização do revestimento

5.5.1 Caracterização morfológica e microestrutural

5.5.1.1 Microscopia ótica

As imagens obtidas por microscopia ótica (figuras 27 a 32) da seção transversal das amostras de aço revestido com nióbio, sem ataque químico, mostraram a presença de regiões escuras e claras, em todos os sistemas estudados. Isto provavelmente deve estar relacionado a desníveis ou defeitos provocados na preparação metalográfica (lixamento). Para a determinação das espessuras obtidas (tabela 19), empregou-se o software Image J para análise de imagem. Os resultados mostraram uma variação acentuada em relação aos valores de espessura esperado para um mesmo número de passes. A amostra 5Nb obteve uma espessura muito distante daquela esperada ou muito próxima da amostra 4Nb, sendo então a mesma descartada nos ensaios de corrosão (avaliação da influência da espessura do revestimento em corrosão). Esta variação indesejada de espessura, para um determinado número de passe realizado, pode ser

atribuída em parte a variação da taxa de alimentação de pó (controlada e mantida pelo equipamento), pelo fato de o processo ser manual (o operador controla a velocidade de deposição do revestimento) e ou por erro na contagem de passes..

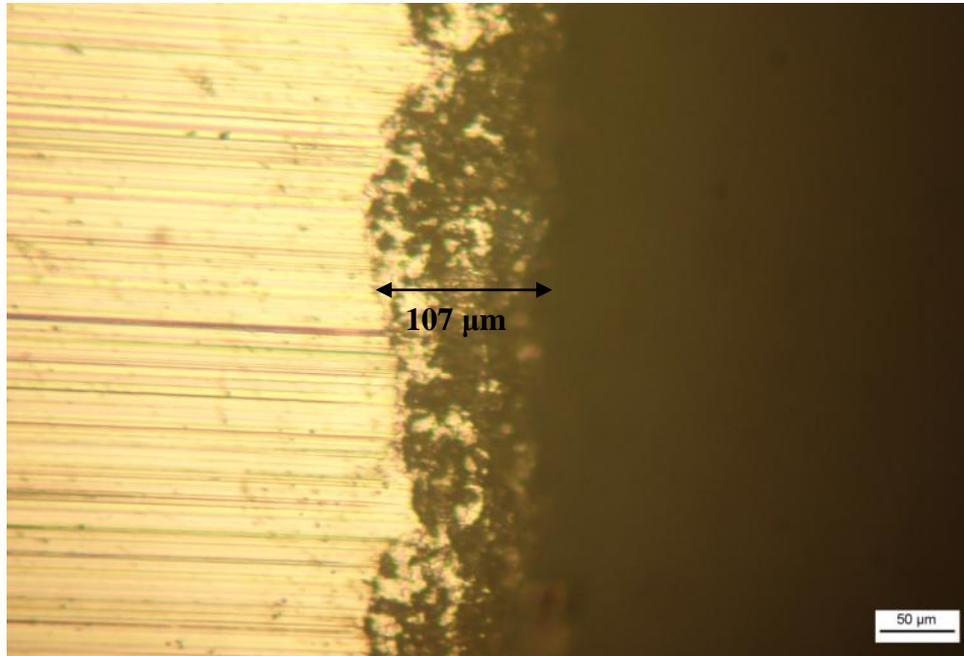


Figura 27 – Microscopia transversal do revestimento de nióbio, amostra 0Nb.

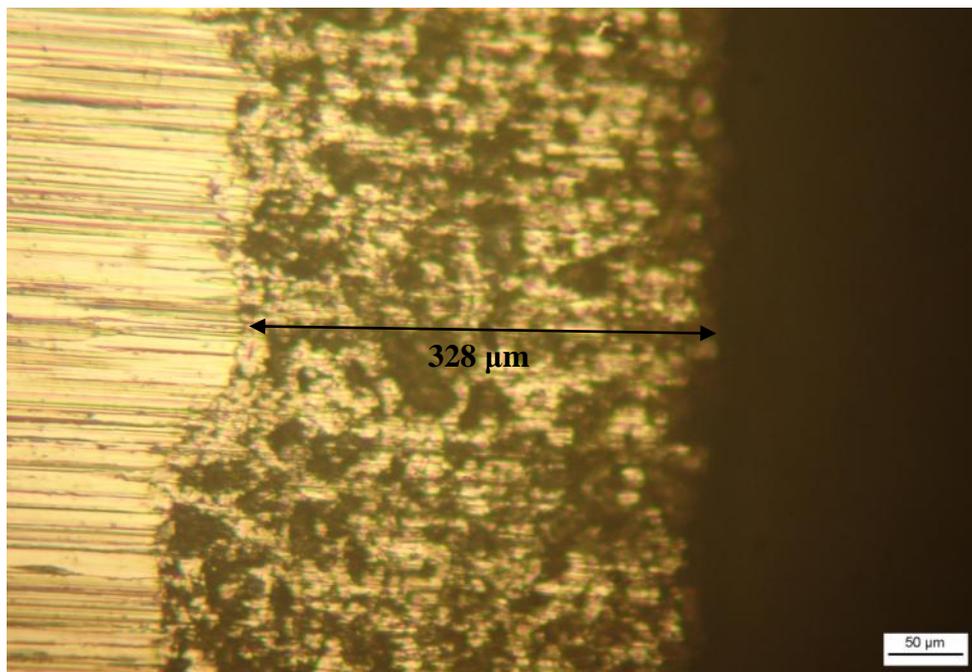


Figura 28 – Microscopia transversal do revestimento de nióbio, amostra 1Nb.

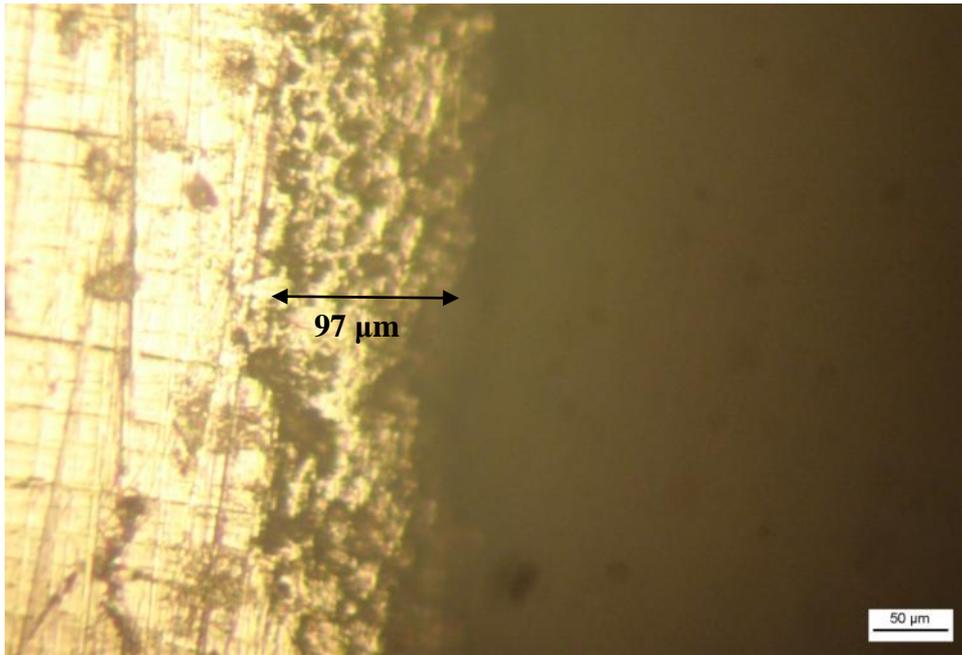


Figura 29 – Microscopia transversal do revestimento de nióbio, amostra 2Nb.

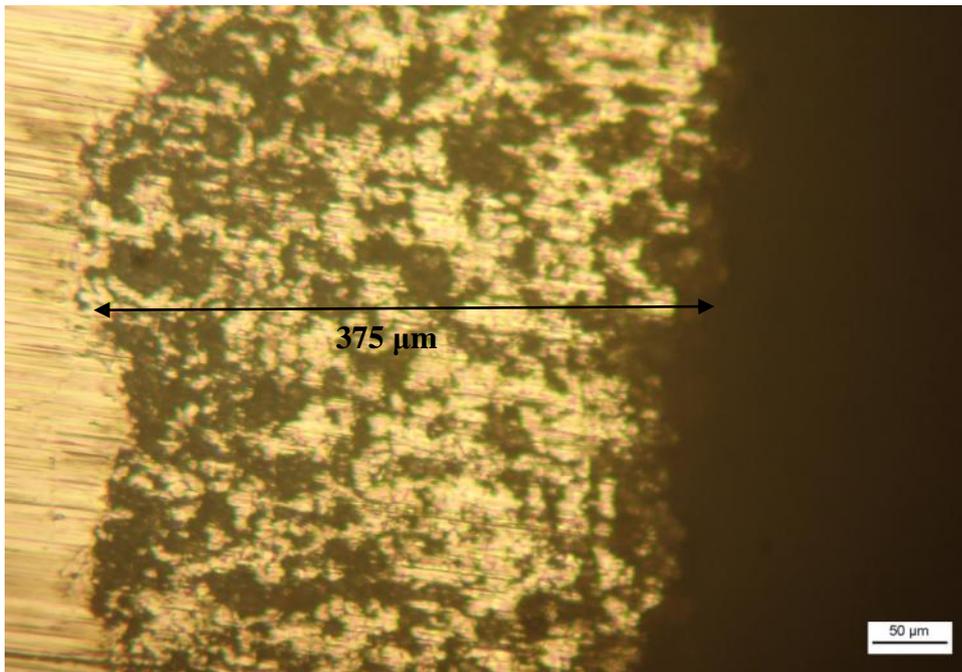


Figura 30 – Microscopia transversal do revestimento de nióbio, amostra 3Nb.

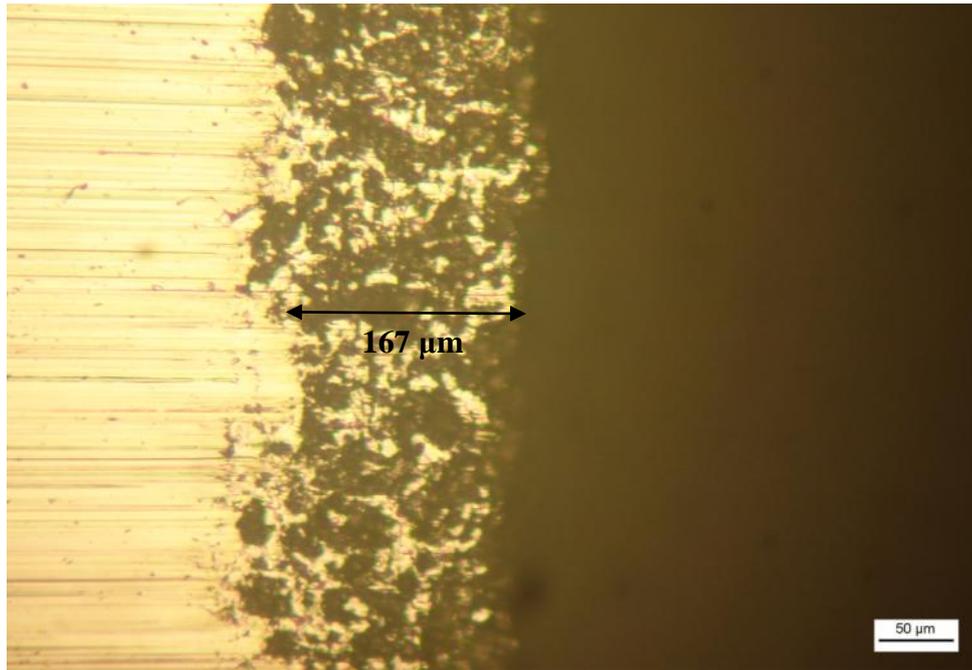


Figura 31 – Microscopia transversal do revestimento de nióbio, amostra 4Nb

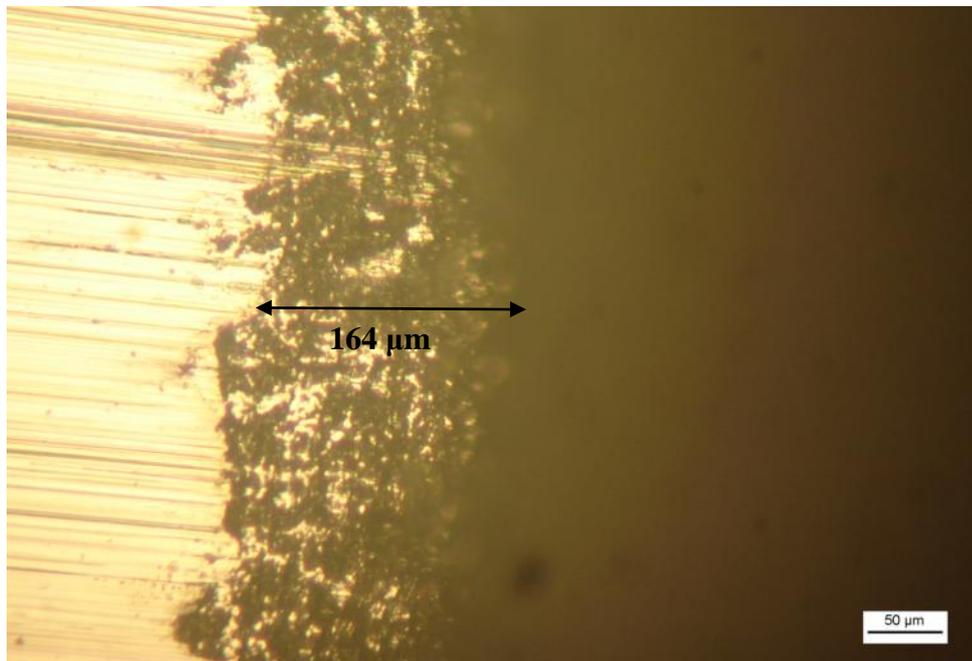


Figura 32 – Microscopia transversal do revestimento de nióbio, amostra 5Nb.

Tabela 19 – Resultado das análises de imagem para as espessuras dos sistemas estudados.

Amostras	0Nb	1Nb	2Nb	3Nb	4Nb	5Nb
Espessura obtida (μm)	107	328	97	375	167	164
Desvio padrão (μm)	18	14	18	33	15	16

5.5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As figuras 33, 34 e 35 mostram as superfícies dos revestimentos obtidos, onde não foi possível verificar significativas diferenças quanto à morfologia. Em todas as imagens é possível identificar a presença de trincas, vazios, poros e salpicos. A amostra 3Nb, obtida com o parâmetros de corrente elétrica na faixa intermediária em relação as outras amostras, foi aquela que apresentou menos defeitos superficiais e melhor cobertura do substrato. A ocorrência de trincamentos pode ser atribuída à redução da tensão residual pela formação de novas superfícies (aumento da energia interfacial), o que era esperado ser maior para maiores taxas de resfriamento (amostras com menor corrente elétrica, figura 35). As tensões residuais, por sua vez, são função da taxa de resfriamento e da diferença de coeficiente de expansão térmica dos materiais empregados. Desta forma, era esperado maior presença de trincas na amostra 1Nb (menor corrente elétrica). Quanto à porosidade, pode-se relacionar que as maiores partículas adquirem menor energia cinética (velocidade) durante a aspersão, reduzindo a densidade e aumentando a porosidade⁽³⁵⁾. Contudo, as imagens de MEV abaixo não são conclusivas para identificar diferenças quantitativas significativas quanto à presença destes defeitos.

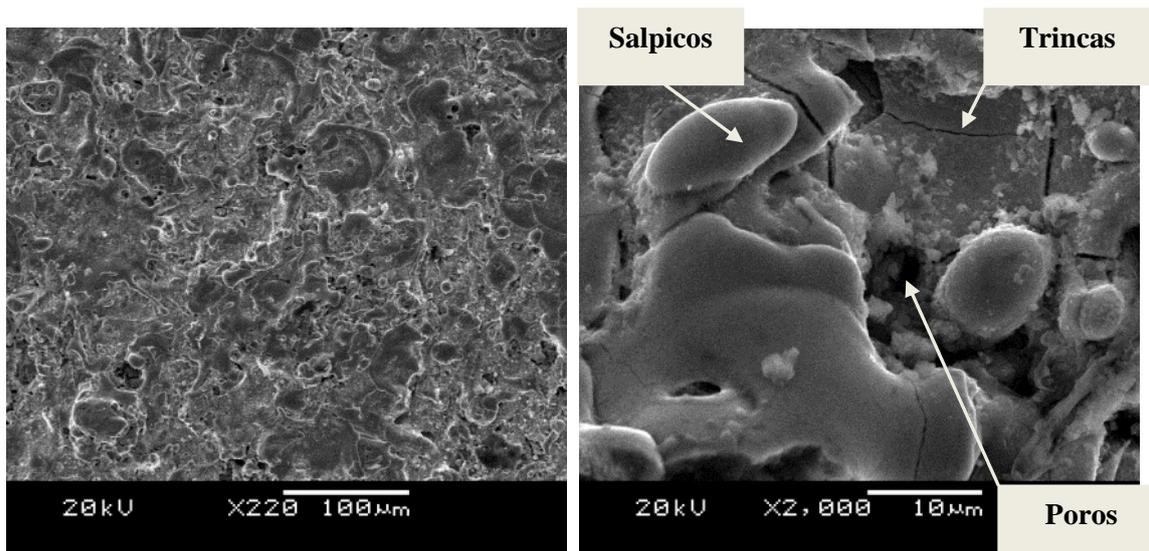


Figura 33 – Imagem obtidas no MEV para a superfície do revestimento da amostra 1Nb como aspergido.

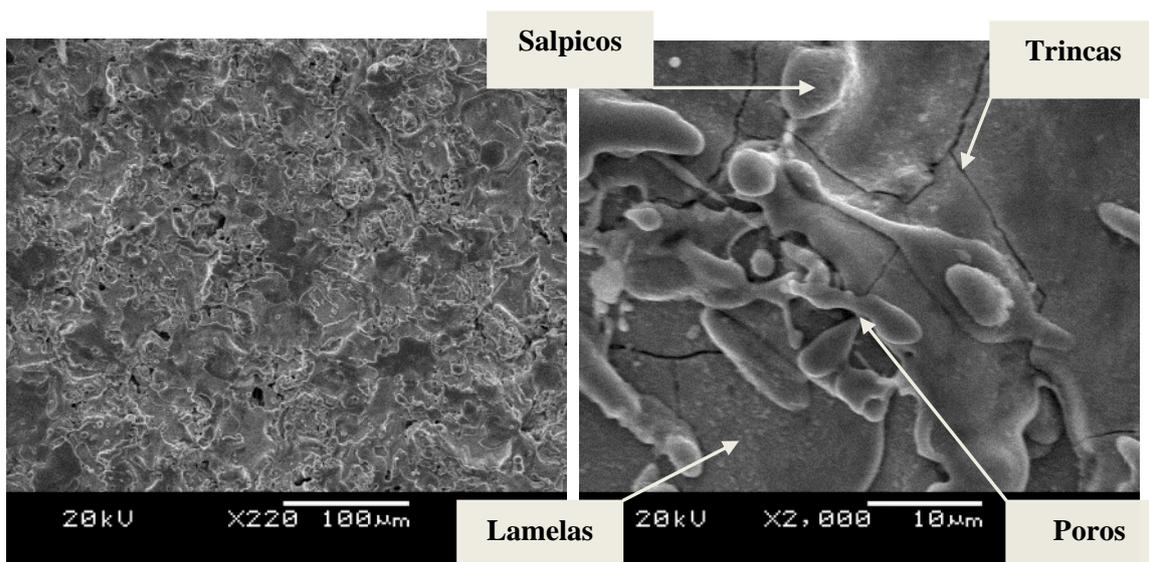


Figura 34 – Imagem obtidas no MEV para a superfície do revestimento da amostra 3Nb como aspergido.

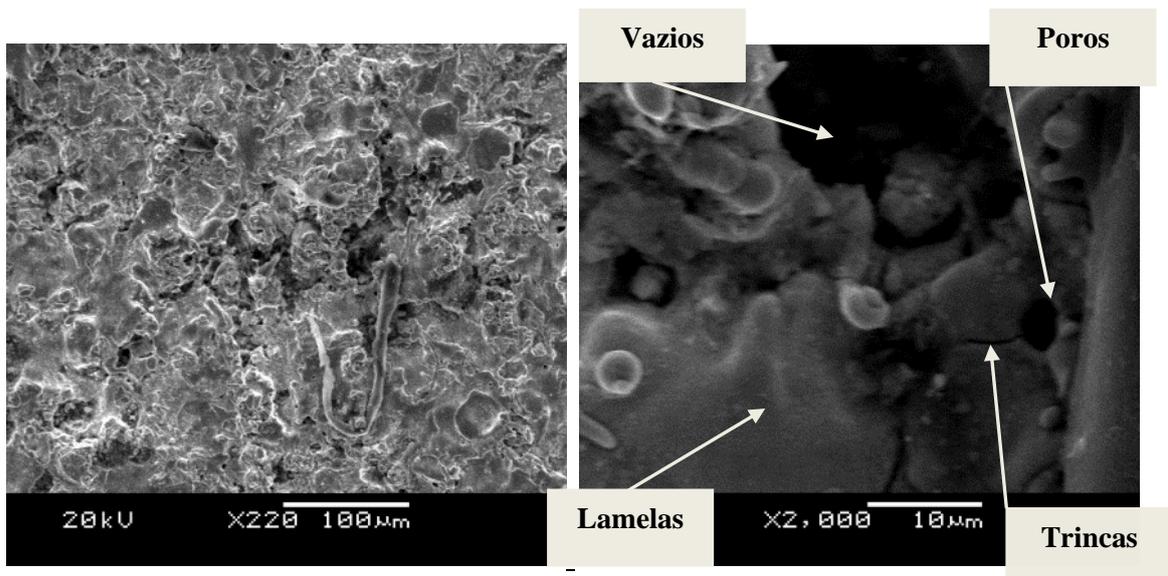


Figura 35– Imagem obtidas no MEV para a superfície do revestimento da amostra 5Nb como aspergido.

Nas figuras 36, 37 e 38 verificam-se as superfícies transversais dos revestimentos obtidos, onde não se observa a presença de poros passantes. Em todas as imagens também é possível identificar a presença de porosidade excessiva ou falta de preenchimento (vazios) em algumas regiões, porém não é possível observar em nenhuma a presença de poros passantes.

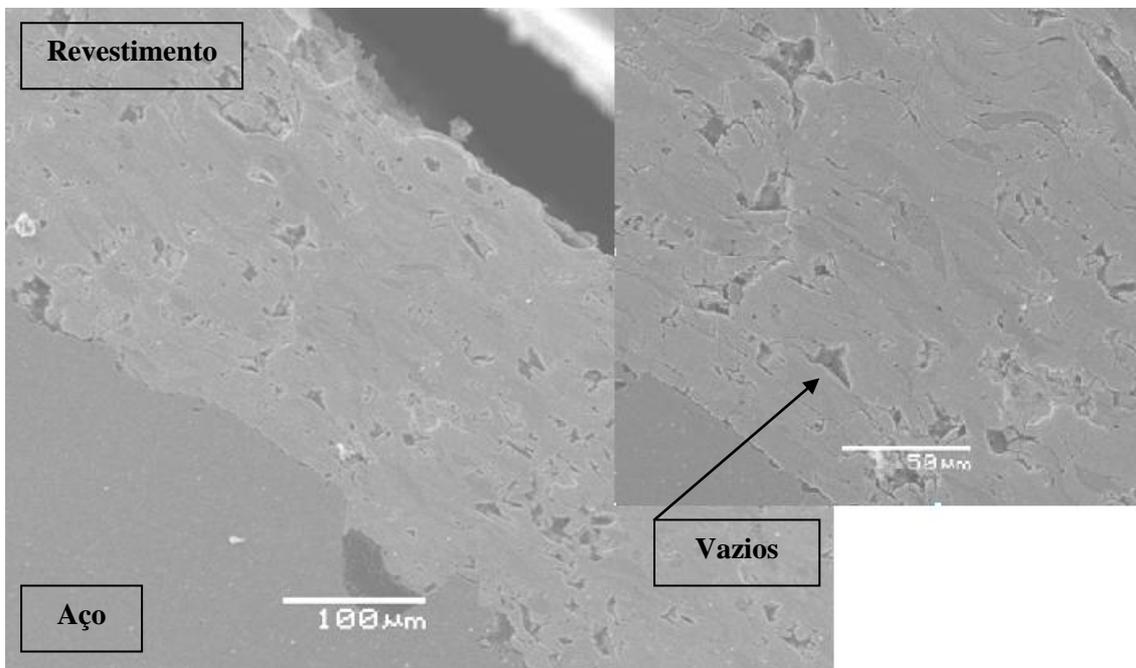


Figura 36 – Imagem obtidas no MEV do revestimento da amostra 1Nb como aspergido, seção transversal.

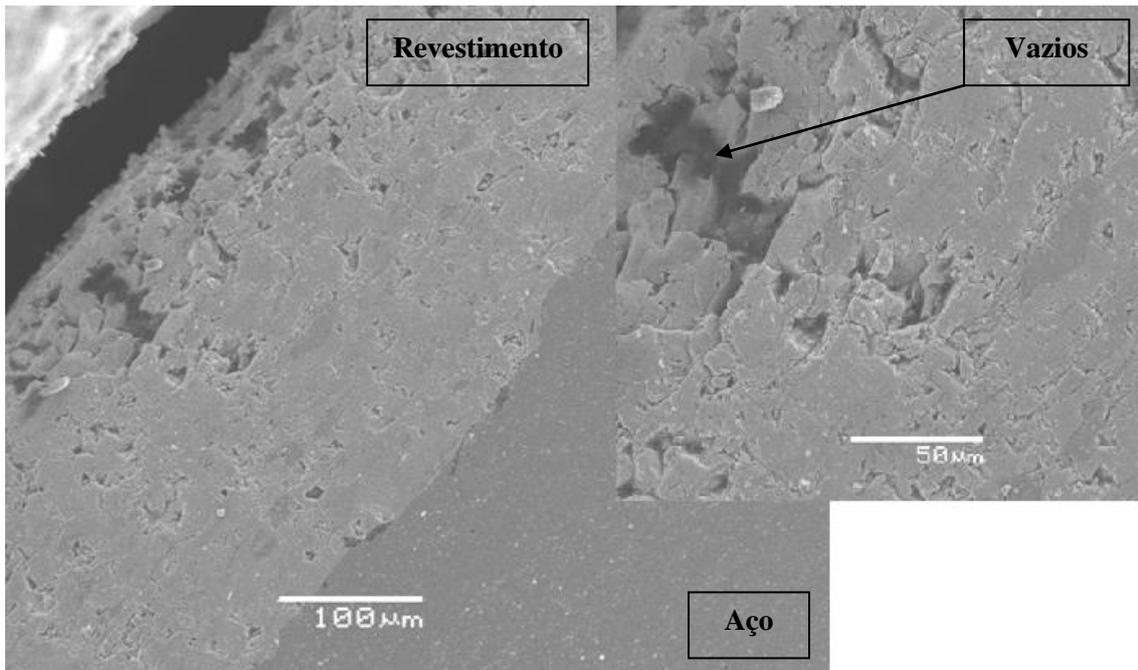


Figura 37 – Imagem obtidas no MEV para a superfície do revestimento da amostra 3Nb como aspergido, seção transversal.

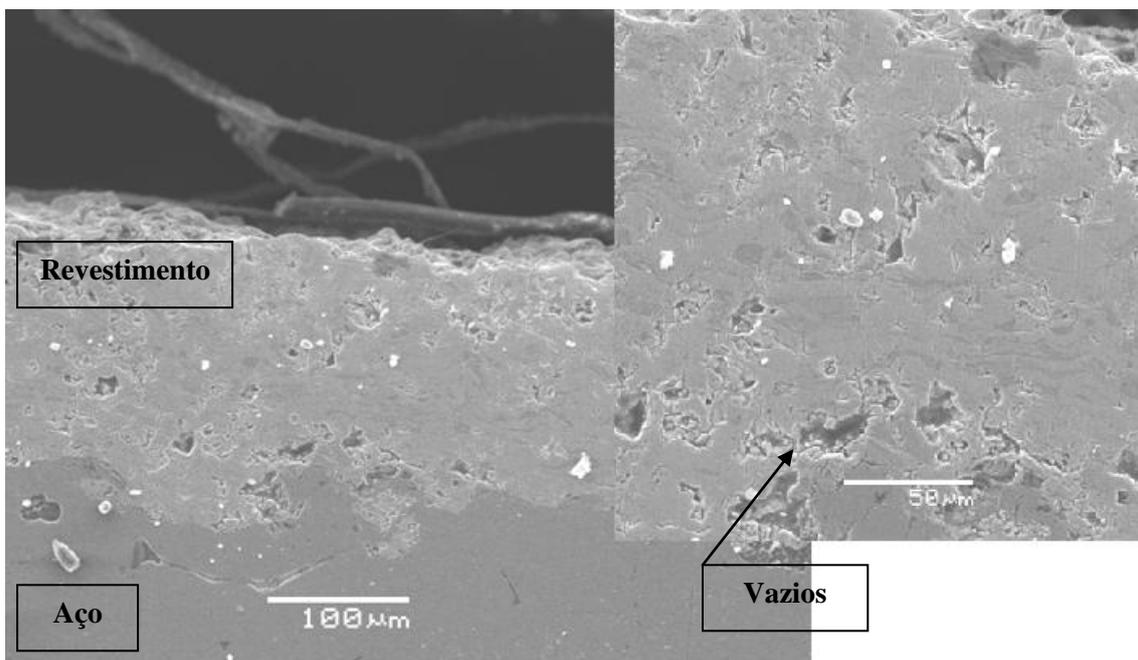


Figura 38 – Imagem obtidas no MEV para a superfície do revestimento da amostra 5Nb como aspergido, seção transversal.

A análise química dos elementos presentes no revestimento identificou a presença de nióbio e oxigênio para todas as amostras ensaiadas, sem variação significativa destes elementos em qualquer ponto ou área analisada. Portanto, as figuras

39 e 40, ainda que obtidas da amostra 0Nb, representam em média uma constante para as outras análises.

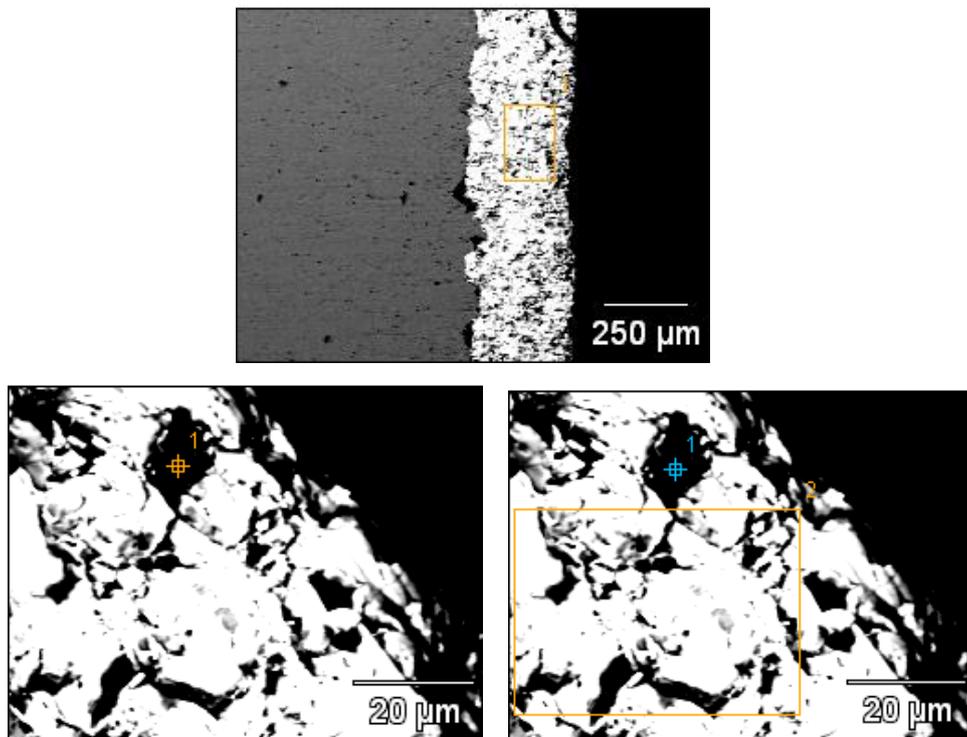


Figura 39 – Análise química obtida por EDS para os revestimentos.

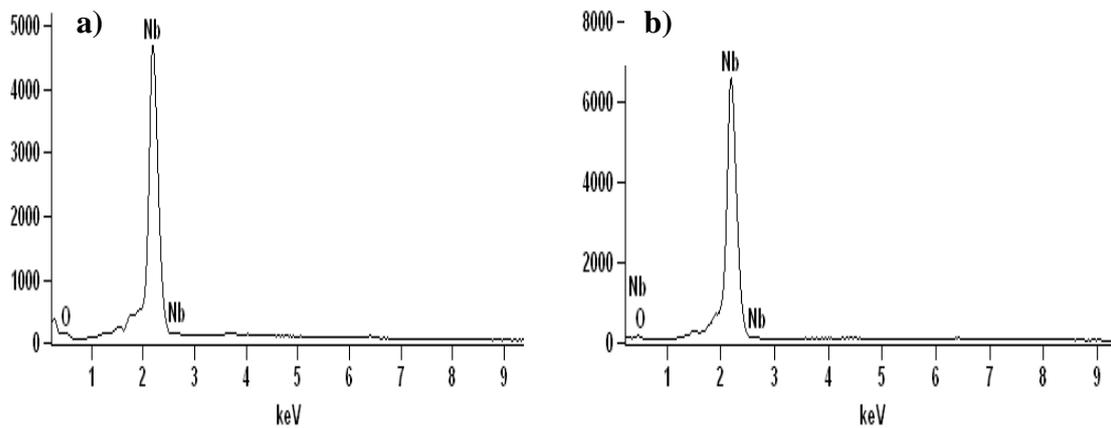


Figura 40 – Espectro da análise de EDS para os revestimentos, análise pontual (a) e análise de área (b).

5.5.1.3 Difração de raios X (DRX)

A análise de difração e raios-X foi realizada nas amostras 1Nb, 3Nb e 5Nb, as quais correspondem aos revestimentos obtidos que possuem corrente elétrica distintas

como parâmetro de processo e maior espessura. Foram identificados os picos (figuras 41, 42 e 43), relacionados com o nióbio metálico e os óxidos NbO e NbO₂. Esses resultados estão de acordo com os encontrados por Mariano et al. (2009), onde foi empregado o processo de aspersão térmica por chama, com nióbio metálico.

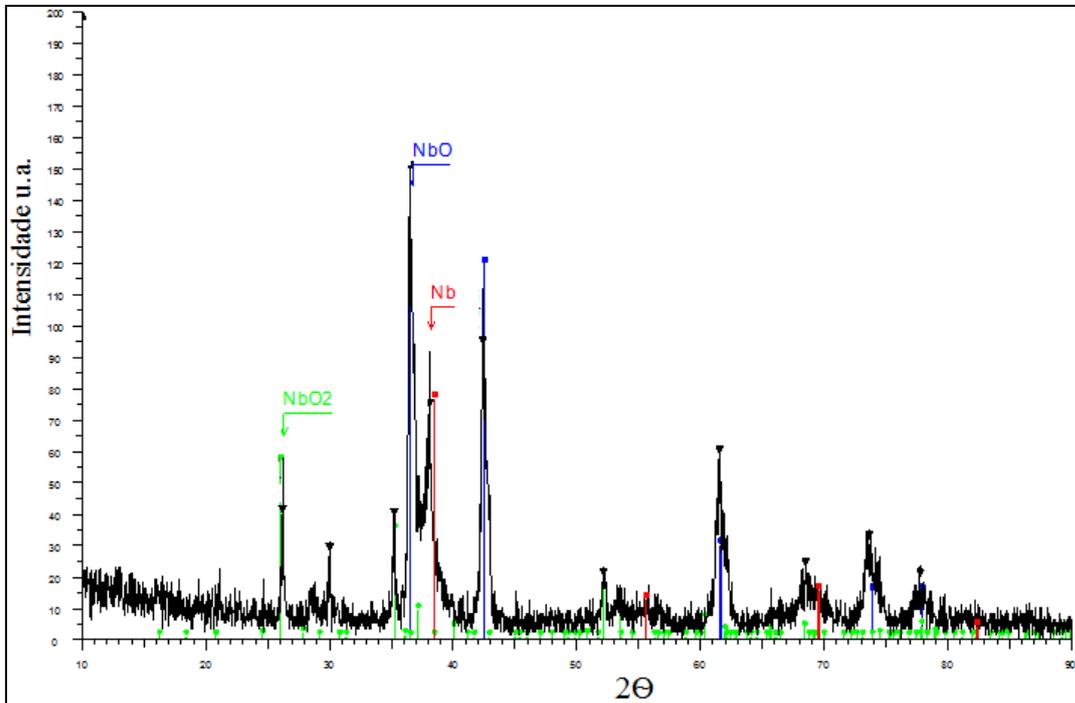


Figura 41 – Difratograma do revestimento de nióbio, amostra 1Nb.

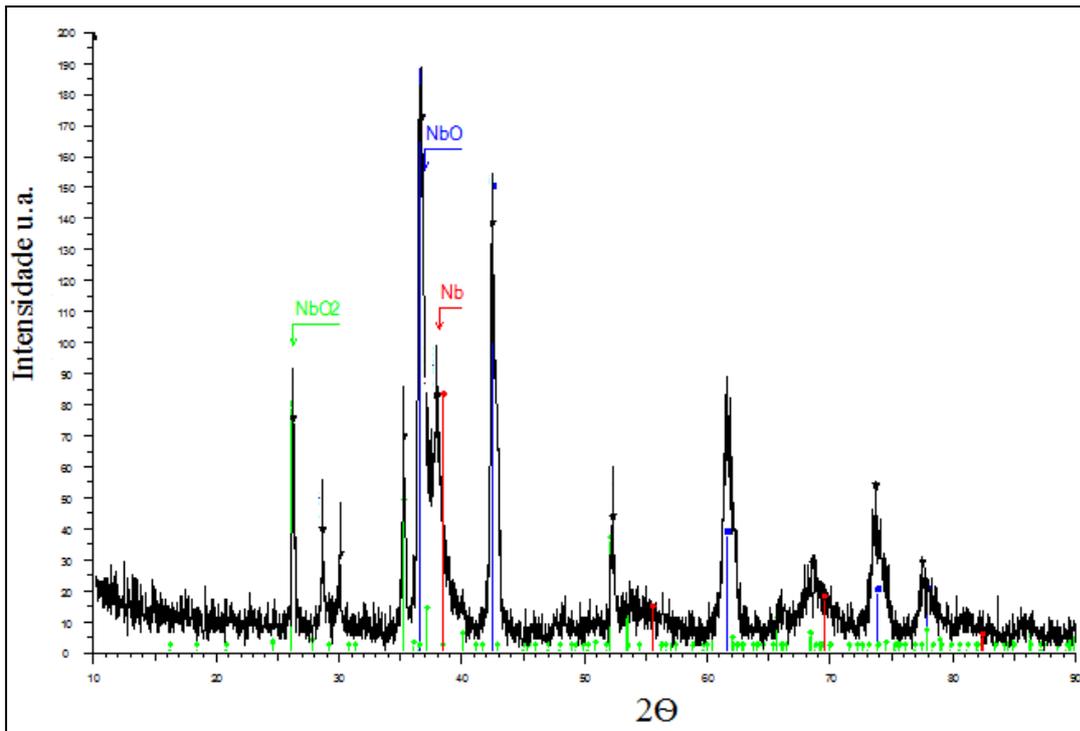


Figura 42 – Difratoograma do revestimento de nióbio, amostra 3Nb.

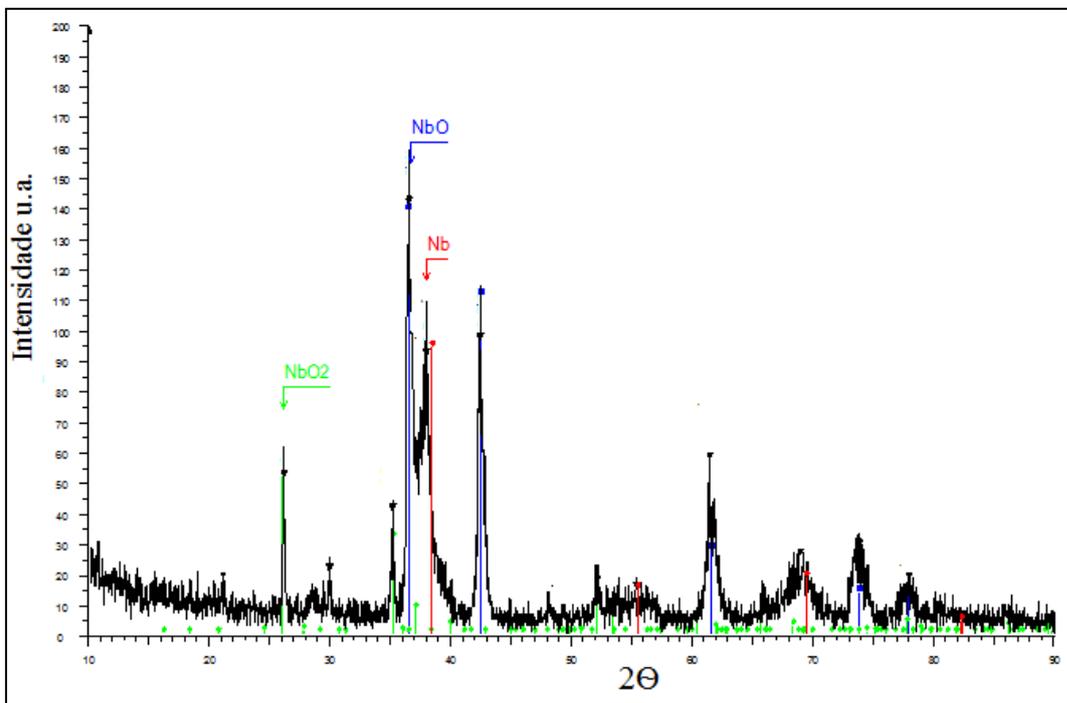


Figura 43 – Difratoograma do revestimento de nióbio, amostra 5Nb.

Em uma análise semi-quantitativa das fases presentes, obteve-se os seguintes resultados, conforme tabela 20 abaixo, em (%):

Tabela 20 – Resultado das análises semi-quantitativas por raios X dos revestimentos.

Elemento	Amostra Nb1	Amostra Nb3	Amostra Nb5
Nb	7	6	8
NbO	89	89	87
NbO ₂	4	5	5

É possível constatar que a composição dos revestimentos não variou para as amostras analisadas, indicando que a corrente elétrica empregada não afetou a formação e composição dos mesmos.

A comprovada oxidação dos revestimentos pode ser relacionada, em parte, às partículas menores, pois estas possuem maior relação área/volume, aumentando a sua oxidação. Contudo existe a ressalva de que as mesmas adquiram maior energia cinética (velocidade) e com isso possuam menos tempo para a reação de oxidação ⁽⁴⁵⁾. A oxidação também é função da velocidade das partículas, da distância de aspersão e do ajuste do fluxo do gás de proteção.

5.5.1.4 Perfilometria

A rugosidade da superfície jateada influencia na adesão do revestimento ao substrato, conforme norma da Petrobras N-2568, a qual recomenda que a rugosidade superficial da superfície jateada (Ry) esteja entre 75 e 120 μm . A partir da análise por perfilometria (figura 44a, e tabela 21) foi possível determinar o valor de Ry próximo de 52 μm para o aço jateado. Na imagem obtida por MEV (figura 44b) observa-se a irregularidade superficial deixada pelas partículas jateadas contra o substrato de aço.

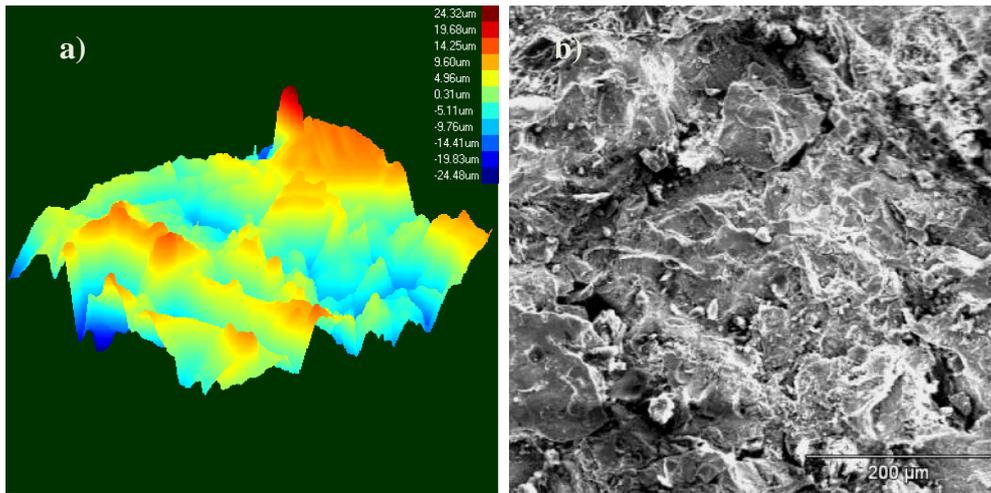


Figura 44 – Imagem em 3D obtida por perfilometria de contato em (a) e por MEV em (b), superfície de aço jateada.

Como pode-se observar, os revestimentos apresentam elevada rugosidade (figura 45 e tabela 21), comprovando que o processo de aspersão térmica deixa uma superfície bastante irregular. Os valores de rugosidade R_y obtidos ficaram na ordem de $20 \mu\text{m}$, ou seja, menores que o valor de rugosidade obtido para o substrato jateado (tabela 21). Além disso, não foi possível observar a influência da corrente elétrica empregada no processo sobre a rugosidade do revestimento.

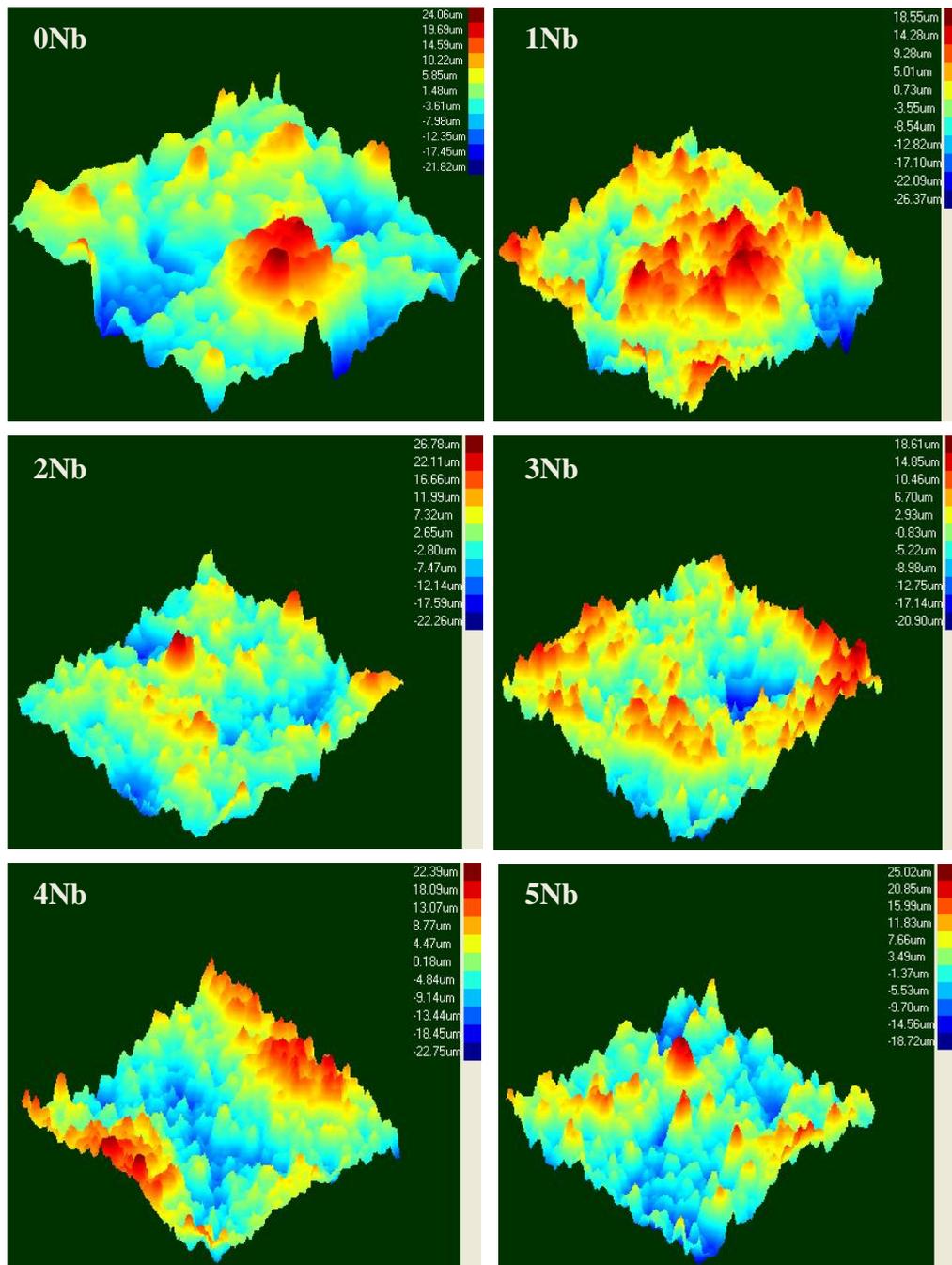


Figura 45 – Imagem em 3D obtida por perfilometria de contato, superfície dos revestimentos.

Tabela 21 – Rugosidade dos sistemas estudados.

Sistema	Rms Médio	Desvio Padrão	Ra Médio	Desvio Padrão	Ry Médio	Desvio Padrão
Aço usinado	0,06	0,02	0,05	0,01	0,34	0,11
Aço jateado	9,18	1,19	9,55	0,67	51,82	3,48
Placa de Nb	0,14	0,01	0,11	0,00	1,09	0,15
0Nb	6,87	1,55	5,78	1,66	29,00	3,63
1Nb	5,17	2,18	4,42	2,07	20,88	7,01
2Nb	4,52	1,18	4,05	0,90	19,76	4,71
3Nb	6,40	1,93	5,35	1,80	26,37	4,52
4Nb	4,28	0,70	3,40	0,55	20,93	2,70
5Nb	7,14	1,18	6,10	0,69	27,92	5,47

5.5.2 Caracterização mecânica

5.5.2.1 Dureza

Os resultados de dureza obtidos por microdureza Vickers na seção transversal dos revestimentos mostraram que os revestimentos estudados apresentaram valor médio de dureza na ordem de 602 HV (Figura 46), valor este bem superior ao de 220 HV medido para substrato de aço API 5L X65 e ao de 97 HV para a placa de nióbio puro. Foi possível observar uma leve tendência de diminuição do valor da dureza média dos revestimentos com o aumento da corrente elétrica empregado em processo de aspersão térmica. Durante as a obtenção das cinco indentações realizadas em cada revestimento, foram obtidos valores de dureza com importante diferença para o mesmo revestimento, isso pode estar associado à presença de regiões de composição distinta, formadas por óxidos ou pelo nióbio metálico. O desvio padrão calculado para os valores de dureza obtidos foi de 78 HV. Desta forma, não se pode atribuir muita reprodutibilidade para esta tendência de redução da dureza com o aumento do aporte térmico.

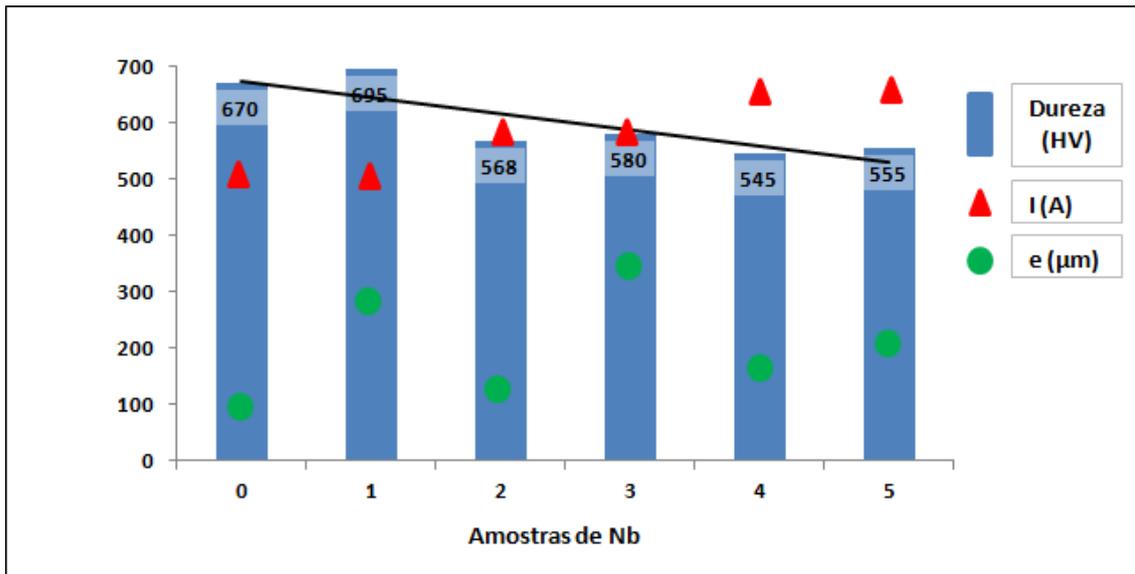


Figura 46 – Microdureza Vickers medida na camada de nióbio em seção transversal das amostras e influência da corrente elétrica (I) empregada e espessura (e) obtida.

5.5.2.2 Teste de aderência

Os ensaios de aderência foram realizados de acordo com a norma N-2568 ⁽⁵³⁾, contudo o ensaio foi encerrado no momento em que ocorreram deslocamentos dos revestimentos, ainda que antes do dobramento completo até 180°. Os revestimentos sofreram deslocamentos com aproximadamente o mesmo tempo e carga de ensaio, não sendo determinante a continuidade do dobramento até 180°. Foi identificado primeiramente o surgimento de trincas no início da deformação plástica da amostra, em torno de 1800 kg de carga e 4,8 mm de deslocamento, com posterior observação de deslocamentos de partes inteiras do mesmo (figura 47). Dessa forma, de acordo com esta norma, os revestimentos não apresentaram boa aderência ao substrato metálico.

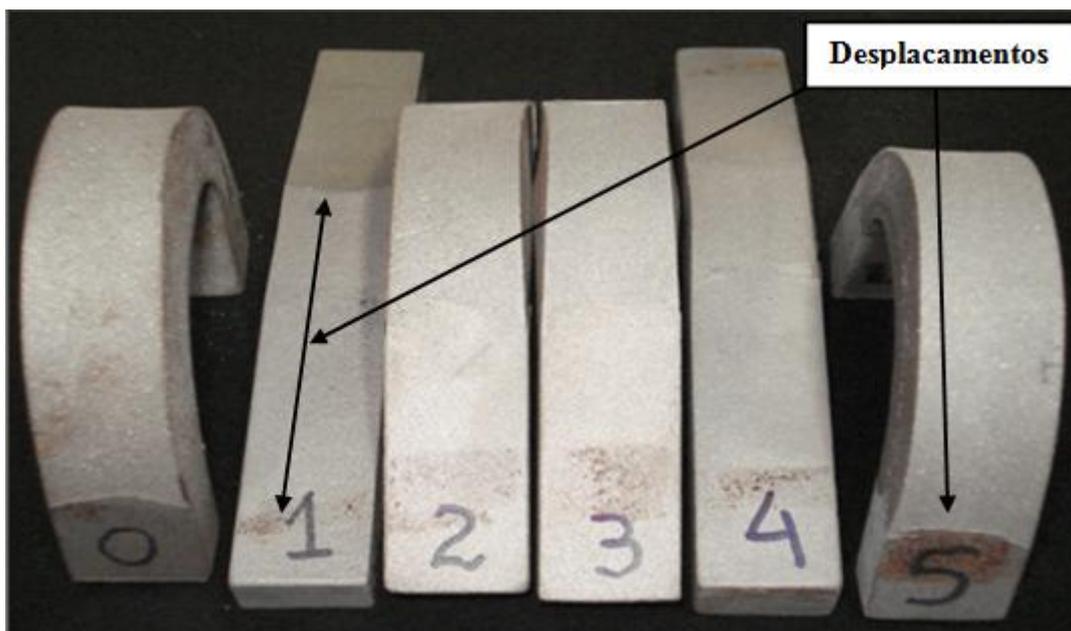


Figura 47 – Amostras ensaiadas em dobramento até a ocorrência de deslocamentos.

Pode-se atribuir a falta de aderência dos revestimentos à presença excessiva de óxidos, comprovada pela análise de raios X e dureza elevada, com valor médio na ordem de 602 HV. A aderência é influenciada pela limpeza do substrato, pela rugosidade obtida no jateamento abrasivo e pelo pré-aquecimento do substrato (redução da taxa de resfriamento e conseqüente redução das tensões residuais). O valor de R_y para a superfície do aço jateado (tabela 21) ficou abaixo do que prevê a norma ⁽⁵³⁾, podendo ter influenciando negativamente para uma boa ancoragem do revestimento.

Quando o aporte de calor (corrente elétrica) é reduzido, no processo de aspersão, a ligação metalúrgica entre substrato/revestimento também é reduzida, pois existe menos calor e tempo para a difusão dos átomos ⁽⁴⁶⁾. Outro fator específico, que pode ter influenciado para a baixa aderência constatada, pode-se atribuir à elevada espessura do substrato em relação à do revestimento, o que contribui para uma restrição à deformação plástica do substrato em função do aumento do estado de deformação plana, elevando a tensão residual no revestimento.

Contudo, os sistemas substrato-revestimento suportaram uma expressiva quantidade de carga até sofrerem ruptura (figura 48), considerando que este ensaio de aderência proposto pela norma é realizado em condições bastante severas. Para solicitações dentro do limite elástico do material, seria possível o emprego do revestimento sem que houvesse o comprometimento da aderência do mesmo ao substrato.

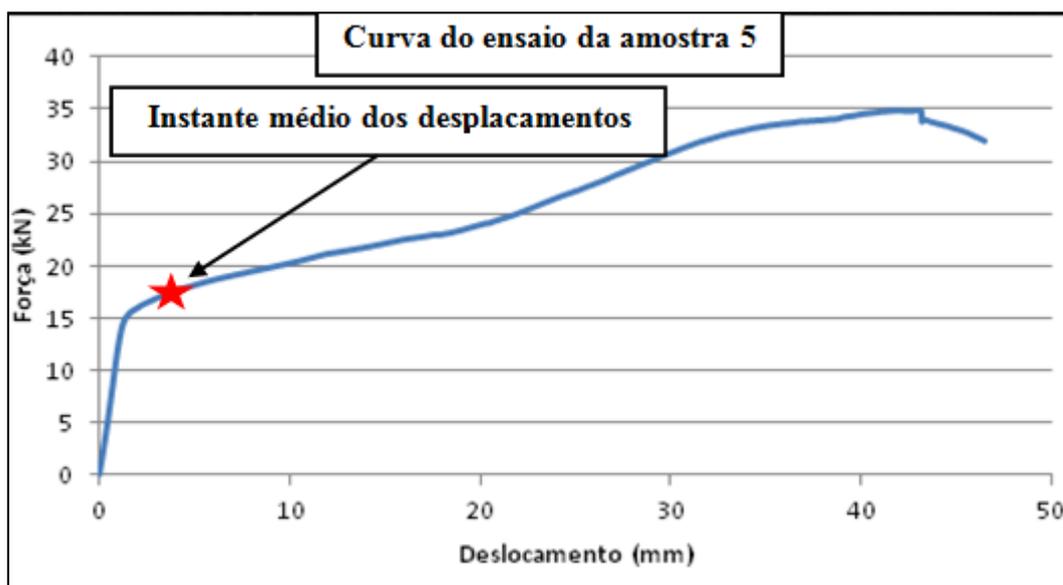


Figura 48 – Gráfico do ensaio de dobramento e instante do deslocamento para a amostra 5Nb.

5.5.2.3 Desgaste por abrasão

Através das tabelas 22 e 23 observa-se que ambos os métodos de medição do volume de desgaste registraram valores coerentes, com menor taxa de desgaste para a amostra 5Nb e mais próximas entre as amostras 1Nb e 3Nb. Estes resultados não eram esperados, justamente em razão do menor valor de dureza HV medido na amostra 5Nb, pois esta apresentou menor dureza em relação às outras. Contudo deve-se salientar que as propriedades de dureza e resistência ao desgaste por abrasão não estão necessariamente relacionadas. Pode-se destacar também a influência de possíveis variações no equipamento de tribômetro durante o ensaio e ou erros de reprodutibilidade na medição dos resultados.

As figuras 49, 50 e 51 mostram as macrografias das trilhas para cada amostra analisada, observando uma uniformidade nas formas das mesmas.



Figura 49 – Trilhas de desgaste realizada no tribômetro para a amostra 1Nb



Figura 50 – Trilhas de desgaste realizada no tribômetro para a amostra 3Nb



Figura 51 – Trilhas de desgaste realizada no tribômetro para a amostra 5Nb

No cálculo do volume de desgaste por perda de massa a densidade do revestimento foi considerada sendo como a do nióbio metálico, excluindo-se desta forma a presença de óxidos que certamente alteraram a densidade do mesmo.

Tabela 22 – Média dos resultados de desgaste medidos por perda de massa.

Amostra	Massa (g)	Volume de desgaste (m ³)	Taxa de desgaste (m ³ /N.m)
1Nb	0,0112	$1,30 \times 10^{-9}$	$1,61 \times 10^{-12}$
3Nb	0,0120	$1,40 \times 10^{-9}$	$1,74 \times 10^{-12}$
5Nb	0,0073	$0,85 \times 10^{-9}$	$1,05 \times 10^{-12}$

Tabela 23 – Média dos resultados de desgaste medidos por cálculo de volume no tribômetro.

Amostra	x (mm)	y (mm)	z (mm)	Volume de desgaste (m ³)	Taxa de desgaste (m ³ /N.m)
1Nb	1,40	5	0,186	$0,90 \times 10^{-9}$	$1,11 \times 10^{-12}$
3Nb	1,45	5	0,182	$0,90 \times 10^{-9}$	$1,11 \times 10^{-12}$
5Nb	1,30	5	0,150	$0,65 \times 10^{-9}$	$0,80 \times 10^{-12}$

Para o cálculo do desgaste pelo método da determinação do volume através das dimensões da trilha, considerou-se que as duas extremidades das trilhas de desgaste aproximam-se geometricamente de uma calota esférica, enquanto que o restante foi considerado como uma calota cilíndrica, empregando-se a seguinte fórmula ⁽⁵⁸⁾:

$$V_{\text{trilha}} = V_{\text{calota cilíndrica}} + V_{\text{calota esférica}} \quad (5.1)$$

$$V_{\text{calota cilíndrica}} = y \cdot [(1/2 \cdot m \cdot R^2) - ((R - z) \cdot x/2)] \quad (5.2)$$

$$V_{\text{calota esférica}} = \Pi/3 \cdot z^2 \cdot (3R - z) \quad (5.3)$$

Onde:

x = largura da trilha; y = comprimento da trilha; z = profundidade da trilha;

R = raio da esfera de desgaste; $m = \text{ângulo do arco}$, onde $\text{sen } \Theta = x/R$

Procurou-se ajustar os parâmetros de ensaio no tribômetro de modo que a profundidade da trilha Z não ultrapassa-se a espessura dos revestimentos. Adicionalmente escolheu-se para os ensaios as amostras com maior espessura. As amostras 1Nb, 3Nb e 5Nb foram obtidas com variação de corrente elétrica, procurando analisar sua influência nos ensaios de desgaste.

As figuras 52, 53 e 54 mostram os valores obtidos através do software do tribômetro, para o coeficiente de atrito e profundidade da trilha Z . Os coeficientes de atrito ficaram assim relacionados: $\text{COF } 3\text{Nb} > \text{COF } 5\text{Nb} > \text{COF } 1\text{Nb}$.

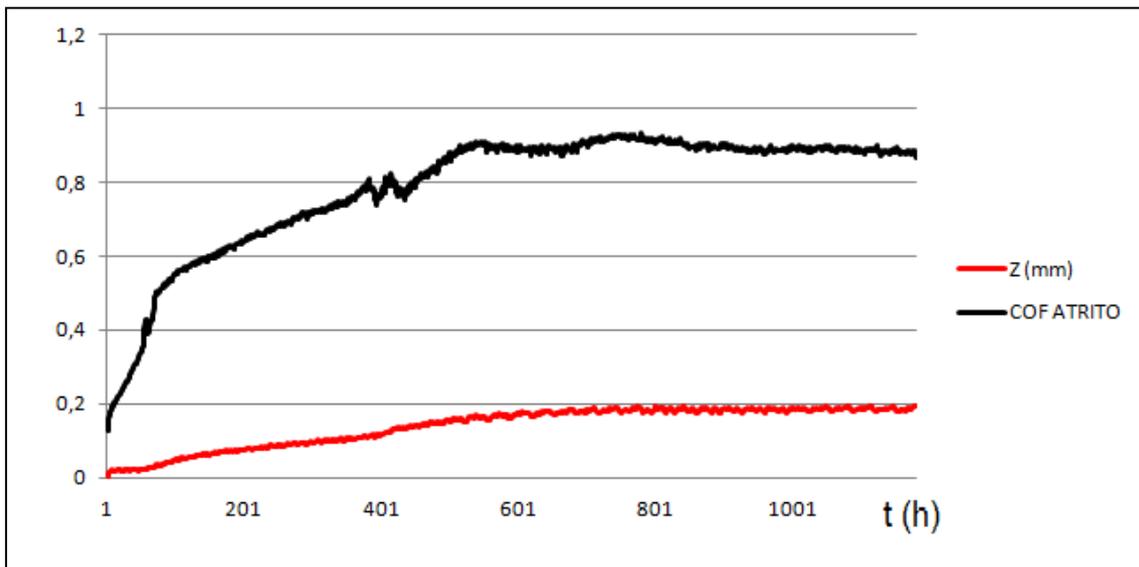


Figura 52 – Comportamento da amostra 1Nb no desgaste da trilha em tribômetro.

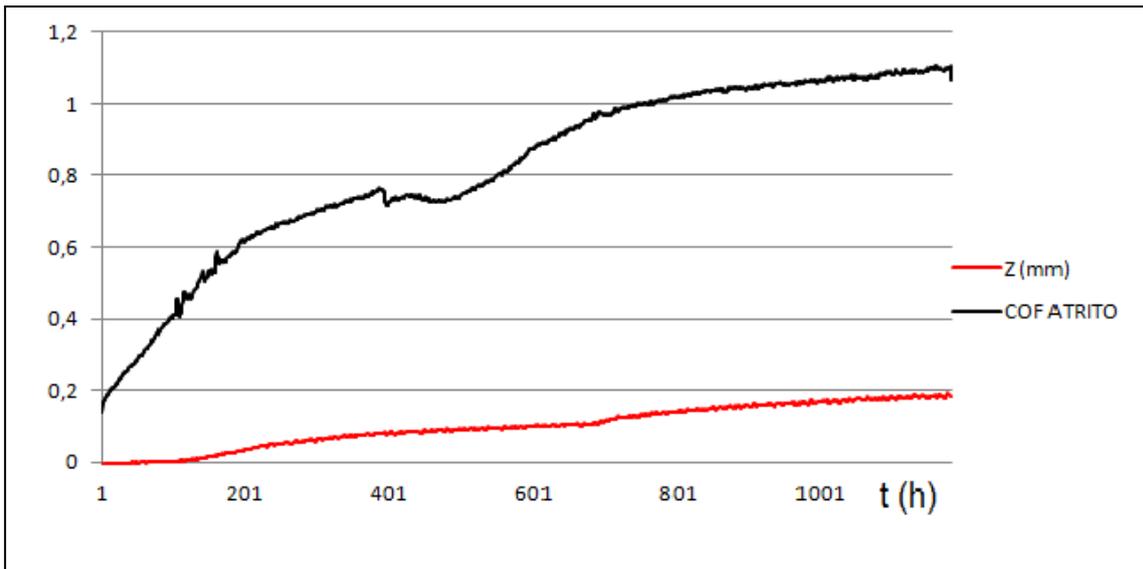


Figura 53 – Comportamento da amostra 3Nb no desgaste da trilha em tribômetro.

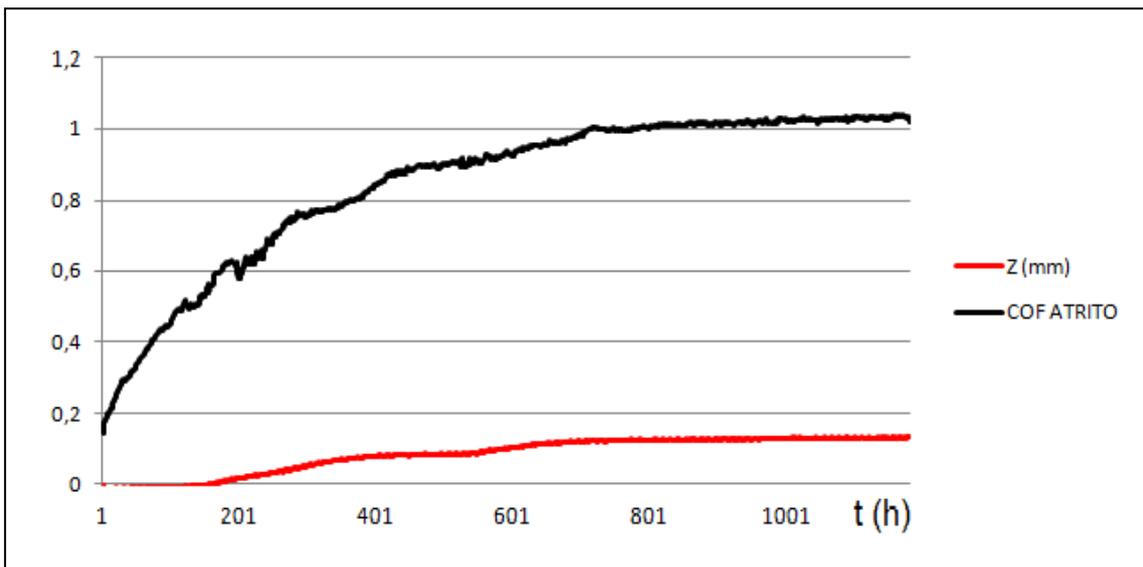


Figura 54 – Comportamento da amostra 5Nb no desgaste da trilha em tribômetro.

5.5.4 Resistência à corrosão

5.5.4.1 Polarização potencioestática

A partir da curva de polarização da figura 55 foi possível observar que o aço jateado apresentou potencial de corrosão mais ativo e desenvolveu densidades de correntes maiores comparativamente ao aço não jateado. Isso evidencia a influência do jateamento abrasivo sobre a reatividade do substrato empregado. O jateamento introduz energia de deformação na superfície e aumenta a área de exposição durante o ensaio, pois em uma linha reta, dentro da área analisada no ensaio de polarização, a rugosidade torna-se bem mais alta, aumentando a área e reduzindo a densidade de corrente medida. Para a placa de nióbio puro e para o aço não jateado (usinado), estes fatores não são significativos, pois sua rugosidade é bem menor que os sistemas de aço jateado com e sem revestimento. Os revestimentos, conforme dados apresentados anteriormente em perfilometria, são tipicamente rugosos também (tabela 21).

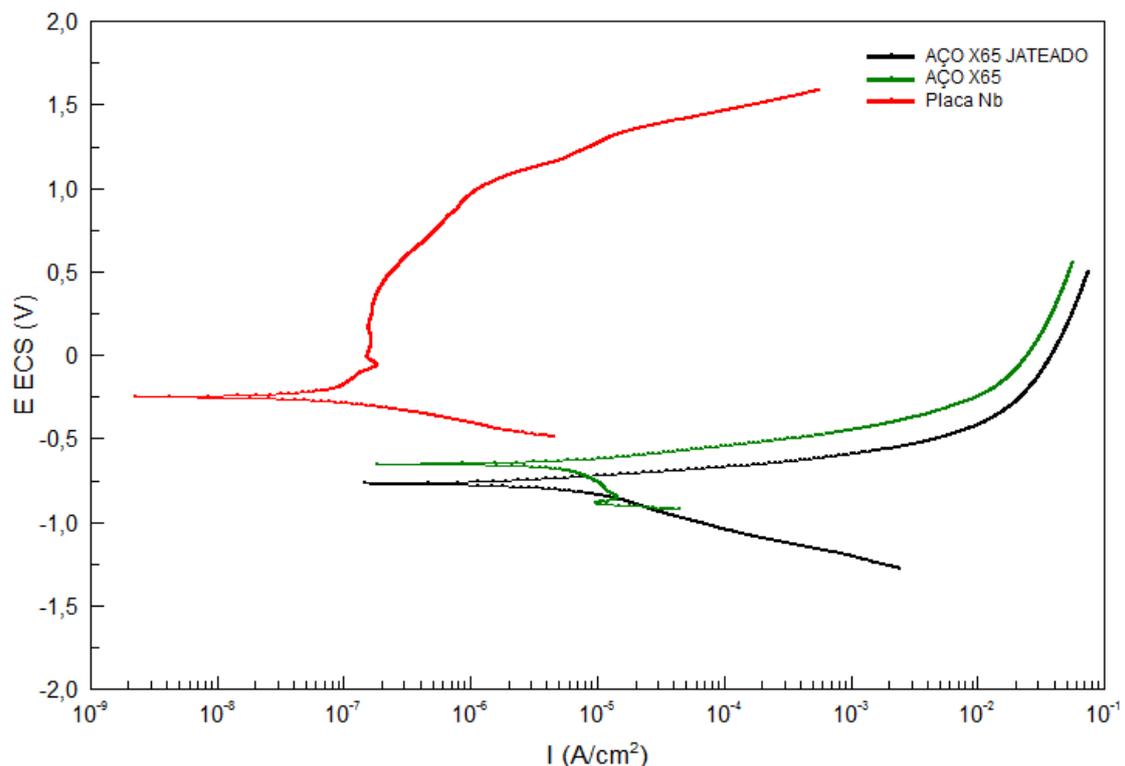


Figura 55 – Curvas de polarização do aço X65 jateado e não jateado, comparativamente à placa de nióbio.

Para o aço jateado revestido com nióbio (figuras 56 a 59), pode-se observar que a presença do revestimento diminuiu as densidades de corrente desenvolvidas na região anódica, comparativamente ao aço jateado não revestido, porém com potencial de corrosão mais ativo. Este comportamento poderia ser melhor esclarecido com a obtenção de novos ensaios com varredura mais ampla na região catódica, para verificar a cinética dessas reações e o novo potencial de corrosão. Dado a complexidade destes sistemas, onde o nióbio ativo possui potencial de redução padrão mais ativo e o nióbio passivo menos ativo que o do ferro, torna-se difícil compreender o comportamento eletroquímico dos revestimentos. A incorporação de oxigênio durante a obtenção dos revestimentos e a formação de óxidos de nióbio (NbO e NbO_2), aliado a uma possível curva catódica reduzida (reações de redução mais lentas sobre o revestimento) e aos defeitos de porosidade e trincamentos que expõe o substrato formando pilhas de corrosão desfavoráveis (figuras 33 a 35), pode teoricamente causar o comportamento mais ativo (potencial de corrosão) dos mesmos.

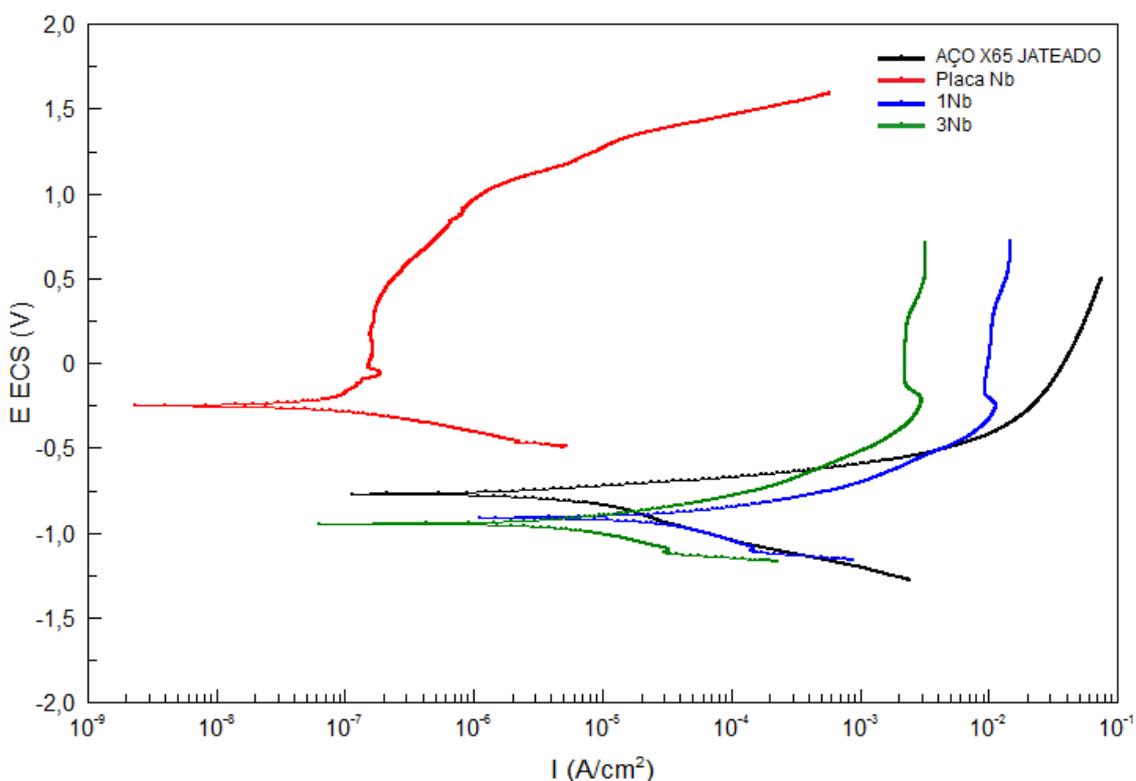


Figura 56 – Curvas de polarização dos sistemas de revestimentos estudados com variação da corrente elétrica, espessuras maiores: 1Nb: 328 μm ; 3Nb: 375 μm ; comparativamente ao referencial da placa de nióbio e ao aço jateado.

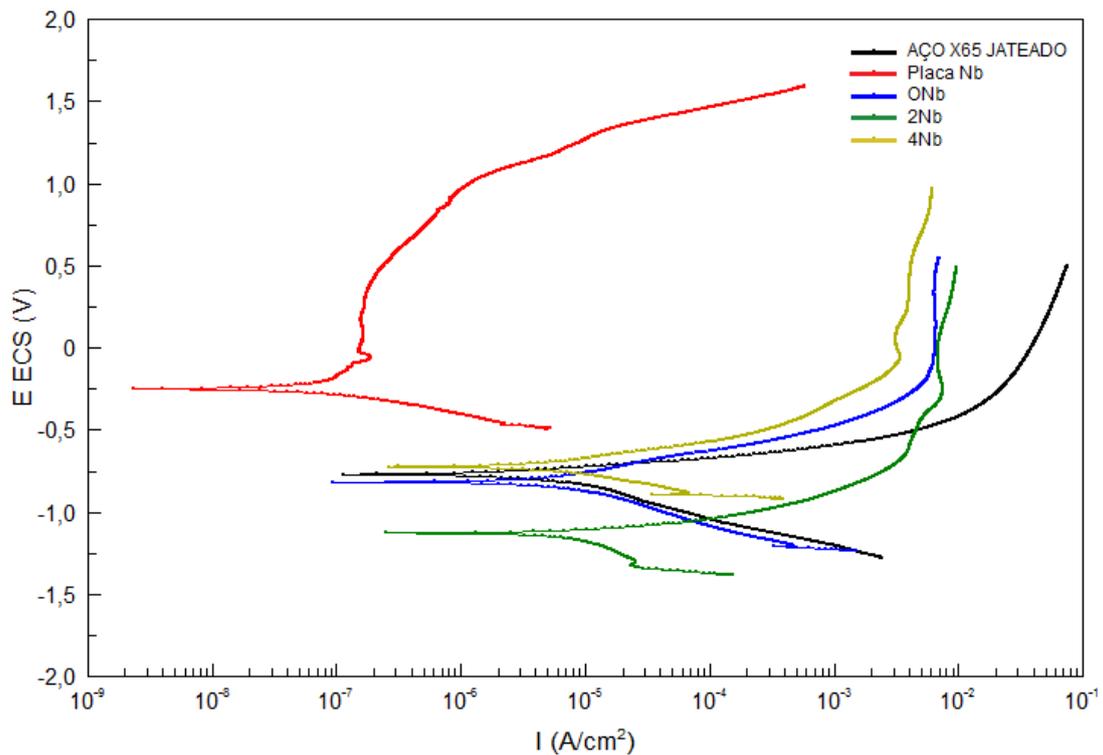


Figura 57 – Curvas de polarização dos sistemas de revestimentos estudados com variação da corrente elétrica, espessuras menores: 0Nb: 107 μm ; 2Nb: 97 μm ; 4Nb: 167 μm , comparativamente ao referencial da placa de nióbio e ao aço jateado.

Nas figura 58 não ocorreu correlação esperada entre as duas amostras de revestimento obtidas com mesma corrente elétrica porém com diferentes espessuras. A amostra 1Nb, mais espessa, apresentou comportamento mais ativo e menos protetor em relação a amostra 0Nb. Isto talvez tenha ocorrido em razão da maior ou menor presença de defeitos.

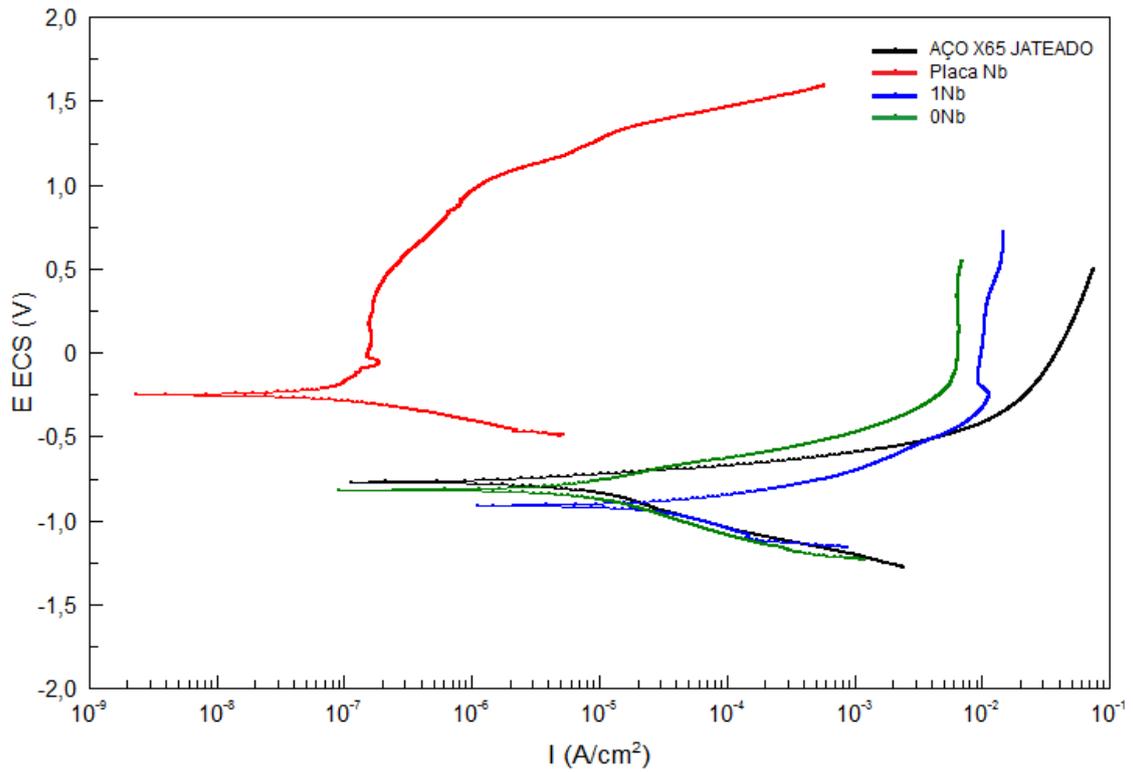


Figura 58 – Curvas de polarização dos sistemas de revestimentos estudados com variação da espessura: 0Nb: 107 μ m; 1Nb: 328 μ m, corrente elétrica constante de 500 A.

Para a amostra 3Nb, na figura 59, entretanto, a sua maior espessura protegeu melhor o aço, com potencial menos ativo e menor densidade de corrente anódica.

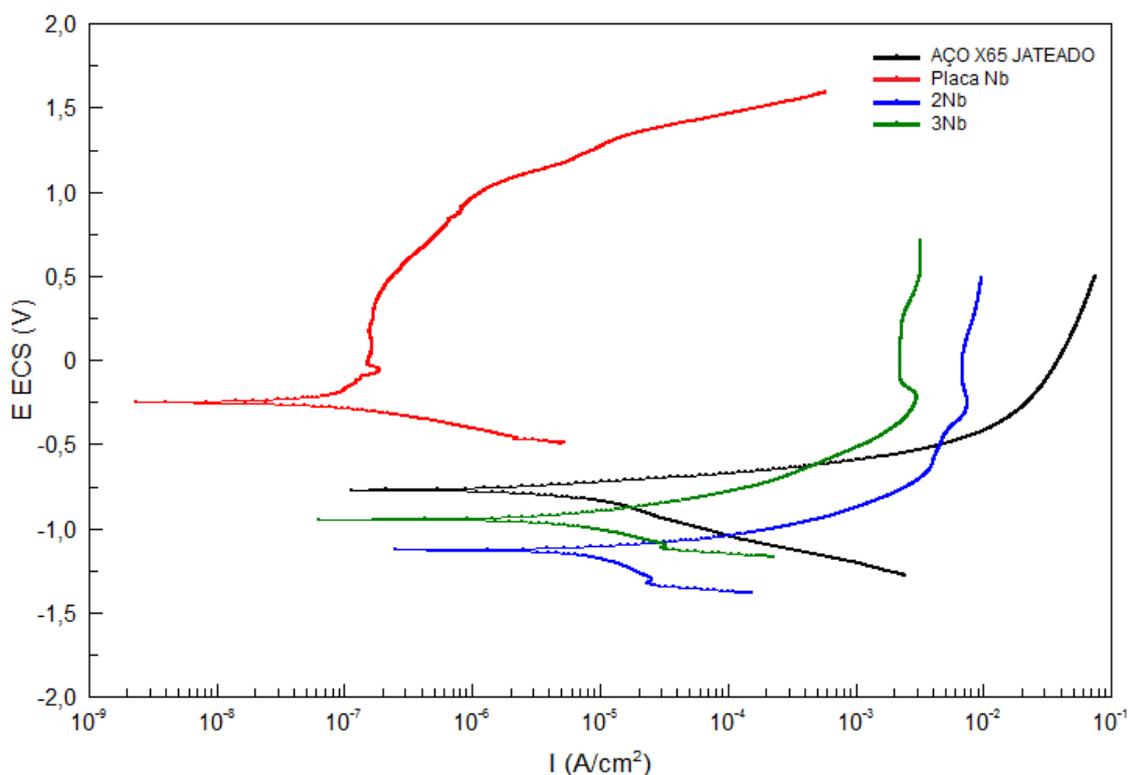


Figura 59 – Curvas de polarização dos sistemas de revestimentos estudados com variação da espessura: 2Nb: 97 μm ; 3Nb: 375 μm , corrente elétrica constante de 585 A.

Os valores da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) obtidos das curvas de polarização foram determinados pela intersecção da reta de Tafel anódica com reta de Tafel catódica. A extrapolação da reta de Tafel anódica foi obtida considerando-se o trecho linear de aproximadamente 30 mV acima do potencial de corrosão (E_{corr}), enquanto que a extrapolação da reta de Tafel catódica foi obtida a partir de 30 mV abaixo do E_{corr} . Na tabela 24 determinou-se o potencial de corrosão (E_{corr}), a corrente de corrosão (I_{corr}) e a resistência de polarização (R_p):

Tabela 24 – Dados de corrosão para todos os sistemas estudados.

Amostra	i_{corr} (A/cm²)	E_{corr} (mV)	R_p (Ω/cm²)
0 Nb	$8,93 \times 10^{-6}$	-812	$5,75 \times 10^3$
1 Nb	$2,25 \times 10^{-5}$	-911	$5,00 \times 10^3$
2 Nb	$2,99 \times 10^{-5}$	-1127	$2,99 \times 10^3$
3 Nb	$4,25 \times 10^{-6}$	-940	$2,90 \times 10^3$
4 Nb	$4,20 \times 10^{-6}$	-720	$2,95 \times 10^3$
Placa Nb	$5,83 \times 10^{-8}$	-250	$4,46 \times 10^5$
APIX65 JAT	$5,08 \times 10^{-5}$	-760	$5,11 \times 10^2$
APIX65	$2,87 \times 10^{-5}$	-650	$9,04 \times 10^2$

Pode-se constatar que a menor taxa de corrosão, para as amostras revestidas, ocorreu para a 4Nb, mas muito próxima da 3Nb.

6. CONCLUSÕES

Do trabalho experimental realizado aqui nesta pesquisa chegaram-se as seguintes conclusões:

- Os resultados obtidos mostraram que os revestimentos elaborados apresentaram descontinuidades como vazios, trincas e porosidades, não apresentando redução significativa dos mesmos com a variação dos parâmetros estudados (corrente elétrica aplicada no processo de aspersão térmica e número de passes);
- O fluxo do gás de proteção empregado na aspersão térmica, aparentemente não foi suficiente para impedir ou minimizar a reação de oxidação do nióbio, o que aliado ao pequeno diâmetro médio do pó de nióbio, em grande parte influenciou na dureza excessiva dos revestimentos;
- A rugosidade R_y do aço jateado com alumina ficou fora da faixa estabelecida pela norma N-2568, com menores valores medidos, contribuindo possivelmente, para a falta de aderência verificada no ensaio de dobramento;
- Os revestimentos obtidos não apresentaram variação significativa em relação às taxas de desgaste;
- Ainda que o revestimento tenha apresentado defeitos, foi possível observar que o revestimento diminuiu os valores de densidade de corrente anódica desenvolvidos pelo sistema comparativamente ao aço jateado não revestido. Porém, torna-se mais ativo (potencial de corrosão) que o aço jateado, não protegendo o mesmo contra corrosão.

Dessa forma, variações dos parâmetros operacionais (em relação àqueles empregados no presente trabalho), devem ser considerados em trabalhos futuros visando à otimização das propriedades de revestimentos de nióbio obtidos por aspersão térmica.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Variar a composição do revestimento, adicionando alumínio e ou ferro em proporções específicas para se obter melhor tenacidade, aderência e ainda boa resistência à corrosão;
- Testar o desempenho destes revestimentos com o processo de plasma de arco transferido, para verificar a influência da fusão completa do revestimento e formação de novas microestruturas de interesse;
- Avaliar o comportamento dos revestimentos obtidos em reatores de ensaios de corrosão em temperaturas e pressões elevadas, com adição de CO₂;
- Avaliar o comportamento dos revestimentos obtidos em ensaios de fadiga, corrosão sob tensão em fragilização por hidrogênio, em potenciais catódicos.
- Avaliar a resistência dos revestimentos ao desgaste em tribocorrosão.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- (1) HSIEH, J. H. *et al.* Niobium Coatings on 316L Stainless Steel for Improving Corrosion Resistance. *Surface and Coatings Technology*, v.49, p.83-86, 1991.
- (2) CHAVES, N. W. Clad por explosão em câmara de vácuo. Seminário Interno Engenharia/SEQUI, PETROBRAS, Rio de Janeiro, RJ, 2008.
- (3) FURTADO, A.T. A Trajetória Tecnológica da Petrobrás na Produção Offshore. *Espacios* Vol. 17, n3, 1996. Disponível em <<http://www.revistaespacios.com/a96v17n03/32961703.html>> Acessado em 20/08/2010.
- (4) HENRIQUES, C.D. Desafios na seleção de materiais na indústria de petróleo. IX Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável, 2007, CENPES. Disponível em http://www.nucleoinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/apresent_petrobras_desafios_selecao.pdf. Acessado em 15/07/2010.
- (5) CAPRA, A.R. Desenvolvimento de intermetálicos Fe/Al através de aspensão térmica e tratamento posterior. 137f, Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Setor de Tecnologia, UFPR, Curitiba 2005.
- (6) BERNARDES, R. Comportamento de aços inoxidáveis comerciais e inconel na resistência à corrosão naftênica de petróleos nacionais: uma análise fenomenológica. Dissertação. COPPE, UFRJ, RJ, 2005
- (7) CARVALHO, L.J. Estudo do comportamento de revestimentos à base de nióbio aplicados por aspensão térmica a chama na corrosão de aços ao carbono em presença de ácidos naftênicos e sulfetos em altas temperaturas. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia Metalúrgica/Materiais). UFRJ, RJ 2004.
- (8) CARVALHO, L.J. Estudo do comportamento de revestimentos a base de nióbio em presença de petróleo com elevado índice de acidez. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia Metalúrgica/Materiais). UFRJ, RJ 1998.
- (9) LAREDO, G.C. *et al.* Naphtenic acid, total acid number and sulfur content profile characterization in isthmus and maya crude oils. *Fuel* 83, 2004.
- (10) JAYARAMAN, A. *et al.* Naphtenic acid corrosion in petroleum refineries. *A Review. Revenue de L' Institut Français de Pétrole*, Vol 41, nº 2, p. 265-274, 1996.

-
- (11) COUPER, A.S. Corrosion control in crude oil distillation overhead condensers. Proc. API, Vol 44 (III), p.172-178, 1964.
- (12) KERMANI, M.B., MORSHED, A. Carbon dioxide corrosion in oil and gas production-a compendium. Corrosion, Vol. 58, nº8, NACE International, 2003.
- (13) UEDA, M.; MARUYAMA, T. High – temperature steam oxidation of high Cr ferritic steels. Corrosion Engineering, vol 54, p. 197-211, 2005.
- (14) PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. Disponível em <http://www2.petrobras.com.br>. Acessado em 15/03/2010.
- (15) <http://blog.iranivilela.net/2010/05/sistema-submarino-de-producao.html>. Acessado em 23/09/2011.
- (16) <http://www.planeta.coppe.ufrj.br>. Acessado em 23/09/2011.
- (17) BAGDASARIAN, A. Refining high acid crue. Houston, USA, 2002.
- (18) HATTON, S.A. Steel catenary risers for deepwater. In: Offshore Tecnology Conference, Houston, Texas, 4-7 May 1998.
- (19) VALDIVIA, P. G. Resposta dinâmica de um riser rígido em catenária devido à excitação induzida pelo escoamento interno. 4º PDPETRO, Campinas, 2007, SP.
- (20) BOYER, E.H. Atlas of fatigue curves. Ohio, American Society for metals, 1986, 518p.
- (21) WILLIS, N. Steel Catenary Risers in deepwater environments. In 2h Offshore engineering ltd. Opt, 2000.
- (22) MADDOX, S.J. Fatigue damage to riser girth welds from stresses in the loading spectrum. Twi proposal n. PR6395, 2003.
- (23) JONES, D.A. Principles and prevention of corrosion. Second Editions. Prentice Hall. Upper Saddlle River. 1996.
- (24) CAPRA, A.R. Desenvolvimento de intermetélicos Fe/Al através de Aspensão Térmica e tratamento posterior. 137f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2005.
- (25) GARTHAND, O. Cathodic protection of aluminium coated steel in seawater. Materials Performace, V.26, n.6, p29-36, 1997.
- (26) SAZARA, M.M.. Evaluations of aluminium sprayed coatings for corrosion protection offshore structures. In: Offshore south east asia conference, S. session 13, Singapore, 1984.

-
- (27) THOMANSON, W. H. Cathodic protection of submerged steel with thermal-sprayed aluminium coatings. *Materials Performance*, v.24, n.3, p.20-28 1985.
- (28) COHEN, MORRIS AND HANSEN, S.S. Microestrutural control in micro alloyed steels. *Micon 78: Optimization of processing, proprieties and service performance trough microestrutural control*, pp. 34-52, 1979.
- (29) API AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. Specification for Pipe Line, API Specification 5L, Forty second edition. July 2000.
- (30) <http://www.infomet.com.br>. Acessado em 20/09/2010.
- (31) <http://www.usiminas.com.br>. Acessado em 20/09/2010.
- (32) <http://www.cbmm.com.br>. Acessado em 20/09/2010.
- (33) <http://www.ibram.org.br>. Acessado em 20/09/2010.
- (34) <http://www.basemetals.com>. Acessado em 20/09/2010.
- (35) NIOBIUM. Wah Chang Allegheny Technologies. Disponível em www.allenghenytechnologies.com/wahohang/pages/products/data/niobium.pdf Acessado em 15/08/2010.
- (36) SILVA, C.S. Nióbio. DNPM/GO. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/portal/assets/galeria/documento/sumariomineral/2004/niobio.pdf>. Acessado em 20/09/2010.
- (37) A 516/A516M – 06. Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Carbon Steel, for Moderate and Lower Temperature Service. ASTM International, 2006
- (38) QUELHAS, K. A. S. Estudo da Corrosão do Nióbio em Meio Metanólico. Tese (Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.
- (39) ASM Metals HandBook. Corrosion. V13, 2002.
- (40) LYAKISHEV, N.P. Niobium in steels and alloys: Metallurgical aspects of niobium from mineral deposits to alloy production and applications. São Paulo, CBMM, 1984.
- (41) HSIEH, J. H. *et al.* Niobium Coatings on 316L Stainless Steel for Improving Corrosion Resistance. *Surface and Coatings Technology*, v.49, p.83-86, 1991.
- (42) LIMA, C.C.; TREVISAN, R. *Aspersão térmica: fundamentos e aplicações*. Artliber. São Paulo (2002).
- (43) ASM Metals HandBook. Surface Engineering. V05, 2002.

-
- (44) BERNDT, C.C. et al. Handbook of Thermal Spray Technology. ASM International, Materials Park, Ohio, OH, 2004.
- (45) GUERRERO, G.E. Influência da geometria do bocal da pistola de aspersão térmica por arco elétrico na microestrutura de revestimentos do aço AWS 309L. 17º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
- (46) GODOY, Y.C. ; SOUZA, E.A. ; SILVA, G. M. P. Tensões residuais em conjugados processados por aspersão térmica e tratados termicamente – Belo Horizonte. Revista Materiais (2007).
- (47) MARQUES, P.V. Aspersão térmica. Disponível em <http://www.infosolda.com.br/artigos/proso105.pdf> (Acessado em 03/10/2008).
- (48) THORPE, M. L. Thermal Spray. Advanced materials and process, v.143, n.5, p.50-61. 1993.
- (49) KREPSKI, R.P. Thermal Spray Coating Applications in the Chemical Process Industries. NACE International, MTI Publication Nº 42, 1994.
- (50) MENEZES, D. D. Avaliação da resistência à corrosão de revestimentos de alumínio aplicados pelas técnicas de arco elétrico e chama convencional em meio cloreto. Tese, COPPE, UFRJ, RJ, 2007.
- (51) <ftp://ftp.fem.unicamp.br/pub/corrosao.../aspersao%20termica.pdf>. Acessado em 27/09/2011.
- (52) PAREDES, R.S. et al. Avaliação de revestimentos de Alumínio submetidos ao ensaio salt spray. 1º COBEF, Congresso brasileiro de Engenharia de Fabricação, Curitiba, PR, 2001.
- (53) PETROBRAS N-2568, Revestimentos Anticorrosivos Aplicados por Aspersão Térmica, Janeiro 2004.
- (54) VREIJLING, M. Electrochemical Characterization of Metallic Thermally Sprayed Coatings. PhD. Dissertation, TNO Institute of Industrial Technology, Nederland, 1998.
- (55) D'Oliveira A.S.M.C. Iron-Niobium Intermetallics Processing by Plasma Transferred Arc. Advanced Engineering Materials 2006, 8 nº 7.
- (56) MARIANO, C. Obtenção de revestimentos de nióbio depositados por aspersão térmica para proteção à corrosão marinha. Dissertação em Ciências dos materiais, UFPR, 2008.
- (57) TAVARES, R.C. Caracterização do Nb₂O₅ como alternativa na proteção anticorrosiva na indústria do petróleo. Dissertação em Ciência dos materiais, UFRGS, 2009.

(58) <http://pessoal.sercomtel.com.br/matematica/geometria/geometria.htm>. Acessado em 15/08/2011.