

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

**REVESTIMENTO À BASE DE NIÓBIO E NIÓBIO-FERRO OBTIDO POR
ASPERSÃO TÉRMICA HIPERSÔNICA SOBRE AÇO API 5L X70**

Jair Garcia de Souza Junior

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre – RS

2011

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais PPGE3M

**REVESTIMENTO À BASE DE NIÓBIO E NIÓBIO-FERRO OBTIDO POR
ASPERSÃO TÉRMICA HIPERSÔNICA SOBRE AÇO API 5L X70**

Jair Garcia de Souza Junior

Engenheiro Metalúrgico

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC, da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre – RS

2011

Esta dissertação deve ser julgada adequada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração ciência e tecnologia dos materiais e avaliada em sua forma final, pela orientadora e pela banca examinadora do curso de pós-graduação.

Orientadora: Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Banca examinadora:

Prof. Dr. Eduardo Luis Schneider (Universidade Feevale)

Prof. Dr. Roberto Moreira Schroeder (Pontifícia Universidade Católica)

Prof. Dra. Vânia Caldas de Souza (PPGE3M-UFRGS)

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

AGRADECIMENTOS

Ao CNPQ, UFRGS, PPGE3M e LAPEC pela oportunidade oferecida, com apoio financeiro do CNPQ.

À orientadora Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti pela excelente orientação técnica e administrativa.

À Felipe Piccinini Motta pela disponibilização do tema de pesquisa e fornecimento de materiais.

À Sandra Raquel Kunst pela realização da parte eletroquímica, tanto no laboratório, quanto em seu lar no interior (Novo Hamburgo).

À Deisi Vieira pela execução delicada dos ensaios eletroquímicos.

À Matias de Angelis Korb pelas horas de MEV e pelo suporte dado no tema anterior.

À Caroline Antunes Corrêa pela realização de perfilometria sem aceitar ajuda.

À Leonardo Marasca Antonini pelo aporte e disponibilidade no laboratório.

À Elen Almeida Leal da Silva por ter ajudado nos ensaios eletroquímicos.

À Rafael Fogaça Leal (tá no CT) pela preparação de soluções e amostras.

À Rijeza Metalurgia pela aplicação dos revestimentos.

Ao LAFUN, LdTM e LAMEF por cederem seus equipamentos para ensaios.

À Prof. Dra. Claudia Trindade Oliveira pelo fornecimento da placa de nióbio.

À Fernanda Vechietti pelo fornecimento de materiais e ferramentas do LdTM.

Ao Renato Figueira pela realização das análises de difração de raios-X.

À Tiago Menezes por fornecimento de reagente.

À Rafael Gomes Mielczarski pela ajuda na execução de trabalhos ferramentais.

Ao Dr. Roberto Moreira Schroeder (apreciador de Cachoeirinha) pelo acompanhamento do trabalho.

A todos os colegas do LAPEC.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XII
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XIV
1.0 INTRODUÇÃO	15
2.0 OBJETIVOS	17
3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Propriedades e aplicações do Nióbio	18
3.1.1 Propriedades físicas e mecânicas	18
3.1.2 Ligas de Nióbio	20
3.1.3 Utilização do Nióbio como elemento de liga	23
3.1.4 Comportamento em corrosão do Nióbio	24
3.1.5 Oxidação do nióbio pelo ar	30
3.2 Processo de aspersão térmica	32
3.2.1 Comparação entre os diferentes processos de aspersão térmica	35
3.2.2 Aspersão térmica a chama hipersônica (HVOF)	36
4.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	40
4.1 Materiais	40
4.1.1 Caracterização do material de base	40
4.1.2 Caracterização dos pós de nióbio e de ferro	40
4.2 Preparação dos corpos de prova e dos pós	41
4.3 Aspersão Térmica Hipersônica	42

4.4	Caracterização dos revestimentos.....	45
4.4.1	Microscopia eletrônica de varredura	45
4.4.2	Difração de raios-X (DRX)	45
4.4.3	Perfilometria	45
4.4.4	Teste de aderência	45
4.4.5	Ensaio de microdureza.....	46
4.4.6	Polarização potencioestática.....	46
4.4.7	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	47
5.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
5.1	Caracterização dos Materiais.....	49
5.1.1	Metal de base	49
5.1.2	Pó do revestimento	50
5.2	Caracterização Estrutural do Revestimento.....	52
5.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	52
5.2.1.1	Seção transversal	52
5.2.1.2	Topo ou superfície	59
5.2.1.3	Mapeamento químico	64
5.2.2	Difração de raios-X	69
5.2.3	Perfilometria: topografia e rugosidade	72
5.2.4	Microdureza.....	74
5.2.5	Ensaio de aderência por dobramento.....	76
5.3	Caracterização Eletroquímica do Revestimento.....	78
5.3.1	Potencial de Circuito Aberto (OCP).....	78
5.3.2	Curvas de Polarização	79
5.3.3	Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	82
5.3.4	Aspecto das amostras do ensaio eletroquímico de polarização.....	86
6.0	CONCLUSÕES	87
7.0	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	88
8.0	REFERÊNCIAS	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1:	Diagrama de fases Fe-Nb.	22
Figura 3.2:	Diagrama de Pourbaix (potencial-pH) para o sistema Nb-H ₂ O.....	25
Figura 3.3:	Novo diagrama de Pourbaix para o sistema Nb-H ₂ O a 25, 75 e 95 °C.	27
Figura 3.4:	Curvas de polarização do aço inoxidável austenítico 316L revestido com nióbio e sem revestimento.	28
Figura 3.5:	Comportamento de materiais ensaiados em autoclave (T =320 °C e IAT=1,33 mgKOH/g).	30
Figura 3.6:	Diagrama de fases Nb-O.....	31
Figura 3.7:	Resultado da análise de XPS realizada na superfície de nióbio exposto apenas ao ar.....	32
Figura 3.8:	Fluxograma com a classificação dos processos de aspersão térmica segundo sua fonte de calor.	33
Figura 3.9:	Formação de um revestimento por aspersão térmica.....	34
Figura 3.10:	Esquema da pistola de aspersão térmica HVOF.....	37
Figura 3.11:	Variação da temperatura da chama com a razão oxigênio/combustível para alguns gases.	38
Figura 4.1:	Ilustração mostrando a posição de retirada dos corpos de prova.	41
Figura 4.2:	Aspersão térmica pelo processo HVOF na empresa Rijeza em São Leopoldo-RS.....	42
Figura 4.3:	Fluxograma das etapas de elaboração dos revestimentos.....	43

Figura 4.4:	Amostra de aço na condição: a) como usinada, b) jateada, c) revestida com nióbio e d) revestida com nióbio-ferro60%.	44
Figura 4.5:	Placa de nióbio metálico maciço de 2 mm de espessura.	44
Figura 4.6:	Ensaio de dobramento: a) máquina hidráulica empregada no teste e b) detalhe do punção no centro do corpo de prova.	46
Figura 4.7:	Célula convencional empregada para o ensaio eletroquímico de polarização potencioestática.....	47
Figura 4.8:	Fluxograma das caracterizações realizadas nos revestimentos.	48
Figura 5.1:	Microestrutura do aço formada por bandas de ferrita e perlita.....	49
Figura 5.2:	Difratograma de raios-X do pó de nióbio.....	50
Figura 5.3:	Difratograma de raios-X do pó de ferro.	51
Figura 5.4:	Seção transversal do aço revestido com nióbio. Imagem obtida por MEV utilizando elétrons secundários.	55
Figura 5.5:	Seção transversal do aço revestido com nióbio em maior ampliação, onde observam-se no revestimento duas regiões distintas: porosa e compacta. Imagem obtida por MEV utilizando elétrons secundários.....	55
Figura 5.6:	Seção transversal do aço revestido com nióbio mostrando em maior ampliação a estrutura lamelar da região compacta do revestimento observada na Figura 5.4 e na Figura 5.5. Imagem obtida por MEV.....	56
Figura 5.7:	Seção transversal do aço revestido com nióbio mostrando em maior ampliação a estrutura de partículas das regiões porosas do revestimento observadas na Figura 5.4 e na Figura 5.5. Imagem obtida por MEV..	56
Figura 5.8:	Seção transversal do aço revestido com nióbio-ferro60%. Imagem obtida por MEV utilizando elétrons secundários.....	57
Figura 5.9:	Seção transversal do aço revestido com nióbio-ferro60% em maior ampliação, onde observa-se o revestimento constituído por uma estrutura lamelar compacta e sem regiões porosas. Imagem obtida por MEV.....	57

Figura 5.10:	Seção transversal do aço revestido com nióbio-ferro60% mostrando em maior ampliação a estrutura lamelar compacta do revestimento observada na Figura 5.8 e na Figura 5.9. Imagem obtida por MEV.....	58
Figura 5.11:	Superfície do revestimento de nióbio. Imagem obtida por MEV utilizando elétrons secundários.....	60
Figura 5.12:	Superfície do revestimento de nióbio (ampliação da Figura 5.11). Imagem obtida por MEV utilizando elétrons secundários.....	60
Figura 5.13:	Superfície do revestimento de nióbio. Ampliação da Figura 5.12 com seta indicando trinca e círculos identificando poros. Imagem obtida por MEV utilizando elétrons secundários.....	61
Figura 5.14:	Superfície do revestimento de nióbio. Ampliação da Figura 5.13 na região com seta (trinca) e círculos (poros). Imagem obtida por MEV utilizando elétrons secundários.....	61
Figura 5.15:	Superfície do revestimento de nióbio-ferro60%. Imagem obtida por MEV utilizando elétrons secundários.....	62
Figura 5.16:	Superfície do revestimento de nióbio-ferro60% (ampliação da Figura 5.15). Imagem obtida por MEV utilizando elétrons secundários.....	62
Figura 5.17:	Superfície do revestimento de nióbio-ferro60% (ampliação da Figura 5.16). Imagem obtida por MEV utilizando elétrons secundários.....	63
Figura 5.18:	Superfície do revestimento de nióbio-ferro60% (ampliação da Figura 5.17). Imagem obtida por MEV utilizando elétrons secundários.....	63
Figura 5.19:	Seção transversal do aço revestido com nióbio: a) imagem obtida por elétrons secundários, b) imagem de mapeamento do elemento Fe e c) imagem de mapeamento do elemento Nb.....	65
Figura 5.20:	Seção transversal do aço revestido com nióbio-ferro60%: a) imagem obtida por elétrons secundários, b) imagem de mapeamento do elemento Fe e c) imagem de mapeamento do elemento Nb.....	66

Figura 5.21:	Superfície do revestimento de nióbio: a) imagem obtida por elétrons secundários, b) imagem de mapeamento do elemento Fe e c) imagem de mapeamento do elemento Nb.....	67
Figura 5.22:	Superfície do revestimento de nióbio-ferro60%: a) imagem obtida por elétrons secundários, b) imagem de mapeamento do elemento Fe e c) imagem de mapeamento do elemento Nb.....	68
Figura 5.23:	Difratograma de raios-X do revestimento de nióbio.	70
Figura 5.24:	Difratograma de raios-X do revestimento de nióbio-ferro60%.....	71
Figura 5.25:	Imagem tridimensional da superfície obtida por perfilometria.	73
Figura 5.26:	Corpo de prova de aço revestido com: a) nióbio antes do dobramento, b) nióbio depois do dobramento, c) nióbio-ferro60% antes do dobramento e d) nióbio-ferro60% depois do dobramento.	77
Figura 5.27:	Curvas de potencial de circuito aberto para os sistemas estudados.....	78
Figura 5.28:	Curvas de polarização para os sistemas estudados.....	81
Figura 5.29:	Diagrama de Nyquist para todos os sistemas nos tempos de imersão de a) 1 hora, b) 24 horas e c) 48 horas.....	83
Figura 5.30:	Diagrama de Bode através do ângulo theta para todos os sistemas nos tempos de imersão de a) 1 hora, b) 24 horas e c) 48 horas.....	84
Figura 5.31:	Diagrama de Bode através do módulo de impedância para todos os sistemas nos tempos de imersão de a) 1 hora, b) 24 horas e c) 48 horas.	85
Figura 5.32:	Imagem obtida em lupa das amostras na região que delimita a área polarizada em contato com o eletrólito (indicada pela seta) com a área não ensaiada.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1:	Propriedades físicas do nióbio.....	19
Tabela 3.2:	Propriedades mecânicas do nióbio.	20
Tabela 3.3:	Composição química de algumas ligas de nióbio.....	23
Tabela 3.4:	Dados de corrosão do nióbio em meios aquosos.....	27
Tabela 3.5:	Dureza no nióbio em função do percentual de oxigênio.	31
Tabela 3.6:	Densidade e ponto de fusão do nióbio e de seus óxidos.....	32
Tabela 3.7:	Comparação das propriedades e características obtidas em cada tipo de processo de aspersão térmica.	35
Tabela 3.8:	Temperatura máxima de chama e calores de combustão de combustíveis utilizados em HVOF	37
Tabela 4.1:	Parâmetros utilizados na aspersão térmica por HVOF nos revestimentos. .	43
Tabela 5.1:	Composição química do aço.....	49
Tabela 5.2:	Propriedades mecânicas do aço.	49
Tabela 5.4:	Rugosidade (μm) dos sistemas estudados.	73
Tabela 5.5:	Microdureza Vickers (HV) dos sistemas estudados.....	74
Tabela 5.6:	Dados obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel nas curvas de polarização experimentais dos sistemas estudados.....	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- AT Aspersão Térmica;
- HVOF Aspersão Térmica por Chama Hipersônica ou de Alta Velocidade (High Velocity Oxy-Fuel Flame);
- FS Aspersão térmica por Chama Convencional (Flame Spray);
- MEV Microscopia Eletrônica de Varredura;
- EDS Espectroscopia de Energia Dispersiva;
- DRX Difração de Raios-X;
- ECS Eletrodo de Calomelano Saturado;
- XPS Espectroscopia Fotoelétrica de Raio-X;
- Rev. Revestimento;
- OCP Potencial de Circuito Aberto;
- Ecorr Potencial de Corrosão;
- icorr Densidade de Corrente de Corrosão;
- Rp Resistência de Polarização.

RESUMO

O nióbio apresenta características que o tornam atrativo para aplicação industrial, sendo a adição como elemento de liga em aços uma das suas principais aplicações. Contudo, devido ao fato de que o Brasil seja o detentor das maiores reservas mundiais deste metal, o interesse do desenvolvimento de novas aplicações para o Nb tem despertado o interesse.

O Nb apresenta excelente resistência à corrosão em soluções de cloreto mesmo com presença de agentes oxidantes. A formação espontânea, ao ar, de um filme de Nb_2O_5 , que é aderente e resistente à corrosão, permite a manutenção da passividade em presença de meios oxidantes e redutores.

Nesse contexto, o presente trabalho teve por objetivo a obtenção e caracterização de revestimentos de nióbio e nióbio-ferro aplicados pelo processo de aspersão térmica hipersônica (HVOF) sobre o aço API 5L X70. A morfologia e a microestrutura dos revestimentos obtidos foram analisadas por: microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), microscopia ótica, difração de raios-X (DRX) e perfilometria. As propriedades mecânicas dos revestimentos foram avaliadas por ensaio de aderência e microdureza Vickers. A resistência à corrosão dos revestimentos foi avaliada por monitoramento do potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de NaCl 0,05 M.

A partir dos resultados obtidos foi possível observar o revestimento de nióbio-ferro60% não apresentou regiões de porosidade, enquanto a presença desses defeitos foi observada para o revestimento de nióbio. Isso pode estar associado a uma maior fusão das partículas resultantes da mistura nióbio-ferro60% em relação ao revestimento de Nb puro. O revestimento de nióbio apresentou dureza superior a do revestimento de nióbio-ferro60%. Quanto à resistência à corrosão, foi possível observar que os revestimentos obtidos promoveram a diminuição da taxa de corrosão do substrato, no entanto, a presença de descontinuidades comprometeu o efeito barreira desses revestimentos.

ABSTRACT

Niobium has characteristics that make it attractive for industrial application, and the main application have been as an addition element in steel alloys. However, due to the fact that Brazil is the holder of the world's largest reserves of this metal, the interest of developing new applications for Nb has aroused interest.

The Nb exhibits excellent corrosion resistance in chloride solutions even with the presence of oxidizing agents. The spontaneous formation in air of the Nb₂O₅ film, which is adherent and resistant to the corrosion, allows the maintenance of passivity in the presence of oxidizing and reducing environments.

In this context, this study aimed to obtain niobium and niobium-iron coatings by the high velocity oxy-fuel (HVOF) process, on API 5L X70 steel substrate. The morphology and microstructure of the coatings obtained were examined by: scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), optical microscopy, X-ray diffraction (XRD) and profilometry. The mechanical properties of the coatings were evaluated by test and microhardness. The corrosion resistance of the coatings was evaluated by the open circuit potential monitoring, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy measurements in a NaCl 0.05 M solution.

From the obtained results it was observed that the coating of niobium-ferro60% showed no regions of porosity, while the presence of such defects were observed for the niobium coating. This can be associated with a further fusion of the particles of niobium-ferro60% mixing compared to pure Nb coating. Niobium coating showed greater hardness than niobium-ferro60% coating. With regard to the corrosion resistance, it was observed that the obtained coatings (niobium and niobium-ferro60%), promoted the substrate corrosion rate decrease. However, the presence of discontinuities compromised the barrier effect of these coatings.

1.0 INTRODUÇÃO

Basicamente, a aspersão térmica chama consiste de um grupo de processos por meio dos quais se deposita, sobre uma superfície previamente preparada, camadas de materiais metálicos ou não metálicos. Os materiais em forma de pó são fundidos ou aquecidos em uma fonte de calor gerado no bico de uma pistola apropriada, por meio de combustão de gases, de arco elétrico ou plasma. Imediatamente após a fusão, o material finamente atomizado é acelerado por gases sob pressão contra a superfície a ser revestida, atingindo-a no estado fundido ou semifundido. Ao se chocarem contra a superfície, as partículas achatam-se e aderem ao material base e, na seqüência, sobre as partículas já existentes, originando-se, assim um revestimento de estrutura típica e diferente de qualquer outra forma metalúrgica. Esse revestimento é constituído de camadas em direção paralela ao substrato, com estrutura típica lamelar, contendo inclusões de óxidos, vazios e porosidade.

No processo de aspersão térmica por HVOF a mistura oxigênio e combustível ocorre dentro de uma câmara pressurizada com alta pressão, antes de entrar na zona de combustão, fazendo com que as partículas atinjam maiores velocidades em relação ao processo de combustão por chama convencional (FS). Até o momento, é o processo que permite obter a maior aderência e a menor porosidade, sendo que os poros ficam concentrados entre as partículas maiores e entre as que rompem no impacto contra o substrato.

Inicialmente, a aspersão térmica foi basicamente desenhada para a obtenção de revestimentos resistentes ao desgaste e à abrasão. O aumento na utilização dos revestimentos contra a corrosão em meios cada vez mais robustos tornou necessário o estudo da aspersão térmica frente aos mecanismos de corrosão.

A seleção de revestimentos para aplicação em temperaturas e pressões elevadas, em presença de fluidos altamente corrosivos, requer uma rigorosa especificação dos requisitos a serem atendidos. O interesse pela aplicação de nióbio deve-se a formação de um filme aderente com resistência à corrosão superior a dos aços inoxidáveis. O nióbio forma uma

camada passiva estável e espontânea de Nb_2O_5 ao ar e em meios anódicos, sendo resistente a uma ampla faixa de variação de pH e potenciais, além de boa resistência à manutenção de sua passivação em presença de meios oxidantes e redutores. Sabe-se que a adição de ferro ao nióbio diminui a dureza e tende a deslocar os valores de potencial de corrosão para potenciais mais ativos comparativamente ao nióbio, ficando mais próximo do potencial do aço. Dessa forma, no caso da aplicação de revestimentos sobre o substrato de aço, com a presença de defeitos superficiais, a diferença de potencial desenvolvida pelo par revestimento/substrato será diminuída.

Nesse contexto, o presente trabalho teve por objetivo obter e caracterizar, comparativamente, revestimentos de nióbio e nióbio-ferro, aplicados sobre o substrato de aço API 5LX70.

2.0 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo obter revestimentos de nióbio e nióbio-ferro60% e caracterizar os revestimentos obtidos quanto às propriedades morfológicas, mecânicas e de resistência à corrosão.

Os objetivos específicos são:

- obter filmes de nióbio e nióbio-ferro60% por aspersão térmica hipersônica sobre o aço API 5L X70;
- avaliar quanto à morfologia e à microestrutura
- avaliar quanto à aderência e à dureza;
- avaliar quanto à resistência à corrosão.

3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Propriedades e aplicações do Nióbio

3.1.1 Propriedades físicas e mecânicas

A ocorrência de nióbio na natureza está associada aos pegmatitos, sob a forma de colombita-tantalita, ou associada à carbonatitos de maciços alcalinos, constituindo-se o mineral denominado pirocloro. São chamados de colombitas os minerais com predominância de nióbio, e tantalitas aqueles em que predomina o tântalo, não havendo, entretanto, limites precisos para esta definição. Portanto, o nióbio (Nb) e o tântalo (Ta) apresentam-se sempre juntos na natureza (1). O principal processo de obtenção do nióbio é o de redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio (columbita) segundo a reação 1 (1).



O nióbio (Nb) é um elemento metálico de número atômico 41 na tabela periódica, pertencendo ao mesmo grupo do vanádio e do tântalo. Sua massa específica é de $8,57\text{g/cm}^3$, pouco superior à do ferro ($7,87\text{ g/cm}^3$), e seu ponto de fusão é de $2.468\text{ }^\circ\text{C}$, sendo classificado como metal refratário. A densidade é moderada comparada a maioria dos metais de alto ponto de fusão utilizados industrialmente, sendo menor que a do molibdênio ($10,2\text{ g/cm}^3$) e apenas metade da densidade do tântalo ($16,65\text{ g/cm}^3$), o que favorece a sua seleção onde o peso é um fator crítico (1, 2, 3, 4, 5).

O nióbio têm aparência similar ao aço inoxidável, com uma densidade levemente superior a deste aço e com condutividade térmica semelhante a do aço carbono, com diferença de aproximadamente 1%. (5, 6). Sua cor é cinza e apresenta brilho platinado quando polido (4, 5).

A estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) do nióbio permite um fácil deslizamento dos planos cristalinos (4), o que faz com que o metal puro tenha baixa dureza e seja dúctil (2, 3, 4, 7) o suficiente para ser trabalhado a frio acima de 90% antes de um recozimento ser necessário. (2, 3, 7). O nióbio puro pode ser endurecido com adições de Zr, Ti e Hf (7). As propriedades físicas e mecânicas do Nb também dependem fortemente

da pureza do metal, sendo esta relacionada principalmente com a presença de elementos intersticiais, como O, N, C e H. (2, 3, 4, 7). Mesmo em pequenas quantidades, as impurezas intersticiais causam degradação de propriedades do metal. As principais impurezas de produtos semi-acabados de Nb classe técnica, de acordo com a especificação ASTM são oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, carbono, ferro, molibdênio e tungstênio (8, 9). As propriedades mecânicas do nióbio são comparáveis as dos metais titânio, vanádio e tântalo. (4, 5, 10). A Tabela 3.1 e a Tabela 3.2 apresentam respectivamente algumas propriedades físicas e mecânicas do nióbio.

Tabela 3.1: Propriedades físicas do nióbio (Adaptado de 7, 10, 11).

Massa atômica	92,9064
Densidade	8,57 g/cm ³
Ponto de fusão	2468 °C, 2750 K
Ponto de ebulição	4927 °C, 5017 K
Coefficiente de expansão térmica (20 °C)	7,1 x 10 ⁻⁶ /K
Resistividade elétrica (20 °C)	15 μohm.cm
Choque para neutros térmicos	1,1 barns
Calor específico (20 °C)	0,268 J/gK
Condutividade térmica (20 °C)	52 W/mK
Estrutura cristalina	Cúbica de corpo centrado (CCC)

O nióbio e suas ligas vêm sendo utilizados em diversas aplicações industriais há muitos anos. Essas aplicações incluem elementos de liga de aços e metais reativos, ânodos para proteção catódica, supercondutores, turbinas de foguetes, rebites de aeronaves, lâmpadas de sódio a vapor, jóias, lanças de oxigênio para oxidação sob pressão de minérios, bem como, aplicações em processamentos químicos. Desde 1932, o nióbio vem sendo utilizado para melhorar a qualidade dos aços e, como carboneto, é utilizado para a fabricação de ferramentas de corte rápido (1). Nos últimos anos, o nióbio tem empregado cada vez mais em equipamentos para processos químicos devido à sua excelente resistência à corrosão em uma ampla variedade de meios corrosivos. Além disso, tem sido usado como proteção catódica em tubulações de produção de óleos, pontes e tanques de estocagem (7, 12).

No entanto, o Nb possui baixa resistência à oxidação e tem a propriedade da supercondutividade em temperaturas inferiores à $-264\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1). A sua baixa seção de choque para neutros térmicos torna-o atrativo para a construção de reatores nucleares (4).

Tabela 3.2: Propriedades mecânicas do nióbio (7).

Resistência à tração	Recozido	195 MPa
Limite de escoamento		105 MPa
Alongamento		30%
Redução em área		90%
Resistência à tração	Trabalhado a frio	585 MPa
Alongamento		5%
Dureza	Recozido	60 HV
	Trabalhado a frio	150 HV
Coefficiente de Poisson	0,38	
Expoente de encruamento	0,24	
Módulo de elasticidade	103 GPa	
Módulo de cisalhamento	37,5 GPa	
Temperatura de transição dúctil-frágil	<147 K	
Temperatura de recristalização	1073-1373 K	

3.1.2 Ligas de Nióbio

O nióbio é utilizado como principal componente em aplicações onde razoável resistência mecânica é requerida em altas temperaturas, sem a penalidade da alta densidade de elementos como tungstênio ou tântalo. As ligas de nióbio para essas aplicações podem ser divididas em ligas de baixa resistência como Nb-1%Zr, de média resistência como C-103 e C-129Y, e de alta resistência como Cb-752, WC-3009 e FS-85. Nessas aplicações, resistência a fluência e revestimentos com resistência à oxidação em altas temperaturas são os principais interesses (7).

- Ligas de baixa resistência: o padrão da indústria é a liga nióbio 1% zircônio. É utilizada em temperaturas de $1800\text{-}2200\text{ }^{\circ}\text{F}$, onde a facilidade de fabricação e baixo custo são fatores críticos ou aplicações em reatores onde as propriedades da liga são úteis (2, 3). A liga Nb-1Zr é empregada na indústria nuclear, caracterizando-se por apresentar baixa absorção de nêutrons, ótima resistência à corrosão e boa resistência a danos devidos à

radiação. Deposição por vaporização de Nb-1Zr sobre substrato de aço inoxidável 316 aumenta consideravelmente a resistência à corrosão do material, encontrando grande aplicação na indústria química, sem degradar as suas propriedades mecânicas (5, 10).

- Ligas de média resistência: estas incluem a C-103 (Nb-10 Hf-1 Ti) e a C-129Y. A C-103, que é provavelmente a melhor liga no mercado hoje, tem um intervalo de temperatura útil de 1800-2400 °F com boa resistência. A sua combinação de resistência, facilidade de fabricação, e o custo intermediário tornaram essas ligas uma interessante alternativa para a indústria aeroespacial (2, 3). Ligas de nióbio, como a C103 (Nb-10Hf), são amplamente utilizadas na indústria aeroespacial, devido ao seu relativo baixo peso e alta resistência mecânica em elevadas temperaturas, entre 1095 e 1370 °C (5, 10).
- Ligas de alta resistência: onde alta resistência com baixa densidade é requerida, as ligas C-129Y e Cb-752 podem ser citadas. Embora mais difíceis de fabricar e produzir do que ligas de menores resistências, essas ligas devem ser utilizadas quando altas tensões são encontradas. A liga C-129Y (Nb-10W-10Hf-.1Y) têm as melhores características de soldagem de ligas de alta resistência. Para aplicações que exigem resistências ainda maiores até 2400 °F, a liga Wah Chang C-3009 (Nb-30Hf-9W) deve ser considerada. Deve-se lembrar que, para obter resistências mais altas, a dificuldade de fabricação e o custo são sacrificados. O intervalo de temperatura útil dessas ligas é 1800-3000 °F (2, 3). As ligas C-129Y (Nb-10W-10Hf), FS-85 (Nb-27,5Ta-11W) e Cb-752 (Nb-10W-2,5Zr) apresentam boa resistência à tração e à fluência, aliadas a boa conformabilidade, capacidade de revestimento e estabilidade térmica, com emprego em bocais de foguetes e em turbinas. A liga Nb-46.5Ti é encontrada em ímãs supercondutores nos equipamentos de ressonância magnética (5, 10).

A liga ferro-nióbio, obtida através do processo de aluminotermia, é um importante insumo empregado na obtenção de alguns tipos de aços, como os microligados e inoxidáveis, com aplicação nas indústrias de construção civil, automotiva, naval,

aeronáutica, espacial, na fabricação de tubulações (grades, estruturas, gasodutos e oleodutos) e de ferramentas de alta precisão (1).

A Figura 3.1 mostra o diagrama de fases Fe-Nb, onde é possível observar que enquanto o nióbio puro funde na temperatura de 2468 °C, a liga nióbio-ferro 60% começa a fundir em 1500 °C e termina sua fusão em 1620°C. O diagrama mostra também que adicionando 25% de ferro ao nióbio, a temperatura de fusão cai de 2469 °C para 1400 °C no eutético rico em nióbio.

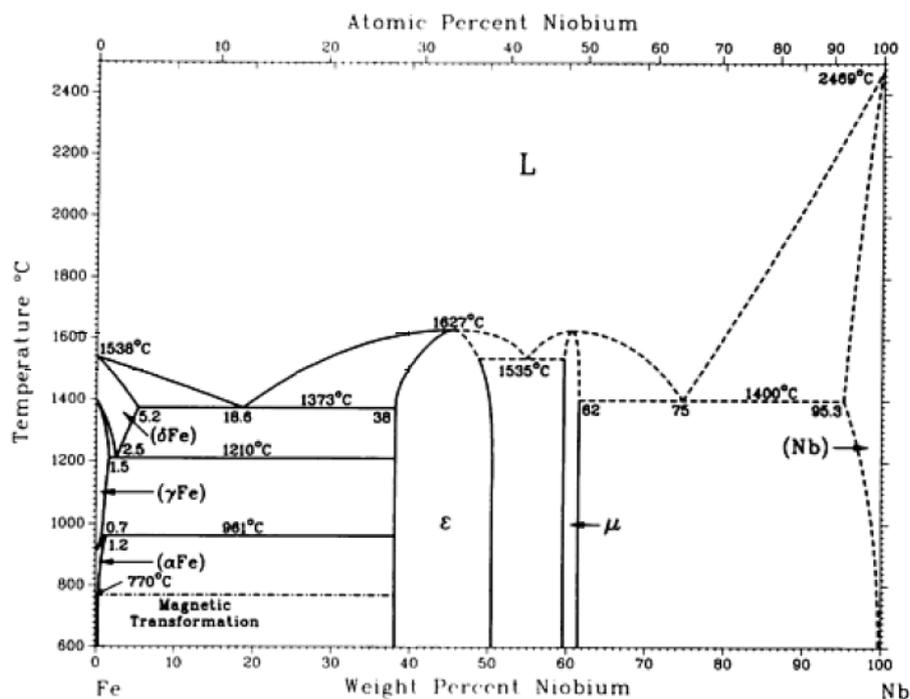


Figura 3.1: Diagrama de fases Fe-Nb (13).

Nas superligas utilizadas em motores a jato encontra-se outro uso relevante da adição de nióbio. A especificação destes materiais exige uma qualidade superior e o Nb é adicionado na forma de ligas-mães de níquel-nióbio e ferro-nióbio de alta pureza (grau vácuo) obtidos a partir de óxido de nióbio com 99% de pureza (4).

O óxido de nióbio contém 99% de Nb_2O_5 e é a matéria-prima utilizada para obtenção de produtos de terceira geração: níquel-nióbio, ferro-nióbio de alta pureza, óxidos especiais de nióbio (grau ótico e grau cristal) e nióbio metálico. A maior parte da produção de óxido de nióbio é destinada à indústria de superligas, na produção de supercondutores de energia, indústria aeronáutica, dispositivos eletrônicos, capacitores cerâmicos, indústria aeroespacial e indústria ótica (1).

A Tabela 3.3 fornece a composição química de algumas ligas de nióbio de interesse comercial:

Tabela 3.3: Composição química de algumas ligas de nióbio (10).

Designação da Liga	Nb	Ta	W	Zr	Hf	Ti	Y
Nb-1Zr	99,00	1,00
FS-85	60,50	27,50	11,00	1,00
Cb-752	87,50	...	10,00	2,50
C-103	89,00	10,00	1,00	...
C-129Y	79,85	...	10,00	...	10,00	...	0,15
C-3009	60,00	...	10,00	...	30,00
NbTi supercondutora	53,50	46,50	...

3.1.3 Utilização do Nióbio como elemento de liga

O nióbio encontra o seu maior campo de aplicação como elemento de liga de aços, conhecido há muitos anos pela indústria siderúrgica (10). A maior aplicação é como microliga (formador de carbonetos) em aços, e pra adições em superligas à base de níquel como Inconel e Rene 95, onde o aumento de resistência mecânica ocorre por formação de solução sólida, por precipitação de carbonetos e pela formação de fases coerentes (7).

A principal aplicação do nióbio dá-se nos chamados aços de baixa liga e alta resistência (HSLA), utilizados em tubulações de grandes diâmetros, usados na construção civil, em obras de grande porte e na indústria automobilística (1). Como ferro-nióbio, o Nb é adicionado em aços microligados para a produção de chapas finas para indústria automobilística, chapas grossas para gasodutos e oleodutos, plataformas continentais e indústria naval. Maiores teores de Nb são adicionados em aços inoxidáveis ferríticos para a fabricação de escapamentos de automóvel, painéis de aquecedor solar, rodas de bicicleta, dentre outros (4).

Nos aços de baixa liga, o nióbio produz os seguintes efeitos:

- Causa refino da austenita e da ferrita durante a laminação através do aumento da temperatura de recristalização, o que retarda também o crescimento de grão e obtém um produto de maior resistência mecânica e tenacidade.

- quando em solução sólida ele suprime o início de ferrita poligonal e assim aumenta a endurecibilidade (8).
- aumenta a resistência mecânica através da precipitação de carbonitreto de nióbio durante resfriamento após laminação ou envelhecimento subsequente (8, 14).

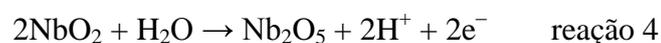
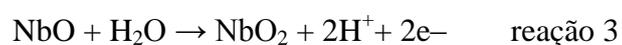
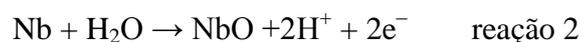
Nos aços microligados, mesmo com um reduzido consumo específico (cerca de 400g de FeNb por tonelada de aço), o nióbio confere ao produto características de alta resistência mecânica, tenacidade e soldabilidade. Nos inoxidáveis a sua importância consiste em neutralizar o efeito do carbono e do nitrogênio, afastando assim o risco de deterioração do produto por corrosão (1), especialmente corrosão intergranular devido à sensitização.

O perfil do consumo de nióbio distribui-se em: 75% na fabricação de aços microligas (sob a forma de ferronióbio); 12% são utilizados na fabricação de aços inoxidáveis resistentes ao calor, também sob a forma de ferronióbio; 10% (na produção de superligas na forma de óxido de nióbio); e 3% para outros usos (também na forma de óxido de nióbio) (1).

3.1.4 Comportamento em corrosão do Nióbio

O nióbio, como muitos outros metais reativos, deve sua resistência à corrosão à presença de um filme de óxido passivo e aderente rapidamente formado na superfície (7). O filme de óxido pode ser composto de NbO (monóxido de nióbio), NbO₂ (dióxido de nióbio), Nb₂O₅ (pentóxido de nióbio) (15) ou uma mistura dos três. O filme de óxido existirá no estado de valência mais baixo sob condições redutoras. A camada de óxido de nióbio é, portanto condicional, dependente do meio em que o metal é exposto. A presença de impurezas oxidantes no meio melhorará a resistência à corrosão do nióbio (7).

A espessura do filme é da ordem de nanômetros, sendo formado de acordo com as reações 2, 3 e 4 (7).



O nióbio reage prontamente com a água para formar óxido de nióbio. Se o óxido formar um filme fino e compacto sobre a superfície, como no caso da água pura e de muitas soluções aquosas diluídas, a resistência a corrosão será excelente. Na presença de agentes complexantes como íons fluoretos em H_2SO_4 e em HCl , a dissolução da camada de óxido domina o comportamento em corrosão do nióbio (7).

A camada de óxido também serve para obstruir a absorção de hidrogênio. O hidrogênio monoatômico é facilmente absorvido pelo nióbio, e se a camada de óxido falhar em soluções aquosas, o nióbio sofrerá fragilização devido à precipitação de hidreto (2,3).

A Figura 3.2 mostra o diagrama de Pourbaix a 25 °C do sistema Nb-H₂O. Este diagrama representa as condições de estabilidade termodinâmica do nióbio e seus derivados que possam existir na presença de água e soluções aquosas livres de substâncias capazes de formarem complexos solúveis ou compostos insolúveis com o nióbio (16).

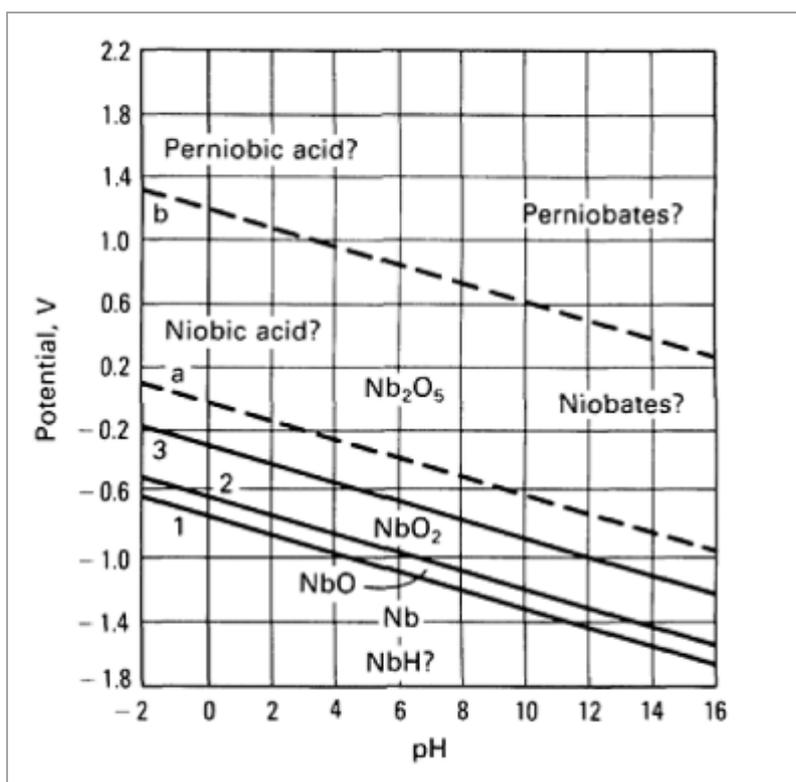
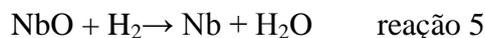


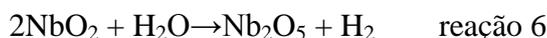
Figura 3.2: Diagrama de Pourbaix (potencial-pH) para o sistema Nb-H₂O (16).

Através do diagrama (Figura 3.2) observa-se que em toda faixa de pH há uma tendência do metal de se passivar, tanto em meios redutores quanto em oxidantes apresentando o domínio de Nb_2O_5 (4, 5).

A região entre as linhas 1 e 2 corresponde ao monóxido de nióbio (NbO) termodinamicamente instável. Este óxido surge na presença de água ou ácidos ou, ainda, soluções básicas ou neutras. Para qualquer pH, o NbO, ao reagir com o hidrogênio, decompõe-se na forma de água, conforme a reação 5 (16).



Abaixo da linha a, é formado o dióxido de nióbio (NbO₂), termodinamicamente instável na presença de água e soluções aquosas de qualquer pH. Este óxido ao reagir com a água libera hidrogênio, oxidando-se novamente na forma de pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), conforme a reação 6 (16).



Enquanto os óxidos NbO e o NbO₂ são instáveis em água e em soluções aquosas, na região de formação do pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), mostrada na Figura 3.2 entre as linhas a e b, o composto é termodinamicamente estável na presença de água e ácidos não complexos, soluções neutras e alcalinas (16). Este óxido é atacado, entretanto, pelo ácido fluorídrico concentrado, formando complexos fluorados ou oxifluorados. De acordo com o diagrama de equilíbrio potencial-pH, o pentóxido de nióbio pode reduzir-se a NbO₂ ou NbO ou ainda em nióbio metálico (5).

Em soluções de carbonatos alcalinos e em álcalis a altas temperaturas o Nb₂O₅ transforma-se em niobatos e poliniobatos, com a fórmula geral MNbO₃ (onde M representa um radical de metal monovalente). O niobato quando oxidado por peróxido de hidrogênio é convertido a perniobato (M₃NbO₈) (16).

Recentemente, Asselin e colaboradores (17) construíram um novo diagrama de Pourbaix para o sistema Nb-H₂O a 25, 75 e 95 °C. Os autores consideraram a presença dos íons metaniobato (NbO³⁻) e tetrahidróxido de nióbio (Nb(OH)₄⁺) no diagrama. A Figura 3.3 mostra este novo diagrama para o sistema Nb-H₂O.

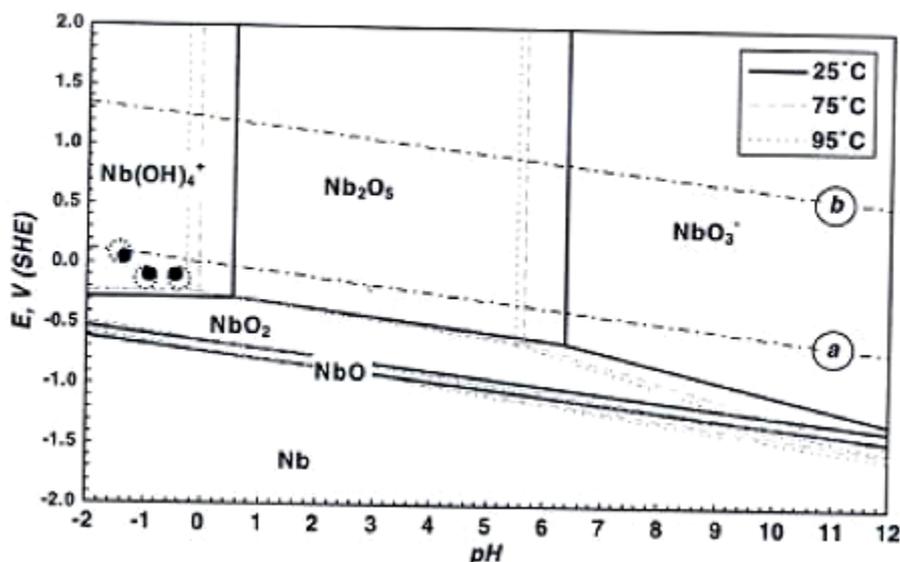


Figura 3.3: Novo diagrama de Pourbaix para o sistema Nb-H₂O a 25, 75 e 95 °C (17).

A Tabela 3.4 apresenta dados de corrosão do nióbio em diferentes meios aquosos.

Tabela 3.4: Dados de corrosão do nióbio em meios aquosos. (2, 3, 7, 18)

Meio	Concentração (% em massa)	Temperatura (°C)	Taxa de corrosão (mm/ano)
Ácido sulfúrico	40	ebulição	0,5
Ácido clorídrico	37	25	0,025
Ácido nítrico	70	250	0,025
Ácido fosfórico	85	88	0,125
Ácido acético	5-99,7	ebulição	-
Ácido oxálico	10	ebulição	1,25
Hidróxido de sódio	1-40	25	0,125
Cloreto de alumínio	25	ebulição	0,005
Bicarbonato de potássio	10	ebulição	0,5
Cloreto de sódio	saturado e pH=1	ebulição	0,025
Água do mar	natural	ebulição	-
Brometo	vapor	20	0,025
Peróxido de hidrogênio	30	ebulição	0,5

O nióbio tem excelente resistência à corrosão em soluções salinas, exceto aquelas que hidrolisam para formar álcalis. Ele é resistente a soluções de cloreto mesmo com presença de agentes oxidantes. Ele não corrói em solução de cloreto férrico 10% a temperatura ambiente e é resistente ao ataque de água do mar. O nióbio exibe resistência similar ao tântalo em soluções salinas (4, 7, 8).

No trabalho de Hsieh (19) foi investigado o comportamento eletroquímico do aço inoxidável austenítico 316L revestido com nióbio em comparação ao mesmo aço sem

revestimento. A técnica utilizada foi a de polarização anódica potenciodinâmica em meio aerado de 3% NaCl à temperatura ambiente. A Figura 3.4 mostra as curvas de polarização obtidas, onde é possível verificar que o aço não revestido apresentou um potencial de pite de 200 mV (ECS), enquanto para o aço revestido com nióbio observou-se a ausência de formação de pites na faixa de potencial analisada. Verificou-se também que a faixa de passivação do nióbio é maior do que a do aço 316L nas condições estudadas.

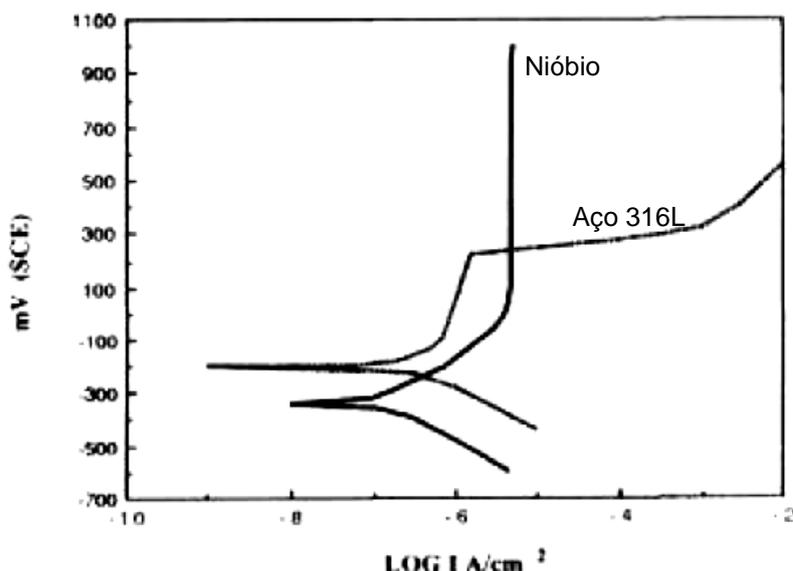


Figura 3.4: Curvas de polarização do aço inoxidável austenítico 316L revestido com nióbio e sem revestimento (19).

O nióbio também é resistente a muitos ácidos minerais e orgânicos a todas as concentrações abaixo de 100 °C. Estes ácidos incluem ácido acético, ácido cítrico, formaldeído, ácido fórmico, ácido láctico, ácido tartárico e ácido tricloroacético (7, 14, 20). Apresenta boa resistência em condições oxidantes (4), é resistente ao ácido nítrico em toda faixa de concentração, e em temperaturas acima do ponto de ebulição do ácido. Ao contrário de outros metais reativos, o nióbio não é suscetível à falha por corrosão sob tensão em concentrações mais altas de ácido nítrico (14,21). Esse metal também mostra um bom desempenho em meios de ácido fosfórico (20).

Em ácido sulfúrico a baixas concentrações e à temperatura ambiente o nióbio tem boa resistência à corrosão, mas pode fragilizar em concentrações mais altas. Em temperaturas elevadas, o nióbio irá corroer rapidamente se a concentração de ácido sulfúrico estiver acima de 40%. Íons Fe^{+3} e Cu^{+2} podem aumentar a resistência à corrosão em ácido sulfúrico (14).

Em ambientes com ácido clorídrico, o nióbio apresenta melhor resistência em temperaturas altas (acima do ponto de ebulição) com baixa concentração (até 13% de ácido clorídrico) A adição de íons férricos aumenta a resistência à corrosão, especialmente a elevadas temperaturas (21).

Em soluções alcalinas, à temperatura ambiente, o nióbio apresenta uma boa resistência, mas às altas temperaturas o Nb é atacado; em soluções concentradas o material sofrerá fragilização mesmo a temperaturas ambientes (4).

O nióbio é também resistente a outros meios incluindo brometos, banhos de cromo e peróxido de hidrogênio. O brometo aquoso é um meio altamente corrosivo a vários materiais, no entanto o nióbio tem mostrado boa resistência à corrosão em meios de brometo gasoso e líquido, sendo utilizado para estocagem e transporte tanto do brometo líquido quanto do gasoso. Também é resistente ao ataque de vários metais líquidos (bismuto, gálio, lítio, mercúrio, sódio, potássio, urânio e zinco) a temperaturas relativamente altas. Excessivas quantidades de impurezas gasosas (oxigênio no meio líquido) reduzem esta resistência, tornando o material susceptível à corrosão (4).

Para investigar o comportamento do nióbio frente à corrosão naftênica, Carvalho (22) fez ensaios em autoclave utilizado petróleo com IAT (índice de acidez total) igual a 1,33 mg KOH/g. As taxas de corrosão encontradas para o nióbio foram bem inferiores às aquelas encontradas para os outros aços utilizados, conforme mostra a Figura 3.5.

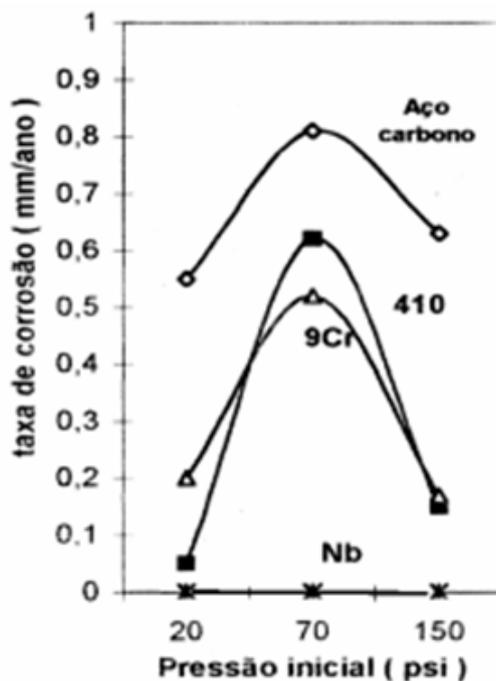


Figura 3.5: Comportamento de materiais ensaiados em autoclave ($T = 320 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{IAT} = 1,33 \text{ mgKOH/g}$) (22).

Em seu trabalho, Quelhas (4) investigou o comportamento em corrosão do Nb em meio metanólico. Resultados dos potenciais em circuito aberto e das curvas de polarização anódica dos aços inoxidáveis austeníticos 304, 316 e do nióbio obtidas em meio de CH_3OH^+ $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ de LiCl indicaram que o nióbio apresentou o potencial de corrosão do menos ativo comparativamente aos aços inoxidáveis austeníticos 304 e 316. Além disso, foi observado que a adição de água nas soluções metanólicas, contendo $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ de LiCl, provocou uma diminuição nas densidades de corrente de corrosão do nióbio.

3.1.5 Oxidação do nióbio pelo ar

O nióbio reage prontamente com O_2 , H_2O , CO , CO_2 e N_2 também em temperaturas elevadas. Esses gases são componentes do ar, de gases residuais em sistemas a vácuo, impurezas em gases inertes e frequentemente são produtos de decomposição de compostos. A reação mais freqüente, persistente e de difícil controle em temperaturas elevadas é a que ocorre entre a superfície do metal e o oxigênio presente em espécies gasosas (8,23).

Na presença de oxigênio puro a $390 \text{ }^{\circ}\text{C}$ o ataque ao Nb é severo, causando a fragilização do material por difusão. A $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ tem-se a reação do nióbio com nitrogênio; a $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ele reage com vapor d'água, a $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ com hidrogênio, dióxido e monóxido de carbono. A $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ o Nb é inerte a vários gases. (4)

A introdução de oxigênio no nióbio leva a um significativo aumento na força de interatômica, resistência à tração e limite de proporcionalidade, e ainda, a elongação é reduzida. (4) O efeito na dureza é mostrado na

Tabela 3.5 (14) onde é observado seu aumento com o percentual de oxigênio.

Tabela 3.5: Dureza no nióbio em função do percentual de oxigênio. (14)

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

Pode-se observar a partir do diagrama de fases Nb-O (Figura 3.6) as fases presentes de acordo com a solubilidade do oxigênio no nióbio.

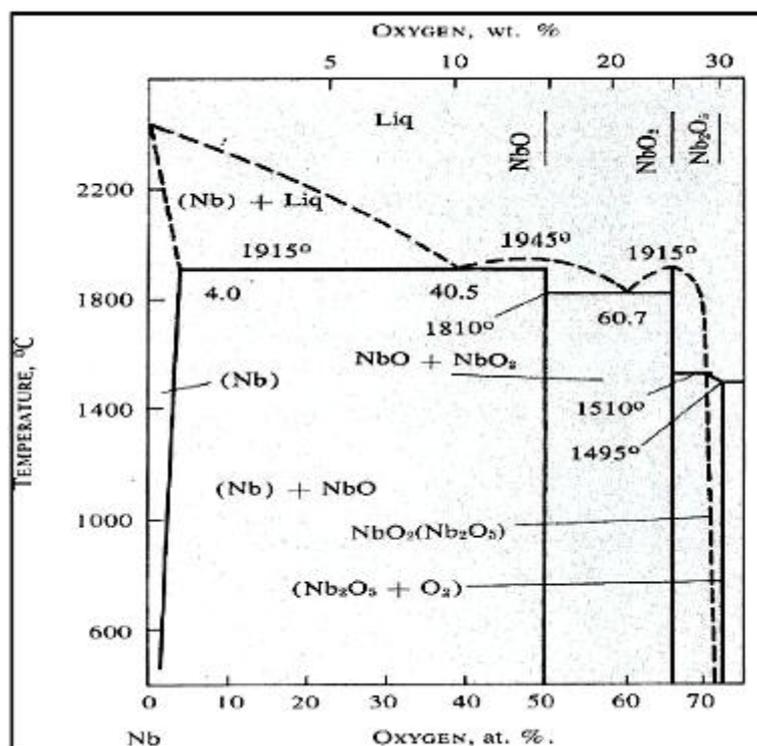


Figura 3.6: Diagrama de fases Nb-O (14).

A decomposição da solução sólida supersaturada de oxigênio em nióbio a temperaturas abaixo de 600 °C favorece a formação de NbO₂. Temperaturas mais altas de decomposição resultam na formação de NbO (8, 14). A Figura 3.7 apresenta o resultado da análise de XPS realizada por Quelhas (4) na superfície do nióbio e revela que a fina película estável e protetora que se forma ao ar livre é de Nb₂O₅.

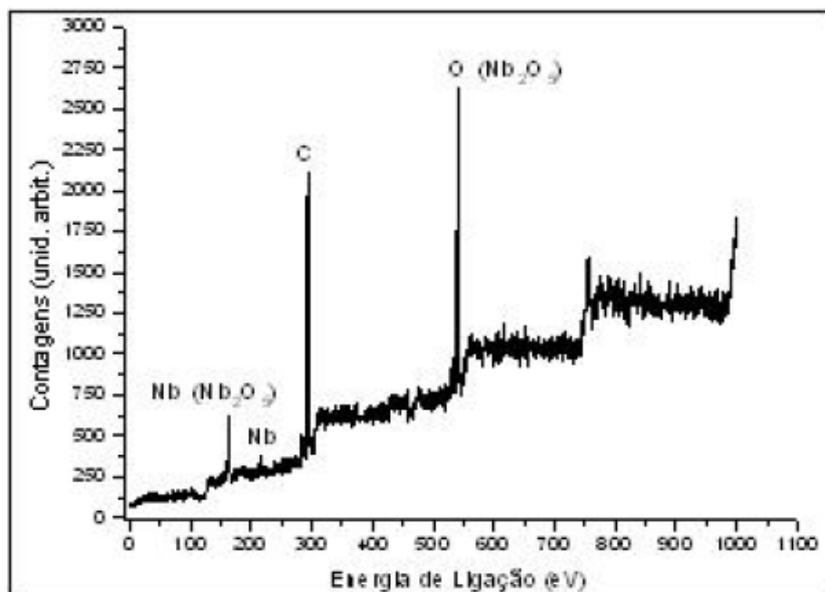


Figura 3.7: Resultado da análise de XPS realizada na superfície de nióbio exposto apenas ao ar (4).

A Tabela 3.6 apresenta densidade e o ponto de fusão aproximado do nióbio e de seus óxidos de acordo com o diagrama Nb-O (Figura 3.6). Observa-se a diminuição da densidade e do ponto de fusão na oxidação do nióbio.

Tabela 3.6: Densidade e ponto de fusão do nióbio e de seus óxidos.

	Nióbio	NbO	NbO ₂	Nb ₂ O ₅
Densidade (g/cm ³)	8,57	7,26	5,98	4,95
Ponto de fusão (°C)	2468	1945	1915	1495

3.2 Processo de 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 de substratos e componentes estruturais (24).

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 (25). Grande parte dos metais estáveis em temperaturas elevadas podem ser aspergidos por pelo menos um dos tipos de processos de aspersão térmica, incluindo intermetálicos, materiais cerâmicos, alguns polímeros (26).

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 3.8 exemplifica os diferentes processos de aspersão térmica e suas fontes de calor:

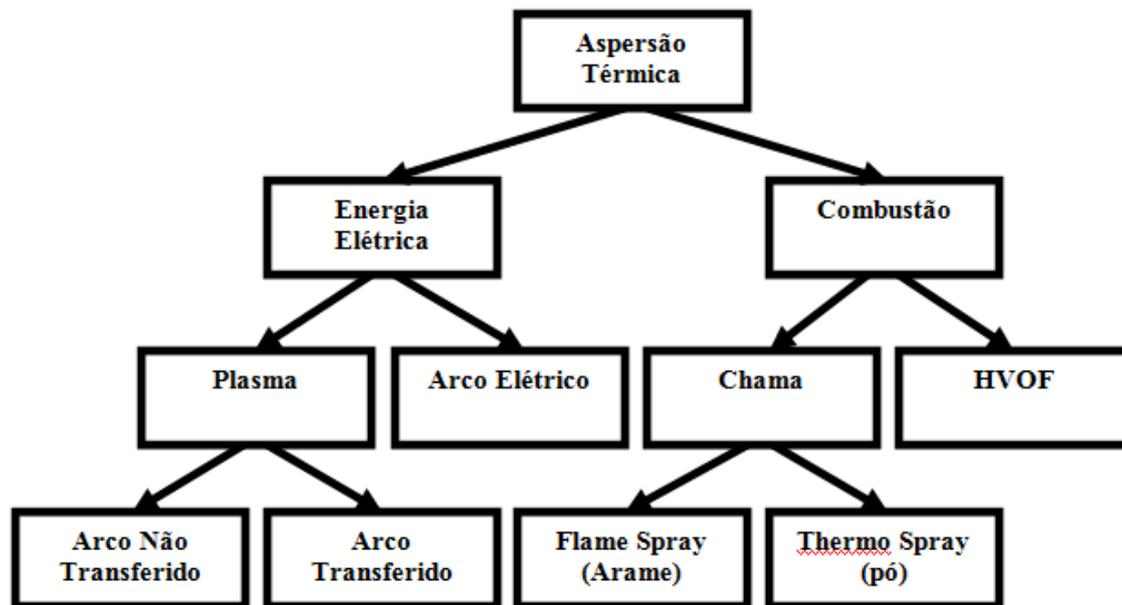


Figura 3.8: Fluxograma com a classificação dos processos de aspersão térmica segundo sua fonte de calor (27, 35).

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 semifundido. Ao se chocarem contra a superfície, as partículas achatam-se e aderem ao material base e na sequência, 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 3.9.

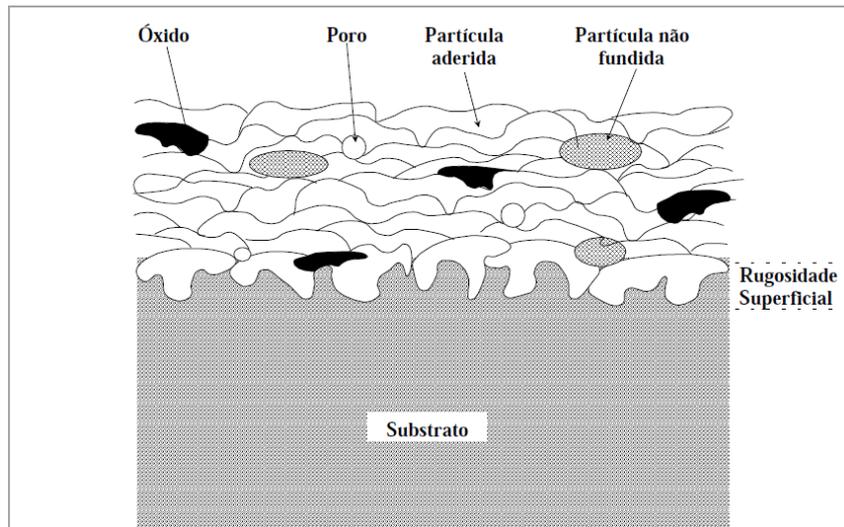


Figura 3.9: Formação de um revestimento por aspersão térmica (30).

Os revestimentos por aspersão são formados pelo impacto, deformação e rápida solidificação destas partículas. As menores partículas fundidas projetadas com energia cinética elevada e 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 controlar a formação de poros e óxidos presentes no revestimento (28).

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 ocorrem fusão e diluição do substrato, proporciona que soluções sólidas e precipitados estabeleçam ligações de caráter metalúrgico, as quais estabelecem propriedades mecânicas e corrosivas.

Alguns autores (29) mencionam as duas principais fontes responsáveis pelo surgimento de tensões residuais em revestimentos obtidos por aspersão térmica. 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 revestimento e do substrato (14).

3.2.1 Comparação entre os diferentes 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 (30).

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 3.7 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 (31).

Tabela 3.7: Comparação das propriedades e características obtidas em cada tipo de processo de aspersão térmica (Adaptada da referência 31).

	<u>Vazão de gases</u> (m ³ /h)	<u>T (°C)</u> <u>média</u>	<u>Gás de proteção</u>	<u>V (m/s)</u> <u>impacto</u>	<u>Aderência</u> <u>(1 a 10)</u>	<u>Coesão</u>	<u>Teor de óxidos</u> <u>(%)</u>
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 a partir da Tabela 3.7 um 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, além disso, baixo custo em relação aos demais processos.

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 aspersão 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 (32).

A aspersão térmica HVOF (High Velocity Oxy-Fuel Flame) é um processo de deposição largamente empregado em indústrias como aeronáutica, aeroespacial e petroquímica, entre outros, devido as excelente propriedades de resistência ao desgaste, corrosão e adesão ao substrato. Neste processo, o material a ser depositado encontra-se na forma de pó, que é injetado em uma chama de alta velocidade. As partículas são aquecidas e projetadas em alta velocidade contra uma superfície previamente preparada, onde após o impacto e deformação das mesmas levam a formação e adesão do revestimento ao substrato. Devido às altas velocidades de impacto neste processo, os revestimentos possuem porosidade extremamente baixa (tipicamente $< 1\%$) e elevada força de adesão em relação aos processos de aspersão térmica convencionais (33, 34).

A aspersão térmica HVOF ainda é um processo pouco difundido no Brasil, principalmente devido ao elevado custo do processo. Estudos realizados tem demonstrado a viabilidade técnica para a obtenção de revestimento com excelentes propriedades mecânicas, resistência ao desgaste e corrosão.

3.2.2 Aspersão térmica a chama hipersônica (HVOF)

O processo de AT a chama de alta velocidade mais conhecido como HVOF, (High Velocity Oxi-Fuel), um combustível gasoso ou líquido, podendo ser propileno, hidrogênio, propano ou querosene, é misturado com oxigênio. E é a razão de vazão de oxigênio/gás combustível que determina a temperatura que atinge a chama (35).

Uma das limitações nos processos à combustão é o poder calorífico dos gases dos gases combustíveis, por isso os avanços tecnológicos tiveram como meta aumentar a velocidade das partículas. Com velocidades maiores as partículas tendem a chegar ao substrato com alta energia térmica (fonte de calor) e cinética (alta velocidade) (36).

No processo de aspersão térmica por HVOF a mistura oxigênio e combustível ocorre dentro de uma câmara pressurizada com alta pressão, antes de entrar na zona de combustão. Com a ignição da mistura, ocorrem reações químicas que libera energia térmica, aumentando ainda mais a pressão da mistura. A energia liberada na reação mistura gasosa é convertida em calor e pressão, que servem para aquecer e impulsionar as partículas de pó junto com os gases de arraste (37). A seção transversal esquemática da pistola de aspersão é mostrada na Figura 3.10.

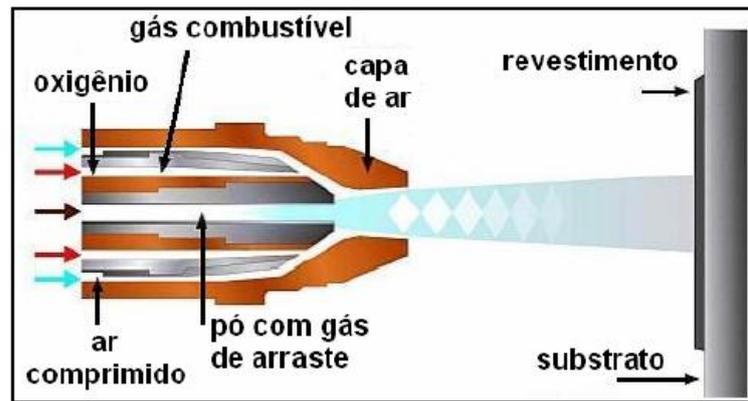


Figura 3.10: Esquema da pistola de aspersão térmica HVOF (38).

A escolha do gás combustível deve considerar aquele que proporcione alta temperatura da chama, aliado aos maiores valores de combustão. A Tabela 3.8 apresenta a temperatura máxima da chama e o calor de combustão de combustíveis comumente utilizados. Observa-se que o propano é o que apresenta o maior calor de combustão. A Figura 3.11 mostra a variação da temperatura da chama com a razão oxigênio/combustível para vários gases. Para o propano, verifica-se que a temperatura máxima da chama é obtida com a razão oxigênio/propano em torno de 4,5-4,6, o que corresponde a aproximadamente 90% da razão estequiométrica. O propano também é o mais economicamente viável, pois com volume semelhante aos demais, se obtém o mesmo nível de energia.

Tabela 3.8: Temperatura máxima de chama e calores de combustão de combustíveis utilizados em HVOF (Adaptada da referência 39).

Combustível	Temperatura máxima da chama (°C)	Calor de combustão (MJ/m ³)
Propano	2828	93,2
Propileno	2896	87,6
Hidrogênio	2856	10,8
Etileno	2924	59,5
Acetileno	3160	56,4

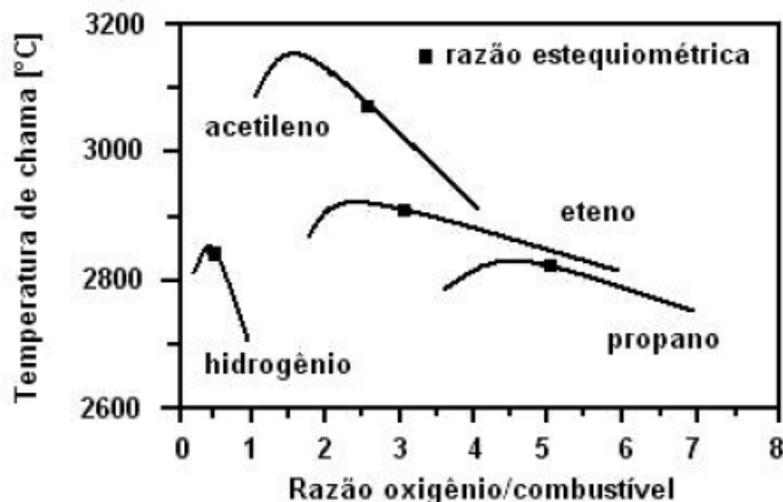


Figura 3.11: Variação da temperatura da chama com a razão oxigênio/combustível para alguns gases (40).

A porosidade dos revestimentos obtidos é influenciada por esses parâmetros. Segundo Maranhão (41), os parâmetros que possuem relação direta com a temperatura e velocidade das partículas são vazão de gás combustível (propano-CH₃) e gás comburente (oxigênio-O₂), razão oxigênio/propano, distância de aspersão e granulometria do pó. Em ensaios experimentais, chegou-se (41) aos seguintes resultados e conclusões:

- A diminuição da distância de aspersão de 300 para 200 mm resultou em decréscimo médio de porosidade de 5,4% para 2% e elevou a espessura média dos revestimentos em aproximadamente 75%.
- Quanto mais próxima a razão oxigênio/propano estiver da razão de máxima temperatura, menor será a porosidade.
- No grupo de amostras com menor porosidade (distância de aspersão de 200 mm), o aumento da vazão de propano e de oxigênio diminuiu a porcentagem de poros e aumentou a dureza, sempre que essa elevação resultava em razões oxigênio/propano mais próximas da razão de maior temperatura.
- A redução de granulometria do pó da faixa de 75-20 μm para a faixa de 45-20 μm resultou na diminuição da porosidade de 1,4 para 0,9 %.
- A diminuição da porosidades levou ao aumento da dureza.
- A melhor condição de aspersão foi com maiores vazões dos gases na razão de temperatura máxima, menor distância de aspersão e menor granulometria.

A porcentagem do teor de óxidos formados pelo contato das partículas em altas temperaturas com o ar também é influenciada pelos parâmetros do processo. Já o teor de óxidos também influencia a qualidade do revestimento, podendo diminuir a força coesiva do revestimento no substrato e interlamelar. Estas inclusões podem aumentar demasiadamente a dureza do revestimento o tornando quebradiço. Para minimizar as inclusões de óxidos nos revestimentos, (35, 42) recomenda-se:

- Remoção de ambiente reativo através do uso de câmaras de gases inertes.
- Redução da temperatura média das partículas pela diminuição do poder calorífico dos jatos de aspersão.
- Redução da temperatura na superfície substrato / revestimento usando jatos de ar ou aumentando a velocidade de aspersão.
- Uso de partículas de pó para a alimentação com tamanho adequado. Partículas grandes têm uma razão área superficial por volume menor, o que minimiza a quantidade total de óxidos.
- O controle da distância entre a pistola e o substrato é de vital importância para a qualidade dos revestimentos. Fatores como oxidação em movimento, perda de energia cinética durante o transporte das partículas e temperatura da partícula no impacto estão relacionados com a distância. Pistolas automatizadas evitam tais problemas.

Nota-se que alguns desses procedimentos para diminuir o teor de óxidos, segundo Maranhão (41) aumentam a porosidade do revestimento. Isso implica que os parâmetros devem ser otimizados e levados em consideração a natureza e aplicação do revestimento.

4.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

4.1.1 Caracterização do material de base

O material de base ou do substrato a ser revestido foi um aço retirado de um tubo fabricado pela empresa Mannesman e fornecido pelo Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

A análise química foi realizada através de um espectrômetro de emissão óptica modelo Spectrolab tipo LAVFA 18B, da Spectro. O aparelho é calibrado com padrões spectro de acordo com a norma DIN ISO 100012.1. Os resultados são uma média para três análises realizadas.

As propriedades mecânicas foram obtidas por ensaio de tração na máquina universal de tração EMIC modelo DL 2000, no Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) da UFRGS.

A caracterização microestrutural do material foi realizada através de microscopia óptica para avaliação da microestrutura. A caracterização seguiu o procedimento metalográfico padrão para revelação da textura e dos contornos de grão, sendo as amostras atacadas com o ácido Nital 2%.

4.1.2 Caracterização dos pós de nióbio e de ferro

O pó de nióbio foi doado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) localizada em Araxá-MG, enquanto o pó de ferro foi disponibilizado pelo Laboratório de Transformação Mecânica (LdTM) na UFRGS.

O nióbio e o ferro em pó foram analisados quanto ao tamanho de partícula, através do equipamento CILAS 1180. Esse equipamento obtém a distribuição de tamanho das partículas do pó através de padrões de difração de laser dos diferenciados tamanhos e formatos das partículas.

Foram empregadas técnicas de difração de raios-X (DRX) nos pós de nióbio metálico e ferro metálico. O equipamento utilizado é um difratômetro de marca Bruker-Axs-Siemens, Modelo D5000, com goniômetro θ - θ . A radiação é $K\alpha$ em tubo de Cobre nas condições de 40 kV e 25 mA. O objetivo principal da análise é a confirmação das fases presentes nos pós antes da aplicação do revestimento para verificar a formação de fases no processo de aspersão térmica através da comparação com os resultados da análise de difração de raios-X da camada depositada.

Além desses materiais, uma placa de nióbio metálico maciço com 2 mm de espessura foi utilizada para os ensaios eletroquímicos visando à comparação do comportamento com os revestimentos obtidos com o pó de nióbio metálico.

4.2 Preparação dos corpos de prova e dos pós

Para a obtenção dos corpos de prova, uma parte do tubo foi destinada para usinagem. A partir do tubo de 170 mm de diâmetro e 13 mm de espessura, foram usinados corpos de prova em forma de barra com dimensões 120 x 20 x 9 mm. A Figura 4.1 mostra a posição dos corpos de prova em relação ao tubo.

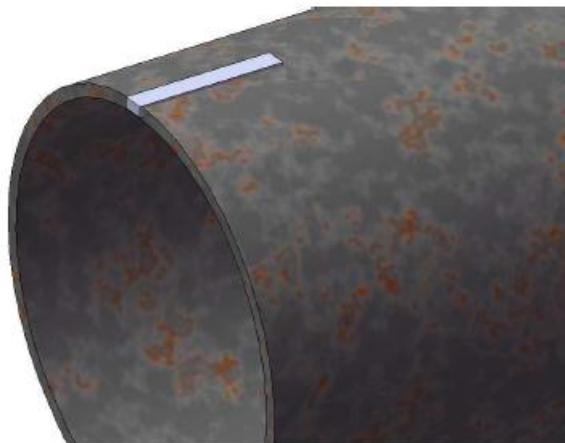


Figura 4.1: Ilustração mostrando a posição de retirada dos corpos de prova (Adaptada da referência 43).

A preparação dos corpos de prova para a aspersão térmica foi realizada procedendo-se os passos abaixo.

- Limpeza com acetona em ultrassom por 5 minutos.
- Jateamento com óxido de alumínio branco (granulometria 30 / Alundum 38 A), com pressão de 100 psi, distância 100 mm e ângulo de 90°.

- Pré-aquecimento a 120 °C.

Para a obtenção da mistura de pó de nióbio-ferro60%, os pós de nióbio e ferro foram colocados em um misturador de duplo cone com rotação média de 24 rpm durante 2 horas e meia.

4.3 Aspersão Térmica Hipersônica

Após a preparação das amostras realizou-se a deposição do nióbio metálico e da mistura nióbio-ferro60% pelo processo de aspersão térmica a chama oxicomustível de alta velocidade (HVOF) na empresa Rijeza Indústria Metalúrgica Ltda, localizada em São Leopoldo-RS. O equipamento utilizado foi uma Pistola DJ 2700 Sulzer Metco com alimentador de pó 9MP-DJ Sulzer Metco. A aplicação do revestimento com esse equipamento está ilustrada na Figura 4.2.



Figura 4.2: Aspersão térmica pelo processo HVOF na empresa Rijeza em São Leopoldo-RS.

Os parâmetros empregados para a obtenção do filmes no presente trabalho estão descritos na

Tabela 4.1. Esses parâmetros foram determinados com base nos ensaios experimentais de Maranhão (41), de modo a obter uma relação oxigênio total / combustível de 4,6, próxima da razão de máxima temperatura para o propano.

Tabela 4.1: Parâmetros utilizados na aspersão térmica por HVOF nos revestimentos.

Vazão de oxigênio (l/min)	252
Vazão de propano (l/min)	68
Vazão de ar comprimido (l/min)	302,4
Vazão de nitrogênio - gás de arraste (l/min)	65
Pressão de oxigênio (bar)	12,3
Pressão de propano (bar)	8
Pressão de ar comprimido (bar)	8
Pressão de nitrogênio - gás de arraste (bar)	11,5
Distância de aspersão (mm)	20
Taxa de deposição (g/min)	38
Velocidade da pistola (m/s)	0,2
Número de camadas	7

O fluxograma da Figura 4.3 que resume as etapas realizadas para a obtenção do revestimento.

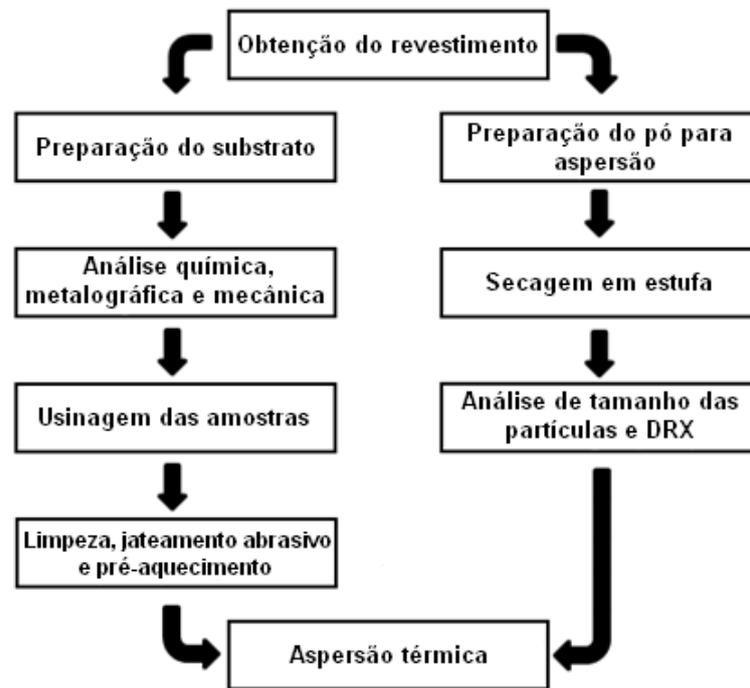


Figura 4.3: Fluxograma das etapas de elaboração dos revestimentos.

O aspecto das amostras retiradas do tubo na condição como usinada, jateada, revestida com nióbio e revestida com nióbio-ferro60% está mostrado na Figura 4.4. Da mesma forma, a Figura 5.5 mostra a placa de nióbio maciça de espessura 2 mm.

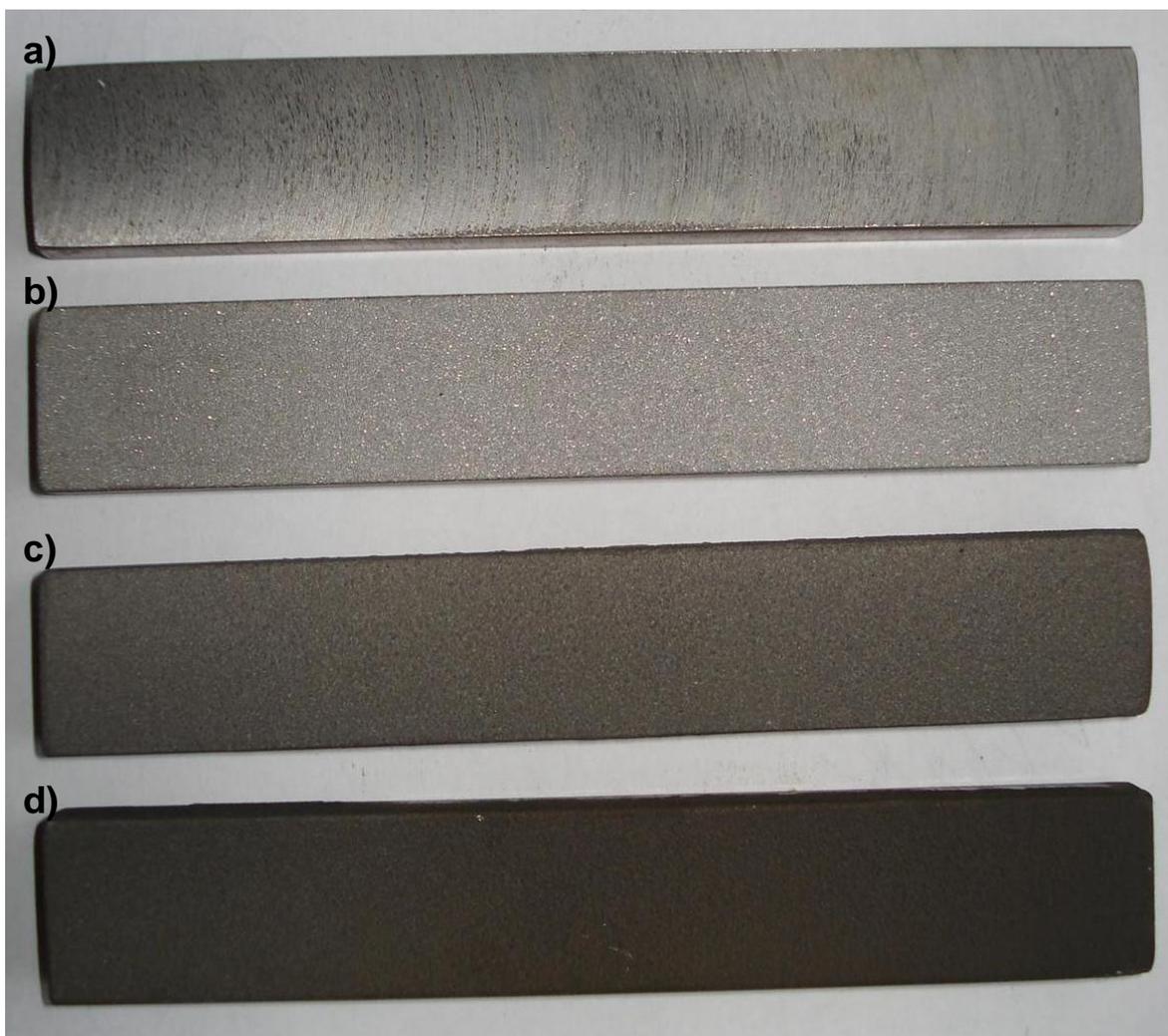


Figura 4.4: Amostra de aço na condição: a) como usinada, b) jateada, c) revestida com nióbio e d) revestida com nióbio-ferro60%.

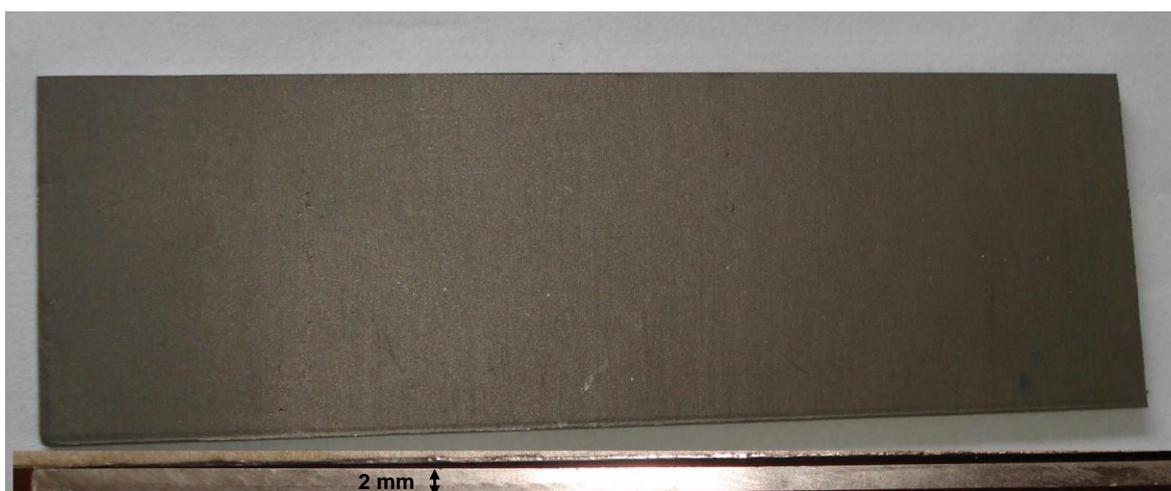


Figura 4.5: Placa de nióbio metálico maciço de 2 mm de espessura.

4.4 Caracterização dos revestimentos

4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

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). Para determinar a espessura dos revestimentos, foi utilizado o *software* analisador de imagens Image J a partir das fotos obtidas em MEV.

4.4.2 Difração de raios-X (DRX)

A determinação de fases presentes no revestimento foi realizada por difração de raios X (DRX) em um equipamento BrukerAXS D5000 do departamento de geologia da UFRGS. Para tanto, foram analisados com esse equipamento tanto os pós de nióbio e ferro metálico utilizados, quanto as camadas de revestimento obtidas pelo processo de aspersão térmica. As amostras foram cortadas longitudinalmente com espessura de 4 mm para que fosse possível analisá-las.

4.4.3 Perfilometria

A rugosidade da superfície revestida foi caracterizada por um perfilômetro de contato CETR (modelo PRO5003D) do Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) da 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). Os valores de rugosidade das superfícies foram avaliadas aplicando-se uma carga de 15 mg em uma superfície de 15 μm por 15 μm .

4.4.4 Teste de aderência

Os ensaios de aderência foram realizados por dobramento dos corpos de prova até 180°, empregando para isso uma máquina Servo hidráulico de ensaio de tração com adaptação de um punção. O ensaio foi realizado no Laboratório de Metalurgia Física

(LAMEF) da UFRGS, seguindo recomendações da norma N-2538 da Petrobras. A Figura 4.6 ilustra o equipamento utilizado, em detalhe o punção de diâmetro 40 mm no centro do corpo de prova apoiado com distância entre apoios de 92 mm no lado oposto. A face com revestimento foi colocada nesse lado oposto ao do punção (lado dos apoios) de modo que a mesma fique em tração e livre durante o dobramento.

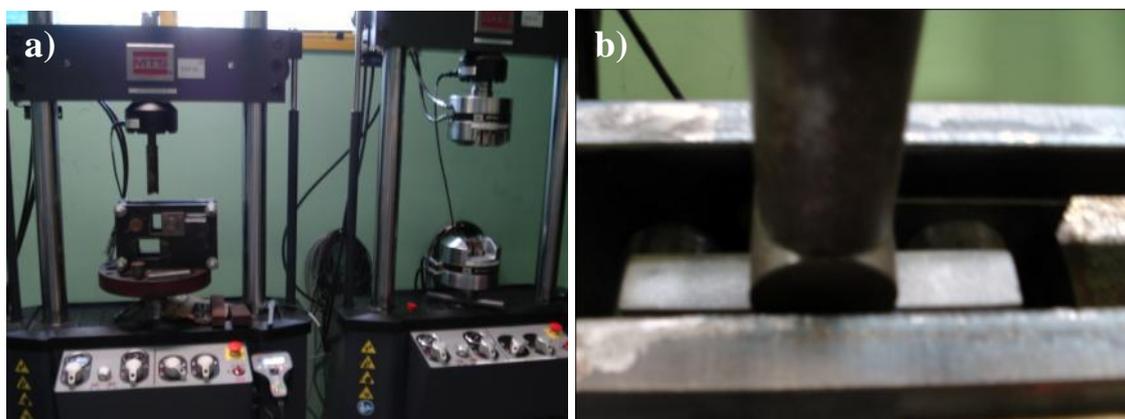


Figura 4.6: Ensaio de dobramento: a) máquina hidráulica empregada no teste e b) detalhe do punção no centro do corpo de prova.

4.4.5 Ensaio de microdureza

O ensaio de microdureza Vickers do aço foi realizado junto com a avaliação dos revestimentos e da placa de nióbio maciço no Laboratório de Fundição (LAFUN) na UFRGS. Foi utilizada uma carga de 0,5 Kg, tempo de indentação de 15 segundos e a Equação

no cálculo da dureza para cada indentação, obtendo-se um valor médio de dureza.

$$HV = \frac{2L \sin(136/2)}{d^2}$$

Equação 4.1: Fórmula utilizada para cálculo da dureza, sendo HV a dureza em Vickers, L a carga aplicada em Kg e d a distância média das duas diagonais da indentação em mm.

4.4.6 Polarização potenciodinâmica

O ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica foi realizado com um potenciostato/galvanostato EG&G PAR 273 do Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) da UFRGS em uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e contra-eletrodo de platina, conforme a Figura 4.7. A medida foi realizada em meio não agitado, naturalmente aerado e à temperatura ambiente, e o eletrólito empregado foi NaCl 0,05M. 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} .

Os dados obtidos das medidas de polarização potencioestática foram tratados com o software Corrview para a obtenção da taxa de corrosão, potencial de corrosão, corrente de corrosão e resistência de polarização.

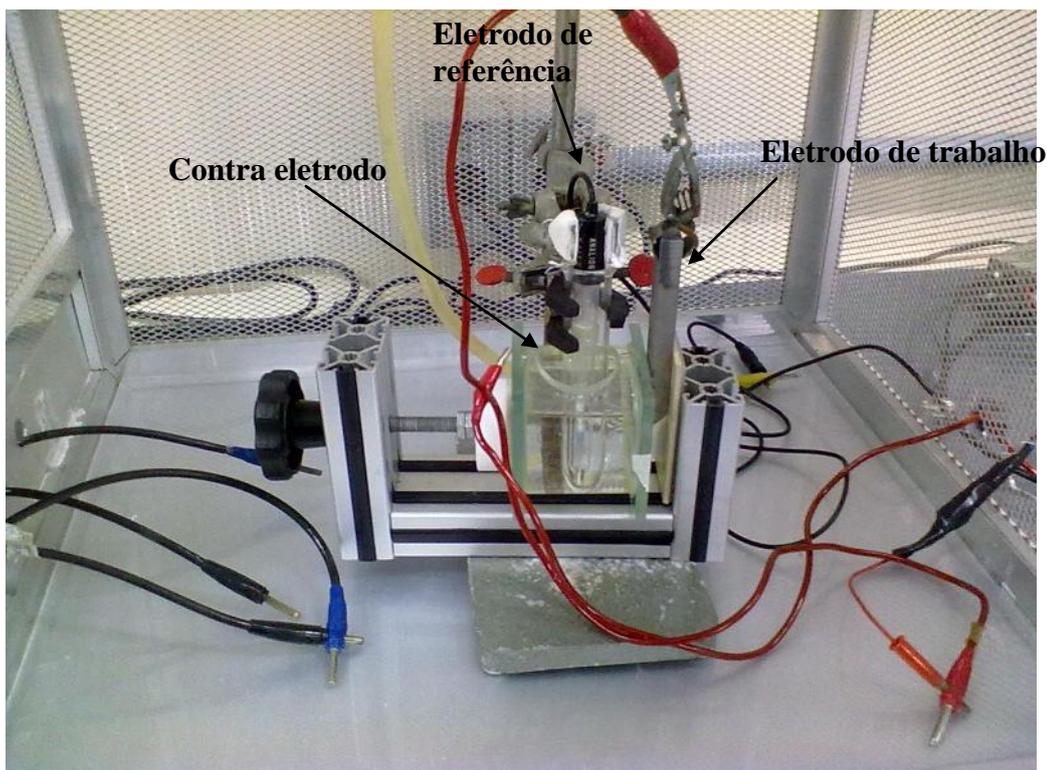


Figura 4.7: Célula convencional empregada para o ensaio eletroquímico de polarização potencioestática.

4.4.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

O ensaio eletroquímico de espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizado em um analisador de resposta em frequência SOALRTRON 1255 acoplado a um potenciostato Ohmnimetra MOD. PG 05 do Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) da UFRGS. Para isso empregou-se a mesma célula empregada para o ensaio de polarização anódica (Figura 4.7). A medida foi realizada em meio não agitado, naturalmente aerado e à temperatura ambiente, e o eletrólito empregado foi NaCl 0,05M. O potencial de circuito aberto foi monitorado durante a primeira hora de imersão no eletrólito antes do ensaio de impedância. A medida foi realizada no potencial de circuito aberto, no

intervalo de frequência de 100 kHz até 10 mHZ, com aplicação de um sinal senoidal de 10mV.

O resumo das etapas realizadas para a caracterização dos revestimentos está representado no fluxograma ilustrado na Figura 4.8:

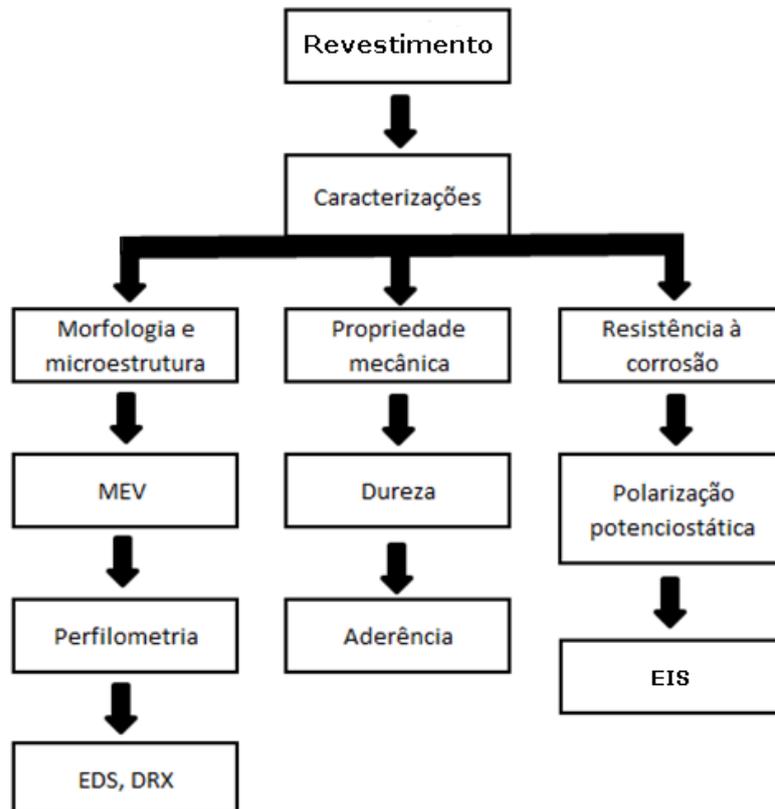


Figura 4.8: Fluxograma das caracterizações realizadas nos revestimentos.

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos Materiais

5.1.1 Metal de base

A análise química da amostra determinada por espectrometria de emissão óptica é apresentada na Tabela 5.1, enquanto as propriedades mecânicas determinadas por ensaio de tração estão na Tabela 5.2. Com base nessas análises, conclui-se que o tubo foi confeccionado em aço API 5L X70, de acordo com a norma API 5L. A Figura 5.1 mostra uma micrografia do aço, com a microestrutura formada por grãos de ferrita e perlita em bandas orientadas na direção longitudinal do tubo.

Tabela 5.1: Composição química do aço.

%C	%Mn	%Si	%P	%S	%Ti	%Nb	%V
0,167	1,48	0,210	0,018	0,002	0,015	0,040	0,034

Tabela 5.2: Propriedades mecânicas do aço.

Limite de escoamento	Limite de resistência	Alongamento à ruptura
522,3 MPa	643,6 MPa	20,8%

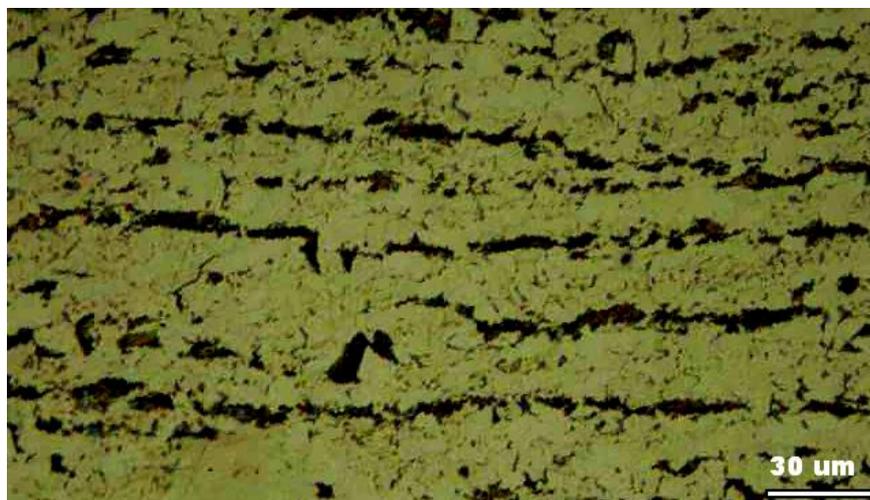


Figura 5.1: Microestrutura do aço formada por bandas de ferrita e perlita.

5.1.2 Pó do revestimento

Os pós de nióbio, de ferro e da mistura nióbio-ferro60% foram analisados quanto ao tamanho de partícula através do equipamento CILAS 1180, obtendo-se um valor de diâmetro médio de 37,6 μm para o nióbio, de 54, 2 μm para o ferro e de 41,76 μm para a mistura nióbio-ferro60%.

As análises por difração de raios-X (DRX) das amostras do pó de nióbio e de do pó ferro são apresentadas nas Figuras 19 e 20 respectivamente. Observa que além do nióbio metálico, há também a presença de nitreto de nióbio no pó de nióbio. Já o pó de ferro contém somente ferro metálico. Nota-se também a ausência de óxidos nos dois pós utilizados.

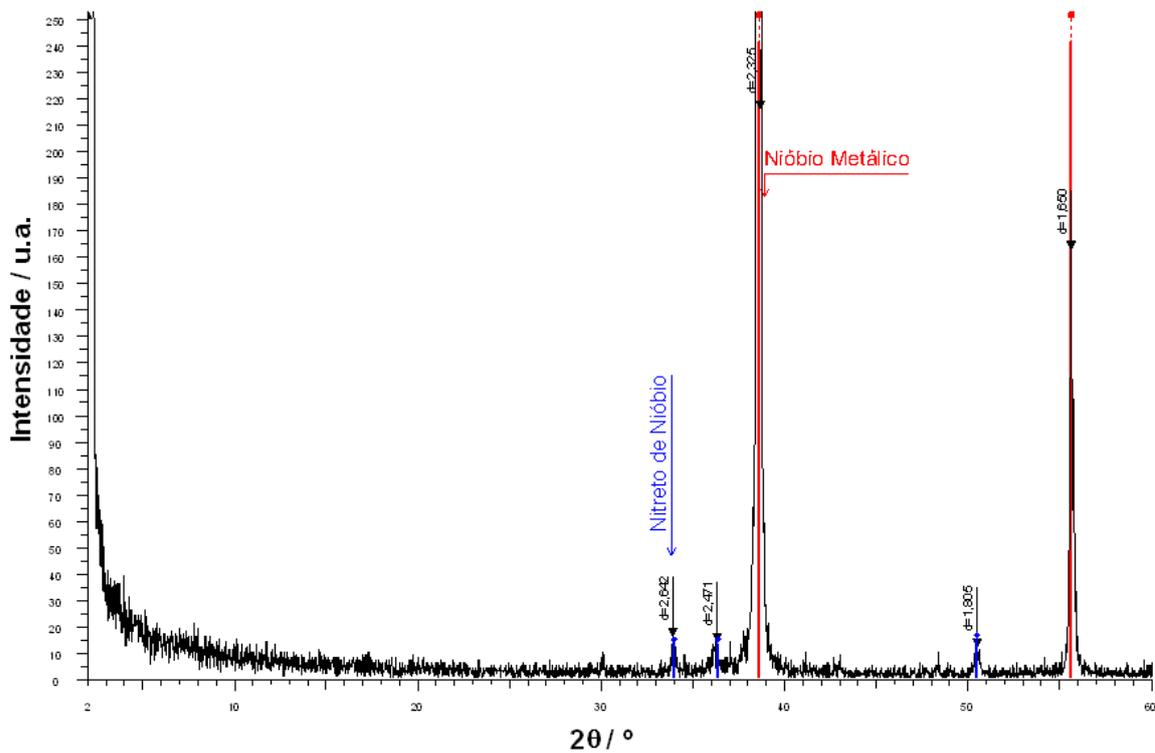


Figura 5.2: Difratograma de raios-X do pó de nióbio.

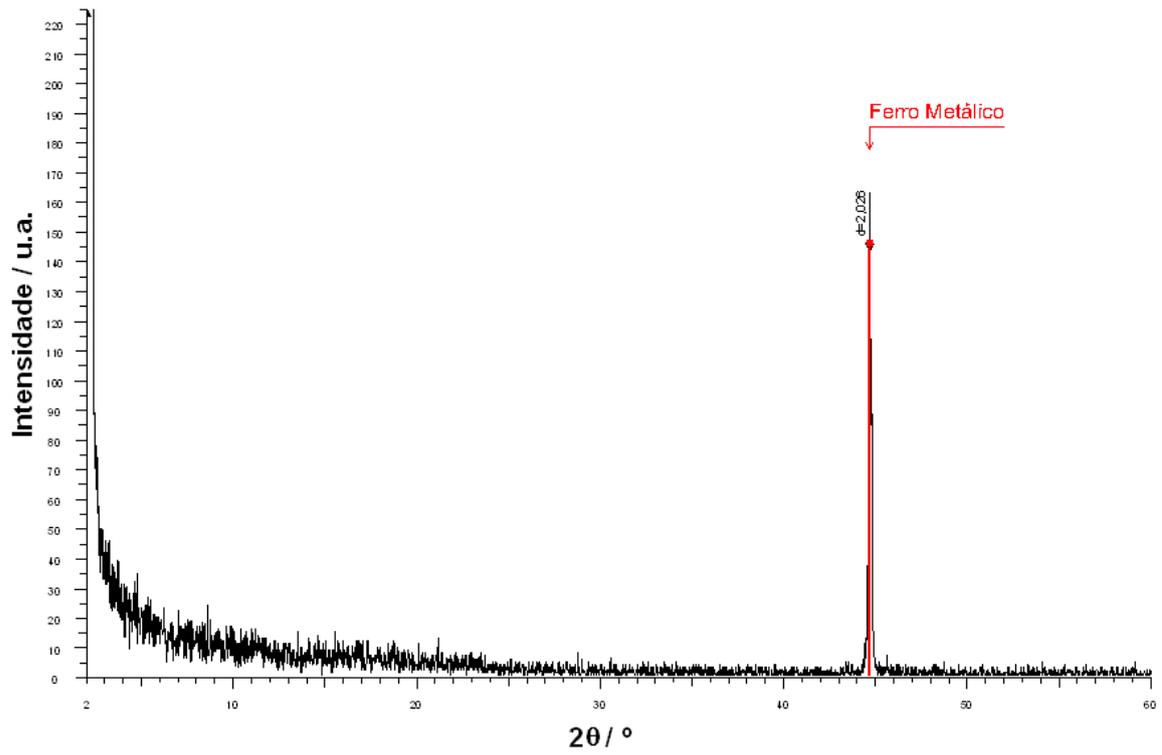


Figura 5.3: Difratoograma de raios-X do pó de ferro.

5.2 Caracterização Estrutural do Revestimento

5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

5.2.1.1 Seção transversal

A Figura 5.4 mostra em seção transversal do aço revestido com nióbio. A espessura média obtida para o revestimento de nióbio foi de 267 μm com desvio padrão de 31,9. A partir da Figura 5.5, já é possível observar que o revestimento apresenta algumas regiões mais porosas envoltas sobre uma “matriz” mais compacta. Essas regiões mais porosas concentram-se próximas da superfície do aço até cerca de 40% da espessura do revestimento, quase não chegando à metade. No entanto, também nota-se, principalmente pela Figura 5.4, que há partes (direção vertical) onde ao longo de toda a espessura (direção horizontal) elas não são observadas, tendo-se somente a região compacta. Contudo, observando atentamente a Figura 5.5, pode-se ver na que a chamada região compacta parece também apresentar pequenas regiões de porosidade (bem menores), que crescem um pouco na região onde se concentram as grandes regiões porosas.

A Figura 5.6 mostra com maior aumento a região compacta indicada na Figura 5.5. Fica evidenciado que ela é formada por lamelas compactadas mais ou menos paralelas à superfície com pequenas regiões porosas. A partir da Figura 5.7 pode-se observar um aglomerado de partículas não fundidas e espaços vazios (poros) entre essas partículas.

A Figura 5.8, a Figura 5.9 e a Figura 5.10, mostram a seção transversal do aço revestido com nióbio-ferro60%. A espessura média obtida para o revestimento de nióbio-ferro60% foi de 294 μm com desvio padrão de 17,7. Nota-se uma estrutura lamelar mais pronunciada que já pode ser vista nas micrografias com menores ampliações (Figura 5.8 e Figura 5.9), além disso, observa-se a ausência de regiões porosas.

Durante o violento choque das partículas do pó fundidas ou semifundidas (com baixa resistência mecânica) sobre o substrato e logo na sequência sobre as partículas já existentes, as mesmas se deformam achatando-se sobre a superfície, aderindo-se sobre as irregularidades superficiais, fundindo-se umas sobre as outras, liberando calor para o substrato e solidificando-se formando uma estrutura lamelar com interfaces. Esse processo é muito rápido e pode não ocorrer perfeitamente, dando origem à formação de regiões porosas. Essa estrutura é típica de processos de aspensão térmica. Não há fusão do substrato (diluição) e praticamente não há tempo para difusão dos átomos no estado sólido.

A interação metalúrgica entre o substrato e o revestimento e entre as partículas do revestimento é um processo misto de união plástica e fusão das partículas do pó.

A ausência de porosidade perceptível no revestimento de nióbio-ferro60% e a presença desses defeitos no revestimento de nióbio parecem estar associadas a uma maior fusão das partículas resultantes da mistura nióbio-ferro60% em relação ao revestimento de nióbio puro devido à diminuição da temperatura de fusão da liga, como prevê o diagrama Fe-Nb (Figura 3.1). Em outras palavras, para o mesmo processo e parâmetros de aspersão que determinam, além da fonte de calor, também a velocidade das partículas, diminuição da temperatura de fusão deve favorecer a união metalúrgica e diminuir a união plástica, o que diminui o grau de porosidade do revestimento.

A razão oxigênio-combustível, parâmetro do processo, foi ajustada para atingir a temperatura máxima de chama de 2828 °C para o propano. Entretanto, no caso da aspersão térmica, as partículas de pó podem não fundir completamente devido ao curto tempo que permanecem na chama, apenas serem aquecidas e amolecidas enquanto ganham energia cinética para transferir ao substrato no momento do impacto. A porosidade observada para o revestimento de nióbio, não é observada para revestimento da liga nióbio-ferro60%, possivelmente devido a menor diferença entre a temperatura de fusão do primeiro com a temperatura de chama.

As maiores lamelas observadas no revestimento de nióbio-ferro60% também estão possivelmente associadas à diminuição da temperatura de fusão da liga em relação ao nióbio puro, tendo causado maior união metalúrgica e aglomeração entre as partículas fundidas em detrimento da união plástica, já que o processo de aspersão e os parâmetros utilizados foram os mesmos. Além disso, enquanto a estrutura lamelar formada no revestimento de nióbio sugere a presença de entre as pequenas lamelas de nióbio, as lamelas da liga nióbio-ferro60% provavelmente estão associadas à diferença de composição química devido ao contraste entre lamelas claras e escuras, o que será discutido mais adiante, a partir de análise de imagem obtida por elétrons retroespalhados.

Outro fator que parece estar relacionado à porosidade e à sua maior concentração próximo da superfície do aço é a ineficiência do pré-aquecimento do substrato para a aplicação do revestimento de nióbio. Os resultados obtidos por Mellali (44) indicam que as primeiras camadas depositadas são mais influenciadas pelo pré-aquecimento, pois nesse caso o contato ocorre entre o material de base e o material depositado. Foi comprovado que

após as primeiras camadas, ocorre a estabilização da temperatura do revestimento entre substratos pré-aquecidos e sem pré-aquecimento devido ao calor imposto pelas partículas, ou seja, a temperatura final atingida é a mesma.

Examinando a interface entre camada e aço, conclui-se que houve um bom preenchimento do material depositado nas irregularidades da superfície do aço jateado para ambos os revestimentos. Não são observados espaços vazios entre substrato e recobrimento e, no caso do nióbio, as porosidades praticamente não chegam à interface.

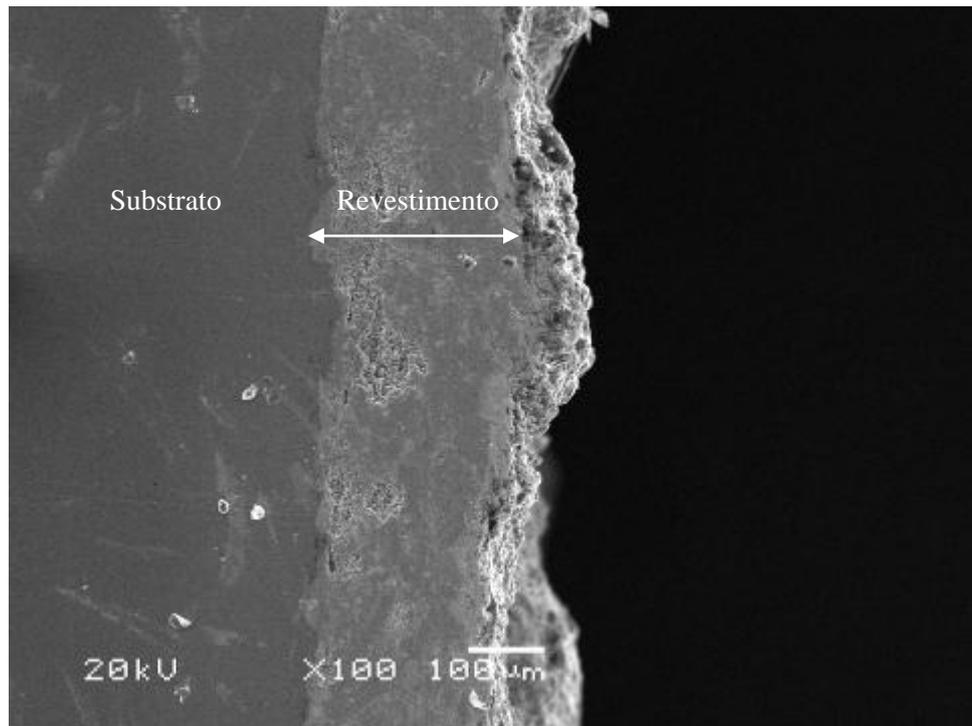


Figura 5.4: Seção transversal do aço revestido com nióbio. Imagem obtida por MEV utilizando elétrons secundários.

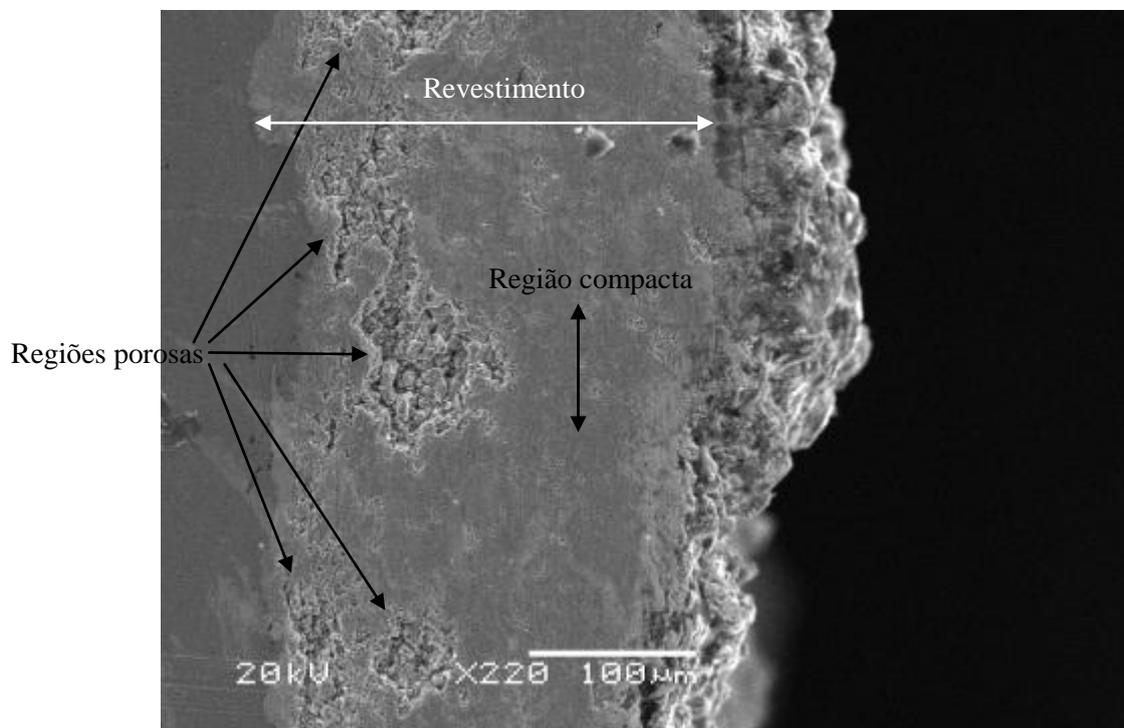


Figura 5.5: Seção transversal do aço revestido com nióbio em maior ampliação, onde observam-se no revestimento duas regiões distintas: porosa e compacta. Imagem obtida por MEV utilizando elétrons secundários.

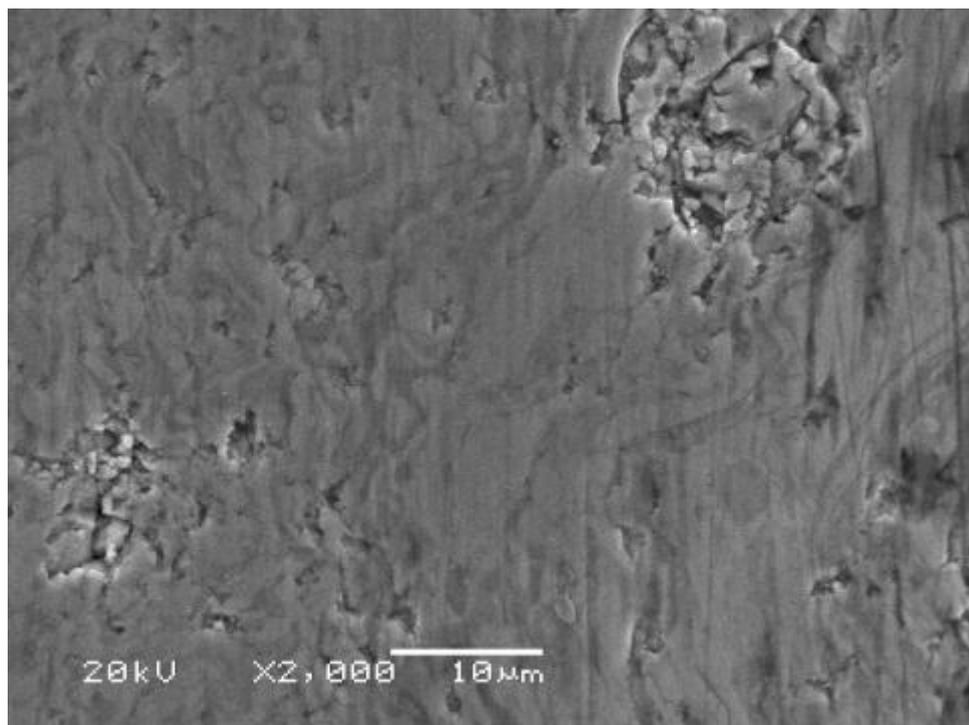


Figura 5.6: Seção transversal do aço revestido com nióbio mostrando em maior ampliação a estrutura lamelar da região compacta do revestimento (com mais efetiva união plástica e metalúrgica) observada na Figura 5.4 e na Figura 5.5. Imagem obtida por MEV utilizando elétrons secundários.

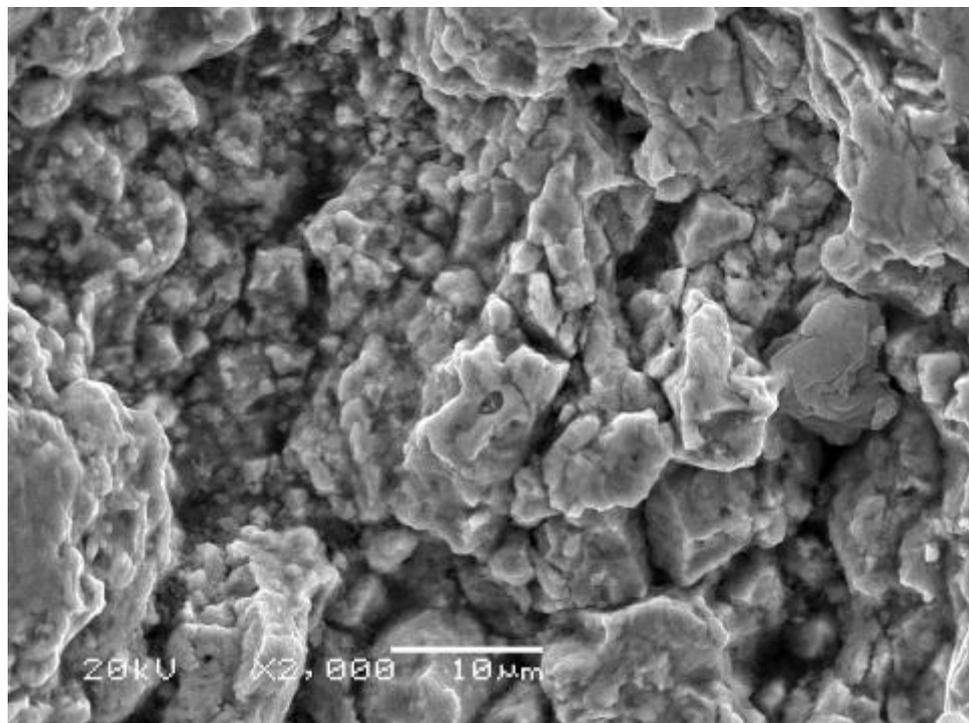


Figura 5.7: Seção transversal do aço revestido com nióbio mostrando em maior ampliação a estrutura de partículas das regiões porosas do revestimento (com ineficiente união plástica e metalúrgica) observadas na Figura 5.4 e na Figura 5.5. Imagem obtida por MEV utilizando elétrons secundários.

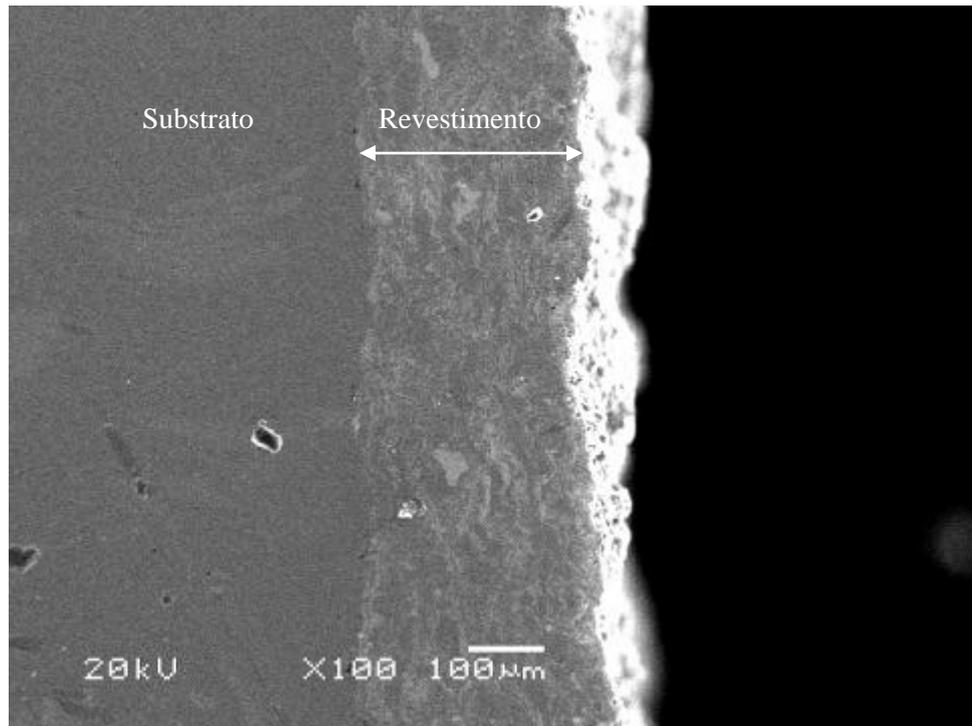


Figura 5.8: Seção transversal do aço revestido com nióbio-ferro60%. Imagem obtida por MEV utilizando elétrons secundários.

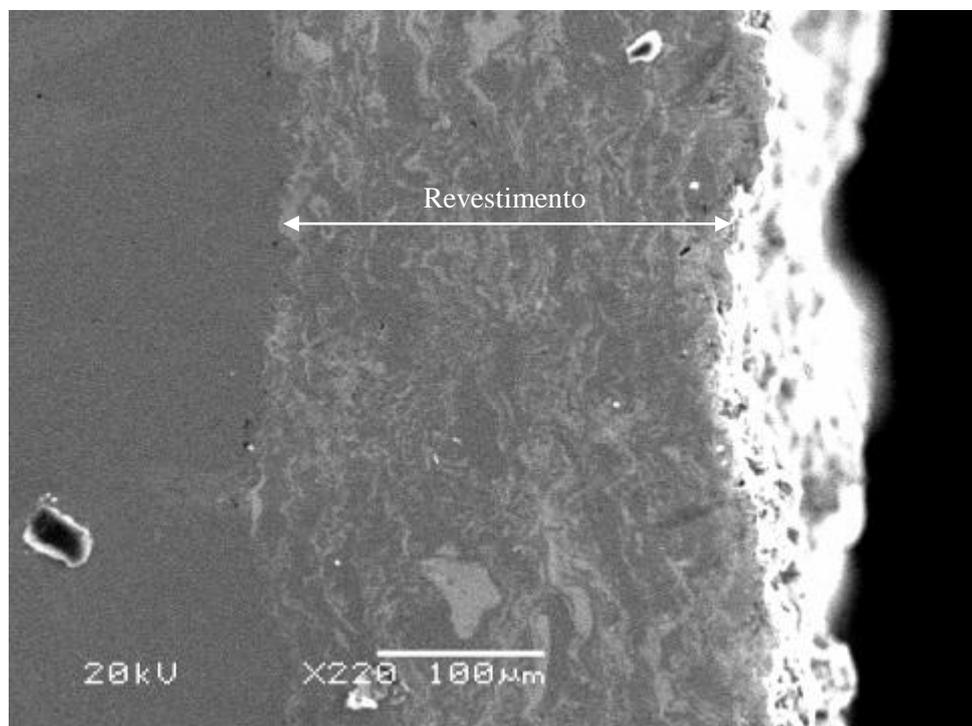


Figura 5.9: Seção transversal do aço revestido com nióbio-ferro60% em maior ampliação, onde observa-se o revestimento constituído por uma estrutura lamelar compacta e sem regiões porosas. Imagem obtida por MEV utilizando elétrons secundários.

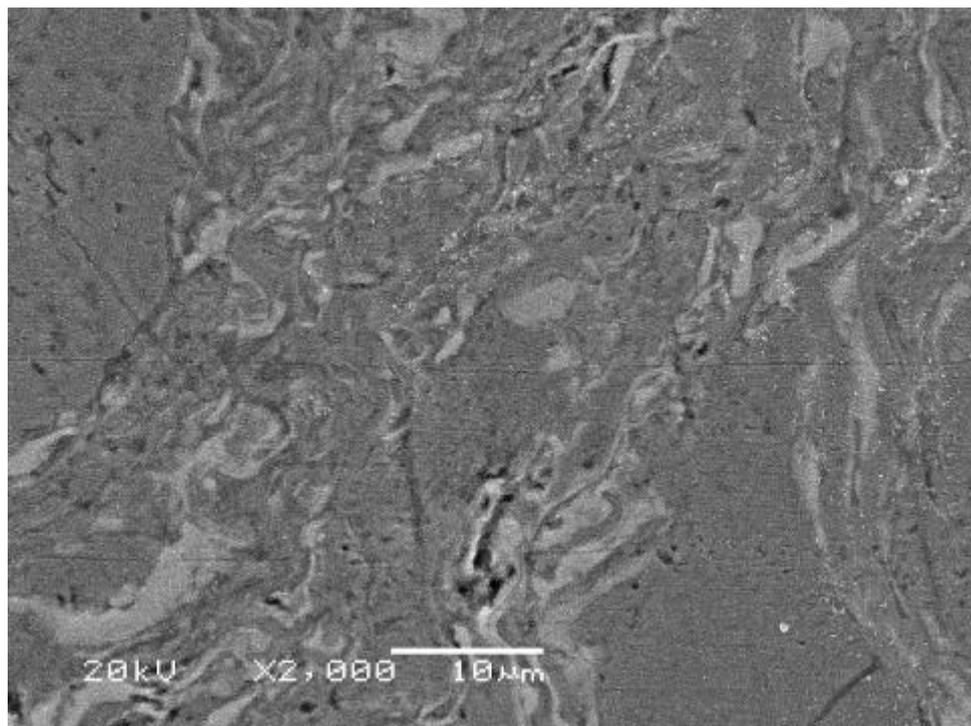


Figura 5.10: Seção transversal do aço revestido com nióbio-ferro60% mostrando em maior ampliação a estrutura lamelar compacta do revestimento observada na Figura 5.8 e na Figura 5.9. Imagem obtida por MEV utilizando elétrons secundários.

5.2.1.2 Topo ou superfície

A Figura 5.11, a Figura 5.12, a Figura 5.13 e a Figura 5.14 mostram que a superfície do revestimento de nióbio é formada por aglomerado de partículas (Figura 5.11), bem como, partículas que chegam a ter menos de 1 μm (Figura 5.14) e regiões menos rugosas (Figura 5.12 e Figura 5.13), resultado dessa forma em uma superfície bastante irregular. Além disso, é possível observar microtrincas nas regiões menos rugosas do revestimento e microporosidades no revestimento (Figura 5.13 e Figura 5.14). Essa estrutura na superfície indica que nos últimos passes não há compactação e aglomeração suficiente das partículas, por não receberem os outros passes que preencheriam esse nível com mais material e por estarem submetidos à temperatura e pressão diferenciados em relação à região mais interna do revestimento.

A Figura 5.15, Figura 5.16, Figura 5.17 e a Figura 5.18 mostram o aspecto superficial do revestimento de nióbio-ferro60%. É possível observar uma estrutura semelhante aquela observada para o revestimento de nióbio, porém, além da presença de aglomerados de partículas arredondados, também são observados aglomerados alongados. Além disso, a superfície apresenta um aspecto de maior compactação do revestimento e com menor quantidade de trincas, comparativamente ao revestimento de nióbio.

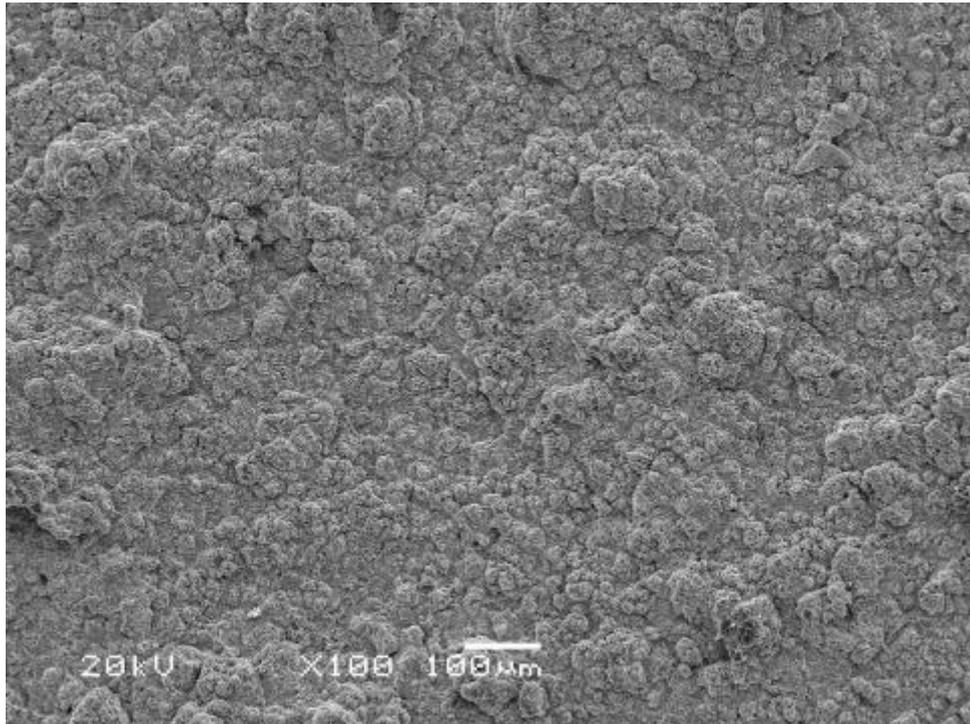


Figura 5.11: Superfície do revestimento de nióbio. Imagem obtida por MEV utilizando elétrons secundários.

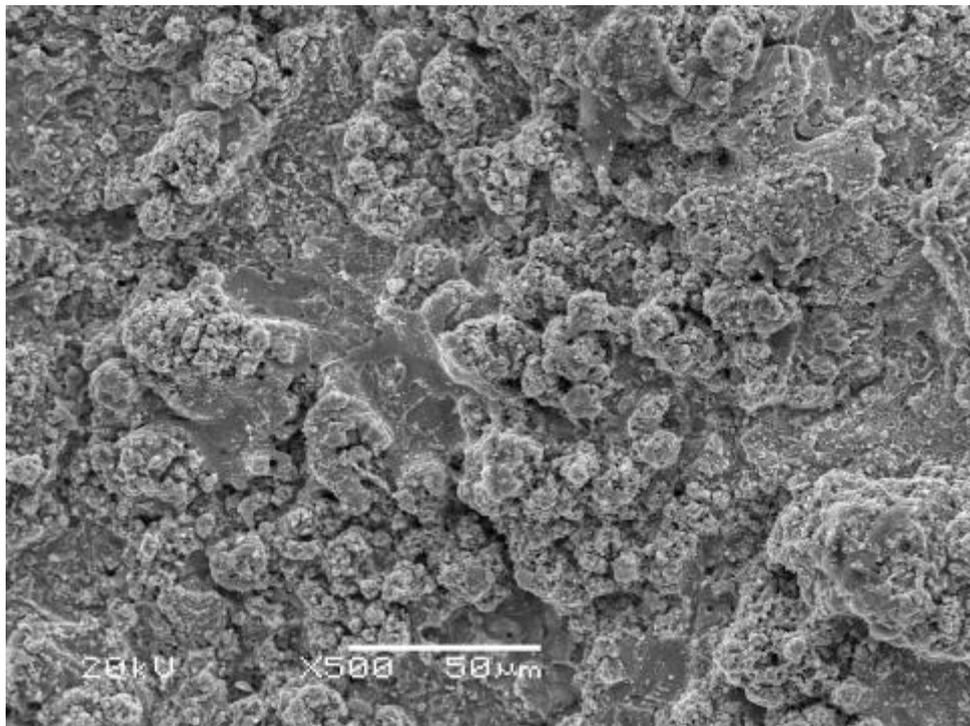


Figura 5.12: Superfície do revestimento de nióbio (ampliação da Figura 5.11). Imagem obtida por MEV utilizando elétrons secundários.

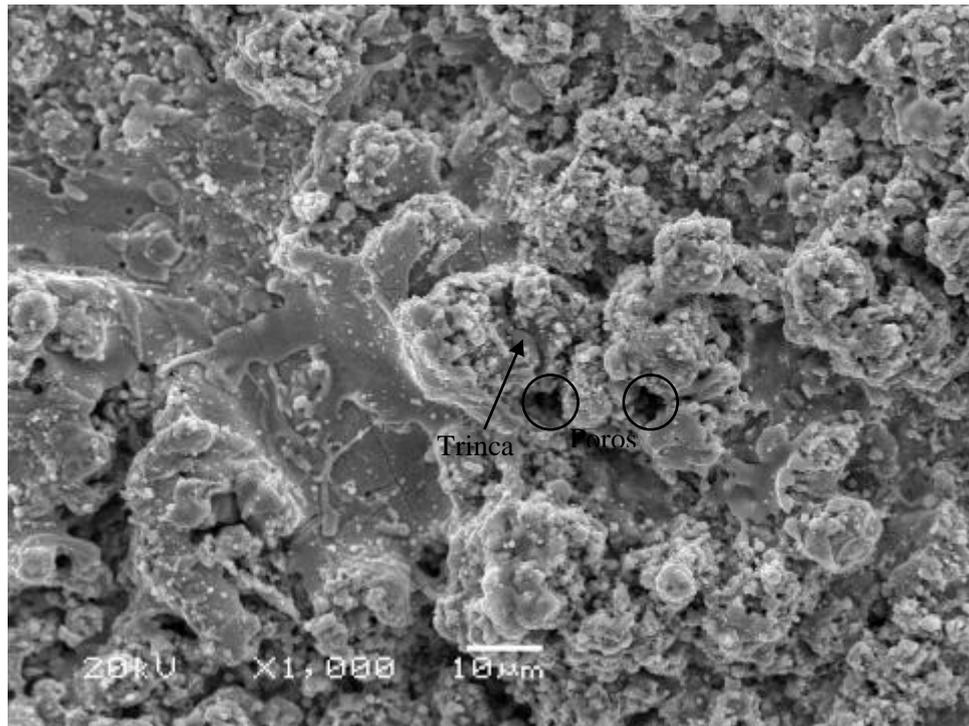


Figura 5.13: Superfície do revestimento de nióbio. Ampliação da Figura 5.12 com seta indicando trinca e círculos identificando poros. Imagem obtida por MEV utilizando elétrons secundários.

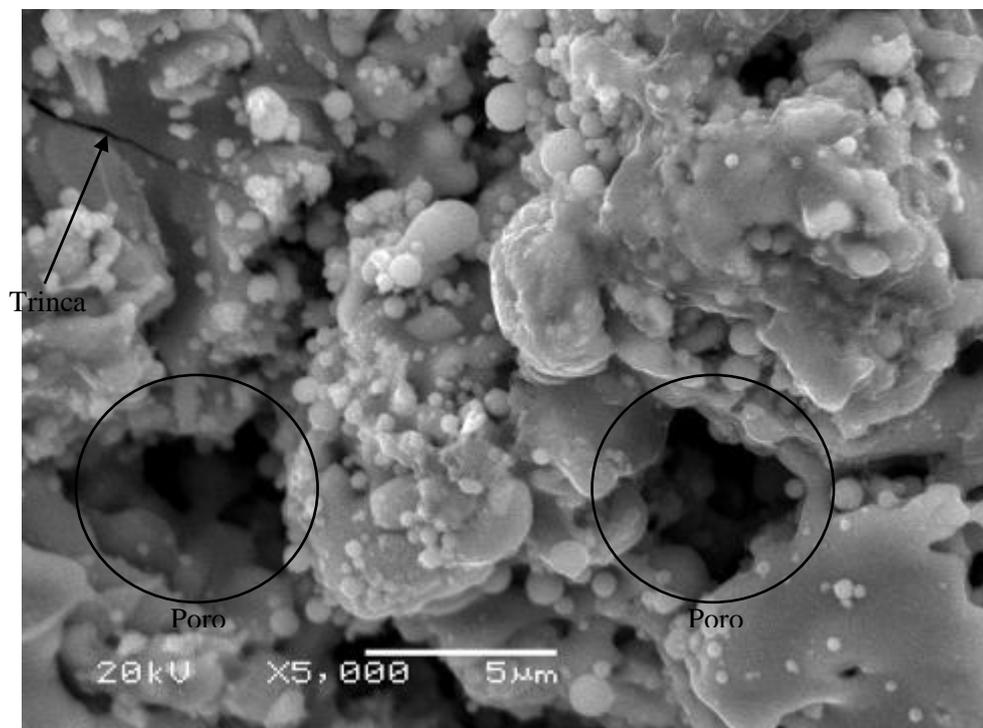


Figura 5.14: Superfície do revestimento de nióbio. Ampliação da Figura 5.13 na região com seta (trinca) e círculos (poros). Imagem obtida por MEV utilizando elétrons secundários.

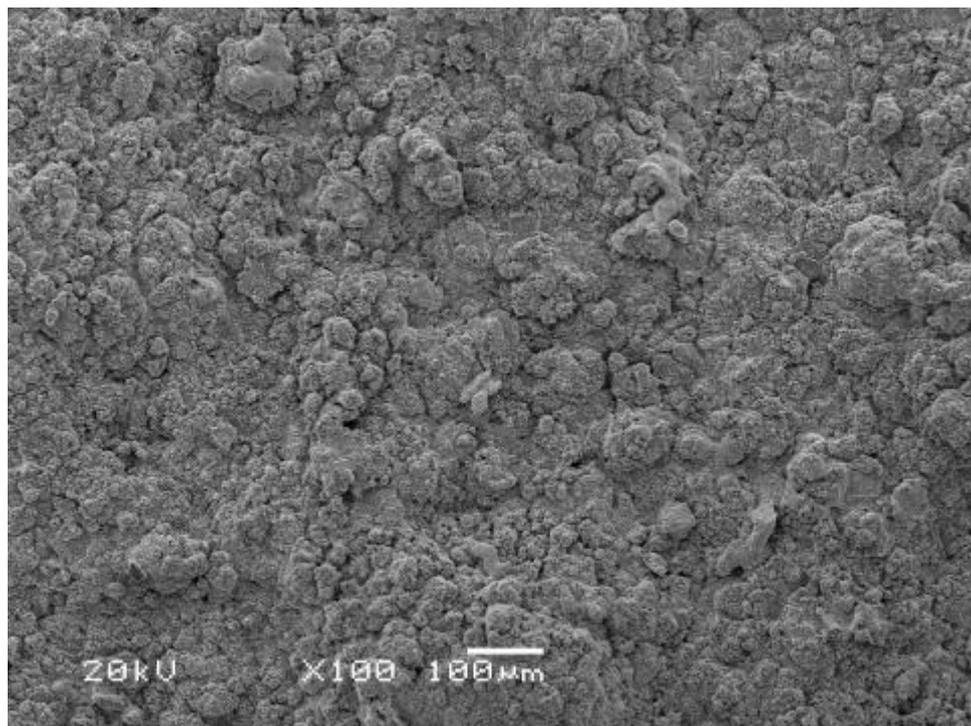


Figura 5.15: Superfície do revestimento de nióbio-ferro60%. Imagem obtida por MEV utilizando elétrons secundários.

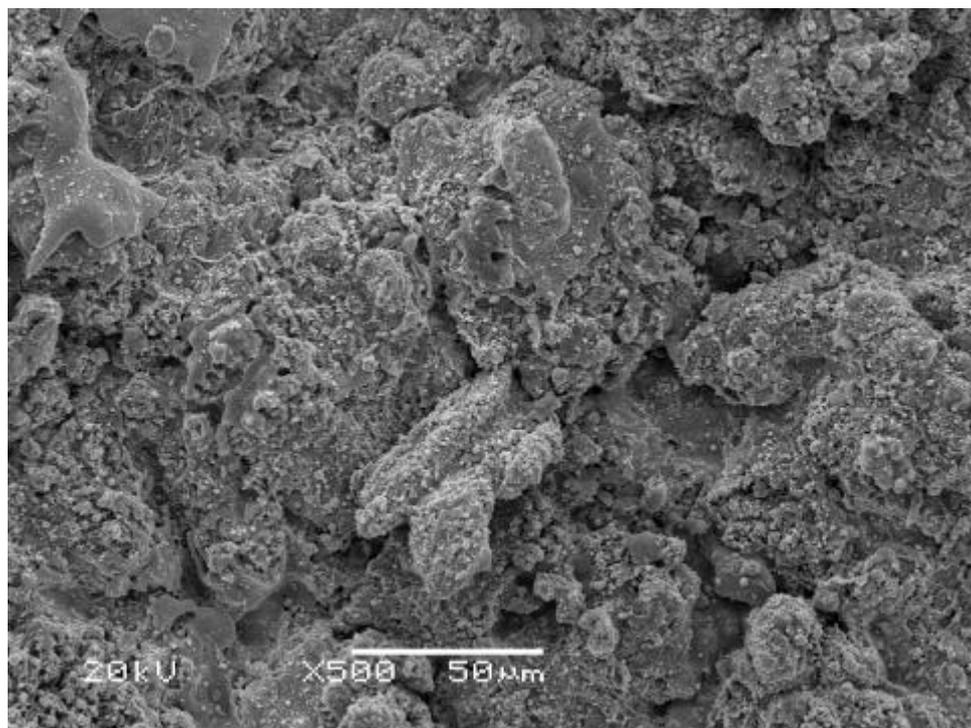


Figura 5.16: Superfície do revestimento de nióbio-ferro60% (ampliação da Figura 5.15). Imagem obtida por MEV utilizando elétrons secundários.

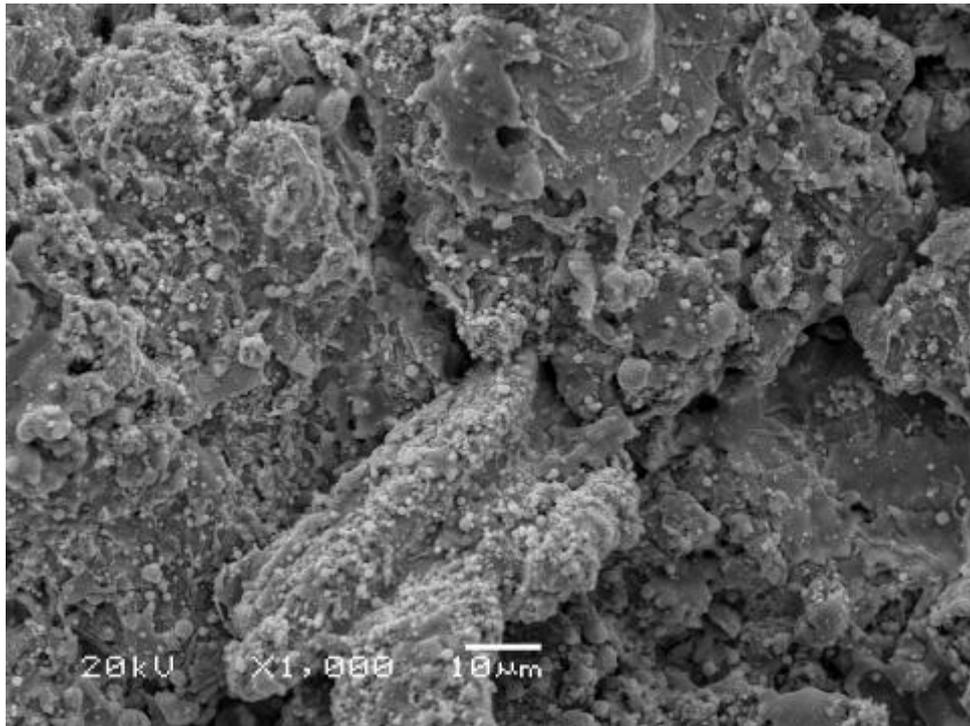


Figura 5.17: Superfície do revestimento de nióbio-ferro60% (ampliação da Figura 5.16). Imagem obtida por MEV utilizando elétrons secundários.

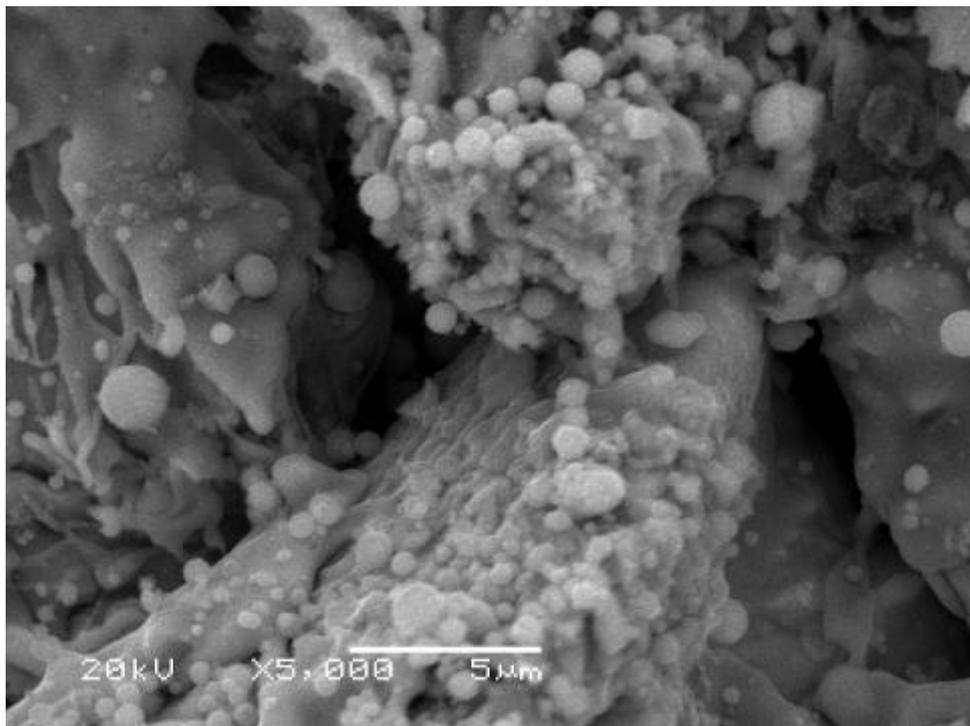


Figura 5.18: Superfície do revestimento de nióbio-ferro60% (ampliação da Figura 5.17). Imagem obtida por MEV utilizando elétrons secundários.

5.2.1.3 Mapeamento químico

A Figura 5.19 mostra a imagem da seção transversal do aço revestido com nióbio obtida com elétrons secundários, bem como, as imagens resultantes dos mapeamentos dos elementos Fe e Nb na área da imagem. Observa-se que não há zona de diluição, nem de difusão, com o substrato de aço e o revestimento de nióbio tendo limites bem definidos. A camada apresenta algumas descontinuidades reveladas por algumas áreas escuras mais ou menos paralelas à superfície e às lamelas onde o nióbio não chegou a ser detectado no tempo do mapeamento químico realizado. Isso parece estar relacionado às regiões de porosidade da camada ao se comparar a imagem obtida por elétrons secundários (Figura 5.19a) com o mapeamento de nióbio (Figura 5.19c).

A Figura 5.20 apresenta a imagem da seção transversal do aço revestido com nióbio-ferro60% obtida com elétrons secundários com os mapeamentos de Fe e Nb na mesma área. Nos mapeamentos, é possível identificar que as lamelas claras são ricas em Nb, enquanto as escuras ricas em Fe. Alguns autores (45) revestiram um aço AISI 1020 com as ligas Nb-Fe60% e Nb-Fe40% e encontraram além da ferrita (rica em ferro), a fase ϵ (Fe_2Nb) rica em nióbio, que teve maior fração na liga Nb-Fe40% (com mais nióbio), o que esta de acordo com o diagrama Fe-Nb (Figura 3.1). Entretanto, no presente trabalho, a difração de raios-x (Figura 5.24) mostrou que não houve a formação dessa fase. Isso pode ser devido ao fato de que o processo empregado no presente trabalho é diferente daquele empregado por d'Oliveira *et al* (45). O processo a arco com plasma transferido, utilizado por d'Oliveira, é uma combinação de aspensão térmica e soldagem, ocorrendo uma poça de fusão completa e uma zona de diluição na interface, diferente do processo de aspensão térmica a chama de alta velocidade (HVOF), empregado no presente trabalho, em que ocorre apenas fusão parcial de uma forma muito rápida. Nessa situação, se os pós de nióbio e ferro não forem perfeitamente misturados em nível microscópico, pode ocorrer a formação de micro-regiões ricas de um elemento e outro sem necessariamente formar novas fases devido ao curto tempo disponível no processo de aspensão térmica. Dessa forma, é possível a formação de soluções sólidas metaestáveis e também a cimentação de regiões menos fundidas (com maior união plástica) por regiões mais fundidas.

De maneira análoga, a Figura 5.21 apresenta a imagem da superfície, obtida por elétrons secundários e as imagens do mapeamento dos elementos Fe e Nb para o revestimento de nióbio. É possível observar um sinal para ferro, ainda que o revestimento seja apenas nióbio, isso está associado a sinal do substrato de aço, já que o mapeamento em

seção transversal mostrou que não há ferro na camada. Também é possível observar a presença de regiões escuras em que não há sinal de nióbio, nem de ferro, indicando falhas no revestimento.

Da mesma forma, a Figura 5.22 tem a imagem da superfície e os respectivos mapeamentos na superfície do revestimento de nióbio-ferro60%. Como no mapeamento transversal, percebe regiões alternadas com sinal mais forte de ferro correspondendo a sinais mais fracos de nióbio e vice-versa. No entanto, esse mapeamento químico também revelou regiões escuras sem sinal de ferro, nem de nióbio, novamente sugerindo a presença de descontinuidades.

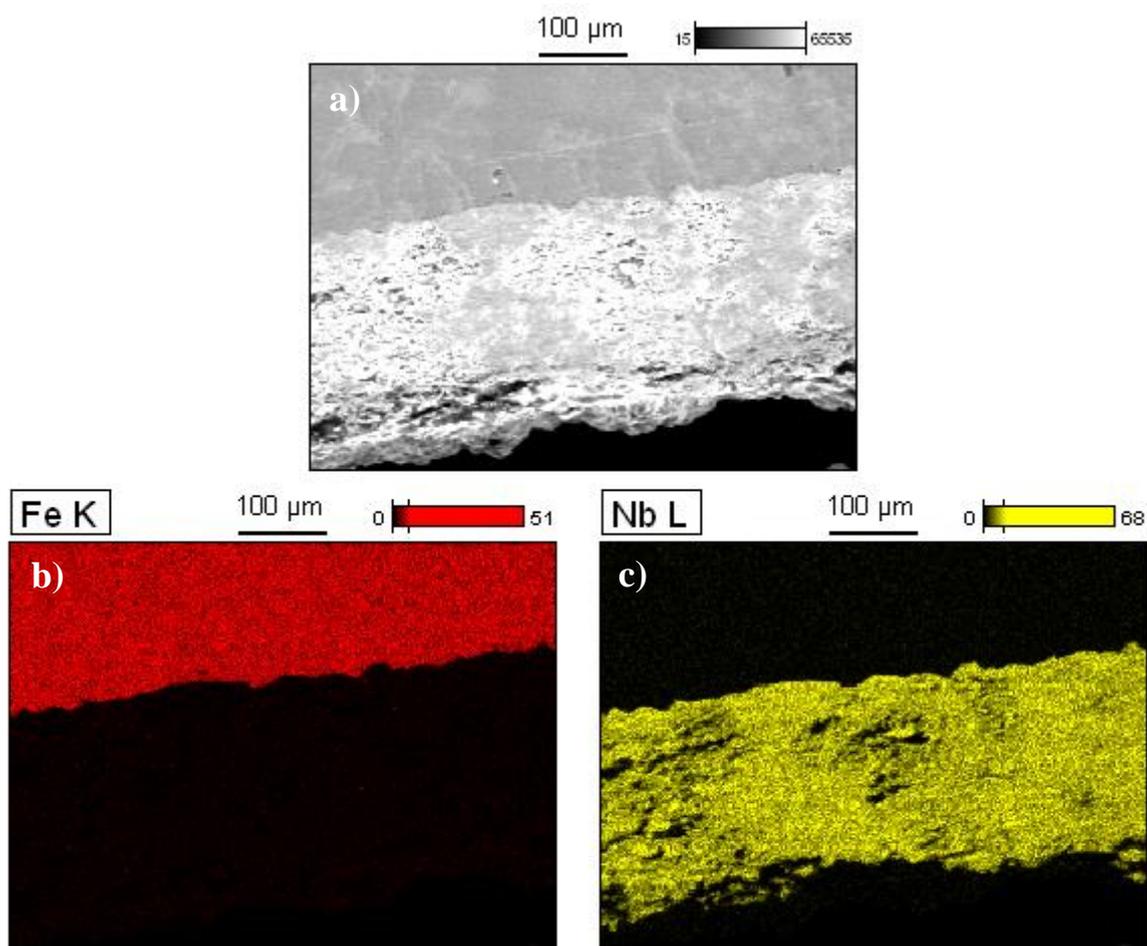


Figura 5.19: Seção transversal do aço revestido com nióbio: a) imagem obtida por elétrons secundários, b) imagem de mapeamento do elemento Fe e c) imagem de mapeamento do elemento Nb.

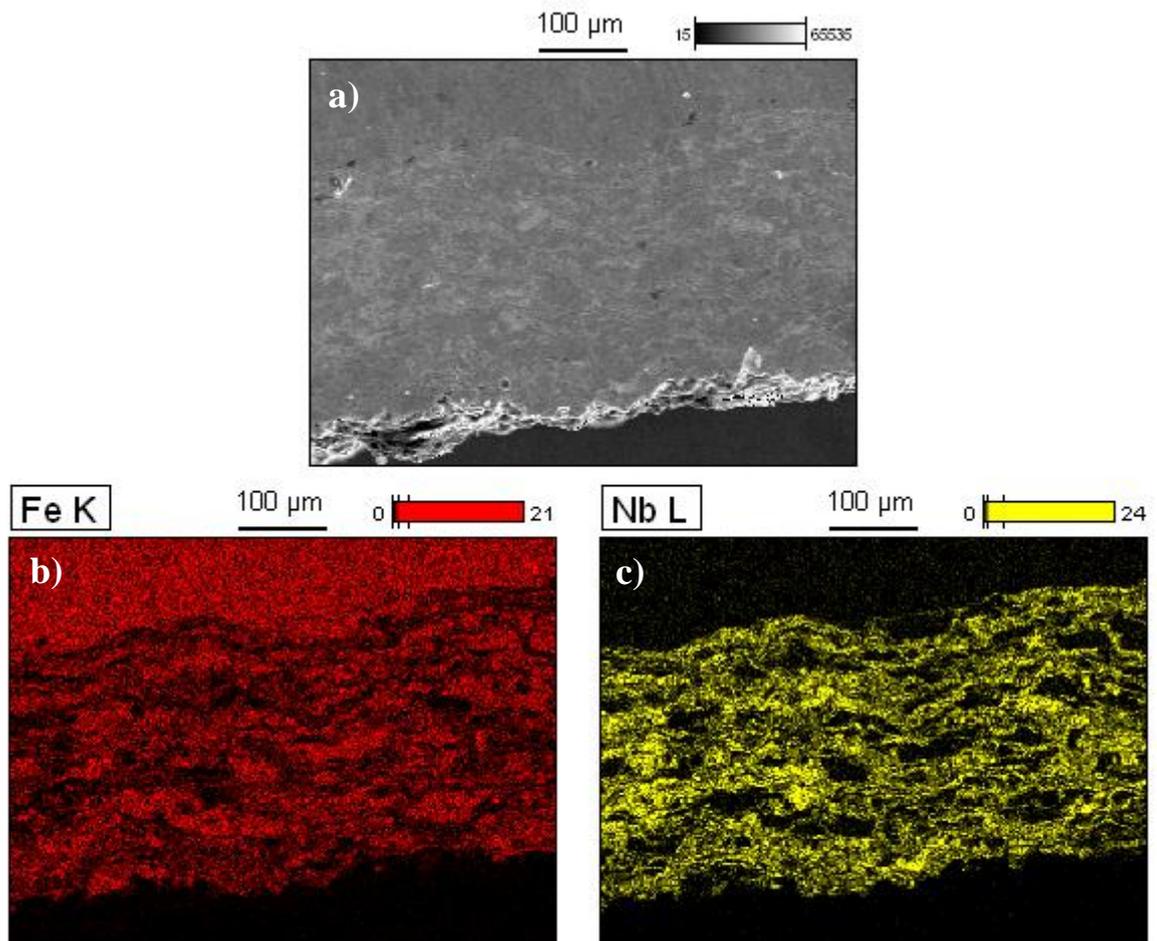


Figura 5.20: Seção transversal do aço revestido com nióbio-ferro60%: a) imagem obtida por elétrons secundários, b) imagem de mapeamento do elemento Fe e c) imagem de mapeamento do elemento Nb.

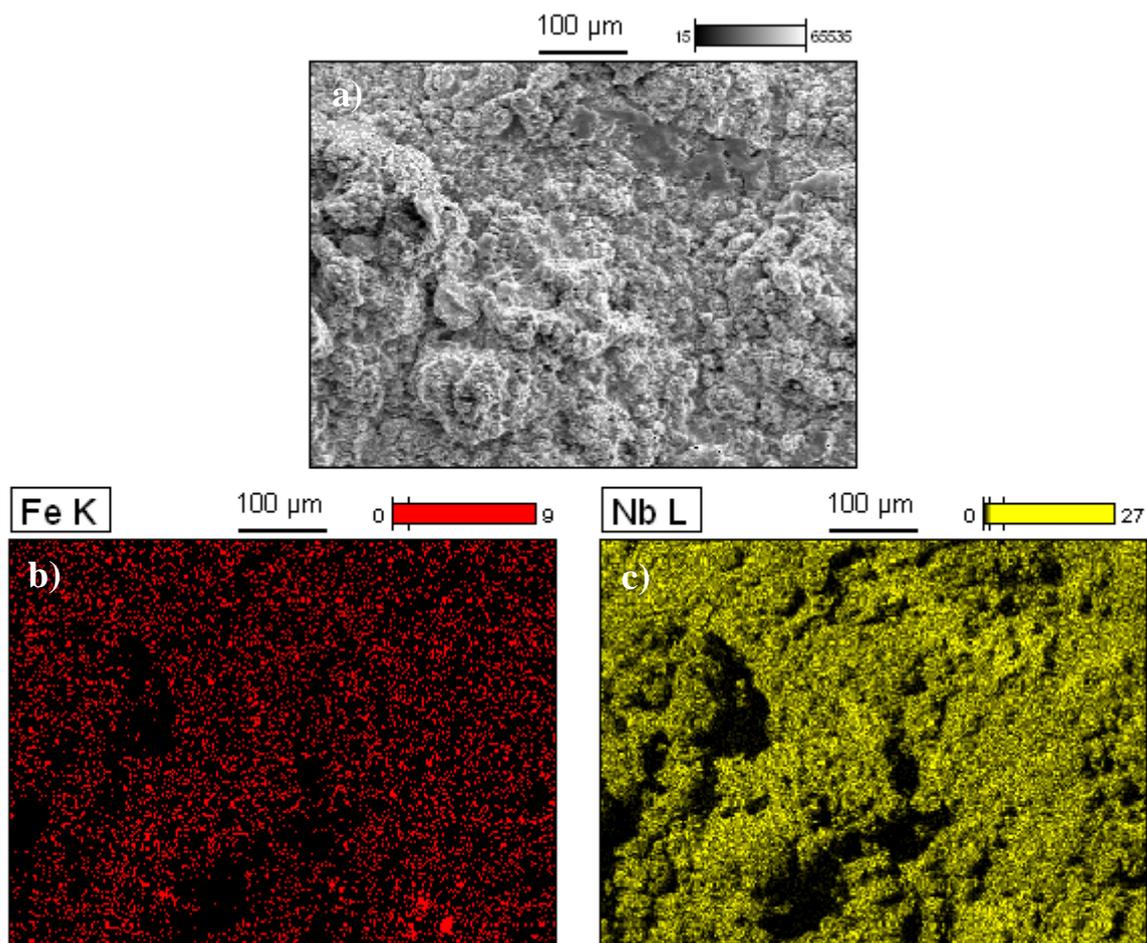


Figura 5.21: Superfície do revestimento de nióbio: a) imagem obtida por elétrons secundários, b) imagem de mapeamento do elemento Fe e c) imagem de mapeamento do elemento Nb.

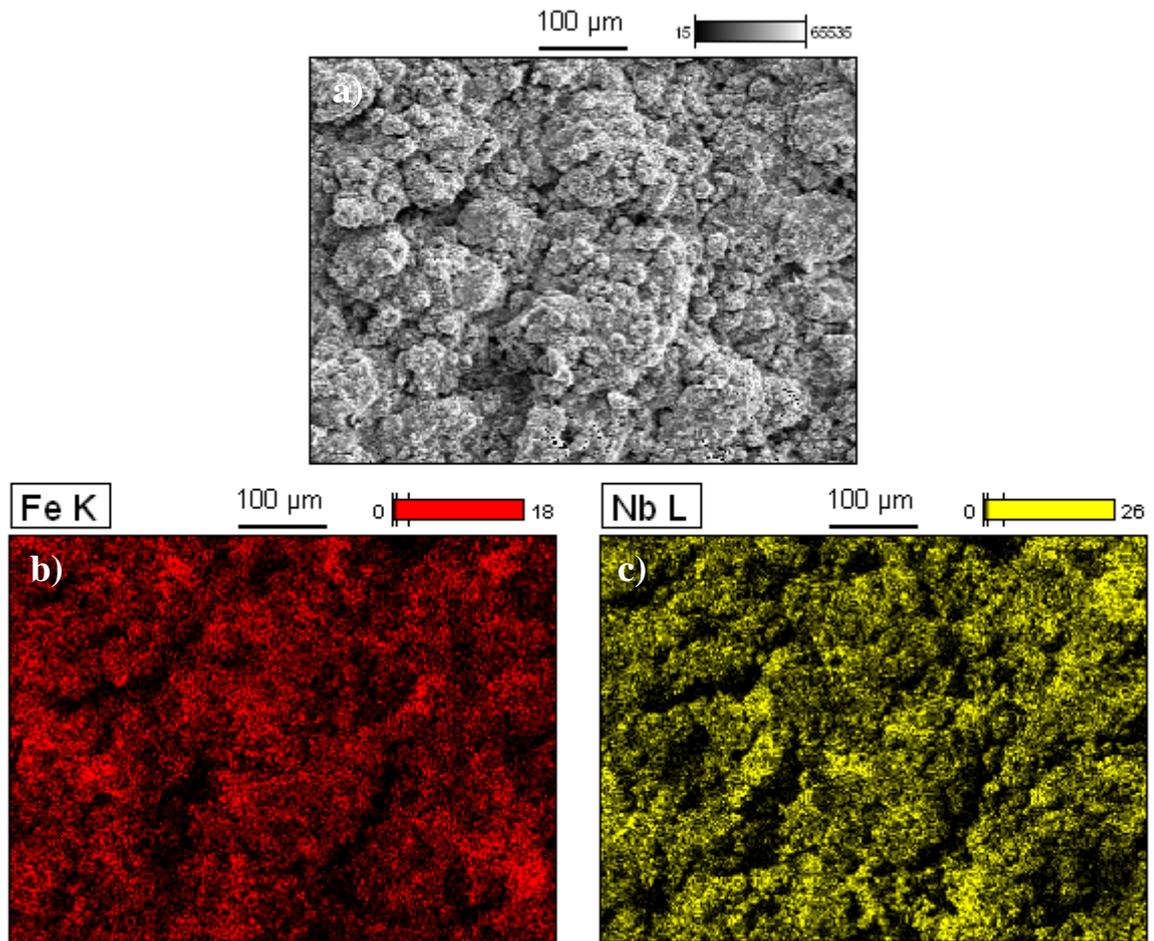


Figura 5.22: Superfície do revestimento de nióbio-ferro60%: a) imagem obtida por elétrons secundários, b) imagem de mapeamento do elemento Fe e c) imagem de mapeamento do elemento Nb.

5.2.2 Difração de raios-X

Com o objetivo de avaliar a formação de óxidos no revestimento de nióbio metálico depositados por aspersão térmica, foi realizado ensaio de difração por raios-X (DRX) nos revestimentos. A Figura 5.23 e a Figura 5.24 apresentam os difratogramas obtidos dos recobrimentos de nióbio e nióbio-ferro60% respectivamente. Além de nióbio metálico (Nb) para o primeiro (Figura 5.23) e ferro metálico (Fe) para o segundo (Figura 5.24), foram identificadas a presença de NbO (monóxido de nióbio) e NbO₂ (dióxido de nióbio) para os dois revestimentos.

A oxidação típica dos materiais aspergidos termicamente pode influenciar significativamente as propriedades e o desempenho das camadas. Os óxidos formados durante a aspersão modificam as propriedades do material depositado e intensificam a diferença entre substrato metálico e revestimento. A respeito de propriedades mecânicas, esses óxidos normalmente aumentam significativamente a dureza e a resistência ao desgaste da camada, mas em contrapartida diminuem a ductilidade, a tenacidade e a resistência ao impacto. Em alguns casos, a resistência à corrosão pode ser melhorada com a formação de óxidos metálicos insolúveis ao meio empregado.

No caso do nióbio, o óxido mais estável é o Nb₂O₅ (pentóxido de nióbio), o principal responsável por levar o metal a passivação. Dois fatores podem ter contribuído para a não formação do Nb₂O₅ nos revestimentos: a questão cinética devido ao curto intervalo de tempo de aspersão das partículas em elevada temperatura e a disponibilidade de oxigênio durante o processo, já que, como mostra o diagrama Nb-O (Figura 3.6), o Nb₂O₅ forma-se em elevadas concentrações de oxigênio. Entretanto, na permanência em meios aquosos, ácidos não complexos e soluções neutras ou alcalinas, espera-se o predomínio da formação de Nb₂O₅, já que o NbO e o NbO₂ são termodinamicamente instáveis. Já a ausência de óxido de ferro possivelmente está relacionada à maior afinidade do nióbio pelo oxigênio comparativamente ao ferro (para o revestimento de Nb-Fe60%).

Mariano (8) depositou nióbio metálico por aspersão térmica a chama convencional (FS) e identificaram somente a presença de NbO. Fenineche (46) e Cherigui (47) depositaram nióbio-ferro50% por HVOF e encontraram somente NbO₂, no entanto ressaltaram que presença de Nb₂O₅ também é possível devido ao fenômeno de oxidação ser significativo no processo HVOF. Em outro trabalho, Cherigui (48) depositou por HVOF nióbio-ferro32,8% e também identificou apenas o NbO₂.

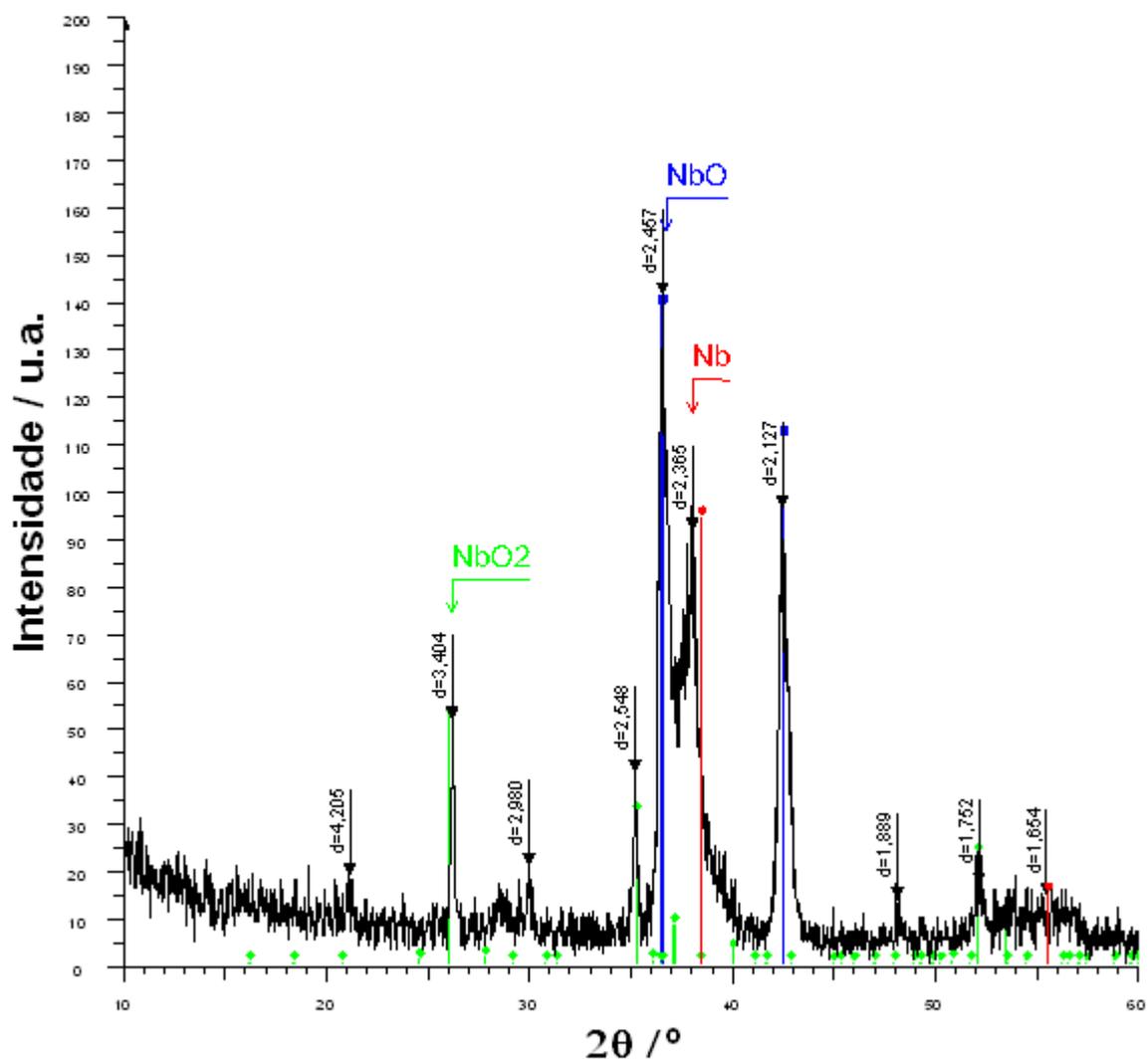


Figura 5.23: Difratoograma de raios-X do revestimento de nióbio.

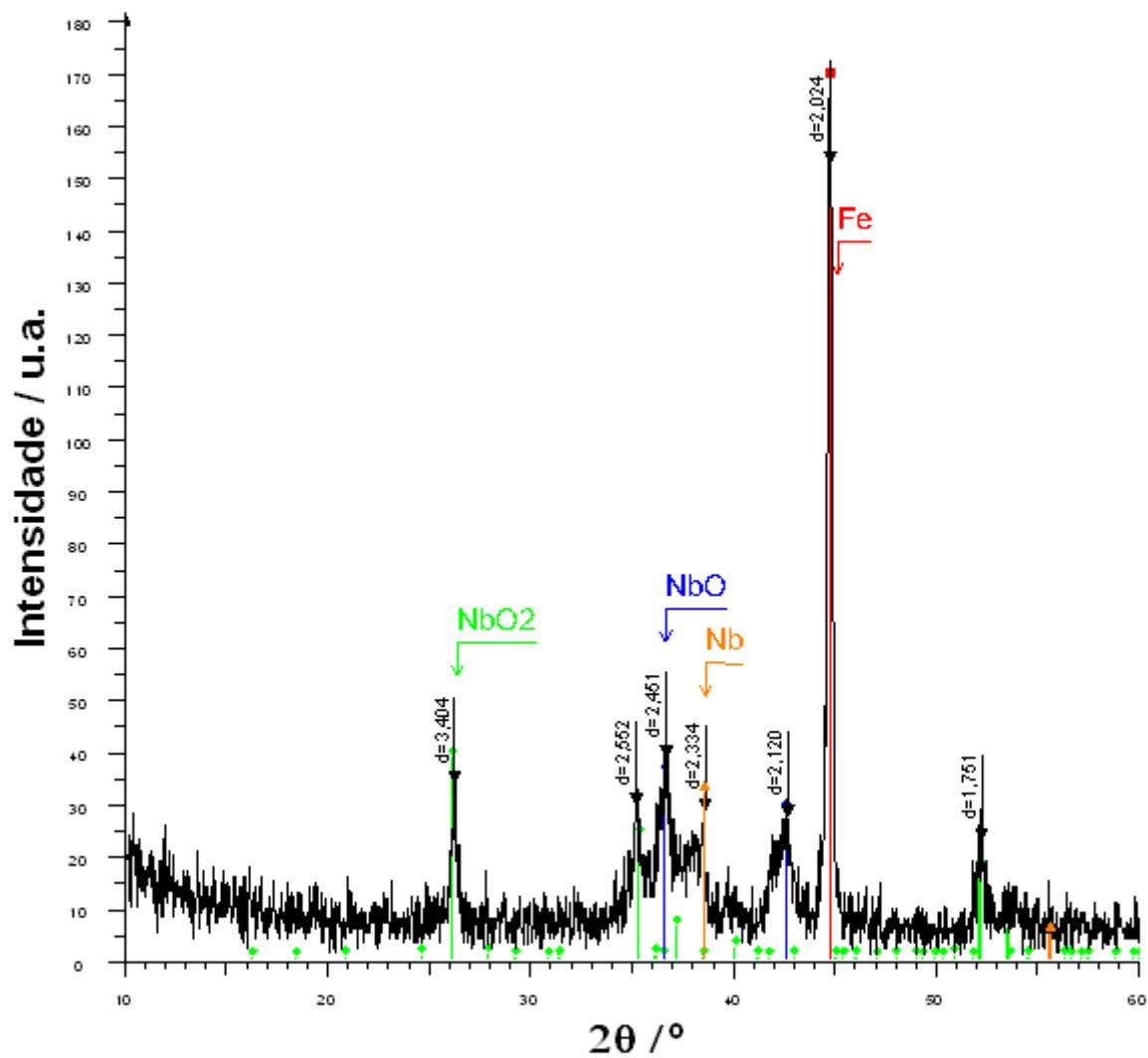


Figura 5.24: Difratoograma de raios-X do revestimento de nióbio-ferro60%.

5.2.3 Perfilometria: topografia e rugosidade

A Figura 5.25 mostra uma imagem tridimensional da topografia das amostras obtida por perfilometria de contato. Não foi possível obter a imagem para o revestimento de nióbio puro, no entanto, os valores de rugosidade de ambos os revestimentos não são muito diferentes. A Tabela 5.3 apresenta os valores de rugosidade média (R_a), de rugosidade quadrática média (R_{ms} ou R_q) e de Rugosidade máxima ou pico a pico (R_y). Essa última é a grandeza mais importante para avaliar a possibilidade de ancoragem da camada depositada, pois ao contrário das rugosidades R_a e R_{ms} , a rugosidade R_y além de avaliar os picos também considera os vales, sendo a distância entre o maior pico e o menor vale dentro da áreas analisadas da amostra.

Como mostra a Tabela 5.3, o jateamento obteve um valor de rugosidade R_y de 24,72 μm na superfície do aço a receber o revestimento, sendo que anteriormente o material tinha 0,34 μm . Contudo, a norma N-2568 (49) recomenda que a superfície do substrato jateado tenha valor de rugosidade R_y entre 75 e 120 μm .

Após a aplicação do revestimento, a rugosidade R_y aumentou para 42,25 μm no aço revestido com nióbio e para 46,08 μm no aço revestido com nióbio-ferro60%, enquanto a placa maciça de nióbio (empregada para caracterização comparativa) apresentou 1,1 μm de rugosidade R_y (Tabela 5.3). Como se pode observar, os revestimentos não apresentaram variação significativa de rugosidade entre si. No entanto, a diferença de rugosidade causada ao substrato pela aplicação do revestimento deve ser considerada seus possíveis efeitos nas diversas aplicações.

Para revestimentos anticorrosivos, é sabido que para um mesmo material, o aumento da rugosidade pode levar a uma maior taxa de corrosão devido ao aumento da área superficial e possíveis dissoluções locais ocasionadas pela maior facilidade de penetração e acomodação no eletrólito nas irregularidades. A rugosidade de uma superfície também é uma grandeza importante para a resistência ao desgaste, já que está intimamente relacionada à fricção. De uma maneira geral, preferem-se componentes de engenharia que tenham o melhor acabamento superficial possível (menor valor de rugosidade), se baixa fricção e mínimo desgaste são esperados. Contudo, baixa fricção não é necessariamente benéfica em todos os casos. Em sistemas mecânicos semelhantes a freios e embreagens, a fricção é essencial, aliada a uma boa resistência ao desgaste. Um pior acabamento superficial (maior rugosidade) também pode diminuir a resistência a fadiga por facilitar a nucleação de trincas em pontos concentradores de tensões das irregularidades, também

comparativamente a um mesmo material. Apesar de produzir certa rugosidade, os revestimentos aplicados por aspensão térmica são bastante utilizados para aumentar a resistência ao desgaste e à fadiga devido ao aumento de dureza superficial, sendo que também cresce a aplicação de revestimentos anticorrosivos.

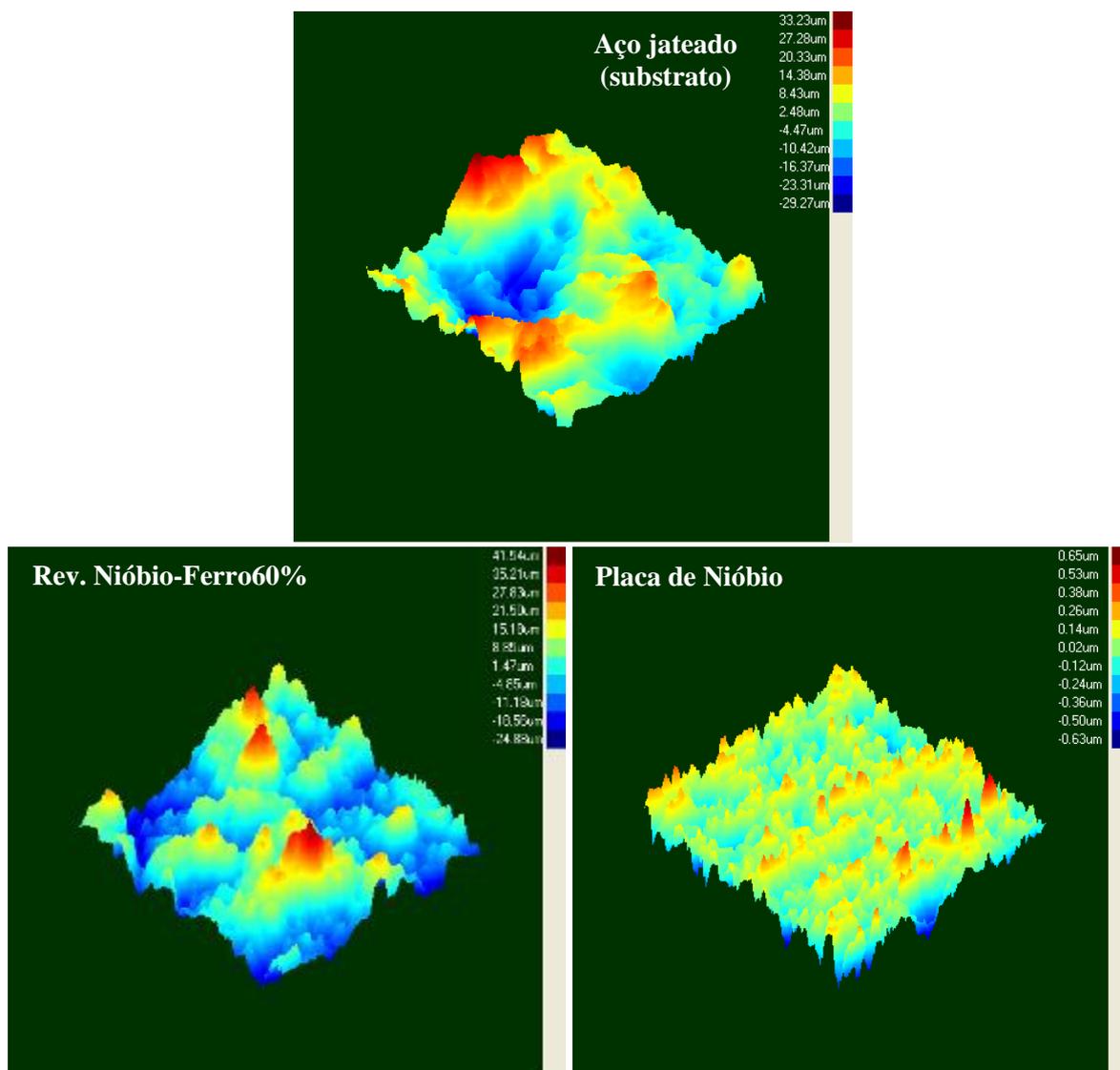


Figura 5.25: Imagem tridimensional da superfície obtida por perfilometria.

Tabela 5.3: Rugosidade (μm) dos sistemas estudados.

Sistema	Rms Médio	Desvio Padrão	Ra Médio	Desvio Padrão	Ry Médio	Desvio Padrão
Aço jateado	5,9465	1,3629	4,9847	1,3163	24,721	3,7682
Placa de Nb	0,1494	0,0115	0,1143	0,0081	1,0987	0,1475
Aço revestido c/ Nb	7,8058	3,2191	6,1259	2,6107	42,2474	15,8575
Aço revestido c/ Nb-Fe60%	11,2087	5,0344	9,2817	3,9502	46,0853	21,9784

5.2.4 Microdureza

Foi realizado ensaio de microdureza Vickers com carga de 500 g por 15 segundos. Nos revestimentos, as indentações foram feitas somente na camada em seção transversal, onde foram observadas apenas diferenças aleatórias de dureza ao longo do perfil, com uma tendência constante, sendo então feita a média e o desvio padrão. A Tabela 5.4 fornece os resultados.

Tabela 5.4: Microdureza Vickers (HV) dos sistemas estudados.

	Aço API 5L X70	Placa de Nióbio	Revestimento de Nióbio	Revestimento de Nióbio-Ferro60%
Microdureza Vickers (HV)	247	97	625	421
Desvio Padrão (HV)	9	5	108	55

Como pode-se observar que a dureza do revestimento de nióbio foi bastante elevada, sendo duas vezes e meia maior que a dureza do substrato de aço e mais de seis vezes a dureza da placa de nióbio maciço. No entanto, o revestimento de nióbio-ferro60%, apresentou diminuição da dureza comparativamente ao revestimento de Nb, mas ainda assim, quase o dobro da dureza do substrato.

Essa diferença de dureza entre o revestimento aspergido com pó de nióbio metálico e da placa de nióbio metálico provavelmente está relacionada à microestrutura e à presença dos óxidos formados na camada durante a aplicação do revestimento, como mostrou o ensaio de difração por raios-X (Figura 5.23). Isso pode estar associado a uma quantidade significativa de óxidos no recobrimento.

O processo HVOF é bastante aplicado na indústria para produzir revestimentos de alta dureza para aumento de resistência ao desgaste e para aplicações com cargas compressivas com bom desempenho. Contudo, pode ser observado que, devido à característica do processo, a variação de dureza entre o substrato e a camada é brusca. Não foi observada a presença de uma camada de difusão, como mostrou o mapeamento químico (Figura 5.19 e Figura 5.20), capaz de proporcionar um gradiente de dureza que funcione como um amortecedor. Isso pode levar ao fenômeno de sustentação de carga ou “casca de ovo”, onde ao aplicar-se uma carga sobre uma superfície com filme duro e substrato macio, o substrato cede e o filme trinca. Esse fenômeno vai depender, logicamente, da diferença de dureza e da severidade e tipo de carga aplicada.

Ainda, é notável a maior dispersão dos valores de microdureza do revestimento de nióbio quantificado pela média de 625 HV e desvio padrão de 108 HV. Isso se deve à influência de poros e vazios presentes ao redor da indentação do microdurômetro levando assim a uma maior dispersão dos valores. Em seguida aparece o recobrimento com nióbio-ferro60% com média de 421 HV e desvio de 55 HV.

Esses valores são similares aos encontrados em outros trabalhos, sendo que Mariano (50) revestiu um aço ABNT 1020 com pó de nióbio metálico por aspersão térmica a chama oxiacetilênica e quantificou média de 821 HV com desvio padrão de 241 HV para microdureza do revestimento. Motta (51) recobriu amostras de aço API 5L X65 também com pó de nióbio metálico por aspersão térmica a plasma e os revestimentos apresentaram dureza com valores de microdureza próximos a 800 HV. Carvalho (52) aspergiu pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e obteve valor de microdureza de 566 HV na camada.

5.2.5 Ensaio de aderência por dobramento

As amostras com revestimento foram dobradas até 180 ° (em forma de U) de forma que a face revestida ficasse do lado tracionado do corpo de prova, conforme mostra a Figura 5.26. Para ambos os recobrimentos (nióbio e nióbio-ferro60%) foi observado ao final do ensaio total deslocamento da camada em toda a região fortemente tracionada, restando revestimento apenas nas extremidades do corpo de prova, como mostra a Figura 5.26a e b. Como aparece na Figura 5.26c e d, primeiramente foi observado surgimento de trinca perpendicular à tensão de tração rasgando o revestimento ao longo da largura no centro do corpo de prova, onde o dobramento é mais severo. A partir daí, o revestimento foi descolando ao longo do comprimento enquanto a amostra ia sendo dobrada. Contudo, o revestimento de nióbio demonstrou ser mais frágil que o de nióbio-ferro60%, com o primeiro quebrando em pedaços com maior facilidade, enquanto o último destacou-se completamente do substrato (praticamente inteiro) sem quebrar.

Entre as principais causas possíveis que se referem às características do revestimento e ao processo, pode-se citar a significativa diferença de dureza entre o substrato de aço e a camada (Tabela 5.4) atribuída à formação de óxidos durante a aspersão (Figura 5.23 e Figura 5.24), o valor de rugosidade R_y de 24,72 μm do substrato de aço fora da faixa recomendada de 75 a 120 μm para melhor ancoragem da camada e também pré-aquecimento insuficiente para volatilizar possíveis resíduos orgânicos remanescentes na superfície e para minimizar as tensões internas residuais do revestimento obtido.

A elevada espessura do substrato em relação à espessura dos revestimentos pode ter contribuído negativamente para a falta de adesão, restringindo a deformação plástica do substrato ao estado de deformação plana gerado (estado triaxial de tensões), favorecendo a fratura do revestimento. Essa elevada espessura também implica em uma maior distância entre a linha neutra (linha onde a tensão normal é zero, localizada na metade da espessura para a geometria retangular) e a linha da superfície do corpo de prova (ou do substrato), o que amplifica a tensão máxima de compressão e de tração nas superfícies opostas, sendo que a camada é colocada em tração. Para uma melhor avaliação, seria ideal a utilização de chapas finas com espessura máxima na ordem de 1 mm, no entanto, com essa espessura a obtenção do revestimento por essa técnica, causaria o empenamento do substrato.

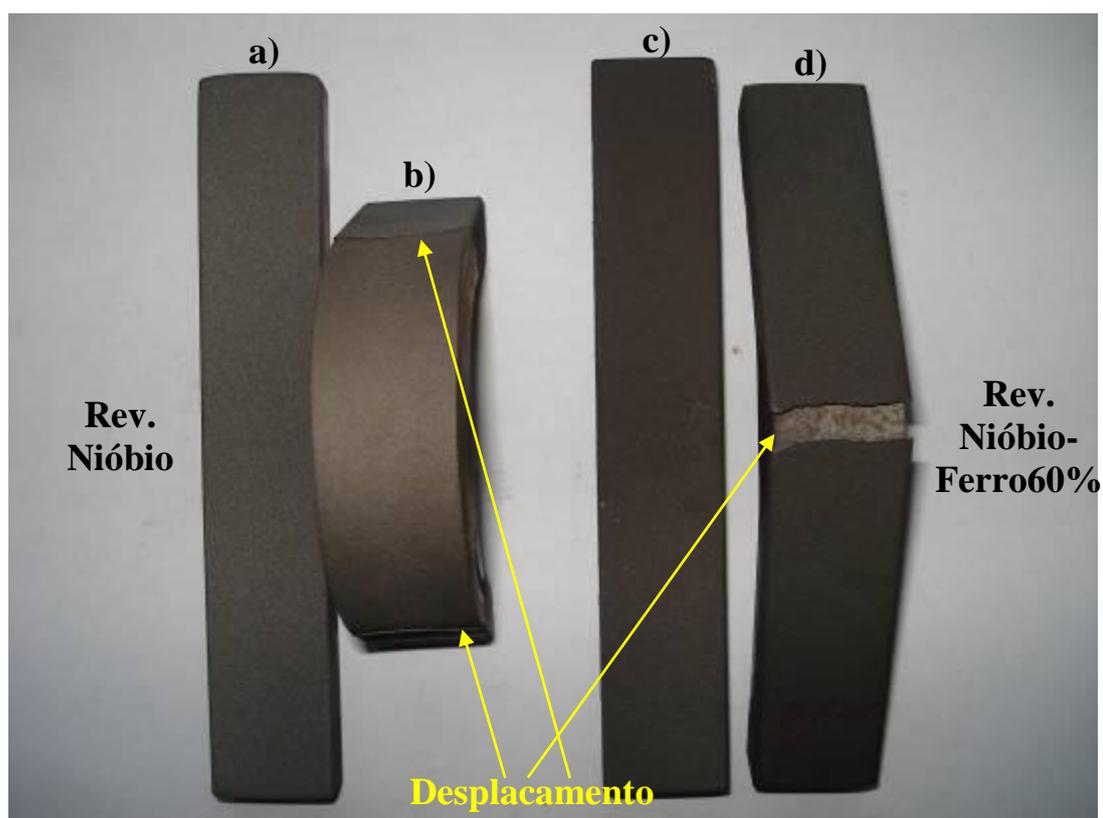


Figura 5.26: Corpo de prova de aço revestido com: a) nióbio antes do dobramento, b) nióbio depois do dobramento, c) nióbio-ferro60% antes do dobramento e d) nióbio-ferro60% depois do dobramento.

5.3 Caracterização Eletroquímica do Revestimento

5.3.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP)

Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto (OCP) com o objetivo de monitorar a variação do potencial com o tempo de imersão, em solução de NaCl 0,05 M conforme ilustrado na Figura 5.27.

Foi possível observar que os valores dos potenciais de circuito aberto da amostra revestida com Nb-Fe60% ficaram muito próximos aos valores do potencial de circuito aberto do aço não revestido. No entanto, o substrato revestido com nióbio apresentou valores de potenciais de circuito aberto deslocados no sentido de potenciais um pouco menos ativos em relação ao aço sem revestimento. Contudo, esses potenciais da amostra revestida com nióbio estão mais próximos dos potenciais do aço não revestido do que dos potenciais da placa de nióbio maciça. Ou seja, em uma primeira análise, o revestimento de nióbio parece não ter formado uma barreira muito eficiente entre o substrato e o meio.

No entanto, considerando que normalmente todos os revestimentos têm algum grau de falhas e defeitos oriundos da aplicação ou formados durante a vida útil, uma menor diferença de potencial entre o revestimento e o substrato é desejada para evitar ou minimizar a formação de pilhas locais com forte corrosão localizada do substrato. Dessa forma, a análise dos potenciais de deve ser feita em conjunto com as curvas de polarização.

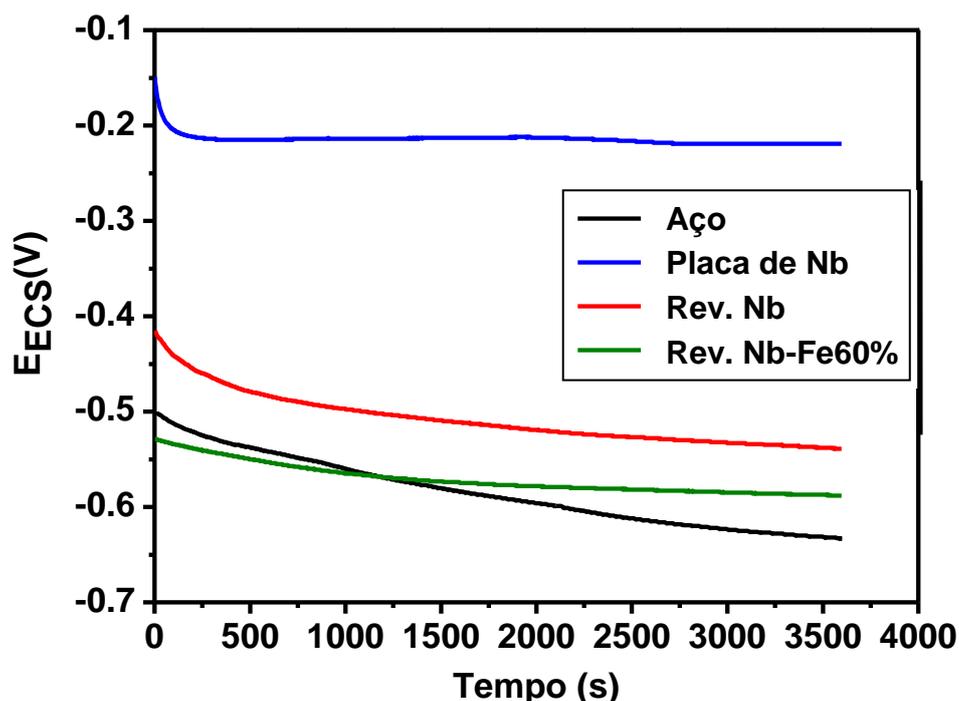


Figura 5.27: Curvas de potencial de circuito aberto para os sistemas estudados.

5.3.2 Curvas de Polarização

A Figura 5.28 mostra a curva de polarização para os sistemas estudados e na Tabela 5.5 estão apresentados os valores do potencial de corrosão (E_{corr}), da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e da resistência de polarização (R_p) obtidos a partir da simulação por extrapolação das retas de Tafel empregando-se o software Corrview. 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} .

Os resultados obtidos a partir do ensaio de polarização e através da extrapolação das retas de Tafel (Tabela 5.5) mostraram que ambos os revestimentos à base de nióbio não alteraram significativamente os valores da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e da resistência à polarização (R_p), que se mantiveram na mesma ordem de valores do aço sem revestimento e cerca de 100 vezes menores que valores obtidos para a placa de nióbio maciço.

Analisando a curva de polarização (Figura 5.28), é possível observar que, nos primeiros potenciais de varredura, todos os sistemas apresentaram comportamento semelhante, com exceção da placa de nióbio, como também mostrou os resultados da Tabela 5.5. Contudo, as curvas anódicas mostraram que, com o aumento do potencial, as amostras de aço com ambos os revestimentos contendo nióbio desenvolveram densidades de correntes até 10 vezes menores do que a amostra de aço não revestida, a qual desenvolveu densidades de corrente na ordem de 1000 vezes maiores que as densidades de corrente desenvolvidas pela placa de placa de nióbio maciço. Outra questão a ser observada é o perfil das curvas obtidas. Nota-se que tanto a placa de nióbio maciço, quanto a amostra revestida somente com nióbio, apresentam curvas anódicas com região de passivação, porém com faixas de valores de potenciais diferentes para os dois sistemas. Da mesma maneira, pode-se ver que as curvas anódicas do aço e da amostra revestida com nióbio-ferro60% apresentam praticamente a mesma inclinação, onde a densidade de corrente segue aumentando com o potencial aplicado. Também é possível observar que enquanto o revestimento de Nb e a placa de Nb apresentam o mesmo perfil nas curvas catódicas, o mesmo é observado para o perfil das curvas catódicas do aço não revestido e do revestimento Nb-Fe. Esse comportamento evidencia que a adição de Fe ao Nb aproxima o comportamento eletroquímico do revestimento Nb-Fe ao comportamento do substrato de aço.

Além disso, os resultados obtidos a partir do ensaio de polarização (Figura 5.28) evidenciam que ocorreu a passivação do revestimento de nióbio, porém, o substrato de aço foi corroído através de descontinuidades e porosidades do revestimento, fazendo com que a densidade de corrente total desenvolvida pelo sistema atingisse valores maiores.

Um aspecto a ser considerado nessa situação é que o nióbio não funciona como um revestimento de sacrifício para o aço, quando a camada é controladamente corroída em lugar do substrato. Nesse caso citado, o recobrimento é mais ativo que o substrato, e se ocorrerem pequenas falhas do revestimento, que promovam a exposição do aço ao eletrólito, não há maiores problemas de corrosão por ter-se uma pilha com uma grande área anódica (revestimento) e pequenas áreas catódicas (falhas ou descontinuidades) como no caso do aço galvanizado, onde o zinco é moderadamente corroído. No caso do nióbio com o aço, o monitoramento de potencial de circuito aberto (OCP), apresentado na Figura 5.27, sugere que o nióbio é mais nobre que o aço. Dessa forma, a existência de pequenos defeitos parece intensificar a corrosão por criar uma pilha entre pequenas áreas anódicas constituídas pelas falhas ou descontinuidades do revestimento e uma grande área catódica constituída pelo próprio revestimento.

Outro fator a ser levado em conta é que área real das amostras tenha sido menor que a área real, isto é, a área real efetiva de contato pode ser consideravelmente maior do que a área exposta calculada devido à elevada rugosidade das amostras revestidas apresentaram (Figura 5.25 e a Tabela 5.3). Se a área real fosse considerada isso poderia, deslocar as curvas no sentido de maiores valores de densidades de corrente. Além disso, a rugosidade elevada facilita a acomodação e a penetração do eletrólito, favorecendo a formação de pilhas locais.

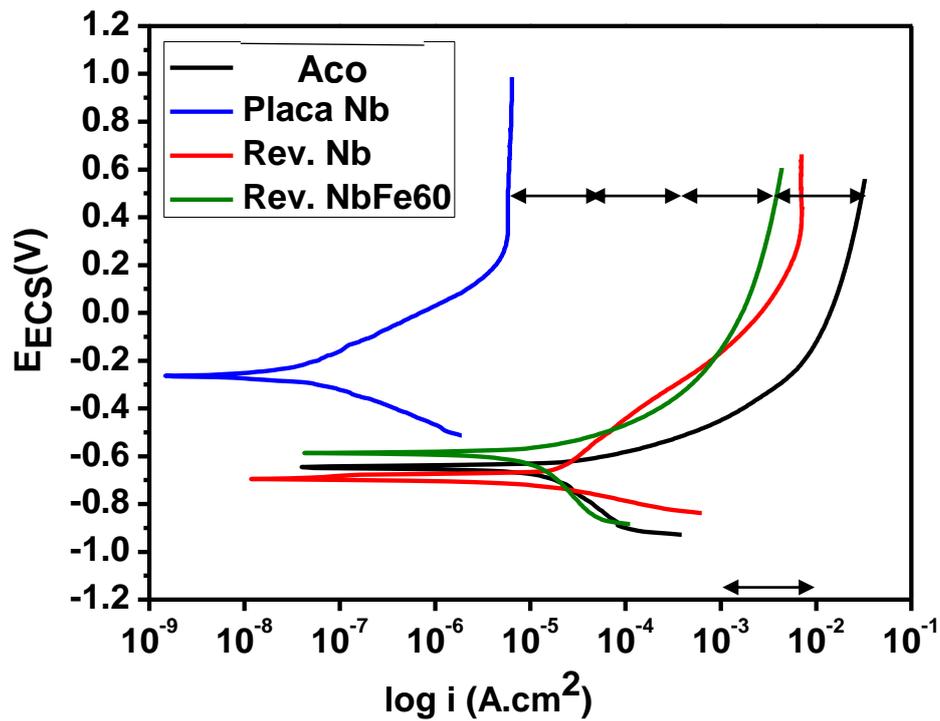


Figura 5.28: Curvas de polarização para os sistemas estudados.

Tabela 5.5: Dados obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel nas curvas de polarização experimentais dos sistemas estudados.

Sistema	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (mV)	R_p (Ω/cm ²)
Aço	$8,31 \times 10^{-6}$	-646	$3,14 \times 10^3$
Placa de Nb	$2,86 \times 10^{-8}$	-261	$9,11 \times 10^5$
Aço revestido c/ Nb	$9,80 \times 10^{-6}$	-692	$2,66 \times 10^3$
Aço revestido c/ Nb-Fe60%	$4,03 \times 10^{-6}$	-587	$6,47 \times 10^3$

5.3.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Figura 5.29 mostra o diagrama de Nyquist obtido por ensaio de impedância eletroquímica realizados para 1, 24 e 48 horas de imersão em NaCl 0,05 M para todos os sistemas, enquanto a Figura 5.30 e a Figura 5.31 apresentam os respectivos diagramas de Bode gerados.

Os diagramas da Figura 5.29 e da Figura 5.30 já sugerem que as amostras revestidas com nióbio e nióbio-ferro60% obtiveram valores de impedância semelhantes comparativamente ao aço sem revestimento, ficando significativamente abaixo da placa de nióbio maciça. A partir dos valores de módulo de impedância apresentados no diagrama da Figura 5.31, é possível observar isso de forma mais evidente.

Nota-se também, a partir da Figura 5.31 que todos os sistemas praticamente atingiram estabilização a partir de 1 hora de imersão, ou seja, cada sistema quase não apresentou variação dos valores de módulo de impedância com o tempo de imersão, até 48 horas de imersão.

O fenômeno observado na Figura 5.30 para a placa de nióbio maciço está possivelmente está associado à passivação do nióbio. O revestimento de nióbio, deve também ter apresentado o fenômeno de passivação, no entanto, apesar da passivação da camada, o aço parece ter corroído através de possíveis falhas do revestimento, diminuindo dessa forma os valores dos módulos de impedância como se pode observar na Figura 5.31.

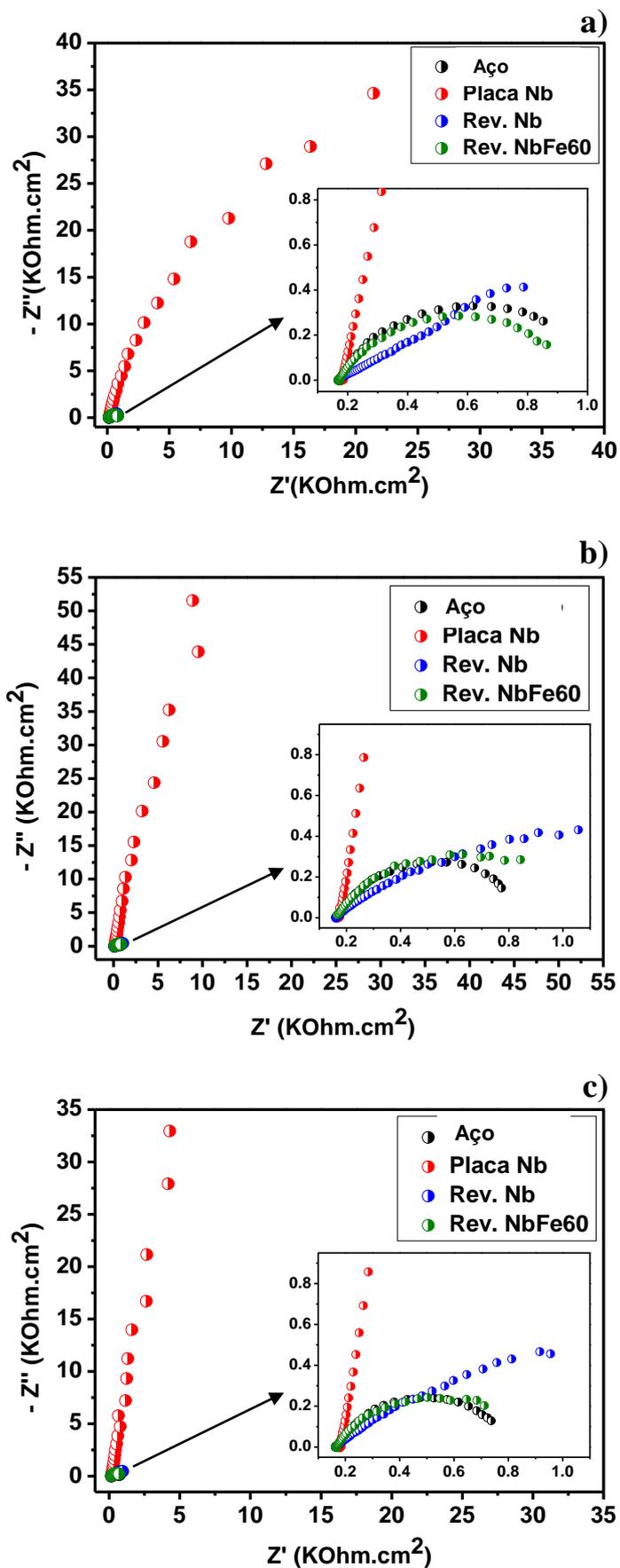


Figura 5.29: Diagrama de Nyquist para todos os sistemas nos tempos de imersão de a) 1 hora, b) 24 horas e c) 48 horas

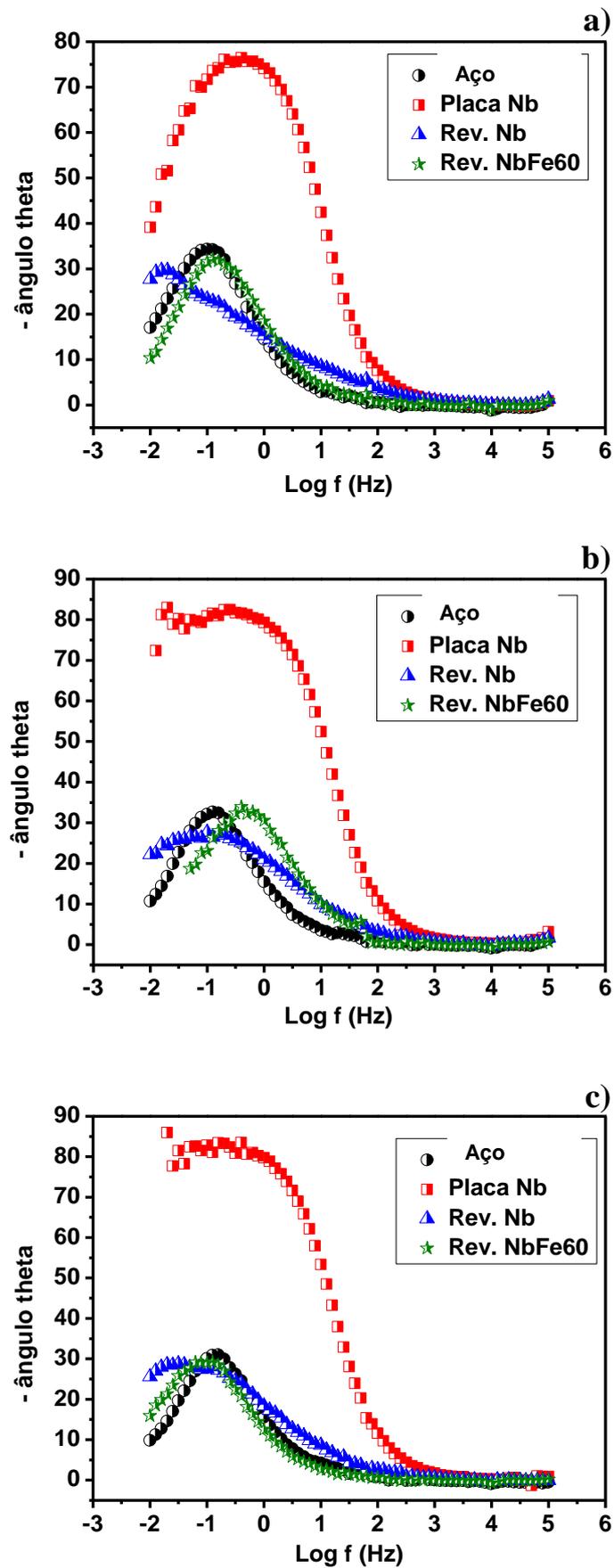


Figura 5.30: Diagrama de Bode através do ângulo theta para todos os sistemas nos tempos de imersão de a) 1 hora, b) 24 horas e c) 48 horas.

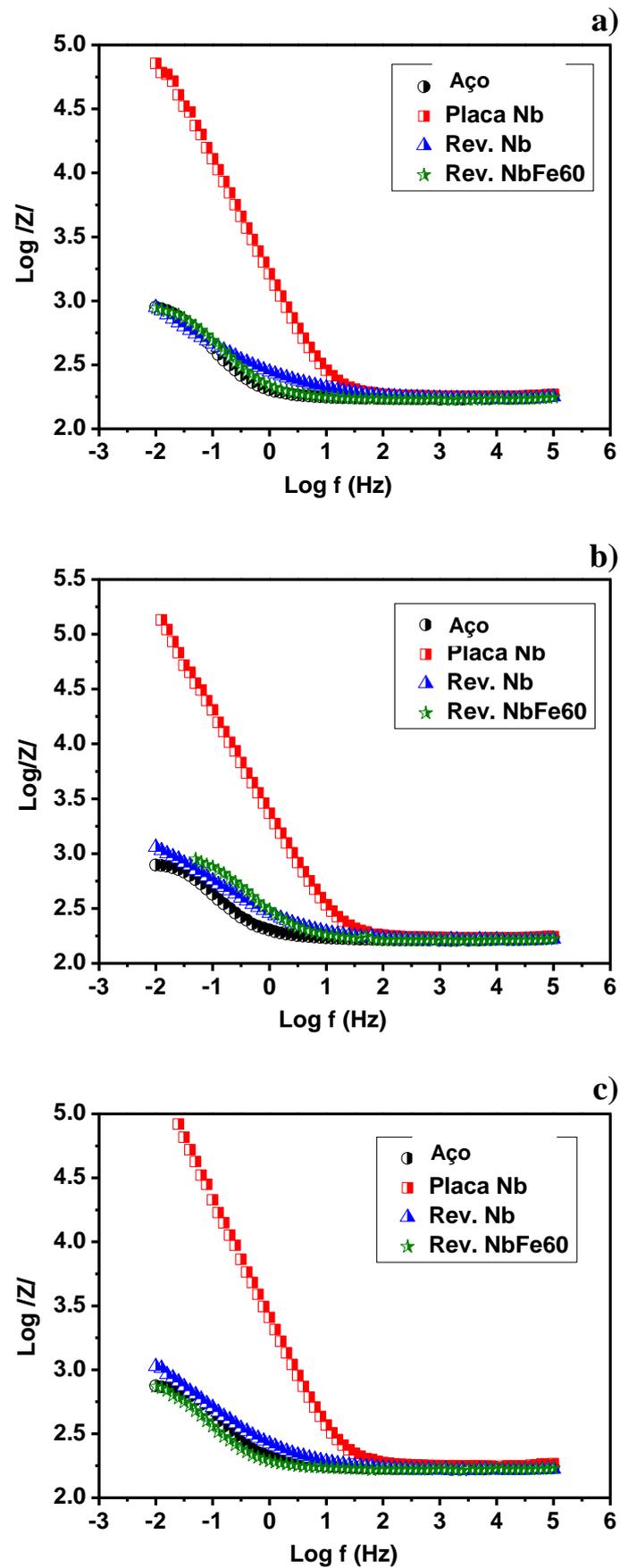


Figura 5.31: Diagrama de Bode através do módulo de impedância para todos os sistemas nos tempos de imersão de a) 1 hora, b) 24 horas e c) 48 horas.

5.3.4 Aspecto das amostras do ensaio eletroquímico de polarização

A Figura 5.32 mostra imagens obtidas em microscópio de baixo aumento (lupa) para as amostras após o ensaio eletroquímico de polarização na região que delimita a área polarizada em contato com o eletrólito (indicada pela seta) com a não ensaiada. Observa-se que a placa de nióbio maciço não sofreu uma alteração visível / perceptível na polarização. O aço jateado (substrato) apresentou a área polarizada com sinais de intensa corrosão. O revestimento com nióbio não apresentou importante alteração dos aspecto da superfície na região polarizada. Já o revestimento com nióbio-ferro60% teve uma pequena alteração de coloração, ficando com uma leve tonalidade de ferrugem indicando a corrosão do ferro.

No entanto, o principal fator responsável pelo desempenho inferior do revestimento de nióbio comparativamente à placa de nióbio metálico parece estar associado à porosidade e à presença de discontinuidades na camada do revestimento obtido.

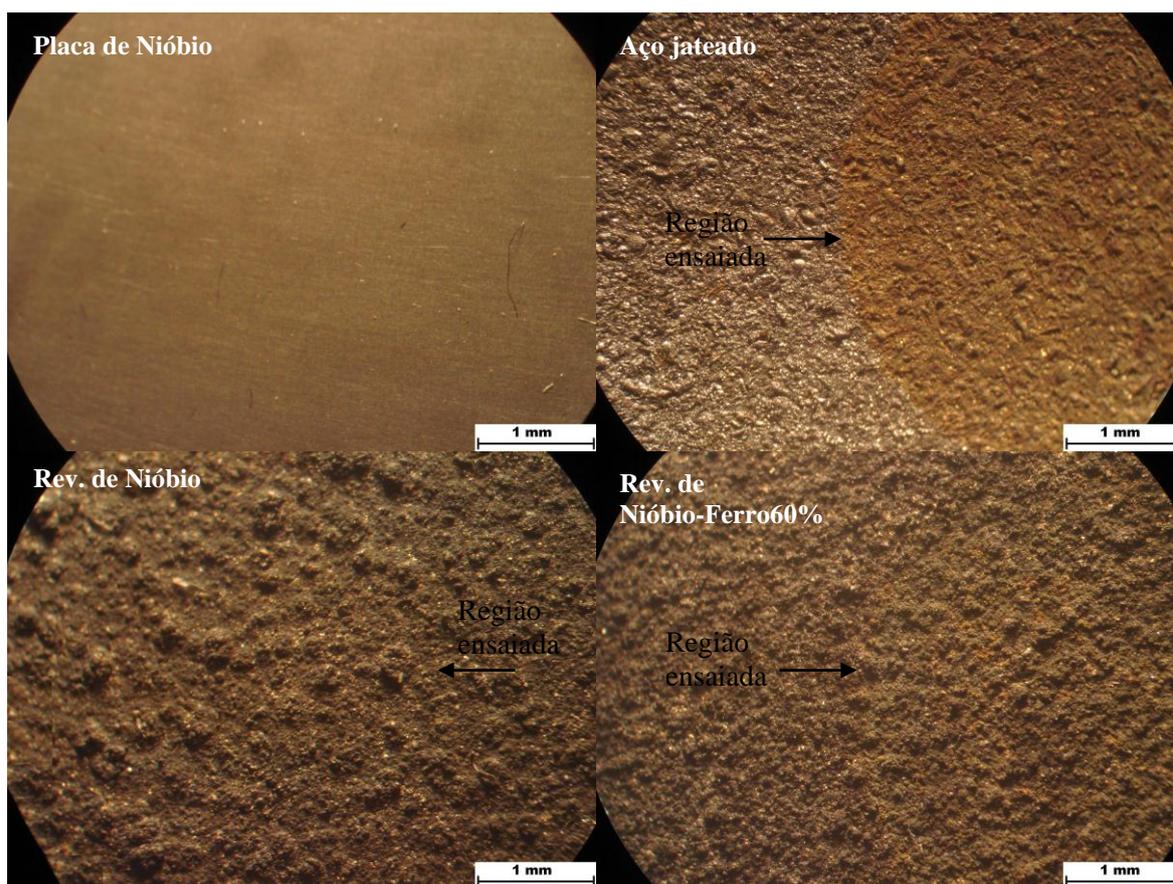


Figura 5.32: Imagem obtida em lupa das amostras na região que delimita a área polarizada em contato com o eletrólito (indicada pela seta) com a área não ensaiada.

6.0 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram o revestimento de nióbio-ferro60% não apresentou regiões de porosidade, enquanto a presença desses defeitos foi observada para o revestimento de nióbio. Isso pode estar associado a uma maior fusão das partículas resultantes da mistura nióbio-ferro60% em relação ao revestimento Nb puro.

O revestimento de nióbio teve dureza superior a do revestimento de nióbio-ferro60%, sendo os valores obtidos de 625 HV e 421 HV, respectivamente.

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.

Quanto à resistência à corrosão, foi possível observar que os revestimentos obtidos diminuíram a corrosão do substrato, no entanto, a presença de discontinuidades comprometeu o efeito barreira dos revestimentos.

Contudo, os valores dos potenciais de circuito aberto das amostras revestidas com Nb-Fe60% ficaram muito próximos dos valores do potencial de circuito aberto do aço não revestido, enquanto a amostra revestida com Nb apresentou valores de potenciais de circuito aberto deslocados no sentido de potenciais um pouco menos ativos em relação ao aço sem revestimento. Isso pode ter contribuído para o fato de que os revestimentos de Nb-Fe60% apresentassem melhor resistência à corrosão comparativamente ao revestimento de Nb puro. No caso do revestimento Nb-Fe60%, a diferença de potencial entre o substrato de aço e o revestimento é menor comparativamente ao revestimento de Nb puro, e em caso de presença de defeitos no revestimento, a corrosão do substrato será menos intensa.

Os resultados obtidos pelos ensaios de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica também evidenciaram a presença de discontinuidades no revestimento de Nb.

7.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Variar o percentual de ferro na liga nióbio-ferro de modo a investigar principalmente ligas com menores teores de ferro (ricas em nióbio) diminuindo a temperatura de fusão em relação ao nióbio puro (segundo o diagrama Fe-Nb), o que permitiria diminuir a porosidade do revestimento liga sem alterar significativamente o comportamento eletroquímico do nióbio.

Substituir o ferro por outro elemento com melhor resistência à corrosão visando à obtenção de um revestimento por barreira com melhor desempenho.

Obter revestimentos de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e de nióbio metálico utilizando o mesmo processo e parâmetros operacionais para comparação de desempenho, especialmente quanto à cinética do mecanismo de passivação em corrosão.

Destacar os filmes isolando-os do substrato ou obter filmes em substratos inertes às condições de teste com objetivo de comparar o desempenho eletroquímico dos mesmos revestimentos quando depositados no aço, verificando assim o comportamento intrínseco do filme e a influência do substrato na corrosão.

Variar parâmetros operacionais visando à otimização das propriedades dos revestimentos à base de nióbio obtidos por HVOF.

8.0 REFERÊNCIAS

-
- (1) SILVA, C. S. Nióbio (Balanço Mineral Brasileiro 2001), DNPM, 2001. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/niobio.pdf>>. Acesso em: Jul. 2011.
 - (2) Niobium. Technical Data Sheet. ATI Wah Chang Allegheny Technologies. Disponível em <<http://www.wahchang.com/pages/products/data/pdf/Niobium.pdf>>. Acesso em: Jul. 2011.
 - (3) Niobium. WahChang An Allegheny Technologies Company. Disponível em: <<http://www.wahchang.com/pages/products/data/niobium/Niobium.pdf>> Acesso em: 1 Set. 2011.
 - (4) QUELHAS, K. A. S. Estudo da Corrosão do Nióbio em Meio Metanólico. Tese. COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.
 - (5) TAVARES, R. C. T. Caracterização do Nb₂O₅ como Alternativa na Proteção Anticorrosiva na Indústria do Petróleo. Dissertação. PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
 - (6) SCHREIER, L. L. et al. Corrosion. Butterworth Heinemann, Oxford, V.1, 74^a ed., 1994.
 - (7) GRAHAM, R. A. et al. Niobium and niobium alloys in corrosive applications. Niobium Science and Technology, p. 337 – 355. TMS, 2001.
 - (8) MARIANO, C. Obtenção de Revestimentos de Nióbio Depositados por Aspersão Térmica para Proteção à Corrosão Marinha. Dissertação. PIPE, Universidade Federal do Paraná, 2008.
 - (9) GRILL, R. Niobium for coins. TIC Tantalum - Niobium International Study Center. Bélgica, 2007.
 - (10) ASM Metals Handbook. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. V.2, 2002.
 - (11) ASM Metals Handbook. Properties and selection of the metals. V.1, 1961.
 - (12) SILVA, A. G. S. G. Estudo do Comportamento Eletroquímico do Nióbio Sob Carregamentos e Desgaramentos de Hidrogênio. Dissertação. PIPE, Universidade Federal do Paraná, 2007.
 - (13) ASM Metals Handbook. Alloy Phase Diagrams. V.3, 1992.

-
- (14) LYAKISHEV, N. P. Niobium in steels and alloys: Metallurgical aspects of niobium from mineral deposits to alloy production and applications. CBMM, São Paulo, 1984.
 - (15) D' ALKAINÉ, C. V. et al. The anodic behavior of niobium – I. The state of the art. *Corrosion Science*, v. 34, n.1, p. 109-111, 1993.
 - (16) POURBAIX, M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Houston: NACE, 1974.
 - (17) ASSELIN, E. et al. Corrosion of Niobium in Sulphuric and Hydrochloric Acid Solutions at 75 and 95 °C. *Corrosion Science*. v.49, p.694-710, 2007.
 - (18) SMALLWOOD, R. E. Use of Refractory Metal in Chemical Process Industries: Refractory Metals and their Industrial Applications. Philadelphia: ASTM, p.106-114 e p.18-27, 1984.
 - (19) 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.
 - (20) ROBIN, A. et al. Corrosion behavior of niobium, tantalum and their alloys in hot hydrochloric and phosphoric acid solutions, *International Journal of Refractive Metals & Hard Materials*, vol. 18, p.13-2, 2000.
 - (21) COVINO, B. S. et al. The corrosion behavior of niobium in hydrochloric acid solutions. US Bureau of Mines., NACE, 1980.
 - (22) CARVALHO, L. J. Estudo do Comportamento do Nióbio em Presença de Petróleo com Elevado Teor de Acidez. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1998.
 - (23) INOUE, H. Niobium in high temperature applications. Metals and Ceramics Division Oak Ridge National Laboratory, Tennessee. USA.
 - (24) LIMA, C. C. et al. *Aspersão térmica: fundamentos e aplicações*. Artliber. São Paulo (2002).
 - (25) ASM Metals HandBook. Surface Engineering. V05, 2002.
 - (26) BERNDT, C. C. et al. Handbook of Thermal Spray Technology. ASM International, Materials Park, Ohio, OH, 2004.
 - (27) CAPRA, A. R. Revestimentos protetores por barreira contra corrosão pelo ácido naftênico. Monografia (Graduação em Engenharia Mecânica) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2003.
 - (28) 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, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006.

-
- (29) GODOY, Y. C. et al. Tensões residuais em conjugados processados por aspersão térmica e tratados termicamente – Belo Horizonte. Revista Materiais, 2007.
- (30) MARQUES, P. V. Aspersão térmica. Infosolda e Universidade Federal de Minas Gerais, 2003.
- (31) THORPE, M. L. Thermal Spray. Advanced materials and process, v.143, n.5, p.50-61, 1993.
- (32) KREPSKI, R. P. Thermal Spray Coating Applications in the Chemical Process Industries. NACE International, MTI Publication N° 42, 1994.
- (33) JOINT SERVICE POLLUTION PREVENTION OPPORTUNITY HANDBOOK. High Velocity Oxy-Fuel Thermal Spray. Disponível em http://p2library.nfesc.navy.mil/P2_Opportunity_Handbook/1_3.html.
- (34) KAWAKITA, J. et al. Evaluation of Through-Porosity of HVOF Sprayed Coatings. Surface and Coatings Technology V. 166, p. 17-23, 2003.
- (35) PAREDES, R. S. C. Aspersão térmica. Laboratório de Aspersão Térmica e Soldagens Especiais. Curitiba-PR, 2009.
- (36) LIMA, R. S. et al. Microstrutural characteristics of cold-aprayed nanostructured WC-Co coatings. Thin solids films. v. 416, p. 129-135, julho de 2002.
- (37) STOKES, J. The Theory and Application of the HVOF (High Velocity Oxy-Fuel). Disponível em <http://webpages.dcu.ie/~stokesjt/ThermalSpraying/Book/HVOFThermalSpraying.htm>, acessado em set/2011.
- (38) METCO PERKIN ELMER. Metco DJ Diamond Jet Sistem, Technical Bulletin., New York, p.14., 1990.
- (39) MARANHO, O. M. Aspersão térmica de ferro fundido branco multicomponente. Tese. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.
- (40) FREIRE, F. Avaliação de revestimentos aplicados por aspersão térmica para proteção contra desgaste de ponteiros de “risers”. Dissertação de mestrado apresentada na Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Mecânica. Florianópolis-SC, 2002.
- (41) MARANHO, O. et al. Aspersão térmica de ferro fundido branco multicomponente. Artigo extraído da tese: “Aspersão Térmica de Ferro Fundido Branco Multicomponente”, de Ossimar Maranhão, apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.
- (42) BERNDT, C. C. et.al. Handbook of Thermal SprayTechnology, ASM International, 2004.
- (43) ZANON, G. Comportamento à fratura de defeitos circunferenciais em dutos submarinos instalados por bobinamento. Dissertação. PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

-
- (44) MELLALI, M. et al. Influence of substrate roughness and temperature on the adhesion/cohesion of alumina coatings. *Surface & Coatings Technology*, v.81, p. 275-286, 1996.
 - (45) D'OLIVEIRA, A. S. C. et al. Iron-Niobium Intermetallics Processing by Plasma Transferred Arc. *Advanced Engineering Materials*, 2006.
 - (46) FENINECHE, N. E. et al. FeNb and FeSi thermal spraying coatings: microstructure and first principle calculations. *Materials Science and Engineering B107*, p.27–32. França, 2004.
 - (47) CHERIGUI, M. et al. Structure of amorphous iron-based coatings processed by HVOF and APS thermally spraying. *Materials Chemistry and Physics*, v. 85, p. 113–119. França, 2004.
 - (48) CHERIGUI, M. et al. Structural study of iron-based microstructured and nanostructured powders sprayed by HVOF thermal spraying. *Surface & Coatings Technology*, v.192,p. 19– 26. França, 2005.
 - (49) Norma Petrobras N-2568. Revestimentos Anticorrosivos Aplicados por Aspersão Térmica. Petrobras, 2004.
 - (50) MARIANO, C. et al. Desenvolvimento de revestimentos de nióbio resistentes a elevadas temperaturas depositados por aspersão térmica. 4ºPDPETRO Campinas-SP, 2007.
 - (51) MOTTA, F. P. et al. Avaliação do desgaste por abrasão do aço API 5L X65 revestido com nióbio por aspersão térmica a plasma em relação ao revestimento de inconel 625 por soldagem. ABM, 2010.
 - (52) CARVALHO, L. Estudo do comportamento de revestimentos à base de nióbio aplicados por aspersão térmica à chama, na corrosão de aços ao carbono em presença de ácidos naftênicos e sulfetos em altas temperaturas. Tese. COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.