

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

REVESTIMENTOS DE NÍÓBIO OBTIDOS POR  
ASPERSÃO TÉRMICA HIPERSÔNICA (HVOF) SOBRE AÇO API 5CT P110

**Leandro Câmara Noronha**

Dissertação para obtenção do Título de Mestre  
em Engenharia

Porto alegre

2014

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

LEANDRO CÂMARA NORONHA  
Engenheiro de Produção - Mecânica

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto alegre

2014

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

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

Co-orientador: Prof. Dr. Roberto Schroeder

Banca Examinadora:

Data: 07/05/14 às 9h

Prof. Dr. Antonio Shigueaki Takimi (Universidade Federal de Pelotas)

Prof. Dr. Eduardo Luis Schneider (Universidade Feevale)

Dra. Gelsa Edith Navarro Hidalgo (Universidade Federal do Rio Grande do Sul )

Prof. Dr. Telmo R. Strohaecker Coordenador do PPGEM no Ano de 2014

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por ter me dado força e ânimo durante este período para exercer a dupla e árdua jornada de professor e mestrando.

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

Agradeço ao Laboratório de Estudos Avançados da Feevale pela colaboração e parceria com o LAPEC

Ao professor Dr. Antonio Shigueaki Takimi pelo conhecimento transmitido.

Agradeço a minha família por sempre priorizar meus estudos.

Agradeço a minha esposa, Sandra, por ter estado ao meu lado e compreendido meu constante mau humor, principalmente nos últimos meses.

Agradeço a todos os colegas de laboratório, em especial, a colega Msc. Cristiane de Souza Brandolt pelas discussões técnicas que muito enriqueceram este trabalho e contribuíram para minha formação.

Agradeço a todos os colegas do IF-SUL Campus Charqueadas, em especial, aos colegas André Camargo, Cássio Gehlen, Janete Vieira, Joel Rodrigues, José Otoni e Leonardo Lima pelo incentivo e apoio nas substituições no local de trabalho proporcionando o avanço em meus estudos durante o mestrado.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Ao LAPEC, à UFRGS e ao IFSUL pela infraestrutura disponível.

À CBMM pelo fornecimento de matéria-prima.

À RIJEZA METALÚRGICA pelo apoio técnico, por realizar as aspersões térmicas, por realizar as medições de porosidade e microdureza da camada aspergida.

# SUMÁRIO

<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>VI</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS</b> .....	<b>VI</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>X</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>XII</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>XIII</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XV</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Motivação</b> .....	<b>1</b>
1.1.1 Os desafios do pré-sal .....	1
1.1.2 Contextualização do cenário do trabalho .....	3
<b>2. OBJETIVO</b> .....	<b>7</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>8</b>
<b>3.1 Aço API 5CT P110</b> .....	<b>8</b>
<b>3.2 Nióbio</b> .....	<b>9</b>
3.2.1 Resistência à corrosão e a oxidação .....	11
<b>3.3 Fragilização por Hidrogênio</b> .....	<b>14</b>
3.3.1 Propriedades de interação do hidrogênio no aço .....	14
3.3.2 Ingresso de Hidrogênio .....	15
3.3.3 Processo de Fragilização por Hidrogênio .....	16
3.3.4 Mecanismos da Fragilização por Hidrogênio .....	18
<b>3.4 Aspersão térmica</b> .....	<b>21</b>
3.4.1 Processo de aspersão térmica HVOF .....	24
3.4.2 Preparação da superfície .....	25
3.4.3 Aderência técnica .....	26
<b>4. MÉTODOS E MATERIAIS</b> .....	<b>28</b>
<b>4.1 Análise do aço API 5CT P110</b> .....	<b>28</b>
<b>4.2 Material inerte para fins de comparação</b> .....	<b>28</b>
<b>4.3 Análise do pó de nióbio</b> .....	<b>29</b>
<b>4.4 Preparação dos Corpos de Prova</b> .....	<b>29</b>
<b>4.5 Aspersão Térmica</b> .....	<b>31</b>
<b>4.6 Avaliação morfológica e de composição dos revestimentos</b> .....	<b>34</b>
<b>4.7 Teste de aderência</b> .....	<b>34</b>
<b>4.8 Dureza</b> .....	<b>35</b>

<b>4.9</b>	<b>Teste de Porosidade .....</b>	<b>35</b>
<b>4.10</b>	<b>Carregamento com Hidrogênio .....</b>	<b>36</b>
<b>4.11</b>	<b>Ensaio de tração .....</b>	<b>37</b>
<b>4.12</b>	<b>Polarização potencioestática .....</b>	<b>38</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>41</b>
<b>5.1</b>	<b>Análise do aço API 5CT P110 .....</b>	<b>41</b>
<b>5.2</b>	<b>Análise do pó de nióbio .....</b>	<b>44</b>
<b>5.3</b>	<b>Caracterização microestrutural e composição do revestimento .....</b>	<b>47</b>
5.3.1	Microscopia ótica .....	47
5.3.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) - API 5CT P110 revestido com Nb (amostra com geometria retangular).....	48
5.3.3	Perfilometria.....	48
5.3.4	Difração de Raios X (DRX).....	51
5.3.5	Dureza .....	54
5.3.6	Teste de aderência .....	55
5.3.7	Resultado dos testes de porosidade .....	57
5.3.8	Resistência a corrosão .....	58
5.3.9	Quantificação do efeito barreira da camada de Nb ao ingresso de hidrogênio ao substrato de aço. ....	61
5.3.10	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	70
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>82</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>84</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>85</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Nb	Nióbio
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentóxido de níbio
NbO	Óxido de níbio
NbO <sub>2</sub>	Dióxido de níbio
Nb <sub>6</sub> O	Subóxido de níbio
AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	American Society for testing and Materials
API	American Petroleum Institute
AT	Asperção Térmica
HVOF	High Velocity Oxygen Fuel (Chama Oxicombustível de Alta Velocidade)
CP	Corpo de Prova
Cb	Colômbio

GPa	Giga Pascal
MPa	Mega Pascal
Hv	Dureza Vickers
K	Temperatura em Kelvin
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido Sulfúrico
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Arsênio
Habs	Hidrogênio absorvido
Hads	Hidrogênio adsorvido
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
SAE	Society of Automotive Engineers
μm	Micrometro
ARBL	Aço de Alta Resistência e Baixa Liga
HSLA	High Strength Low Alloy
HIC	Trinca Induzida por Hidrogênio
d <sub>0</sub>	Diâmetro inicial
A <sub>0</sub>	Área inicial
d <sub>r</sub>	Diâmetro de ruptura
A <sub>r</sub>	Área de ruptura

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1 – Blocos exploratórios de Petróleo (ERNST, 2010).....	1
Figura 1-2 – Exploração do petróleo no pré-sal (PASSEIWEB, 2013). ....	2
Figura 1-3 - Estimativa da produção de petróleo no Brasil (PETROBRAS, 2013).....	3
Figura 1-4 - Produção de nióbio no Brasil (IBRAM, 2014).....	4
Figura 1-5 - Evolução do preço da liga ferro-nióbio (IBRAM, 2014). ....	5
Figura 3-1 - Diagrama de equilíbrio para o sistema Nb-O (POURBAIX, 1974).....	12
Figura 3-2 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Nb-H <sub>2</sub> O (POURBAIX, 1974).....	13
Figura 3-3 – Esboço da formação da dupla camada na .....	17
Figura 3-4 – Bolhas na superfície de uma chapa de aço causadas por.....	18
Figura 3-5 – Esquemática da fissura Intergranular gerada pelo Hidrogênio (ASM, 1987).....	19
Figura 3-6 – Fissura intergranular gerada pelo Hidrogênio .....	19
Figura 3-7 – Mecanismo de descoesão da rede cristalina (ORIANI, 1972).....	20
Figura 3-8 - Processos de aspensão térmica (BERNDT, 2004). ....	22
Figura 3-9 - Estrutura típica de um revestimento produzido.....	23
Figura 3-10 - Tipos de porosidade em um revestimento .....	23
Figura 3-11 - Esquema de uma pistola de aspensão térmica HVOF.....	25
Figura 3-12 – Configuração do teste de adesão especificado.....	27
Figura 4-1- Corpo de prova retangular de aço API 5CT P110.....	30
Figura 4-2 - Desenho do corpo de prova para ensaio de tração. ....	30
Figura 4-3 - Corpo de prova de tração de aço API 5CT P110.....	31
Figura 4-4 - Processo de Aspensão térmica pelo processo HVOF. ....	31
Figura 4-5 - Processo de Aspensão térmica pelo processo HVOF. ....	32
Figura 4-6 - Fluxograma das etapas de elaboração dos revestimentos.....	33
Figura 4-7 - Máquina servo hidráulica empregada para o dobramento no teste de aderência.....	35
Figura 4-8 – Medição do percentual de porosidade do revestimento obtido por HVOF. ....	36
Figura 4-9 – Processo de introdução forçada de hidrogênio no aço API 5CT P110.....	37
Figura 4-10 – Equipamento de ensaio de tração e computador.....	37
Figura 4-11 - Equipamento potenciostato/galvanostato AUTOLAB.....	39

Figura 4-12- Célula convencional empregada para o ensaio eletroquímico de polarização potencioestática aplicada no aço revestido com nióbio e na.....	39
Figura 4-13 - Caracterizações realizadas do substrato e do revestimento com nióbio...	40
Figura 5-1- Gráfico tensão x deformação do aço API 5CT P110. ....	42
Figura 5-2 - Microestrutura do aço API 5CT P110 martensita revenida com.....	43
Figura 5-3 - Difractograma do pó de nióbio.....	44
Figura 5-4 - Distribuição granulométrica das partículas de Nb.....	45
Figura 5-5 - Morfologia irregular do pó de nióbio obtida por MEV.....	46
Figura 5-6 - Aspecto do pó de nióbio, como recebido. ....	46
Figura 5-7 - Microscopia transversal do revestimento de nióbio.....	47
Figura 5-8 - Imagem de topo obtida no MEV para a superfície do revestimento .....	48
Figura 5-9 - Imagem em 3D obtida por perfilometria de contato na.....	49
Figura 5-10 - Imagem em 3D obtida por perfilometria.....	50
Figura 5-11 - Imagem em 3D obtida por perfilometria da .....	50
Figura 5-12 - Difractograma do revestimento de nióbio da amostra que não.....	53
Figura 5-13 - Difractograma do revestimento de nióbio da amostra que.....	53
Figura 5-14 - Amostra ensaiada em dobramento até a .....	56
Figura 5-15 - Aspecto do revestimento da amostra após.....	57
Figura 5-16 - Curvas de polarização dos sistemas estudados.....	60
Figura 5-17 - Gráfico tensão x deformação – comparativo entre o aço .....	62
Figura 5-18 - Gráfico tensão x deformação – comparativo entre o aço sem revestimento e o aço com revestimento, ambos sem carregamento prévio. ....	63
Figura 5-19 - Gráfico tensão x deformação – comparativo entre o aço sem revestimento com carregamento, o aço com revestimento com carregamento e aço com revestimento .....	66
Figura 5-20 - Gráfico tensão x deformação – comparativo entre o aço sem Revestimento.....	68
Figura 5-21 - Imagem obtida no MEV para as superfícies sem deformação plástica localizada do revestimento da amostra circular (as setas indicam as regiões onde foram .....	71
Figura 5-22 - Imagem de topo obtida no MEV para a superfície da área útil da amostra na região com deformação plástica localizada mostrando a presença de fissuras no revestimento da amostra circular (a seta indica a região onde foi realizada a análise por MEV).....	72
Figura 5-23 - Imagem obtida no MEV para a superfície da área útil da amostra na região de deformação plástica localizada mostrando a presença de fissuras no revestimento da amostra circular próximo da zona de ruptura (a seta indica a região onde foi realizada a análise por MEV). ....	73
Figura 5-24 - Imagem obtida no MEV para a superfície da área útil da amostra na região de deformação plástica localizada mostrando a presença de fissuras no revestimento da amostra circular na zona de ruptura (a seta indica a região onde foi realizada a análise por MEV).....	73
Figura 5-25 - Imagem obtida no MEV na região da fratura do material sem revestimento e sem carregamento por hidrogênio.....	74
Figura 5-26 - Imagem obtida no MEV na região da fratura do material sem revestimento e com carregamento prévio por hidrogênio. ....	75
Figura 5-27 - Imagem obtida no MEV na região da fratura do material com revestimento e com carregamento prévio por hidrogênio. ....	76

Figura 5-28 - Imagem obtida no MEV na região da fratura do material sem revestimento e com carregamento simultâneo por hidrogênio.....	77
Figura 5-29 - Imagem obtida no MEV na região da fratura do material com revestimento e com carregamento simultâneo por hidrogênio.....	78
Figura 5-30 - Sistemas de amostras fraturadas após o ensaio de tração.....	79
Figura 5-31- Gráfico que representa o percentual de redução de área dos corpos de prova.....	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1 - Composição química de interesse para o aço API 5CT P110.....	8
Tabela 3-2 - Especificação das propriedades mecânicas de Resistência à tração e resistência .....	9
Tabela 3-3 – Propriedades físicas do Nb, adaptado de (HANDBOOK, 1961). .....	10
Tabela 3-4 – Propriedades mecânicas do Nb adaptado de (HANDBOOK, 1961).....	10
Tabela 3-5 - Propriedades mecânicas do Nb adaptado de (HANDBOOK, 1961). .....	11
Tabela 3-6 - Relação entre dureza e teor de oxigênio adicionado ao Nb .....	12
Tabela 4-1 - Parâmetros utilizados para obtenção do revestimentos por HVOF. ....	32
Tabela 5-1 – Composição química do material estudado obtida por .....	41
Tabela 5-2 - Composição química do material estudado conforme especificação (Adaptado da especificação ISO/FDIS 11960:2010(E)). .....	41
Tabela 5-3 – Valores das propriedades mecânicas do aço API 5CT P110.....	42
Tabela 5-4 – Composição química do pó de Nb, obtida pelo fornecedor. ....	44
Tabela 5-5 - Rugosidade dos sistemas estudados.....	51
Tabela 5-6 – Microdureza Hv dos sistemas estudados, (carga de 300g, 15s de indentação).....	54
Tabela 5-7 – Microdureza Hv sistemas estudados adaptado de Jair Júnior (JUNIOR, 2011) (carga de 500g, 15s de indentação). .....	55
Tabela 5-8 – Tabela de comparação dos parâmetros utilizados na Dissertação Atual e na Dissertação de (JUNIOR, 2011). .....	55
Tabela 5-9 – Resultados da porosidade. ....	57
Tabela 5-10 – Dados de corrosão para todos os sistemas estudados (obtidos pelo software Corrvie). .....	60
Tabela 5-11- Síntese dos resultados das curvas analisadas dos ensaios de tração. ....	69
Tabela 5-12 - Síntese da correlação entre as curvas analisadas dos ensaios .....	70
Tabela 5-13 - Valores obtidos na região da fratura das amostras ensaiadas . ....	80

## RESUMO

Neste trabalho amostras de API 5CT P110 foram revestidas com nióbio empregando-se o processo de Aspersão Térmica Hipersônica HVOF (*High Velocity Oxi-Fuel Flame*). Previamente à aspersão com nióbio, o substrato foi preparado conforme recomenda a norma da Petrobras (N2568, 2011), sendo que após o processo de aspersão foram realizadas as caracterizações quanto à resistência à corrosão em solução contendo cloretos e quanto à fragilização por hidrogênio. Os revestimentos também foram caracterizados quanto à morfologia por microscopia eletrônica de varredura, análises metalográficas, de microestrutura, aderência e dureza. O revestimento obtido apresentou uma boa resistência à corrosão. Além disso, realizou-se o ensaio com carregamento prévio com hidrogênio, onde o substrato apresentou uma redução na tenacidade praticamente desprezível comparativamente ao substrato sem revestimento e sem carregamento prévio. Isto indica que o revestimento obtido parece atuar como barreira ao ingresso de hidrogênio no aço API 5CT P110.

## **ABSTRACT**

In this work, samples of API 5CT P110 were coated with niobium employing the thermal spray process Hipersonica HVOF (High Velocity Oxy-Fuel Flame). Prior to spraying with niobium, substrate was prepared as recommended by the norm of Petrobras ( N2568 , 2011) , and after the process of spraying, the characterizations for resistance to corrosion in chloride-containing solution and to hydrogen embrittlement were performed. The coatings were also characterized for morphology by scanning electron microscopy hardness, metallographic, microstructure and adhesion analyses. The obtained coating had good corrosion resistance. Moreover , we performed the test with prior loading with hydrogen, the substrate showed a negligible reduction in toughness compared to the uncoated substrate without preloading. This indicates that the coating obtained seems to act as a barrier to the entry of hydrogen in API 5CT P110 steel.

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Motivação

### 1.1.1 Os desafios do pré-sal

A descoberta de novas jazidas de petróleo em águas ultraprofundas (lâmina d'água de 1.500 a 3.000 metros) das Bacias de Santos, Campos e Espírito Santo abriu uma nova fronteira para a indústria de petróleo e gás natural, conforme verifica-se observando-se a área em amarelo na Figura 1-1(ERNST, 2010).

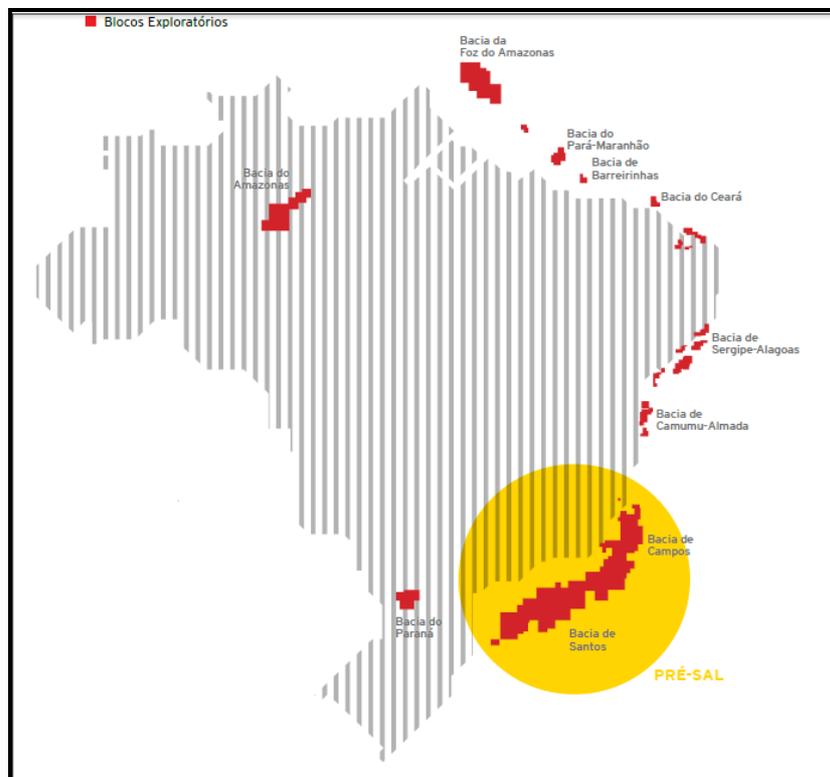


Figura 1-1 – Blocos exploratórios de Petróleo (ERNST, 2010).

Na utilização dos sistemas de produção em campos marítimos (offshore), entre os tipos de tubulações empregados na extração e transporte de petróleo, os flutuantes integram o modo mais prático na prospecção de óleo e gás em águas médias e profundas, podendo ser visualizado na Figura 1-2 (PETROBRAS, 2013) (PASSEIWEB, 2013).

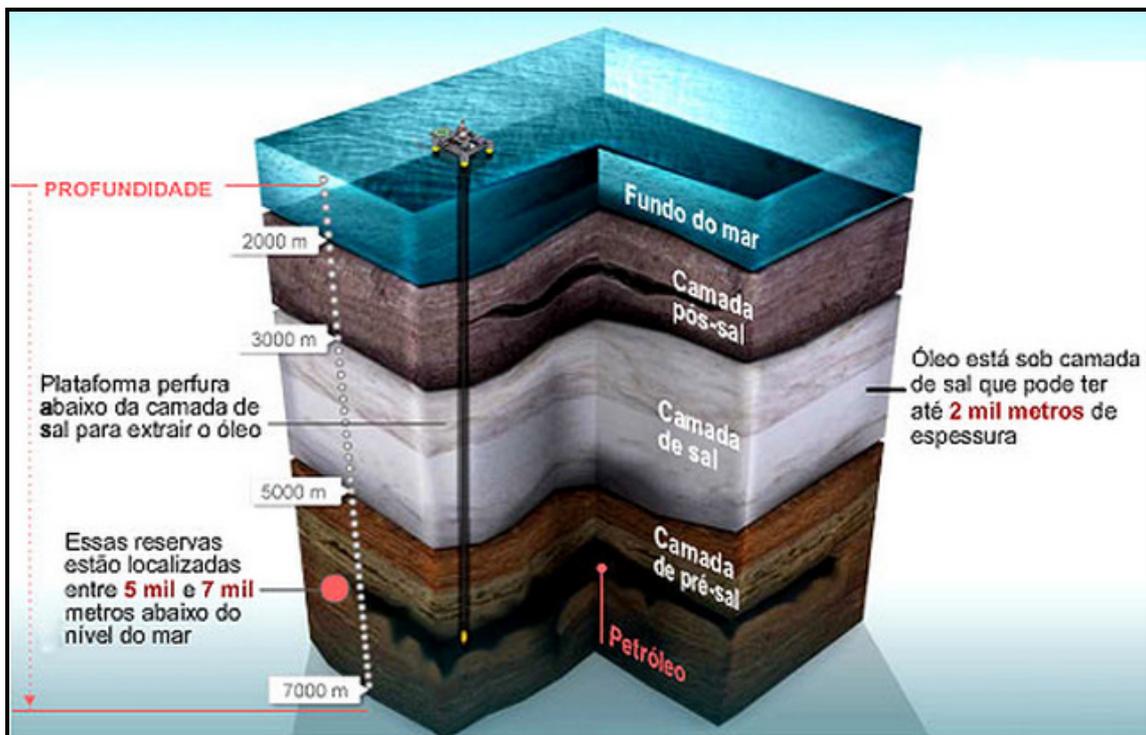


Figura 1-2 – Exploração do petróleo no pré-sal (PASSEIWEB, 2013).

O desenvolvimento da camada pré-sal estabeleceu uma nova condição para o Brasil no mercado internacional de petróleo e gás natural, ampliando suas reservas e aumentando a capacidade de produção até 2020, e criando a necessidade de investir na pesquisa de novos materiais que sejam capazes de atender esta demanda (ERNST, 2010).

Considerando este cenário o uso de plataformas *offshore* ganha uma maior visibilidade, ainda que os custos sejam mais elevados. Tendo como base as estimativas mais recentes da Petrobras e as demais companhias de petróleo, a produção de petróleo no Brasil crescerá a uma taxa de 15% ao ano até 2015, a partir de onde, então, crescerá a uma taxa de 11% ao ano até 2020. A produção estimada para 2020 é de 6,9 milhões de

barris de petróleo por dia, dos quais a Petrobras estima produzir cerca de 4,9 milhões, como pode-se avaliar na Figura 1-3 (SONS, 2013).

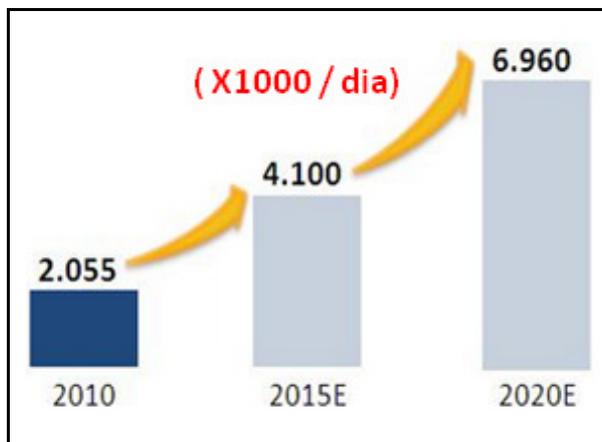


Figura 1-3 - Estimativa da produção de petróleo no Brasil (PETROBRAS, 2013).

Em virtude deste desafio, surge a necessidade de desenvolver materiais que não alterem suas características mecânicas, em virtude do meio corrosivo em que os mesmos são expostos.

Uma alternativa é o revestimento dos dutos que realizam o transporte de petróleo e gás, com a finalidade de aumentar a vida útil dos mesmos, através de uma camada protetora que evitará que o duto tenha contato com o meio corrosivo.

### 1.1.2 Contextualização do cenário do trabalho

A exploração de petróleo no mundo apresenta uma crescente ano após ano. No Brasil o tipo de exploração mais realizada é a de águas profundas. No processo de extração, transporte e refino do petróleo, equipamentos e tubulações utilizados para esta finalidade estão constantemente expostos à ação agressiva do ambiente onde esses processos ocorrem, ou seja, o ambiente marinho (CAPRA, 2005).

Após a descoberta em 1950, quase que simultaneamente, em depósitos no Canadá (Oka) e no Brasil (Araxá – MG) o nióbio ganhou relevância no cenário mundial, com abundância de produção primária do metal e larga aplicação em

desenvolvimento de materiais de engenharia, destacando-se as ligas especiais para a indústria espacial e nuclear (CBMM, 2014).

O Brasil detém as maiores reservas conhecidas de nióbio, com 98,43%, seguido pelo Canadá, com de 1,11% e Austrália com cerca de 0,46%. As reservas brasileiras são da ordem de 842.460.000 toneladas e as maiores jazidas encontram-se nos estados de Minas Gerais possuindo 75% , Amazonas possuindo 21% e em Goiás possuindo 3% (GLOBO, 2013).

A Figura 1-4 apresenta a produção de nióbio no Brasil e a Figura 1-5 apresenta a evolução do preço da liga ferro-nióbio.

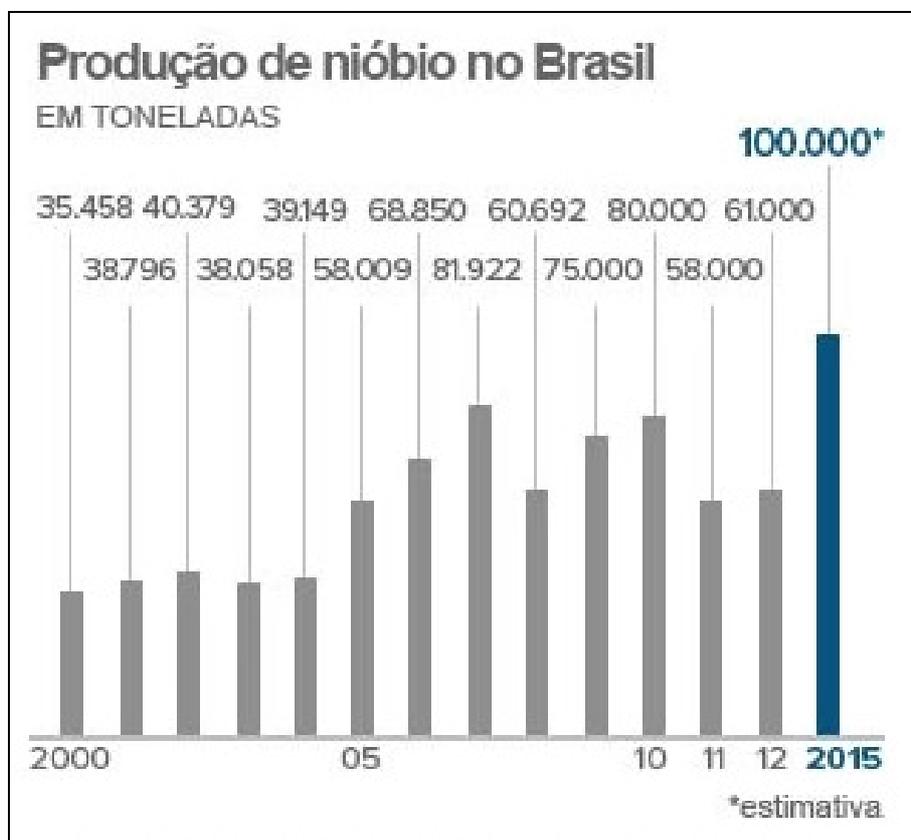


Figura 1-4 - Produção de nióbio no Brasil (IBRAM, 2014).

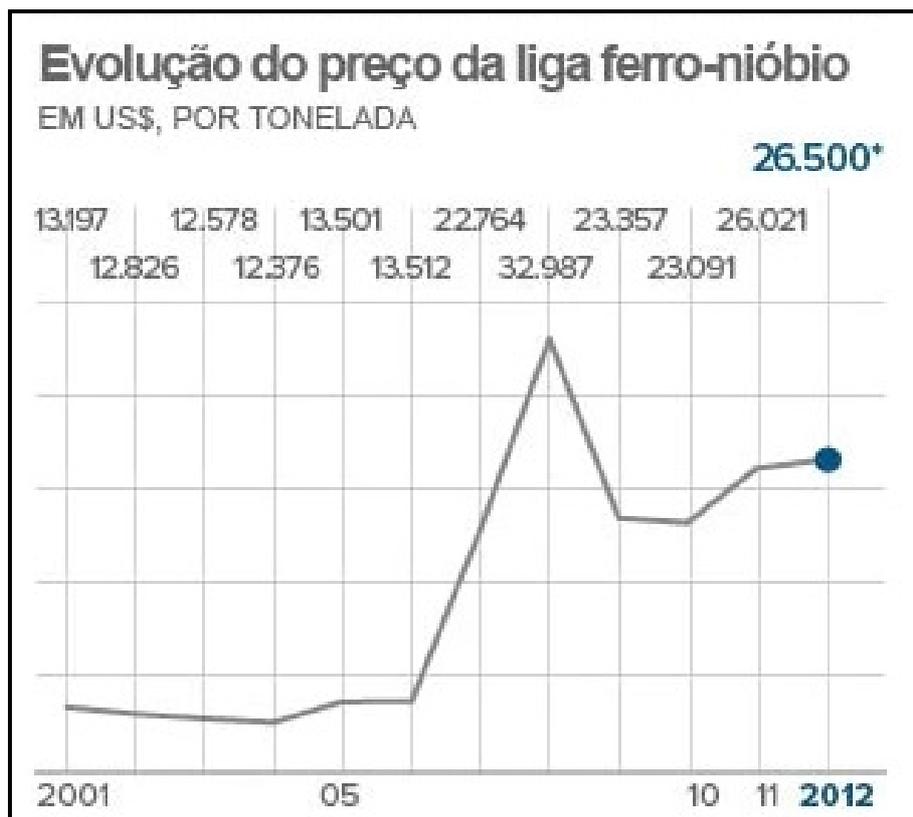


Figura 1-5 - Evolução do preço da liga ferro-nióbio (IBRAM, 2014).

Atualmente, existem linhas de pesquisa que visam minimizar o efeito da corrosão, onde temos como destaque as barreiras protetoras. Na indústria petroquímica são utilizados revestimentos metálicos. Geralmente empregam-se o cromo, o níquel, o cobre, cádmio ou o zinco. Outra forma de proteção é a galvanização, que envolve a aplicação de zinco metálico sobre o aço (NEGRON, 1993), (FREIRE, 2002) (CARDOSO, 2006).

O Nb tem sido estudado para aplicação como barreiras protetoras em aço API, sendo os revestimentos obtidos por processo de aspersão térmica, conforme as pesquisas de (MOTTA, 2011), (CARVALHO, 2004), (JUNIOR, 2011), (MARIANO, 2008).

O Nb apresenta uma alta resistência à corrosão em soluções de cloreto mesmo com presença de agentes oxidantes. A formação espontânea, ao ar, de uma película de  $Nb_2O_5$ , que adere à superfície do substrato e é resistente à corrosão, permite a manutenção da passividade em presença de meios oxidantes (POURBAIX, 1998) (JUNIOR, 2011).

No Brasil, estão localizadas as duas maiores reservas de nióbio do mundo, e por esse motivo, estudos de aplicação do nióbio têm sido incentivados. O nióbio vem sendo uma alternativa de estudo como revestimento em materiais metálicos expostos em meios corrosivos, como em ambientes presentes na indústria de óleo e gás (CARVALHO, 2004).

A aspersão térmica HVOF (*High Velocity Oxygen Fuel*) é um processo de deposição comumente utilizado em indústrias como aeronáutica, aeroespacial e petroquímica, dentre outras, devido às propriedades que confere as peças aspergidas, tais como de adesão ao substrato, resistência ao desgaste e a corrosão. Neste processo o metal a ser depositado encontra-se na forma de pó. As partículas são aquecidas (acima de 2500 °C) e projetadas em alta velocidade, depositando-se sobre a superfície previamente preparada, deformando-se após impacto e aderindo ao substrato. O revestimento que se forma apresenta as propriedades diretamente ligadas à composição do pó (BASTOS, CARREÑO, *et al.*, 2011).

O interesse pela aplicação de nióbio deve-se a formação de um filme aderente com resistência à corrosão superior a dos aços inoxidáveis.

Este trabalho tem o objetivo de obter revestimento de nióbio sobre o substrato de aço API 5CT P110 pelo processo de aspersão térmica por HVOF visando melhorar a resistência à corrosão e ao desgaste e avaliar a possibilidade em promover um efeito barreira à permeação do hidrogênio.

O processo de HVOF foi escolhido por ser utilizado em larga escala industrial além de possibilitar a obtenção de revestimentos metálicos com ótima aderência e baixa porosidade, conforme mostrado em pesquisa anterior (MOTTA, 2011).

## **2. OBJETIVO**

Este trabalho tem como objetivo obter revestimentos de nióbio empregando-se o processo de HVOF sobre o aço API 5CT P110 visando melhorar a resistência à corrosão e avaliar a possibilidade em promover um efeito barreira à permeação do hidrogênio.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Aço API 5CT P110

Em virtude da exploração de petróleo e gás exigir perfurações em profundidades cada vez maiores pelas companhias petrolíferas criam-se necessidades de materiais que atendam este desafio. A utilização de aços que apresentem uma alta tenacidade à fratura e paralelamente apresentem uma boa capacidade de resistir a carregamentos e condições severas, confere aos aços ARBL (alta resistência e baixa liga) ou HSLA (*high strength low alloy*) uma ampliação no campo de atuação desses aços (COHEN, 1980).

A *American Petroleum Institute* (API) especifica os aços empregados na indústria petroquímica através da norma API 5CT. Os aços laminados a quente fornecidos em bobinas, conforme esta especificação normatizada, atendem à fabricação de tubos a serem usados para a fabricação de fluidos variados sob pressão, como petróleo e seus derivados, gás natural e minérios. De acordo com a aplicação, os graus API 5CT são usados em tubulações de alta pressão (API, 2011).

A Tabela 3-1 especifica a composição química de alguns aços API e a Tabela 3-2 as propriedades mecânicas.

Tabela 3-1 - Composição química de interesse para o aço API 5CT P110  
(adaptado da norma ISO/FDIS QQ960:2010 E).

Standard	Grau	A composição química										
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	V	Al
API SPEC 5CT	P110	0,26 ~ 0,35	0,17 ~ 0,37	0,40 ~ 0,70	≤ 0,020	≤ 0,010	0,80 ~ 1,10	≤ 0,20	≤ 0,20	0,15 ~ 0,25	≤ 0,08	≤ 0,020

Tabela 3-2 - Especificação das propriedades mecânicas de Resistência à tração e resistência ao escoamento do aço API 5CT P110 (Adaptado da norma ISO/FDIS 11960:2010 E).

Group	Grade	Type	Yield strength MPa		Tensile strength min. MPa	Hardness <sup>a</sup> max.		Specified wall thickness mm	Allowable hardness variation <sup>b</sup> HRC
			min.	max.		HRC	HBW		
3	P110	—	758	965	862	—	—	—	—

As microestruturas de muitos aços API são formadas pela presença de ferrita e perlita, mas podem conter em alguns deles microestruturas do tipo ferrita-bainita, martensita revenida ou bainita (TECHNOLOGIES, 2012).

### 3.2 Nióbio

O Nióbio é classificado como um metal de transição na tabela periódica dos elementos, com número e massa atômica 41 e 93, respectivamente e massa específica 8,57 g/cm<sup>3</sup>. Ele faz parte do grupo dos materiais refratários, é inerte, de difícil reação com outros elementos exceto o oxigênio, com o qual reage facilmente. Possui um alto ponto de fusão (2.468 °C), e de ebulição (4.744 °C). À temperatura ambiente, apresenta boa resistência à ação de diversos ácidos, tais como o sulfúrico e o clorídrico (QUELHAS, 2007).

As propriedades físicas e químicas do nióbio, conforme mostra a Tabela 3-3, dependem do grau de pureza do metal, principalmente em relação à presença de elementos intersticiais, como oxigênio, hidrogênio, carbono e nitrogênio (SILVA, 2004).

Tabela 3-3 – Propriedades físicas do Nb, adaptado de (HANDBOOK, 1961).

<b>Propriedades</b>	<b>Valores</b>
Massa atômica (u)	92,9064
Raio atômico (Å)	1,429
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	8,57
Ponto de fusão (°C)	2477
Ponto de ebulição (°C)	4744
Capacidade calorífica (J/mol.K)	24,62
Calor específico (J/Kg.°C)	265
Condutividade térmica (W/m.°C)	53,7
Estrutura Cristalina	CCC

As principais propriedades mecânicas do nióbio podem ser observadas nas Tabela 3-4 e Tabela 3-5.

Tabela 3-4 – Propriedades mecânicas do Nb adaptado de (HANDBOOK, 1961).

<b>Propriedade</b>	<b>Nb</b>
Módulo de elasticidade (GPa)	105
Tensão de escoamento (MPa)	100-275
Coefficiente de Poisson	0,38
Limite de resistência à tração (MPa)	170-550
Alongamento (%)	15-40

Tabela 3-5 - Propriedades mecânicas do Nb adaptado de (HANDBOOK, 1961).

<b>Recozido</b>	Limite de resistência	195 MPa
	Tensão de escoamento	105 MPa
	Alongamento	30%
<b>Trabalhado a frio</b>	Limite de resistência	585 MPa
	Alongamento	5 %
<b>Dureza</b>	Recozido	60 Hv
	Trabalhado a frio	150 Hv
<b>Módulo de Elasticidade</b>	Tração	103 GPa
	Cisalhamento	37,5 GPa
<b>Temp. de Recristalização</b>		1073-1373 K

### 3.2.1 Resistência à corrosão e a oxidação

O Nióbio reage prontamente com  $O_2$  e com vapor  $H_2O$ , também em temperaturas elevadas (INOUE, 2003).

O diagrama de fases apresentado na Figura 3-1 mostra que quatro fases Nb-O podem existir: uma solução sólida de oxigênio em nióbio, óxido de nióbio (NbO), dióxido de nióbio ( $NbO_2$ ) e pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ). A solubilidade máxima de oxigênio no nióbio é 4,0% at. na temperatura do ponto eutético que é de 1915 °C, e está associado a uma concentração de 40,5% de  $O_2$ . Essa solubilidade se reduz a 1,5% at. a 500 °C (LYAKISHEV, 1984).

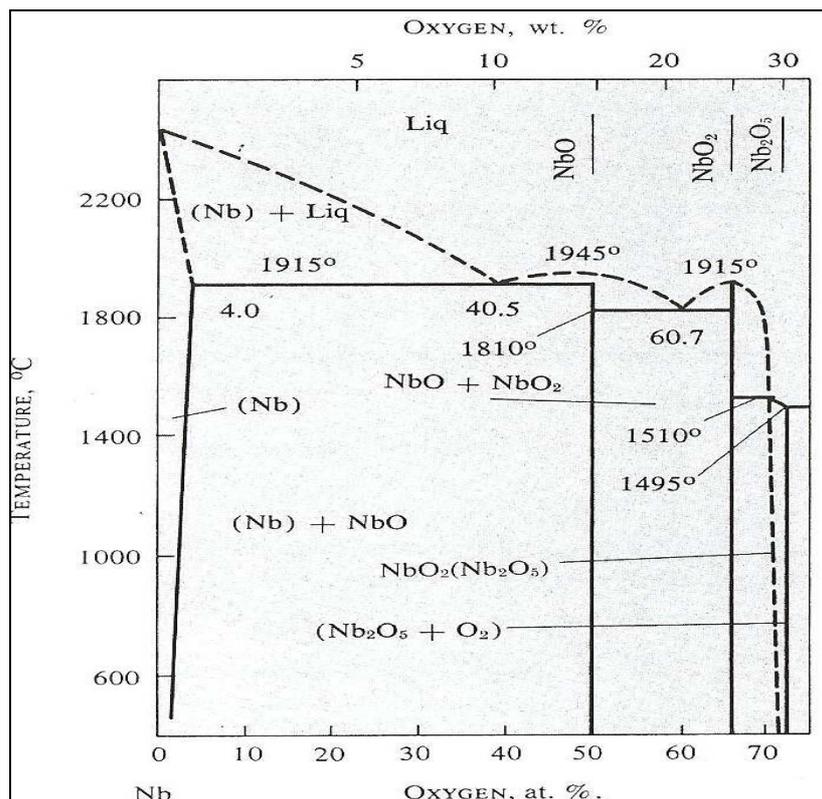


Figura 3-1 - Diagrama de equilíbrio para o sistema Nb-O (POURBAIX, 1974).

O oxigênio afeta positivamente a resistência à tração e a dureza do nióbio. O efeito na dureza é mostrado na Tabela 3-6 (LYAKISHEV, 1984).

Tabela 3-6 - Relação entre dureza e teor de oxigênio adicionado ao Nb (LYAKISHEV, 1984).

Teor de Oxigênio at. (%)	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

A introdução de oxigênio no nióbio promove um significativo aumento na força de ligação interatômica de Nb-Nb e Nb-O, resistência à tração e limite de escoamento. Existe também alguma evidência da existência de óxidos de nióbio Nb<sub>6</sub>O, Nb<sub>4</sub>O e Nb<sub>2</sub>O, resultado da decomposição de solução sólida supersaturada de oxigênio em nióbio a temperaturas abaixo de 600 °C. Temperaturas mais altas de decomposição resultam na formação de monóxido de nióbio (LYAKISHEV, 1984).

O nióbio apresenta uma elevada resistência a corrosão devido a uma película de óxido passivo aderente que se forma rapidamente em sua superfície que pode ser composta de pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), dióxido de nióbio ( $\text{NbO}_2$ ) ou óxido de nióbio ( $\text{NbO}$ ) ou a mistura dos três. O revestimento de óxido de nióbio é, portanto, condicional, dependendo do meio à que ele é exposto (GRAHAM, 2001).

As reações abaixo descrevem a formação dos filmes destes óxidos, através das equações (1), (2) e (3):



Como se verifica na Figura 3-2, o diagrama de Pourbaix mostra as condições de estabilidade termodinâmica do sistema Nb-H<sub>2</sub>O a 25°C (POURBAIX, 1974).

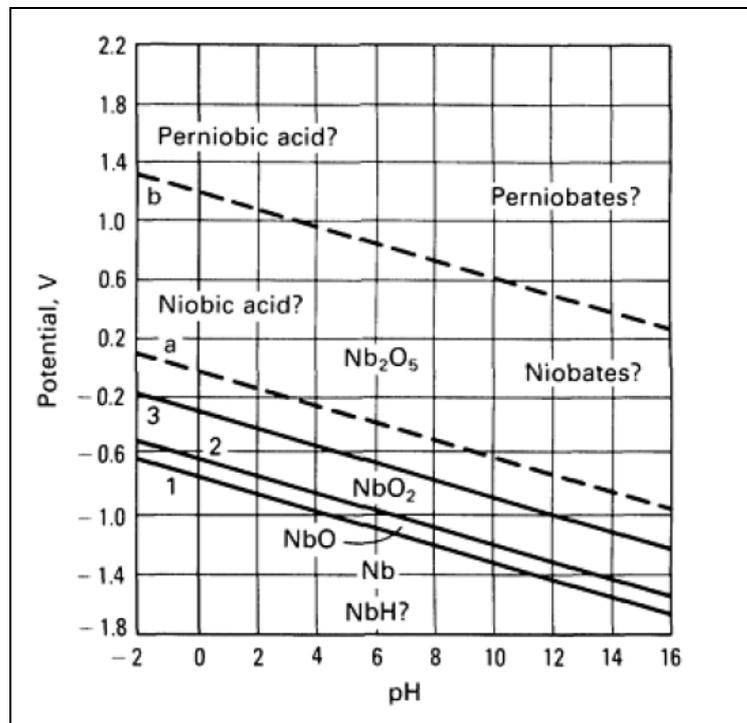


Figura 3-2 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Nb-H<sub>2</sub>O (POURBAIX, 1974).

### 3.3 Fragilização por Hidrogênio

O dano gerado pelo hidrogênio é um problema crítico que pode afetar a integridade e a vida útil dos materiais e equipamentos, em especial, da indústria petroquímica (HIRT, 1980). Este problema é evidenciado pela perda da ductilidade do aço, ou seja, um aumento da fragilização, causada pela interação do hidrogênio com o metal, conhecida como fragilização por hidrogênio (JOHNSON, 1988) .

#### 3.3.1 Propriedades de interação do hidrogênio no aço

A fragilização causada pelo hidrogênio é explicada por meio de um mecanismo de transporte, constituído por várias etapas. Inicialmente, considera-se que o hidrogênio é gerado na superfície do metal onde fica adsorvido (Hads). Quando o hidrogênio se difunde internamente no material, ele é absorvido (Habs) e nesse caso pode ocorrer aprisionamento nos sítios chamados de armadilhas “traps” do material onde a pressão interna causada pelo acúmulo de hidrogênio pode superar a tensão máxima de ruptura do material, produzindo a nucleação e/ou o crescimento de trincas (HIRT, 1980).

Cada material metálico tem uma forma diferente de interagir com o hidrogênio, e depende de três propriedades:

- permeabilidade, que é a quantidade máxima de hidrogênio que atravessa uma lâmina metálica de espessura conhecida em um tempo determinado;
- solubilidade, que é a concentração máxima de hidrogênio que o material pode reter. Na realidade, na maioria das vezes está relacionada à concentração máxima de hidrogênio absorvido na superfície do metal; e, no volume do material.
- difusividade, que também é conhecida como coeficiente de difusão, e está relacionada com a velocidade de propagação do hidrogênio no interior do metal, sendo o parâmetro de comparação mais importante entre os metais (ALEXANDER, 1995) (NUNES, 2007).

### 3.3.2 Ingresso de Hidrogênio

Existem três situações distintas que promovem o ingresso e a difusão do hidrogênio na estrutura cristalina dos aços. Ela pode ocorrer no processo de fabricação do mesmo, em tratamentos superficiais e com os componentes em serviço.

Durante o processo de fabricação do aço, existe a possibilidade do ambiente em que o aço está sendo produzido conter hidrogênio, fazendo com que o mesmo possa se difundir facilmente pelo metal líquido, ficando aprisionado no mesmo no final da solidificação. Por este motivo, durante a produção de aços suscetíveis à fragilização por hidrogênio, como o API 5CT P110, é obrigatório o processo chamado de degaseificação, que consiste basicamente na agitação do aço líquido num ambiente sujeito a vácuo para facilitar a retirada do hidrogênio do material (SILVA e MEI, 1988).

Os tratamentos superficiais dos aços são usados para diferentes finalidades, tais como a proteção dos mesmos contra a corrosão, obtenção de uma camada superficial com maior resistência mecânica (revestimento de cromo duro, cementação e nitretação), entre outros. Alguns pré-tratamentos superficiais (decapagem química ou eletroquímica, desengraxe eletroquímico catódico), ou ainda de eletrodeposição, empregados podem gerar o hidrogênio como resultado das reações químicas envolvidas no processo (DINI, 1993).

Por fim, a difusão do hidrogênio em peças de aço em serviço pode ser proveniente de várias fontes. Neste caso, a contaminação é resultante do ambiente a que o material está exposto. Se o material estiver exposto a um ambiente ácido, haverá a corrosão do aço, e o resultado desta corrosão promove a formação de hidrogênio (DINI, 1993).

Atualmente a proteção catódica é uma técnica consagrada no mundo inteiro para combater a corrosão de estruturas metálicas enterradas ou submersas, e, em menor grau de aplicação prática, para a proteção de estruturas de concreto armado (GENTIL, 2003).

Proteger catodicamente uma estrutura significa eliminar, por processo artificial, as áreas anódicas da superfície do metal, fazendo com que toda a estrutura adquira comportamento catódico. Para tanto, o metal deve ser polarizado em um determinado potencial, de forma a manter o metal em seu domínio termodinâmico de imunidade, como consequência, o fluxo de corrente elétrica anodo/catodo no material deixa de existir e a corrosão é totalmente eliminada, mas a reação catódica na superfície do

material induz a reação de redução de água do mar, resultando na formação de hidrogênio atômico na interface metal/solução (NUNES, 2007).

### 3.3.3 Processo de Fragilização por Hidrogênio

O hidrogênio gerado na forma iônica se adsorve na superfície do metal podendo receber um elétron desse metal formando hidrogênio atômico ( $H^0$ ). Por possuir um raio atômico muito pequeno o  $H^0$  irá penetrar na rede cristalina do material sendo facilmente difundido (SIQUEIRA, 2006).

O transporte do hidrogênio nos aços pode acontecer através da difusão e do movimento das discordâncias. No entanto, o mecanismo mais comum é a difusão sendo que este mecanismo ocorre quando o hidrogênio está na forma atômica, pois, nestas condições, o hidrogênio possui alta difusibilidade na rede cristalina, desde que não austenítica, dos aços (SIQUEIRA, 2006).

Para que ocorra a difusão do hidrogênio no interior do material, devem ocorrer duas etapas prévias, adsorção e absorção. Para o processo de adsorção, pode-se avaliar a seguinte situação; quando um metal é mergulhado numa solução aquosa, dá-se início à reação demonstrada na equação (4), com a formação dos íons dentro da solução. (WOLYNEC, 2003).



Estes elétrons carregam eletricamente o metal e criam um campo elétrico dentro da solução, que faz com que os íons, que estão carregados positivamente, tendam a ficar retidos na vizinhança da interface metal-solução. Após um tempo relativamente curto (frações de segundo), estabelece-se uma situação de equilíbrio caracterizada pela formação de uma dupla camada elétrica, chamada de “dupla camada de Helmholtz”, conforme mostra a Figura3-3 (WOLYNEC, 2003).

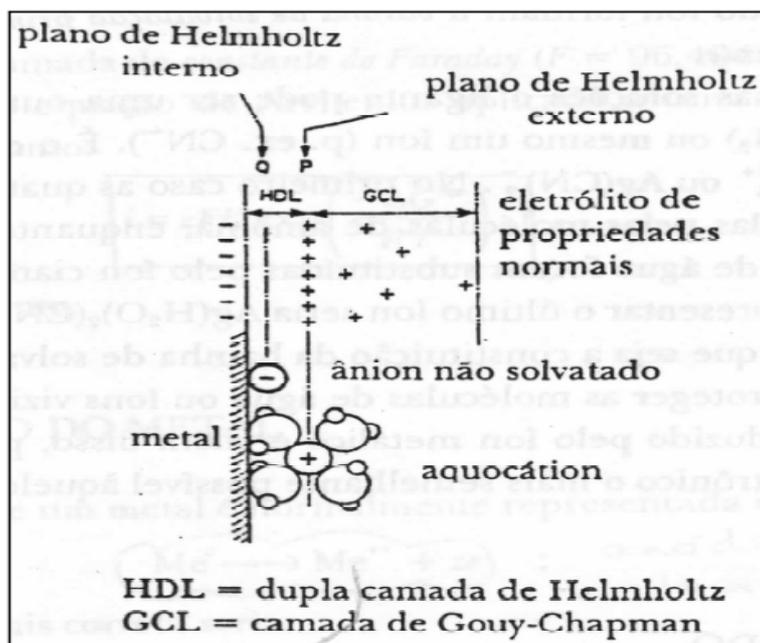
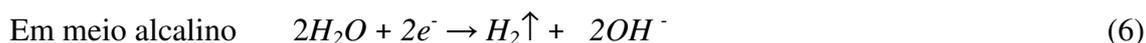
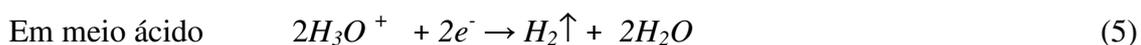


Figura 3-3 – Esboço da formação da dupla camada na interface do metal/eletrólito (WOLYNEC, 2003).

A formação do hidrogênio pode ocorrer tanto em meio ácido quanto em meio alcalino, cujas reações estão descritas nas equações (5) e (6) (JANSEN e TOMACHUK, 2008):



Ambas as reações acontecem em duas fases, ou seja, antes da formação do gás hidrogênio, existe a presença de íons  $H^+$ . Desta forma, estes íons  $H^+$  podem ser atraídos pelo campo elétrico da interface metal/eletrólito mostrada na Figura 3-3, podendo ficar adsorvidos na superfície do metal segundo a reação da equação (7) (JANSEN e TOMACHUK, 2008):



O hidrogênio adsorvido é muito reativo, sendo que o produto da reação da equação (7) é bastante instável. O hidrogênio adsorvido se combina com outro

hidrogênio adsorvido na superfície do metal formando hidrogênio molecular sendo liberados na forma de gás (JANSEN e TOMACHUK, 2008).

### 3.3.4 Mecanismos da Fragilização por Hidrogênio

Muitos autores têm realizado estudos sobre os mecanismos de fragilização por hidrogênio e têm mostrado que não existe apenas um mecanismo que possa explicar esse fenômeno de degradação (HIRTH, 1984).

Vários mecanismos poderiam atuar simultaneamente, predominando um ou outro, dependendo das condições microestruturais e esforços aplicados. A teoria das pressões internas foi à primeira das teorias sobre fragilização por hidrogênio, provavelmente devido aos casos de empolamento conforme mostra a Figura 3-4. Segundo este mecanismo, o hidrogênio atômico em excesso na rede cristalina se combinaria, sob a forma molecular, em descontinuidades internas, tais como microporosidades, desenvolvendo pressões internas elevadas, suficientes para o alargamento dos poros e a conseqüente formação de microtrincas, sendo um mecanismo válido para a nucleação em altas concentrações (BERTHIER, KUROMOT e S.C., 2003).



Figura 3-4 – Bolhas na superfície de uma chapa de aço causadas por empolamentos (GENTIL, 2011).

Outra forma de atuação é quando o hidrogênio atômico pode encontrar uma descontinuidade no filme protetor e se difundir através dos contornos de grão causando a descoesão intergranular, conforme mostra Figura 3-5 (GUEDES, 2003).

Também existe o dano mais crítico que é a Trinca Induzida por Hidrogênio (HIC), produzido em aços de alta resistência e baixa liga, devido à absorção e aprisionamento nos poros dos aços e recombinação de hidrogênio atômico na estrutura interna do material. Tal retenção pode implicar um incremento na pressão molecular do hidrogênio que, em conjunto com os efeitos da concentração de tensões e descontinuidades na estrutura do aço, originam processo de fratura frágil, a partir do dano induzido pela presença do hidrogênio causando um trinca intergranular, conforme a Figura 3-6 (VARGAS, LATORRE e URIBE, 2003).

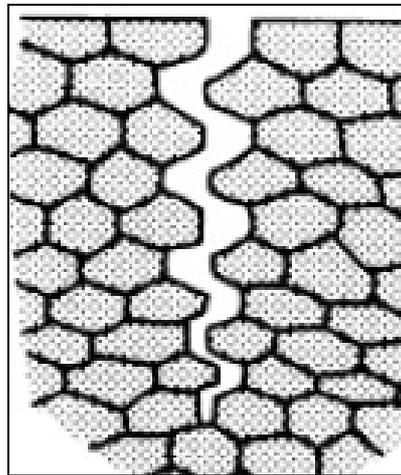


Figura 3-5 – Esquemática da fissura Intergranular gerada pelo Hidrogênio (ASM, 1987).

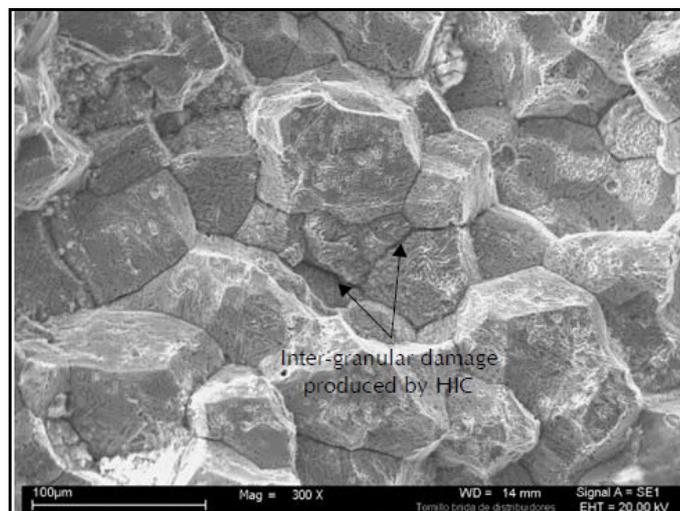


Figura 3-6 – Fissura intergranular gerada pelo Hidrogênio (VARGAS, LATORRE e URIBE, 2003).

Outra teoria de mecanismo é a da descoesão que considera aspectos submicroscópicos de interação entre o hidrogênio e a rede cristalina. O hidrogênio atômico absorvido pelo material pode causar a diminuição da força de coesão entre os átomos da rede cristalina, pois o mesmo se difunde no metal em direção às regiões sujeitas a esforços de triaxialidade máxima, até que a concentração crítica fosse atingida, acima da qual, a separação dos planos cristalinos ocorreria com esforços menores que os usuais, conforme mostra a Figura 3-7 (ORIANI, 1972).



Figura 3-7 – Mecanismo de descoesão da rede cristalina (ORIANI, 1972).

O hidrogênio forma com o nióbio um “pseudo-hidreto”, no qual a absorção do hidrogênio no metal diminui com o aumento da temperatura, o que pode ser chamada de inclusão exotérmica. No caso de inclusão exotérmica, a única reação com o hidrogênio é a formação de uma solução sólida, na qual a sua extensão depende da pressão e da temperatura do gás (COTTERILL, 1962).

Há estudos do comportamento da solução sólida de hidrogênio no nióbio que apontam que certas propriedades mecânicas como módulo de elasticidade e dureza Vickers aumentam linearmente com a concentração de hidrogênio, o que mostra a maior fragilidade do metal com a presença de ligações Nb-H-Nb (ITO, MUTA, et al., 2006).

### 3.4 Aspersão térmica

A aspersão térmica é uma técnica relativamente nova que permite a aplicação de revestimentos de diversas ligas em componentes e equipamentos de diferentes geometrias e tamanhos. Devido às características inerentes à aplicação do processo, revestimentos aspergidos apresentam poros que, sob determinadas condições, podem agir como local de aprisionamento para o hidrogênio que tenha entrado na estrutura do revestimento (VARGAS, LATORRE e URIBE, 2003).

A aspersão térmica consiste de um grupo de processos de deposição de revestimentos, metálicos ou não metálicos, sobre um material (substrato) previamente preparado. As partículas são fundidas ou semi-fundidas e são depositadas sobre o substrato com a finalidade de formar uma camada superficial (KREPSKI, 1993).

O calor necessário para a operação pode ser gerado pela queima de um combustível (HVOF, Chama convencional e D-Gun) ou por um arco elétrico (Plasma a arco não transferido e Plasma a arco transferido).

Os revestimentos aspergidos são formados por depósitos de sucessivas camadas de gotículas líquidas que se achatam e solidificam, resultando em uma macroestrutura conhecida como lamelar. Quando do impacto das partículas aquecidas e aceleradas sobre o substrato, estas se achatam e apresentam um formato de pequenas lamelas. Ao atingirem o substrato, essas pequenas lamelas se resfriam a uma velocidade extremamente elevada e se aportam mecanicamente nas irregularidades da superfície (CORTÉS, 1998).

Os processos de aspersão térmica, conforme já comentado acima, podem ser classificados em dois grupos básicos, dependendo da fonte de calor usada. Um fluxograma que mostra detalhes dos processos aparece na Figura 3-8.

Uma estrutura típica de revestimentos aspergidos é constituída de lamelas do material aspergido entremeada de inclusões de óxidos, microtrincas, partículas sólidas e porosidade conforme mostra a Figura 3-9 (LIMA, 2001).

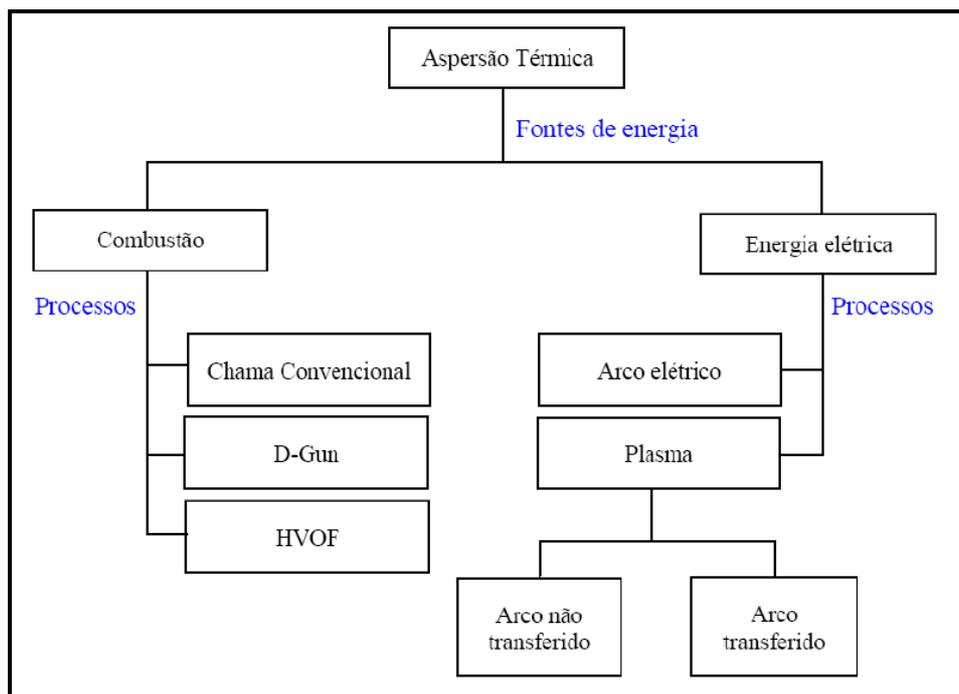


Figura 3-8 - Processos de aspersão térmica (BERNDT, 2004).

A aplicação de revestimentos protetores através da aspersão térmica tem como objetivos principais diminuir as taxas de desgaste e aumentar a resistência à corrosão dos materiais, peças, e componentes estruturais (LIMA, 2001).

O desempenho final dos revestimentos aspergidos usados como barreira para bloquear o caminho de hidrogênio depende da composição química do material usado como revestimento, sua microestrutura, os seus defeitos estruturais, e à sua capacidade para manter a sua integridade estrutural sob condições de esforços a que pode ser exposto durante a utilização (VARGAS, LATORRE e URIBE, 2003).

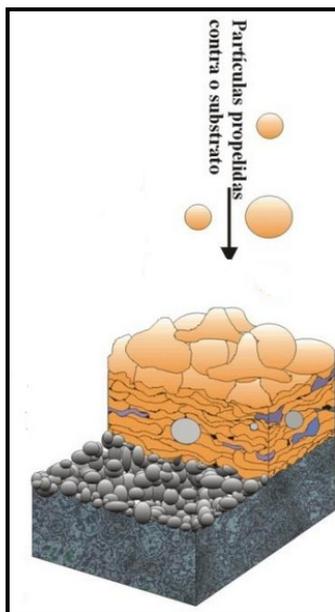


Figura 3-9 - Estrutura típica de um revestimento produzido por aspersão térmica (LIMA, 2001).

A porosidade dos revestimentos obtidos por aspersão térmica é constituída de cavidades isoladas, e em cavidades interconectadas capazes de permitir que líquidos e gases penetrem até o substrato, tal fato constitui um grave problema, pois a penetração de espécies agressivas irá acelerar o processo de degradação do substrato (PANOSSIAN, 2001).

A porosidade é um fator crítico para os revestimentos aspergidos, principalmente se este for catódico em relação ao material a se proteger. Conforme mostra Vreijling (VREIJLING, 1998) na Figura 3-10 que classificou os tipos de porosidades e suas causas:

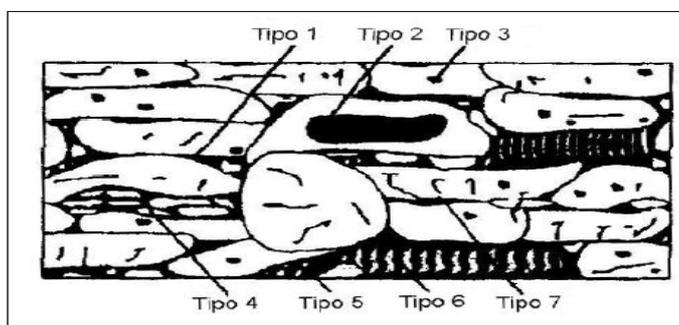


Figura 3-10 - Tipos de porosidade em um revestimento aspergido termicamente (VREIJLING, 1998).

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

### **3.4.1 Processo de aspensão térmica HVOF**

O processo de aspensão térmica HVOF (*High Velocity Oxy-Fuel Flame*) foi desenvolvido no início da década dos anos 80 e tem como objetivo principal aumentar a energia cinética da chama. Este aumento é decorrente da elevação da pressão e a vazão dos gases de combustão assim resultando em um jato de gases de combustão de altíssima velocidade capaz de conduzir o material em forma de pó até o substrato e assim obtendo revestimentos de alta densidade, baixa porosidade, ótima ancoragem no substrato, resistência ao desgaste e a corrosão (KREPSKI, 1993).

Há pistolas mais modernas que permitem gerar velocidades dos gases até 5.000 m/s e a velocidade de projeção das partículas pelo jato de transferência (fluxo nitrogênio + propagação da chama) pode atingir até 1200 m/s (MENEZES, 2005).

As partículas são aquecidas e projetadas em alta velocidade, conforme mostram a Figura 3-9 e a Figura 3-11, se depositando em uma superfície previamente preparada, deformando-se após impacto e aderindo ao substrato, formando-se assim uma camada de estrutura típica e diferente de qualquer outra forma metalúrgica (PLASMATRONINDIA, 2012).

No processo HVOF, as camadas são constituídas de pequenas partículas achatadas em direção paralela ao substrato, com estrutura típica lamelar contendo inclusões de óxidos, vazios e porosidade (BERNDT, 2004).

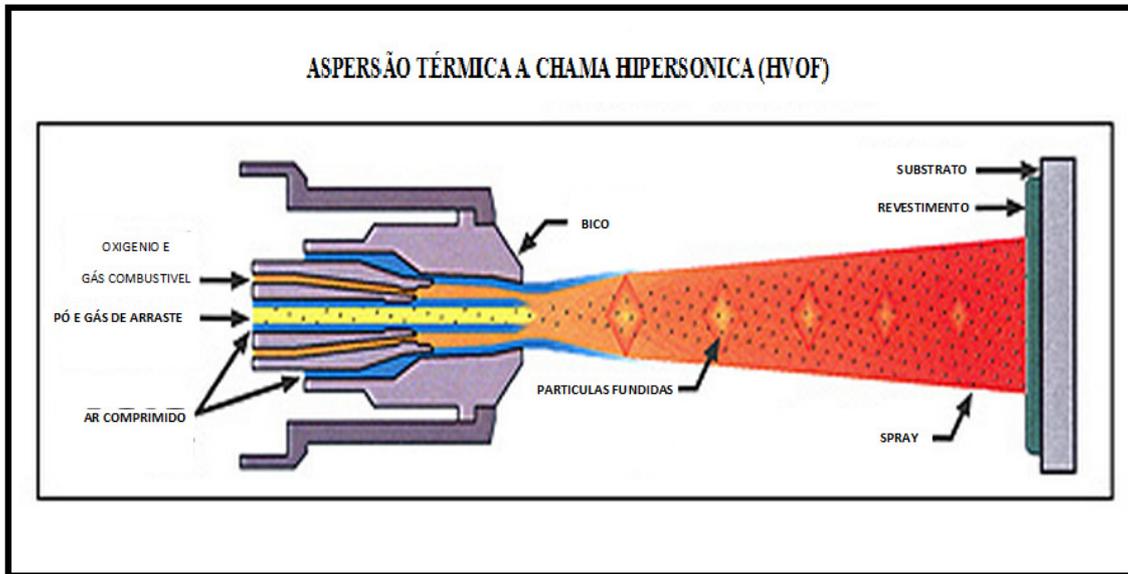


Figura 3-11 - Esquema de uma pistola de aspersão térmica HVOF (PLASMATRONINDIA, 2012).

### 3.4.2 Preparação da superfície

Um substrato para aspersão térmica deve estar limpo e apresentar uma determinada rugosidade. A limpeza inicial da peça tem como objetivo a retirada de tinta, óleo, graxa e outros elementos que possam contaminar a mesma. São usados solventes à base de hidrocarbonetos, cloretos e alcoóis, entre outros, mas sempre se devem observar riscos à saúde e a compatibilidade entre o solvente e o substrato. A utilização de vapor d'água sob pressão pode ser eficiente em muitos casos. O calor do processo de aspersão não remove os contaminantes que prejudicam a adesão do revestimento (AWS, 1985).

Após a eliminação de todos os contaminantes, a limpeza deve ser mantida até que o ciclo do revestimento esteja completo. Dando sequência ao processo, o jateamento abrasivo é a técnica mais utilizada para obtenção de limpeza e da rugosidade da superfície, pois essa será responsável pela boa ancoragem mecânica do revestimento ao substrato.

O jateamento consiste no choque de partículas abrasivas na direção do substrato em velocidades altas. Dos abrasivos que proporcionam uma rugosidade adequada pode-se citar os que são à base de  $Al_2O_3$  (óxido de alumínio) (PANOSSIAN, 2001) (PAREDES, 2001).

A norma da Petrobras N-2568 (PETROBRAS, 2011), normatiza que o abrasivo para a limpeza final deve ser o óxido de alumínio marrom (95 % de pureza), não sendo permitido o uso de qualquer outro tipo de abrasivo para a etapa final de preparo da superfície, ou anterior ao início da aspersão térmica. A granulometria do abrasivo antes do início do jateamento deve estar compreendida entre 0,5 mm e 1,6 mm. Além disso, cerca de 30 % a 40 % do abrasivo em volume deve ter grãos acima de 1 mm.

A norma da Petrobras N-2568 (PETROBRAS, 2011), normatiza os processos para deposição de revestimentos metálicos utilizando a técnica de aspersão térmica sobre substrato de aço que venham a estar expostos a meios corrosivos durante seu emprego. Esta norma sugere um intervalo de rugosidade ótima, após o preparo da superfície por jateamento, entre 75 e 120  $\mu m$  medidos em Ry.

Para realizar o processo de aspersão térmica o substrato deve ser pré-aquecido, com o objetivo de proporcionar a queima e a volatilização de graxas, óleos e umidade retidos junto à superfície do metal (LIMA, 2001), (CORTÉS, 1998).

### **3.4.3 Aderência técnica**

A aderência é um item indispensável para o bom desempenho do revestimento, logo não seria adequado ou conveniente ter uma camada com espessura ideal e livre de poros se a mesma não for aderente ao substrato (CORTÉS, 1998).

Pode-se afirmar, que as propriedades físicas e o comportamento mecânico de um revestimento aspergido, dependem da aderência entre as lamelas e o substrato, da resistência coesiva entre as lamelas, do tamanho e morfologia dos poros, da presença de trincas e da microestrutura das lamelas (LIMA, 2001).

Os ensaios de dobramento a 180° são bastante empregados para qualificar a aderência e ductilidade, dos revestimentos de materiais dúcteis, como o alumínio, onde

o surgimento de trincas ou deslocamentos, são avaliados com o auxílio de lupa com aumento de 10 X ou mesmo a olho nu (LIMA, 2001).

A norma N2568 (PETROBRAS, 2011), para materiais dúcteis, expõe os critérios de aceitação para os ensaios de dobramento:

- Ideal: sem microtrincas;
- Marginal: com microtrincas, mas sem deslocamento da camada;
- Rejeitada: com trincas, fendas e deslocamento da camada (PETROBRAS, 2004).

Para os revestimentos com camadas aspergidas termicamente adota-se a norma ASTM C633 (ASTM, 1979), a qual prevê a junção do corpo de prova com uma contraparte de mesmas dimensões em aço 1020, um cilindro de uma polegada de diâmetro (25,4 mm). Para a junção, é utilizado um adesivo epoxi. Após a cura do adesivo, o conjunto montado é tracionado até que ocorra a separação, conforme mostra a Figura 3-12. Avalia-se, então, a adesão do revestimento e a região da fratura.

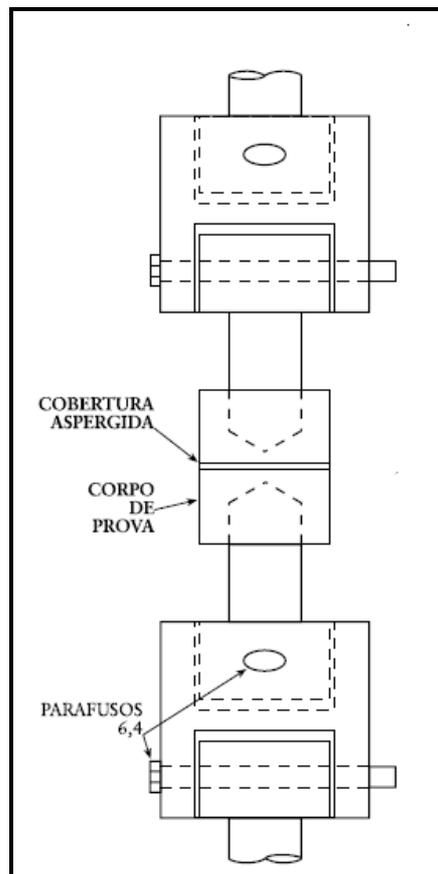


Figura 3-12 – Configuração do teste de adesão especificado pela norma ASTM C633 (ASTM, 1979).

## **4. MÉTODOS E MATERIAIS**

### **4.1 Análise do aço API 5CT P110**

O material de base estudado neste trabalho foi o aço API 5CT P110, apresentando um formato de tubo com diâmetro externo de 170 mm e espessura de 12,7 mm. Esse material foi escolhido devido a sua sensibilidade à fragilização pelo hidrogênio e por apresentar maior resistência mecânica quando comparados com aços de baixo carbono.

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

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

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

### **4.2 Material inerte para fins de comparação**

Foi utilizado como substrato um material inerte (uma placa de quartzo) que foi preparada e aspergida com nióbio nas mesmas condições empregadas para os

revestimentos com nióbio sobre o aço, para realizar a caracterização do revestimento sem a influência do substrato do aço API 5CT P110.

### **4.3 Análise do pó de nióbio**

O pó de nióbio foi fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) situada na cidade de Araxá no estado de Minas Gerais.

O nióbio em pó foi analisado quanto à granulometria através do equipamento da marca CILAS (modelo 1180), no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER)/UFRGS. A composição química foi obtida diretamente pelo fornecedor e comprovada por análise por difração de raios X (DRX) em um equipamento de marca Siemens, Modelo X' Pert MPD, com goniômetro  $\theta$ - $\theta$  valor de  $5^\circ$  a  $75^\circ$ . A fonte de radiação foi o cobre com o comprimento de onda  $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$  em tubo de Cobre nas condições de 40 kV e 40 mA.

Neste trabalho foram selecionadas as partículas de pó de nióbio com granulometria da ordem inferior a  $45 \mu\text{m}$  e geometria irregular. Esta granulometria de partículas foi selecionada em virtude de ser a faixa usual no meio industrial. As partículas foram previamente secas em estufa sob temperatura controlada de aproximadamente  $80^\circ\text{C}$ .

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

### **4.4 Preparação dos Corpos de Prova**

Para confecção dos corpos de prova, foi necessário usinar o tubo. As geometrias dos corpos de prova empregados para a aplicação dos revestimentos foram de dois tipos:

- Alguns corpos de prova foram usinados na forma retangular, conforme mostra a Figura 4-1 apresentando as dimensões de 120 mm de comprimento (L), 20 mm de largura (B) e 10 mm de espessura (E). Esses corpos de prova

foram utilizados para caracterizar a camada aspergida, quanto a morfologia, rugosidade, aderência, e resistência à corrosão.

- Outros corpos de prova, os que foram utilizados para os ensaios de tração, foram usinados conforme mostra a Figura 4-2 e a Figura 4-3, e obedecem a norma NACE TM 177-90 (ENGINEERS, 1990) para caracterização mecânica, aderência e efeito barreira à entrada de hidrogênio.

A preparação dos corpos de prova para a aspersão térmica foi realizada procedendo-se os passos citados abaixo, e as Figura 4-1 e Figura 4-3 mostram o aspecto dos corpos de prova após jateamento abrasivo, empregando pressão de 80 psi, distância aproximada de 100 mm, tempo de 5 segundos, granulometria 30  $\mu\text{m}$  e ângulo de 90°.

- a) Limpeza com acetona;
- b) Jateamento abrasivo com óxido de alumina;
- c) Pré-aquecimento a 120 °C;

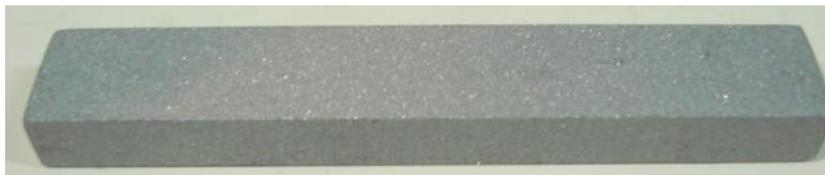


Figura 4-1- Corpo de prova retangular de aço API 5CT P110 na condição de jateado pronto para receber a aspersão térmica.

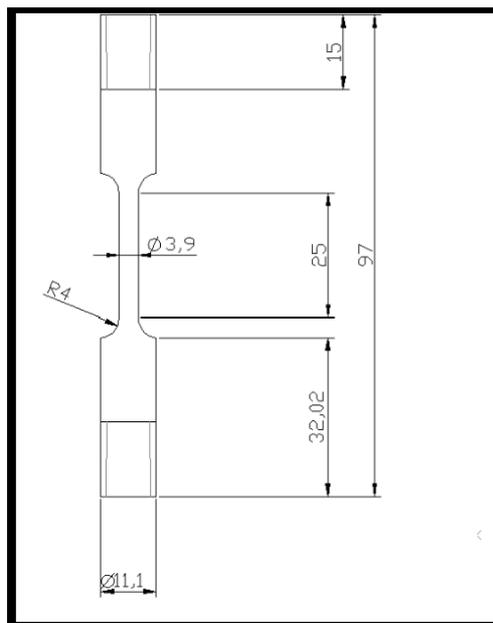


Figura 4-2 - Desenho do corpo de prova para ensaio de tração.



Figura 4-3 - Corpo de prova de tração de aço API 5CT P110 na condição de jateado para posterior aplicação do revestimento por aspersione térmica.

## 4.5 Aspersione Térmica

Para obtenção do revestimento foi utilizado o processo aspersione térmica por Chama Oxicomustível de Alta Velocidade (HVOF), sobre o substrato de aço API 5CT P110 com os formatos apresentados nas Figura 4-1 e Figura 4-3.

A aspersione térmica foi realizada em uma empresa que realiza aplicações de revestimentos metálicos, empregando-se uma Pistola DJ 2700 Sulzer Metco com alimentador de pó 9MP-DJ Sulzer Metco, conforme as Figura 4-4 e Figura 4-5.



Figura 4-4 - Processo de Aspersione térmica pelo processo HVOF. Pistola de aspersione térmica HVOF (JUNIOR, 2011).



Figura 4-5 - Processo de Aspersão térmica pelo processo HVOF. Equipamento de controle de parâmetros operacionais de processo.

Os parâmetros utilizados no processo para a obtenção dos revestimentos neste trabalho foram baseados nos experimentos de trabalhos anteriores (JUNIOR, 2011), conforme estão expressos na Tabela 4-1.

Tabela 4-1 - Parâmetros utilizados para obtenção do revestimentos por HVOF.

Parâmetros Utilizados	
Vazão de oxigênio (L.min <sup>-1</sup> )	165
Vazão de propano (L.min <sup>-1</sup> )	144
Vazão de ar comprimido (L.min <sup>-1</sup> )	181
Vazão de nitrogênio - gás de arraste (L.min <sup>-1</sup> )	290
Pressão de oxigênio (psi)	178
Pressão de propano (psi)	116
Pressão de ar comprimido (psi)	116
Pressão de nitrogênio - gás de arraste (psi)	166
Distância de aspersão (mm)	300
Taxa de deposição (g.min <sup>-1</sup> )	41
Velocidade da pistola (m.s <sup>-1</sup> )	0,2
Número de camadas	5

Na Figura 4-6 pode-se ver o fluxograma que resume as etapas realizadas para obter o revestimento.

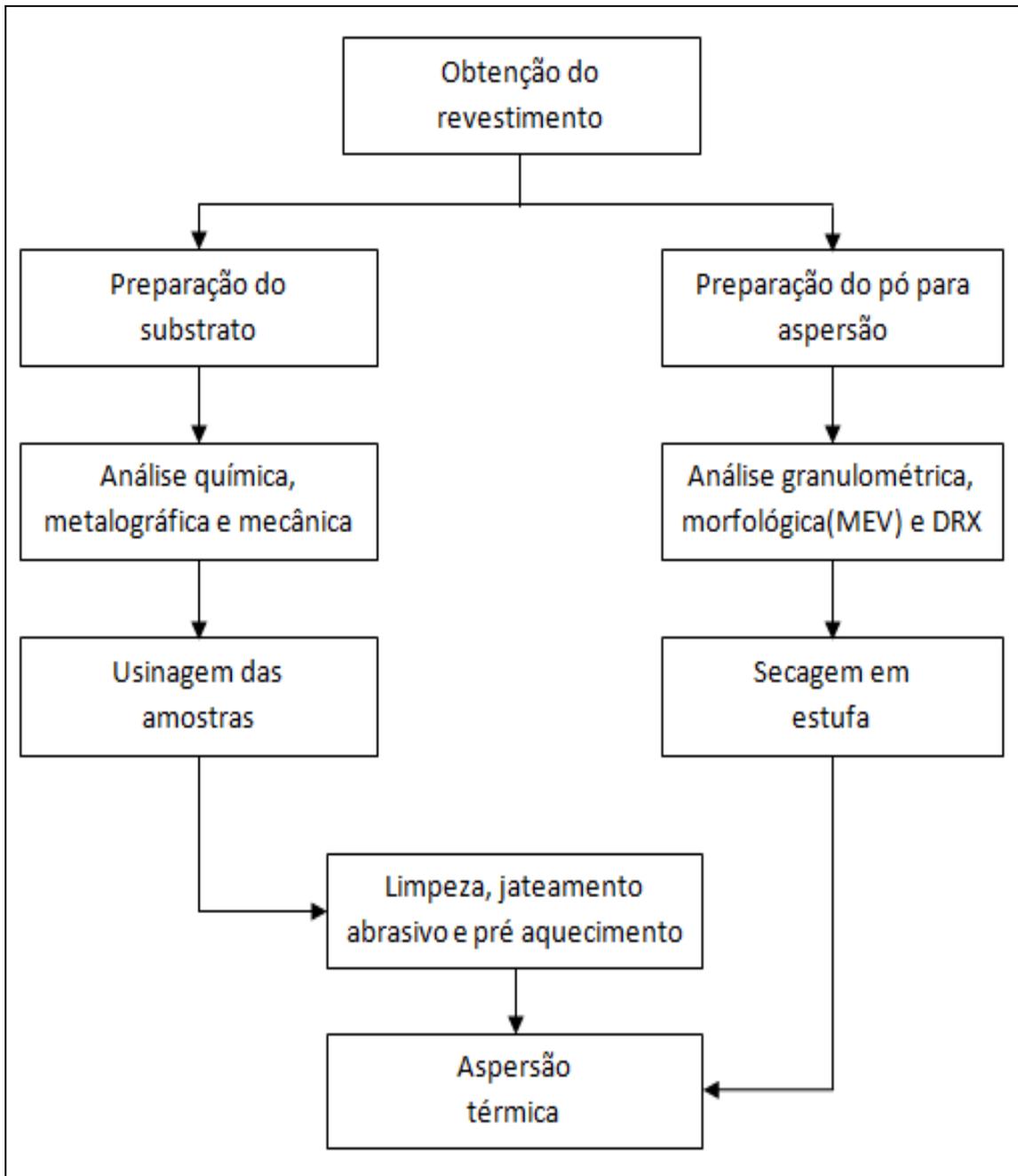


Figura 4-6 - Fluxograma das etapas de elaboração dos revestimentos.

## **4.6 Avaliação morfológica e de composição dos revestimentos**

Após a etapa da aplicação do revestimento no substrato, foi realizada no LAPEC/UFRGS a caracterização da microestrutura através da microscopia óptica, para determinar a espessura e visualizar o revestimento.

A morfologia dos revestimentos antes e após a deformação plástica por tração, bem com a região de fratura, foram avaliadas 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 e outro microscópio JEOL 6060. As amostras foram observadas em vista de topo para identificação da morfologia superficial e também em corte transversal.

A rugosidade da superfície revestida foi caracterizada por um perfilômetro de contato CETR (modelo PRO5003D), LAPEC/UFRGS. A caracterização permite quantificar Ra (média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento, dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição), Rms (rugosidade quadrática média) e Ry (distância vertical entre o pico mais alto e o vale mais profundo no comprimento de avaliação).

Os compostos que compõe o revestimento foram obtidos por análise de difração de raios X (DRX) em um equipamento de marca Siemens, Modelo X' Pert MPD, com goniômetro  $\theta$ - $\theta$  valor de 20° a 80°. A fonte de radiação foi o cobre com o comprimento de onda  $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$  em tubo de Cobre nas condições de 40 kV e 40 mA. Com este ensaio poderia verificar a formação de óxidos, hidretos e nitretos nos revestimentos. Foi realizado dois ensaios de DRX, primeiro para a amostra que não sofreu carregamento prévio com hidrogênio e segundo para a amostra que sofreu carregamento prévio com hidrogênio.

## **4.7 Teste de aderência**

Os ensaios de aderência foram realizados por dobramento dos corpos de prova até 180° conforme a norma N2568 (PETROBRAS, 2011), empregando para isso uma

máquina servo hidráulica de ensaio de tração com a adaptação de um punção. O ensaio foi realizado no Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) / UFRGS. A Figura 4-7 demonstra o equipamento utilizado, e em detalhe, aparece o punção de diâmetro 40 mm e a distância entre apoios de 92 mm.

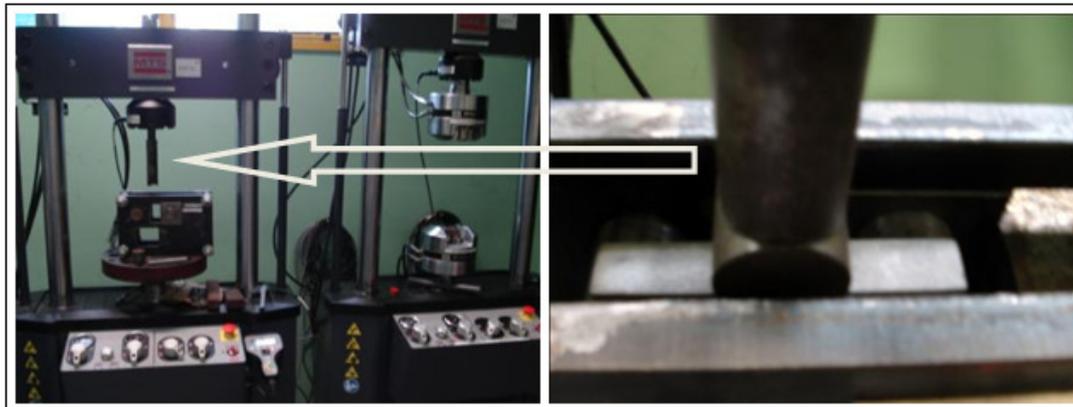


Figura 4-7 - Máquina servo hidráulica empregada para o dobramento no teste de aderência.

#### **4.8 Dureza**

O ensaio de microdureza Vickers foi realizado no Laboratório de Fundição (LAFUN) / UFRGS, com microdurômetro da marca Buehler, modelo micromet 2001. Foi utilizada uma carga de 300 g e tempo de 15 segundos de indentação conforme especifica a norma ASTM E384 (ASTM, 1999), obtendo-se a medida na seção transversal do revestimento da amostra.

#### **4.9 Teste de Porosidade**

O teste de porosidade foi realizado em uma empresa que realiza aplicações de revestimentos metálicos, foi utilizado microscópio da marca Zeiss, modelo Axio Scope A1 e o software Axion Vision, seguindo a norma ASTM E2109-01 (ASTM, 2007).

O processamento do equipamento que realiza a medição da porosidade atua com a imagem da camada revestida. Primeiramente deve-se indicar manualmente para o programa qual a região que será analisada, em segundo momento deve-se indicar

manualmente qual é a área do revestimento, em terceiro deve-se indicar manualmente o que é diferente do revestimento, ou seja os poros, que estão representados na Figura 4-8 como os pontos verdes. Em virtude da metodologia para este ensaio é realizada manualmente pelo laboratorista, o teste pode apresentar uma leve alteração no resultado do percentual de porosidade.

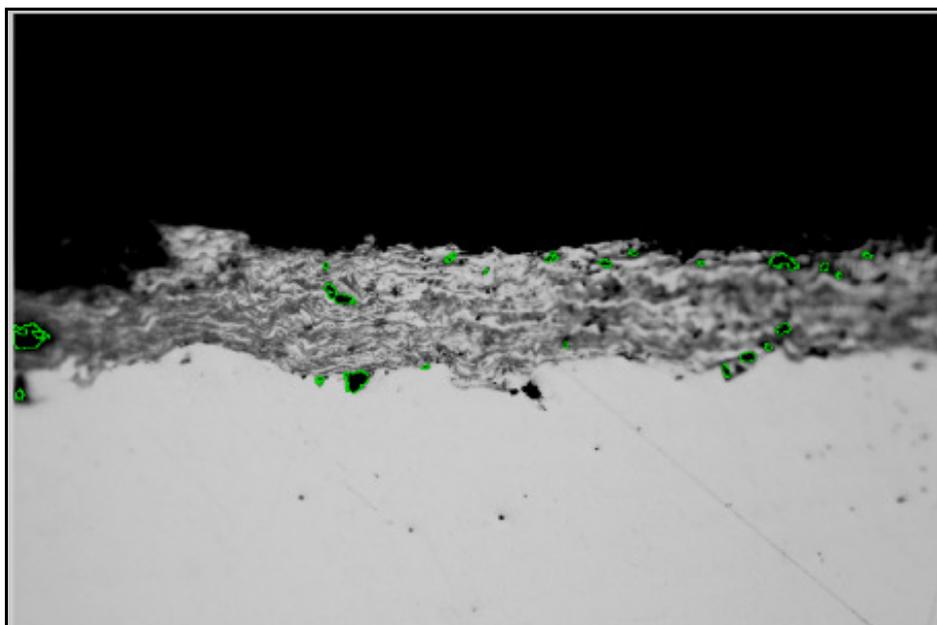


Figura 4-8 – Medição do percentual de porosidade do revestimento obtido por HVOF.

#### 4.10 Carregamento com Hidrogênio

Antes de serem realizados ensaios de tração, algumas amostras foram submetidas a um carregamento de hidrogênio (introdução forçada de hidrogênio nas amostras). Conforme especifica a norma ASTM G148-97 (ASTM, 2011) esta introdução foi realizada a partir de um circuito elétrico usando um potenciostato de marca Omnimetra Modelo PG-05, onde a região útil do corpo de prova de tração foi colocada em contato com o eletrólito e submetida a correntes catódicas de  $100 \text{ mA/cm}^2$  durante 24 horas. O contra-eletródo usado foi um eletrodo de platina, e o eletrodo de calomelano saturado foi utilizado como eletrodo de referência, conforme mostra a Figura 4-9. O eletrólito utilizado foi uma solução aquosa, de 1N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,25 g/L  $\text{As}_2\text{O}_3$ , onde o  $\text{As}_2\text{O}_3$  (óxido de Arsênio) atua como um inibidor da recombinação da reação do hidrogênio.

Imediatamente após o carregamento de hidrogênio (introdução de hidrogênio na amostra), o corpo de prova foi submetido ao ensaio de tração.

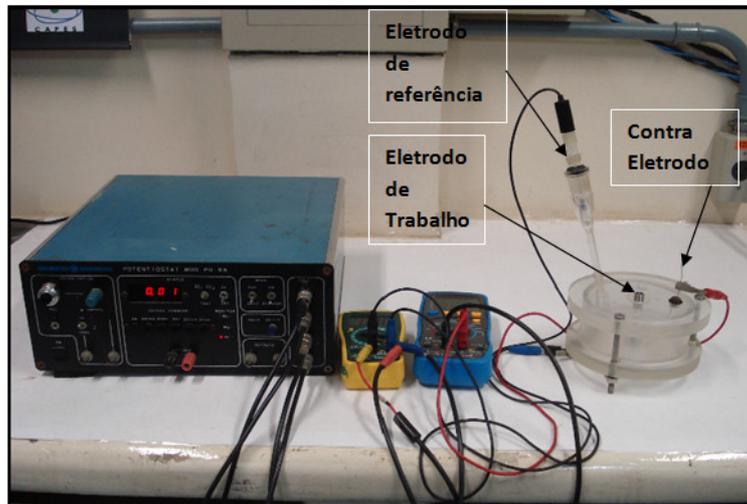


Figura 4-9 – Processo de introdução forçada de hidrogênio no aço API 5CT P110.

#### 4.11 Ensaio de tração

Os CPs (corpos de prova) foram usinados com dimensões de corpos de prova para ensaios de tração conforme Norma NACE TM177-90.

Os ensaios de tração foram realizados no LAPEC utilizando uma máquina de tração EMIC, com velocidade de  $1,5 \times 10^{-3}$  mm/min. A Figura 4-10 mostra o equipamento utilizado e o computador para aquisição dos dados do ensaio.



Figura 4-10 – Equipamento de ensaio de tração e computador de aquisição de dados.

## 4.12 Polarização potencioestática

Com o objetivo de avaliar a resistência à corrosão da camada de nióbio depositada por aspersão térmica sobre o aço foram realizados diversos ensaios de polarização potencioestática em vários sistemas, a saber:

- Em uma placa de nióbio maciça;
- No aço API 5CT P110;
- No aço API 5CT P110 com revestimento de nióbio;
- Em uma placa de quartzo (material inerte) com revestimento de nióbio.

As curvas de polarização nestes diversos sistemas tiveram o objetivo de avaliar a influencia e a participação da camada de nióbio e do substrato de aço, em forma conjunta e isoladamente nas curvas de polarização já que o recobrimento de nióbio apresenta características quanto à resistência à corrosão, muito diferentes da placa de nióbio maciça.

O ensaio eletroquímico de polarização potencioestática foi realizado com um potencioestato/galvanostato AUTOLAB do laboratório LAPEC/UFRGS, conforme mostra a Figura 4-11 em uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência o de calomelano saturado (ECS) e contra-eletrodo de platina, conforme e Figura 4-12. A medida foi realizada em meio não agitado, naturalmente aerado e à temperatura ambiente, com concentração do eletrólito de NaCl de 0,5M. 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, com velocidade de varredura de  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . 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. Todos os ensaios foram realizados em duplicatas.

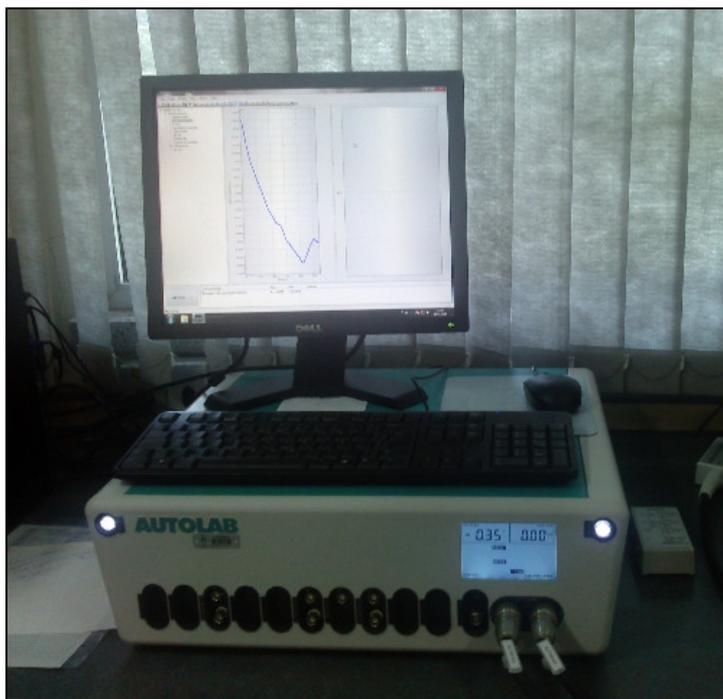


Figura 4-11 - Equipamento potenciostato/galvanostato AUTOLAB.

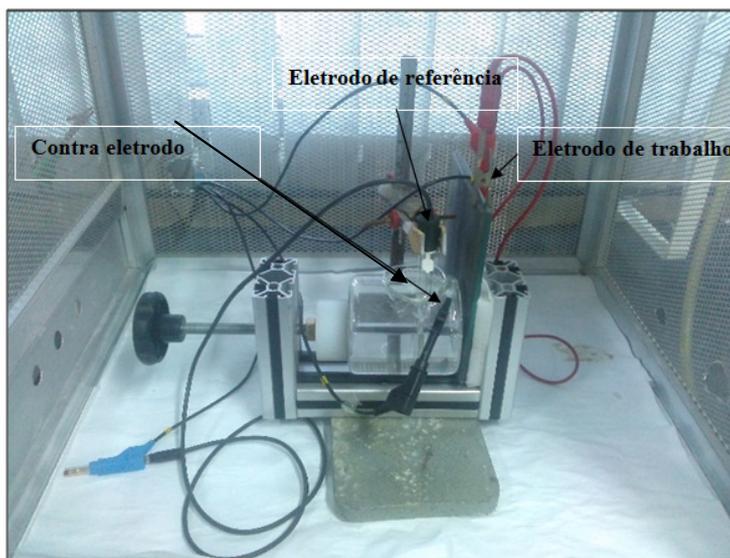


Figura 4-12- Célula convencional empregada para o ensaio eletroquímico de polarização potencioestática aplicada no aço revestido com nióbio e na placa de quartzo revestida com Nióbio.

O resumo das etapas realizadas para a caracterização dos revestimentos está representado no fluxograma ilustrado na Figura 4-13:

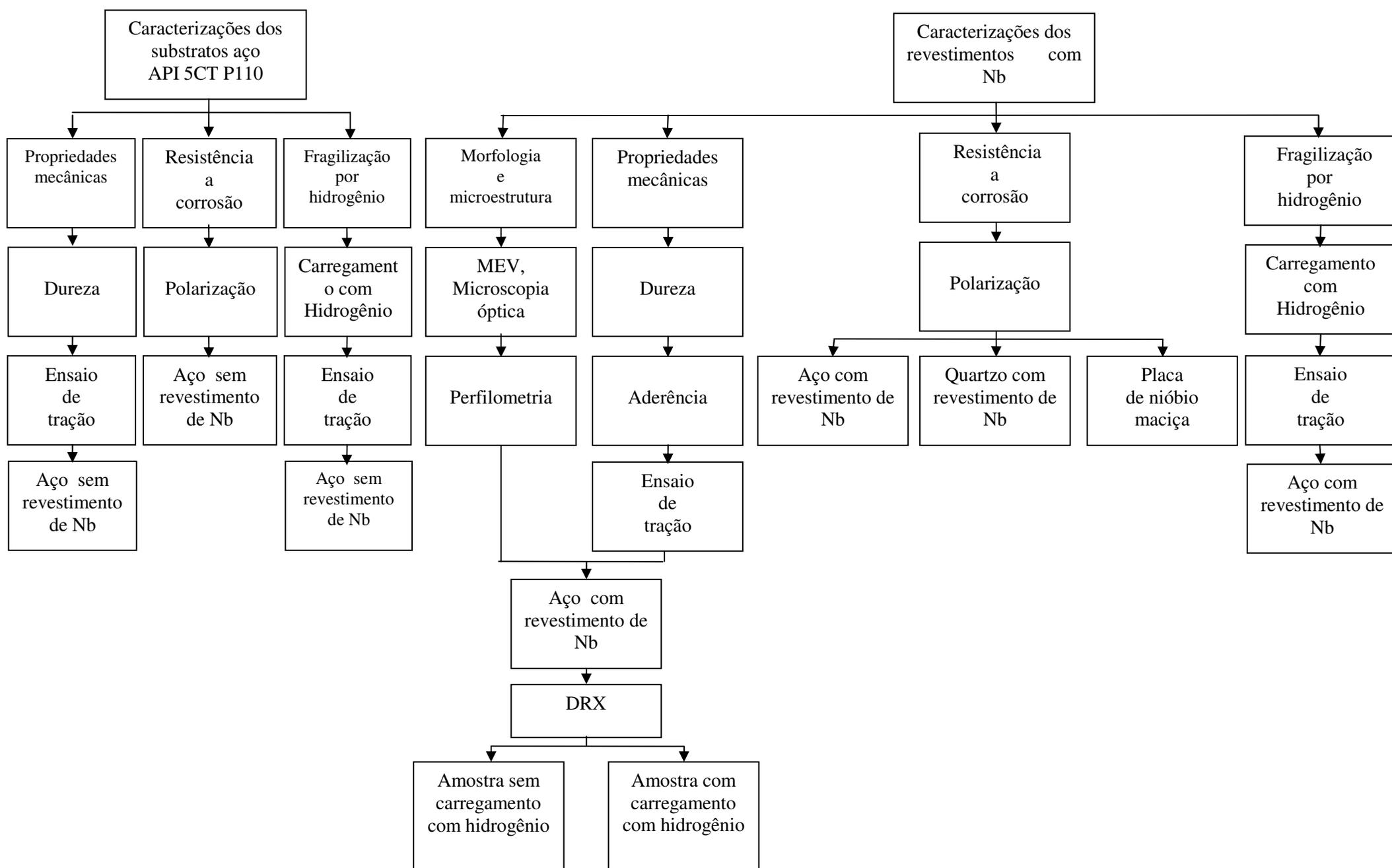


Figura 4-13 - Caracterizações realizadas do substrato e do revestimento com nióbio.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 5.1 Análise do aço API 5CT P110

Os resultados apresentados na Tabela 5-1 mostram a composição química realizada por espectroscopia de emissão ótica, podendo ser comparado com a especificação API (FREIRE, 2002) encontrada na Tabela 5-2, pois a composição percentual dos elementos químicos se situam na faixa de valores determinados pela norma (ISO/FDIS QQ960:2010 E).

Tabela 5-1 – Composição química do material estudado obtida por espectrometria de emissão óptica.

API 5CT P110	C (% peso)	Mn (% peso)	P (% peso)	S (% peso)	Cr (% peso)	Mo (% peso)	Ni (% peso)
	0,30	0,65	0,02	0,01	1,01	0,20	0,17

Tabela 5-2 - Composição química do material estudado conforme especificação (Adaptado da especificação ISO/FDIS 11960:2010(E)).

API 5CT P110	C (% peso)		Mn (% peso)		P (% peso)		S (% peso)		Cr (% peso)		Mo (% peso)		Ni (% peso)	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
	0,26	0,35	0,40	0,70	-	0,02	-	0,01	0,80	1,10	0,15	0,25	-	0,20

A avaliação das propriedades mecânicas foi realizada através de ensaio de tração no LAPEC, conforme mostra a curva tensão x deformação da Figura 5-1 e a Tabela 5-3.

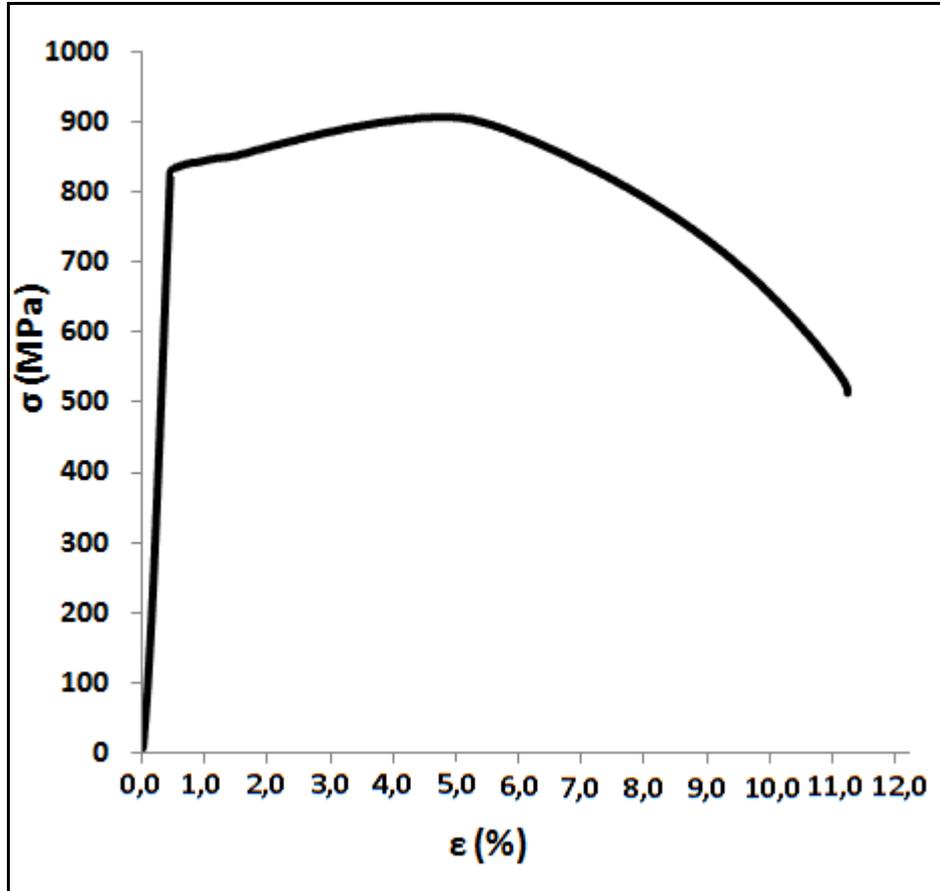


Figura 5-1- Gráfico tensão x deformação do aço API 5CT P110.

Tabela 5-3 – Valores das propriedades mecânicas do aço API 5CT P110 obtidos no ensaio de tração.

Valores obtidos no ensaio	
Propriedade mecânica	Valores obtidos
Resistência à tração	928 MPa
Limite de escoamento	840 MPa
Alongamento máximo	11,32%

Avaliando os valores obtidos e comparando com a norma (ISO/FDIS 11960:2010 E) (Tabela 3-2), pode-se ver que os valores estão dentro do esperado para a resistência à tração onde o valor mínimo que a norma especifica é de 862 MPa. O limite de escoamento mensurado também atende a especificação da norma, pois apresenta valor de 840 MPa que está entre faixa especificada que é de 758 MPa a 965 MPa.

A partir da análise metalográfica, Figura 5-2 é possível observar, a microestrutura do aço, que é formada, basicamente, por martensita revenida (região clara) com a presença de bainita em menor teor (região escura). Essa é a estrutura esperada para um substrato de aço API 5CT P110 que sofreu tratamento térmico de têmpera seguido de revenimento.

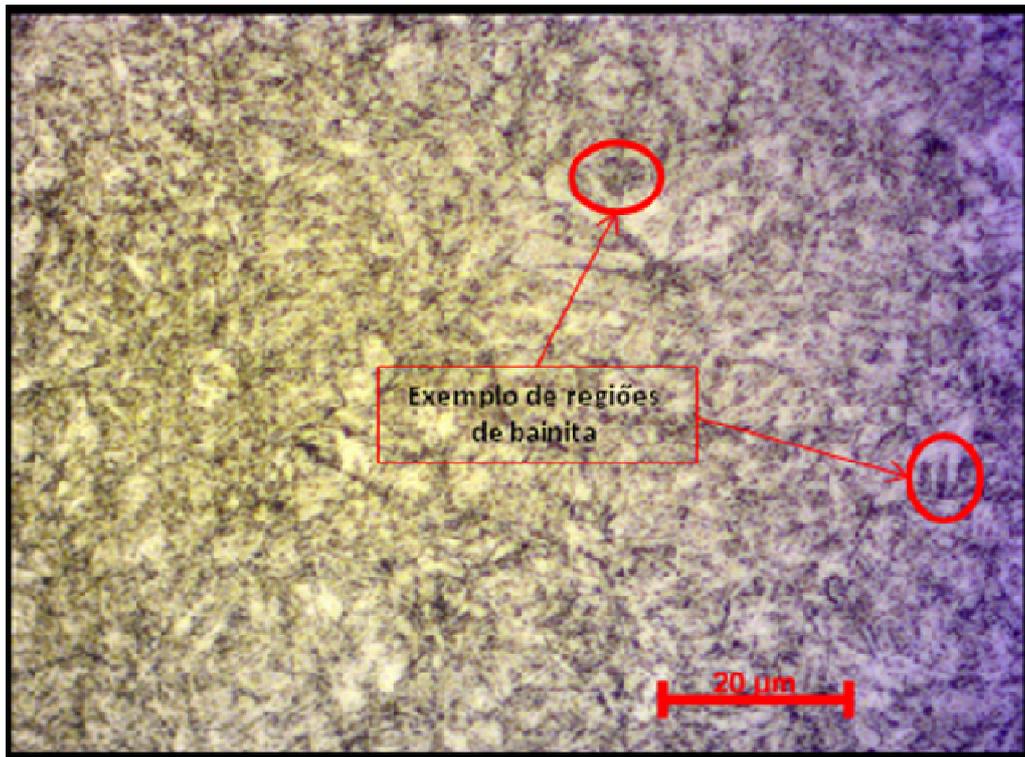


Figura 5-2 - Microestrutura do aço API 5CT P110 martensita revenida com a presença de bainita em menor teor (ataque com Nital 2%).

## 5.2 Análise do pó de nióbio

A composição química do pó, fornecida pela CBMM (fornecedor do pó de Nb usado), indica a presença majoritária de nióbio e um pequeno teor de oxigênio e nitrogênio Tabela 5-4.

Tabela 5-4 – Composição química do pó de Nb, obtida pelo fornecedor.

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

A análise de difração de raios X identificou e confirmou a presença de nióbio e de nitrogênio (nitreto de nióbio), não revelando a presença do oxigênio, conforme mostra a Figura 5-3.

É possível que antes da moagem o nióbio tenha sido nitretado ou colocado em nitrogênio líquido para ficar frágil e quebrar, facilitando a formação do pó na granulometria fornecida, esta informação foi obtida através de contato com funcionário da Mineradora CBMM (CBMM, 2014).

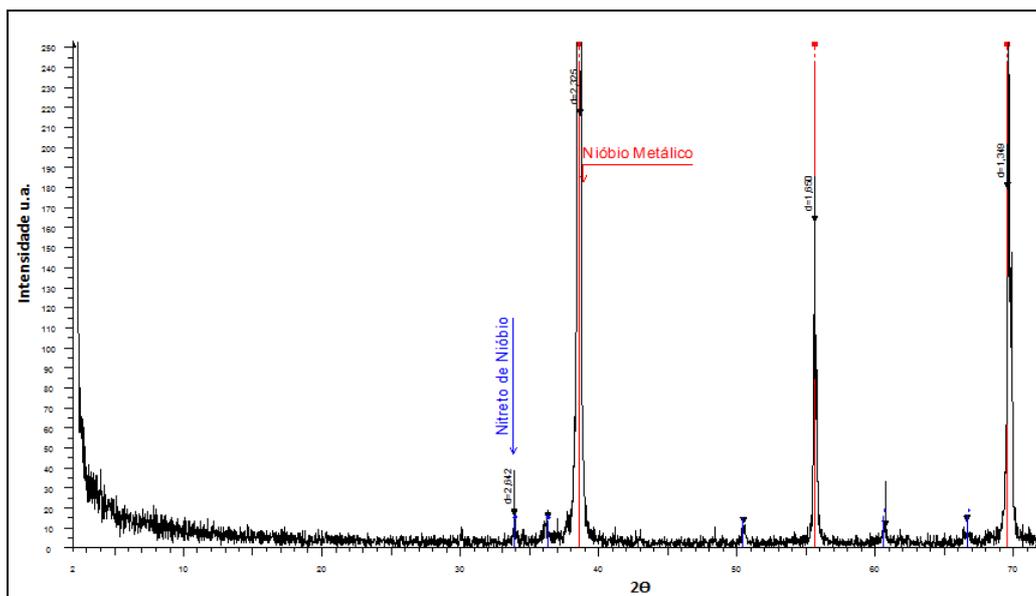


Figura 5-3 - Difratograma do pó de nióbio.

A partir da análise de distribuição granulométrica do pó de nióbio Figura 5-4, pode-se observar que as partículas apresentam uma ampla faixa de distribuição com tamanho médio de 38  $\mu\text{m}$  (D50 informado pelo aparelho). Para este trabalho visando melhores resultados no processo de aspersão foi limitado o uso de partículas com granulometria até 45  $\mu\text{m}$ .

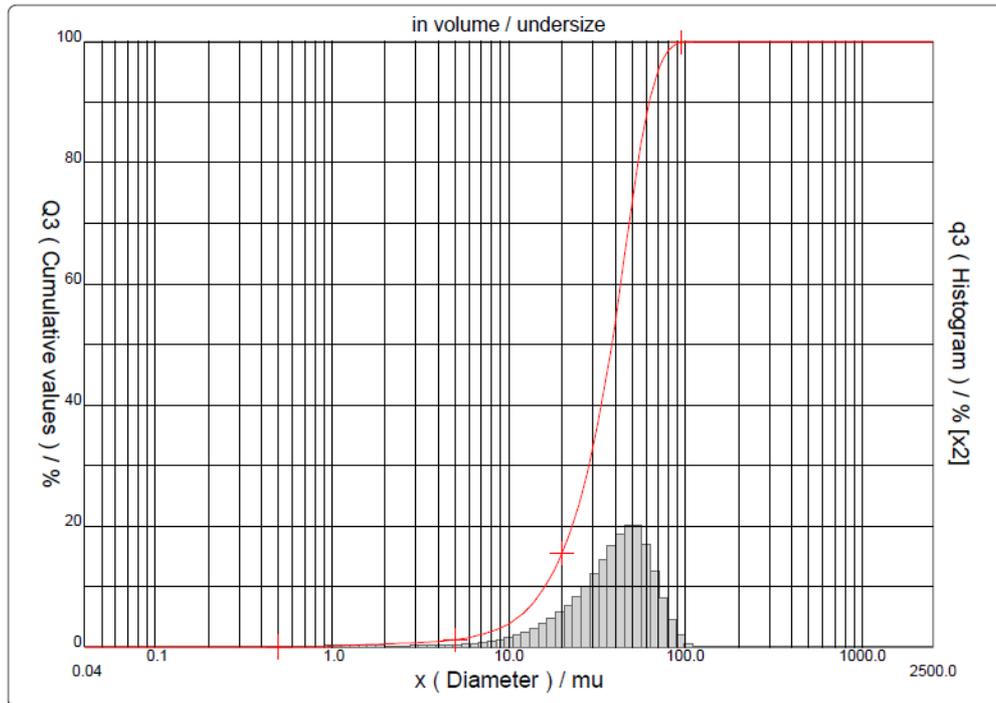


Figura 5-4 - Distribuição granulométrica das partículas de Nb.

Após realizar a análise com o MEV, verificou-se que as partículas do pó de nióbio apresentam uma geometria irregular (Figura 5-5).

Além disso, as partículas são heterogêneas em relação ao tamanho, pois apresentam partículas com tamanho de até 100  $\mu\text{m}$  (Figura 5-5). O aspecto macroscópico, conforme recebido, do pó de nióbio pode ser visto na Figura 5-6.

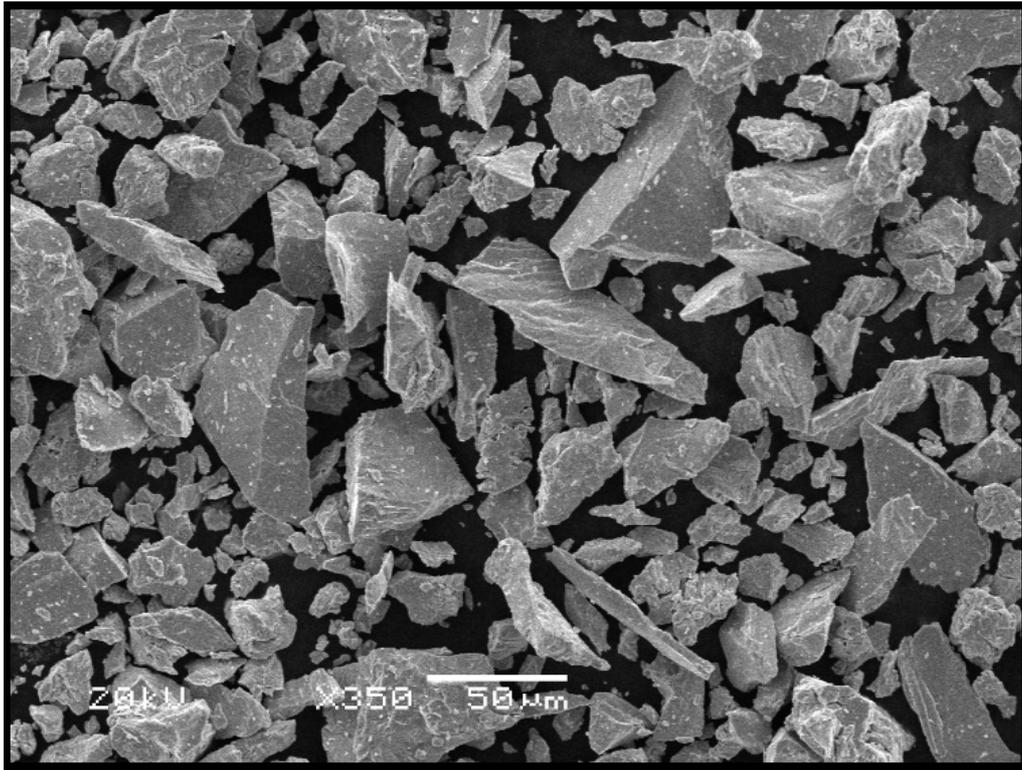


Figura 5-5 - Morfologia irregular do pó de nióbio obtida por MEV.



Figura 5-6 - Aspecto do pó de nióbio, como recebido.

## 5.3 Caracterização microestrutural e composição do revestimento

### 5.3.1 Microscopia ótica

A imagem obtida por microscopia ótica (Figura 5-7) da seção transversal da amostra de aço revestido com nióbio, sem ataque químico, mostrou a presença de regiões escuras e claras. Isto provavelmente deve estar relacionado a desníveis ou defeitos da camada de nióbio aspergido. Para a determinação da espessura do revestimento, empregou-se o software Image J para análise de imagem. Pode-se ver que a espessura média do recobrimento, se aproxima de 100  $\mu\text{m}$ .

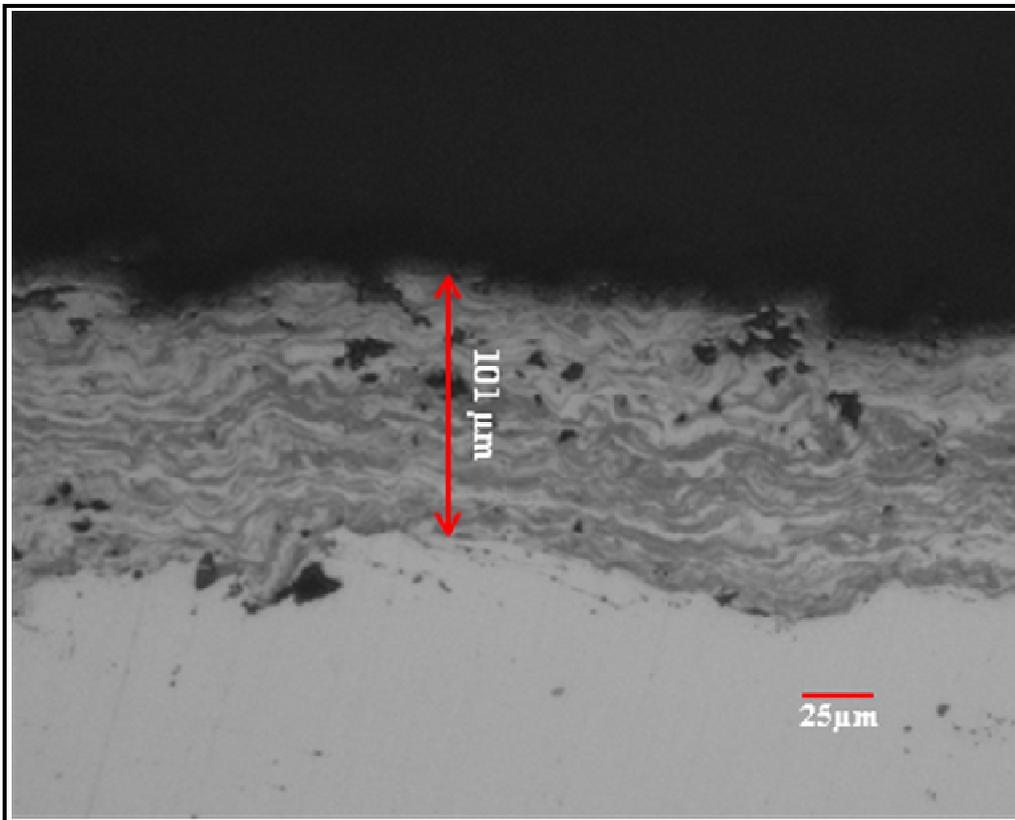


Figura 5-7 - Microscopia transversal do revestimento de nióbio.

### **5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) - API 5CT P110 revestido com Nb (amostra com geometria retangular)**

A Figura 5-8 mostra a superfície do revestimento obtido na barra retangular, a imagem foi obtida na região de topo da camada aspergida.

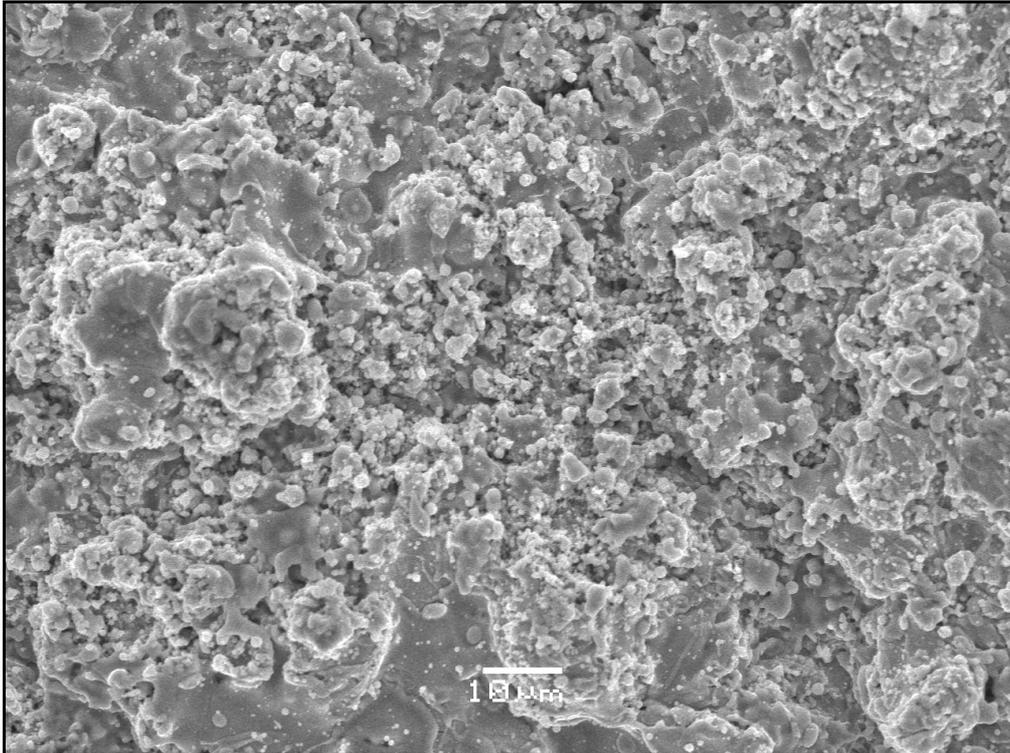


Figura 5-8 - Imagem de topo obtida no MEV para a superfície do revestimento da amostra com geometria retangular.

### **5.3.3 Perfilometria**

A Figura 5-9 mostra a imagem em três dimensões da superfície do substrato usinado e sem jateamento.

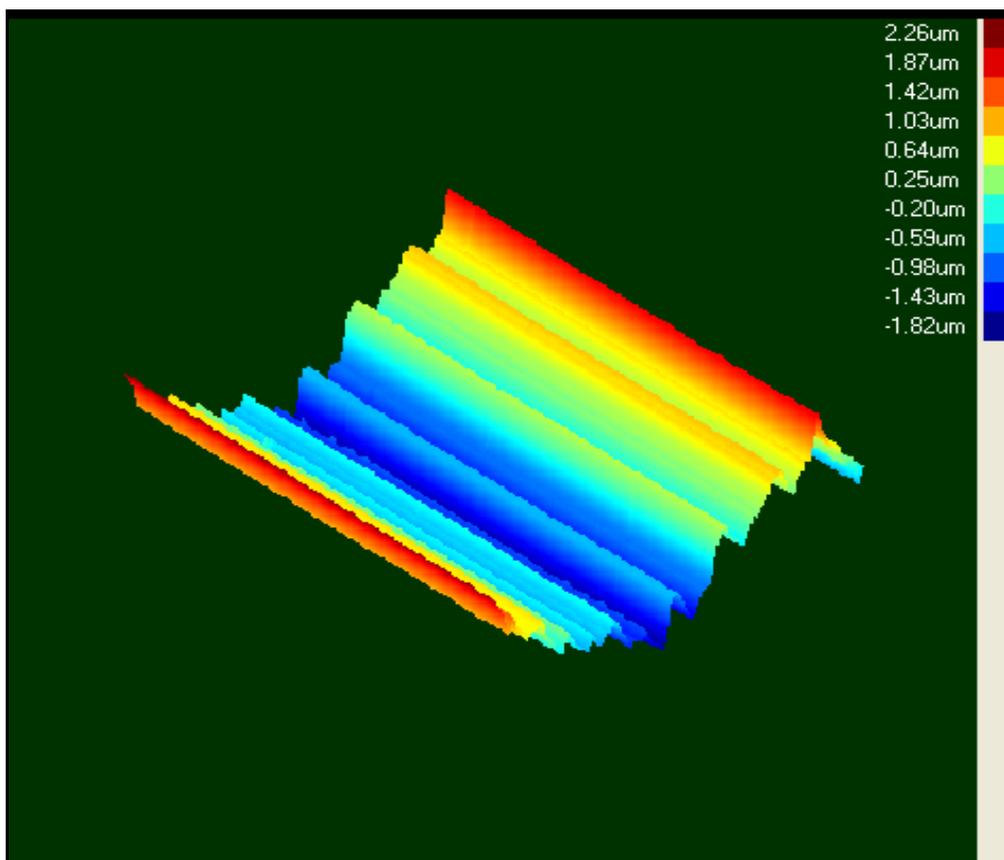


Figura 5-9 - Imagem em 3D obtida por perfilometria de contato na superfície usinada.

A rugosidade da superfície jateada influencia na adesão do revestimento ao substrato, conforme norma N-2568 da Petrobras (PETROBRAS, 2004) , a qual recomenda que a rugosidade superficial da superfície jateada ( $R_y$ ) esteja entre 75 e 120  $\mu\text{m}$ .

A partir da análise por perfilometria (Figura 5-10 e Tabela 5-5) foi possível determinar o valor de  $R_y$  próximo de 42  $\mu\text{m}$  para o aço jateado. Apesar da recomendação da norma citada anteriormente, foi utilizado a rugosidade de 42  $\mu\text{m}$  para o aço jateado já que esta rugosidade é usada como parâmetro comercial, e empregada nos substratos antes de passar pelo processo de revestimento por aspensão térmica na empresa que realiza aplicações de revestimentos metálicos.

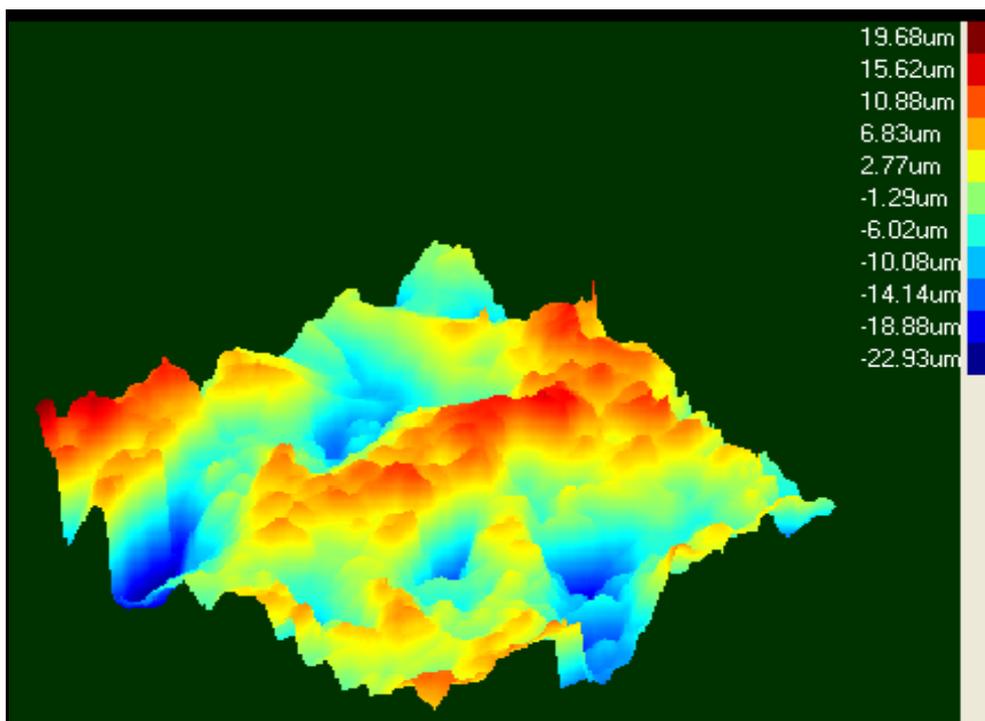


Figura 5-10 - Imagem em 3D obtida por perfilometria de contato na superfície após jateamento.

Os revestimentos apresentam elevada rugosidade (Figura 5-11, Tabela 5-5), comprovando que o processo de aspensão térmica deixa uma superfície um pouco mais irregular que a superfície do aço jateado.

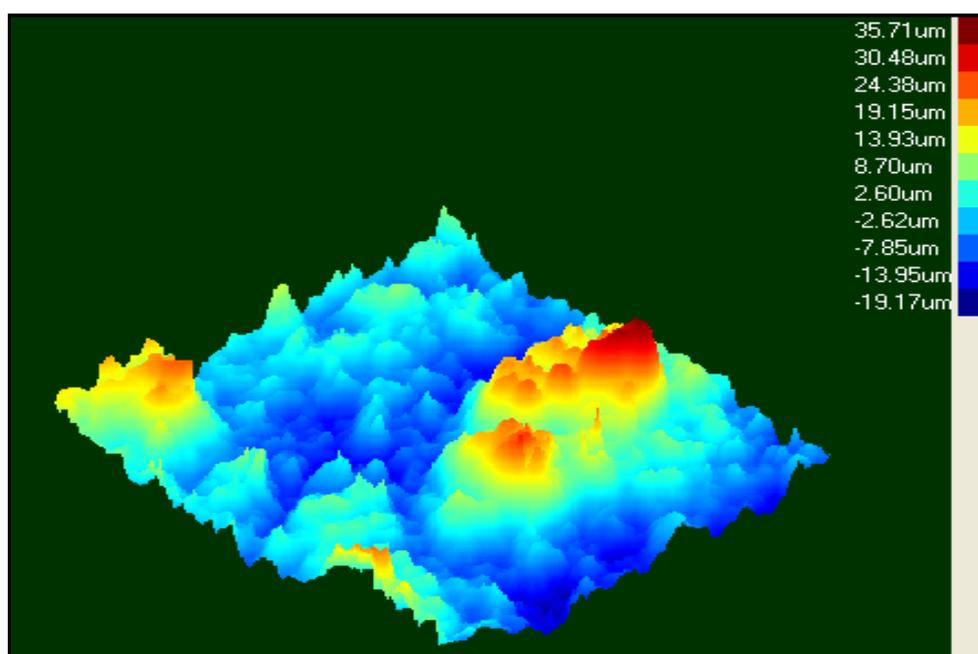


Figura 5-11 - Imagem em 3D obtida por perfilometria da superfície do revestimento.

Os valores de rugosidade  $R_y$  obtidos ficaram na ordem de 54  $\mu\text{m}$ , ou seja, maiores que o valor de rugosidade obtido para o substrato jateado conforme a Tabela 5-5.

Tabela 5-5 - Rugosidade dos sistemas estudados.

Sistema	Rms ( $\mu\text{m}$ ) Médio	Desvio Padrão	Ra ( $\mu\text{m}$ ) Médio	Desvio Padrão	$R_y$ ( $\mu\text{m}$ ) Médio	Desvio Padrão
Aço Usinado	3,27	0,46	2,53	0,53	17,35	1,35
Aço Jateado	6,71	0,66	5,36	0,54	42,68	6,01
Aço c/ Revestimento	8,94	0,42	6,99	0,4	54,88	3,08

### 5.3.4 Difração de Raios X (DRX)

Com o objetivo de avaliar a formação de possíveis óxidos, hidretos ou nitretos no revestimento de nióbio metálico depositados por aspersão térmica, foi realizado ensaio de difração de raios-X (DRX) nos revestimentos.

A Figura 5-12 apresenta o difratograma da amostra revestida que não sofreu carregamento prévio com hidrogênio. Para esta amostra foram identificadas as presenças de nitreto ( $\text{Nb}_5\text{N}_6$ ), hidreto ( $\text{NbH}$ ) e óxidos ( $\text{NbO}$  e  $\text{FeNbO}_4$ ).

Em relação à identificação do  $\text{Nb}_5\text{N}_6$ , provavelmente seja atribuída a existência de um percentual de nitreto de nióbio no pó fornecido pela CBMM, conforme abordado no item 5.2. Como também se usa um gás de arraste de nitrogênio, a intensificação da presença desse composto na camada aspergida deve ser considerada.

Segundo (JUNIOR, 2011) 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.

Segundo (AGUILA, 2009) um dos gases utilizados para o processo de aspersão térmica por HVOF é o hidrogênio. Nesse trabalho foi utilizado o propano, que por ser um hidrocarboneto também possui hidrogênio na molécula. Provavelmente o NbH detectado no difratograma, deve a sua formação em virtude do processo de aspersão.

Em relação ao  $\text{FeNbO}_4$ , já que o processo de aspersão, praticamente não possui diluição entre a camada e o substrato, sua presença, provavelmente pode ser atribuído ao feixe de raio X ter alcançado um poro ou uma região menos espessa da camada revestida.

A Figura 5-13 apresenta o difratograma da amostra revestida que sofreu carregamento prévio com hidrogênio. Para esta amostra foram identificadas as presenças de nitreto ( $\text{Nb}_5\text{N}_6$ ), hidreto (NbH), óxido ( $\text{FeNbO}_4$ ) e Fe.

Em relação à identificação do  $\text{Nb}_5\text{N}_6$ , provavelmente seja atribuída a existência de um nitreto no pó fornecido pela CBMM, conforme abordado no item 5.2, ou formado pelo próprio processo de aspersão térmica, conforme já comentado em relação ao difratograma da Figura 5-12.

Em relação à presença  $\text{FeNbO}_4$  e de Fe, provavelmente deve ser atribuído ao feixe de raio X alcançar o substrato através de um poro ou uma região menos espessa da camada revestida.

Em relação à presença do composto hidreto de nióbio, NbH, não pode se afirmar que sejam formados durante o carregamento com hidrogênio, já que os mesmos picos aparecem no difratograma da camada antes do carregamento. É mais provável que a formação desse hidreto tenha ocorrido durante o processo de aspersão. No entanto, mais estudos devem ser realizados para elucidar se há ou não formação de hidretos de nióbio durante o carregamento com hidrogênio.

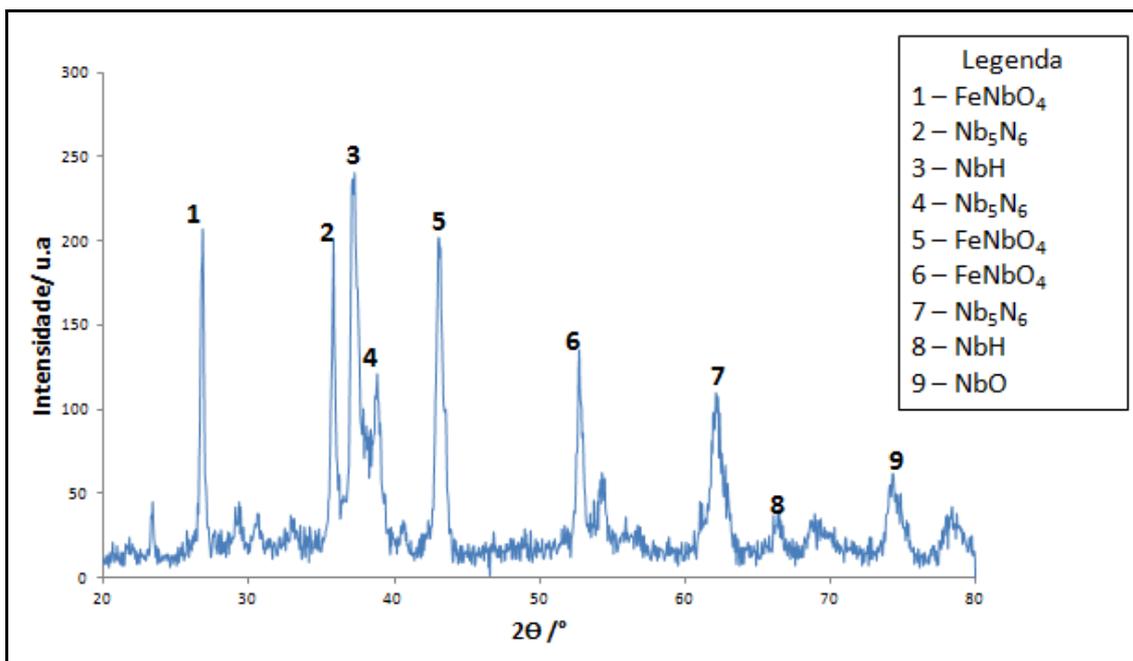


Figura 5-12 - Difratoograma do revestimento de nióbio da amostra que não sofreu carregamento prévio com hidrogênio.

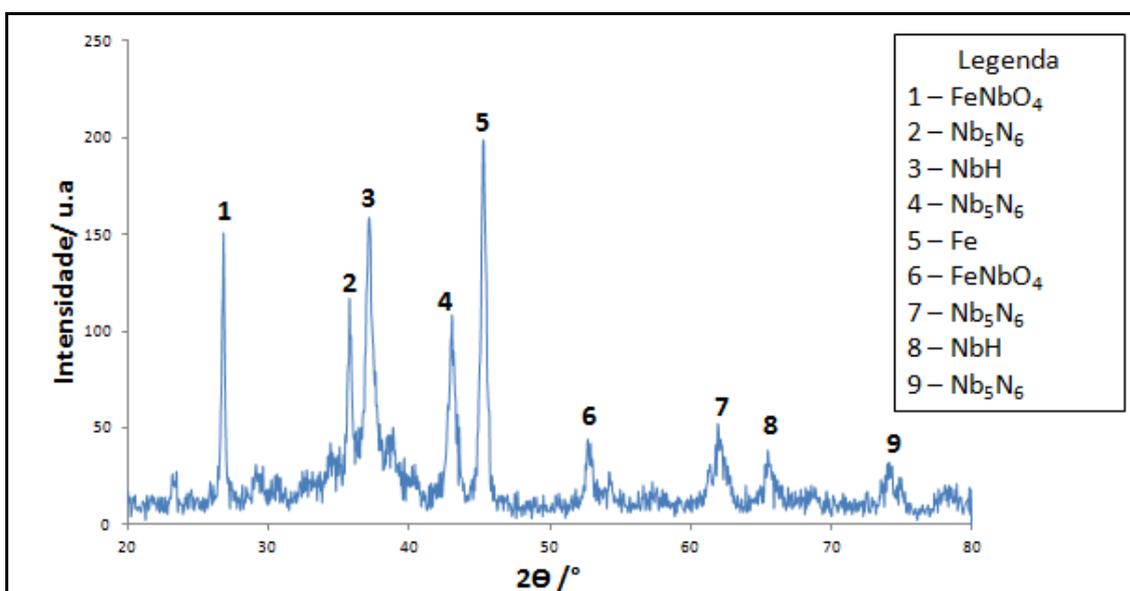


Figura 5-13 - Difratoograma do revestimento de nióbio da amostra que sofreu carregamento prévio com hidrogênio.

### 5.3.5 Dureza

Foram realizados ensaio de microdureza Vickers. No revestimento, as indentações foram feitas somente na camada em seção transversal, onde foram observadas apenas diferenças aleatórias de dureza ao longo do perfil, sendo então feita a média e o desvio padrão. A Tabela 5-6 fornece os resultados obtidos neste trabalho. A Tabela 5-7 fornece resultados de dureza do estudo realizado por Jair Junior (JUNIOR, 2011) que utilizou o mesmo processo de aspensão térmica por HVOF. Percebe-se ao comparar os resultados obtidos no revestimento que o presente trabalho apresentou uma dureza superior em relação ao trabalho citado, sendo possível atribuir este aumento de dureza, como resultado das alterações dos parâmetros do processo de aspensão, conforme mostra a Tabela 5-8. A presença de óxidos, nitretos e hidretos, comentados no item 5.3.4, devem ser contribuído para o aumento da dureza da camada, em relação ao nióbio maciço, já que são compostos sabidamente muito duros e frágeis.

Os parâmetros de processo de aspensão foram levemente alterados para obter-se um revestimento melhor constituído e com espessuras inferiores em relação a estudo de Jair Junior.

Tabela 5-6 – Microdureza Hv dos sistemas estudados, (carga de 300g, 15s de indentação).

Sistema	Aço API 5CTP110		Revestimento de Nb (amostra 1)	Revestimento de Nb (amostra 2)	Revestimento de Nb (amostra 3)
	Ponto	Valor	Valor	Valor	Valor
Microdureza (Hv)	1	280	1010	927	763
	2	284	858	803	898
	3	278	745	999	985
	4	279	943	830	830
	Média	280	889	890	869
Desvio Padrão (Hv)		3	114	90	95
Média da microdureza dos revestimentos (Hv)			883		

Tabela 5-7 – Microdureza Hv sistemas estudados adaptado de Jair Júnior (JUNIOR, 2011) (carga de 500g, 15s de indentação).

Sistema	Aço API 5I X70	Aço c/ revestimento de Nb
Microdureza Hv	247	625
Desvio Padrão (Hv)	3	108

Tabela 5-8 – Tabela de comparação dos parâmetros utilizados na Dissertação Atual e na Dissertação de (JUNIOR, 2011).

<b>Parâmetros Utilizados</b>		
<b>Parâmetros Utilizados</b>	<b>Dissertação Atual</b>	<b>Dissertação (JUNIOR, 2011)</b>
<b>Vazão de oxigênio (L.min<sup>-1</sup>)</b>	<b>205</b>	<b>252</b>
<b>Vazão de propano (L.min<sup>-1</sup>)</b>	<b>85</b>	<b>68</b>
<b>Vazão de ar comprimido (L.min<sup>-1</sup>)</b>	<b>225</b>	<b>302</b>
<b>Vazão de nitrogênio - gás de arraste (L.min<sup>-1</sup>)</b>	<b>80</b>	<b>65</b>
<b>Pressão de oxigênio (psi)</b>	<b>178</b>	<b>178</b>
<b>Pressão de propano (psi)</b>	<b>116</b>	<b>116</b>
<b>Pressão de ar comprimido (psi)</b>	<b>116</b>	<b>116</b>
<b>Pressão de nitrogênio - gás de arraste (psi)</b>	<b>180</b>	<b>166</b>
<b>Distância de aspersão (mm)</b>	<b>300</b>	<b>200</b>
<b>Taxa de deposição (g.min<sup>-1</sup>)</b>	<b>41</b>	<b>38</b>
<b>Velocidade da pistola (m.s<sup>-1</sup>)</b>	<b>0,2</b>	<b>0,2</b>
<b>Número de camadas</b>	<b>5</b>	<b>7</b>

### 5.3.6 Teste de aderência

Foi realizado o ensaio de dobramento na amostra com revestimento. A mesma foi dobrada com o objetivo de atingir até 180° (em forma de U) de forma que a face revestida ficasse do lado tracionado do corpo de prova, conforme mostra a Figura 5-14. O ensaio foi encerrado quando ocorreu o deslocamento do revestimento, quando a amostra atingiu 115° mesmo o ensaio solicitando 180°. Não foi realizado o ensaio de aderência conforme especifica a norma ASTM C633 que se aplica para revestimentos gerados por aspersão térmica, devido às dimensões do tubo que apresentava uma

espessura de 12,7 mm, impossibilitando a confecção do corpo de prova que atendesse a mesma, pois solicita um CP de geometria circular de 25,4 mm de diâmetro, conforme citada anteriormente no item 3.4.3.

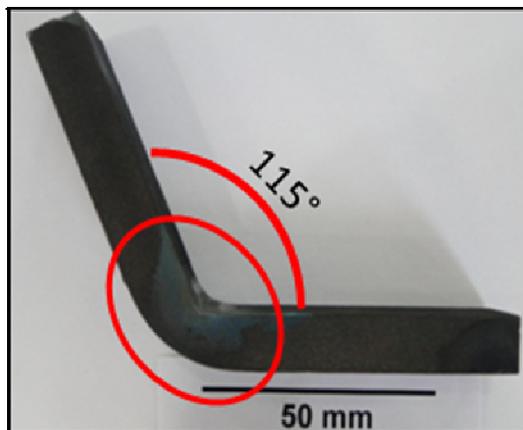


Figura 5-14 - Amostra ensaiada em dobramento até a ocorrência de deslocamento.

O deslocamento observado para o revestimento deve ter ocorrido em virtude da severidade do ensaio de dobramento, ou a amostra ensaiada foi muito espessa para avaliar a aderência do revestimento com a espessura de revestimento empregada.

No entanto, como pode-se ver na Figura 5-15, a imagem obtida após a tração, os revestimentos apresentaram uma boa ancoragem ao substrato, considerando que os mesmos acompanharam a deformação da peça sem ocasionar o deslocamento, procurando apenas fissuras na camada ao longo da zona útil. Provavelmente a ausência de deslocamentos no ensaio de tração esteja relacionada à baixa velocidade de deformação desse ensaio ( $1,5 \times 10^{-3}$  mm/min) ao contrário do ensaio de dobramento, onde a velocidade de deformação é muito maior.



Figura 5-15 - Aspecto do revestimento da amostra após ensaio de tração, sem deslocamentos.

### 5.3.7 Resultado dos testes de porosidade

Os resultados da análise da porosidade das amostras que foram ensaiadas estão apresentados na Tabela 5-9.

Conforme os resultados obtidos pode-se afirmar que o revestimento atende a norma (ASTM E2109-01), pois refere-se a porosidade em um revestimento gerado a partir do processo de aspersão, em termos comerciais usualmente utiliza-se um valor máximo de 2% de porosidade para a aprovação de um revestimento, indicando que as camadas de revestimentos, em termos morfológicos, estão de acordo com os parâmetros escolhidos nesse trabalho.

Tabela 5-9 – Resultados da porosidade.

Amostra	Porosidade	Unidade
1	1,32	%
2	0,85	%

## 5.3.8 Resistência a corrosão

### 5.3.8.1 Polarização potencioestática

A Figura 5-16 mostra as curvas de polarização obtidas. Foi possível verificar, primeiramente, quando se observa o resultado da placa de nióbio, que este apresenta um potencial de corrosão bastante nobre e excelente resistência à corrosão, pois mostra um extenso comportamento passivo com correntes da ordem de  $4 \mu\text{A}$  aproximadamente por uma extensão de 1000 mV, sem apresentar corrosão por pites na faixa de potencial ensaiada.

Quando se compara o material inerte com revestimento de nióbio obtido por aspensão térmica com o Nb maciço, percebe-se que o revestimento que está sobre o material inerte apresentou um potencial de corrosão mais ativo e desenvolveu densidades de correntes (na região anódica) com valores bem mais altos de densidade de corrente. Em potenciais próximos ao do E de corrosão (por exemplo  $E = -190\text{mV}$ ) do Nb maciço, chega-se a valores de corrente até 25 vezes menores que na camada de nióbio depositada por aspensão sobre um material inerte. Além disso, a passividade apresentada no nióbio aspergido é bem menos efetiva que a da placa de nióbio maciça. Isso provavelmente se deve a fatores como:

- Presença de óxido de Nb no revestimento (MOTTA, 2011);
- Maior área superficial devido à maior rugosidade (conforme perfilometria) (GRAVALOS, MARTINS, DINIZ, & MEI, 2010);
- Contaminantes inerentes ao processo de aspensão térmica (PAREDES R. S., 1998);
- Possível modificação local do eletrólito na superfície rugosa e porosa da camada de Nb (BRANDOLT, 2014).

Quando se compara a curva de polarização do aço com revestimento com aquela do aço sem revestimento, percebe-se para o aço revestido com nióbio apresenta um menor valor de densidade de corrente (na região anódica), mas para altos valores de

corrente. No entanto o potencial de corrosão é mais ativo quando se compara com o do aço sem revestimento.

Este comportamento já foi observado no trabalho de Motta (MOTTA, 2011).

Segundo Motta (MOTTA, 2011), é difícil compreender o comportamento eletroquímico dos revestimentos. A inclusão de oxigênio durante o processo de aspersão dos revestimentos e a formação de óxidos de nióbio (NbO e NbO<sub>2</sub>), aliado a uma possível curva catódica (reações de redução mais lentas sobre o revestimento) e aos defeitos de porosidade e trincas que expõe o substrato formando pilhas de corrosão desfavoráveis pode, teoricamente, causar o comportamento mais ativo (potencial de corrosão) dos mesmos.

Pode-se observar que o comportamento do aço recoberto com Nb apresenta um comportamento mais próximo do comportamento do substrato do que da placa maciça de Nb, ou mesmo do comportamento do nióbio depositado sobre o substrato inerte. Em parte, isso se deve ao fato da própria camada de Nb apresentar uma densidade de corrente várias vezes maior que aquela observada para a placa maciça de Nb, e em parte, também está relacionado com a presença de porosidades, que mesmo estando dentro da norma e o valor comercialmente usual (menor que 2%) pode estar associada a poros passantes permitindo que o meio eletroquímico atinja, e reaja com o substrato de aço (JUNIOR, 2011).

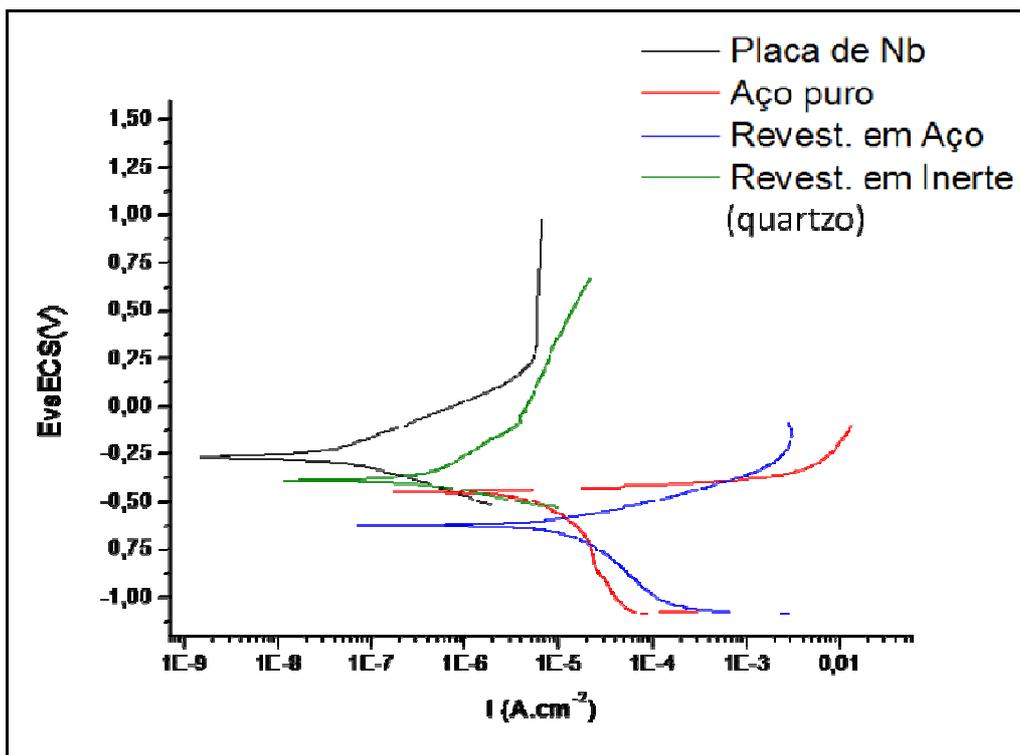


Figura 5-16 - Curvas de polarização dos sistemas estudados.

Tabela 5-10 – Dados de corrosão para todos os sistemas estudados (obtidos pelo software Corrview).

Amostra	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega$ /cm <sup>2</sup> )
Placa maciça de Nb	$4,80 \times 10^{-8}$	-250	$8,55 \times 10^5$
Quartzo revestido com Nb	$4,50 \times 10^{-7}$	-375	$8,80 \times 10^4$
API 5CT P110 sem Revestimento	$6,25 \times 10^{-6}$	-437	$6,20 \times 10^3$
API 5CT P110 Revestido	$4,15 \times 10^{-6}$	-625	$7,60 \times 10^3$

### **5.3.9 Quantificação do efeito barreira da camada de Nb ao ingresso de hidrogênio ao substrato de aço**

#### **5.3.9.1 Ensaio de tração com e sem carregamento prévio com hidrogênio**

Os resultados dos ensaios de tração aparecem nas curvas do gráfico tensão deformação, da Figura 5-17 onde apresenta-se um comparativo entre o aço API 5CT P110 sem influência da presença de hidrogênio, que é representado pela curva de número 1 e o aço API 5CT P110 carregado com hidrogênio, previamente à tração, que é representado pela curva de número 2.

Quando se analisa as curvas do gráfico percebe-se que a curva do aço API 5CT P110 sem influência da presença de hidrogênio, apresenta a deformação esperada segundo a ISO/FDIS 11960:2012 (E), ou seja, apresenta um limite de escoamento de 830 MPa, a resistência à tração de 906 MPa e deformação total de 11,32%.

A curva de número 2 do gráfico representa o material que ficou previamente exposto ao eletrólito, ou seja, ficou submetido ao ingresso de hidrogênio através da aplicação de uma densidade de corrente catódica de 100 mA/cm<sup>2</sup>, por 24 h.

Na região elástica, o hidrogênio parece não influenciar o comportamento do aço nem a tensão de escoamento do mesmo. No entanto, na região de deformação plástica do gráfico percebe-se que a resistência à tração reduz para o valor de 884 MPa e a ruptura ocorre em uma deformação total de apenas 3,53%.

Os valores obtidos pela curva de tração com carregamento prévio com hidrogênio (curva de número 2) em relação à curva de número 1 de tração sem hidrogênio indicam que o material com a presença de hidrogênio apresenta uma tenacidade de aproximadamente 69% menor do que o material sem a presença desse elemento, indicando que o material da curva de número 2 é mais frágil que o material da curva de número 1. Pode-se afirmar, portanto, que a entrada de hidrogênio pela exposição ao meio usado no carregamento causou fragilização por hidrogênio no aço API 5CT P110.

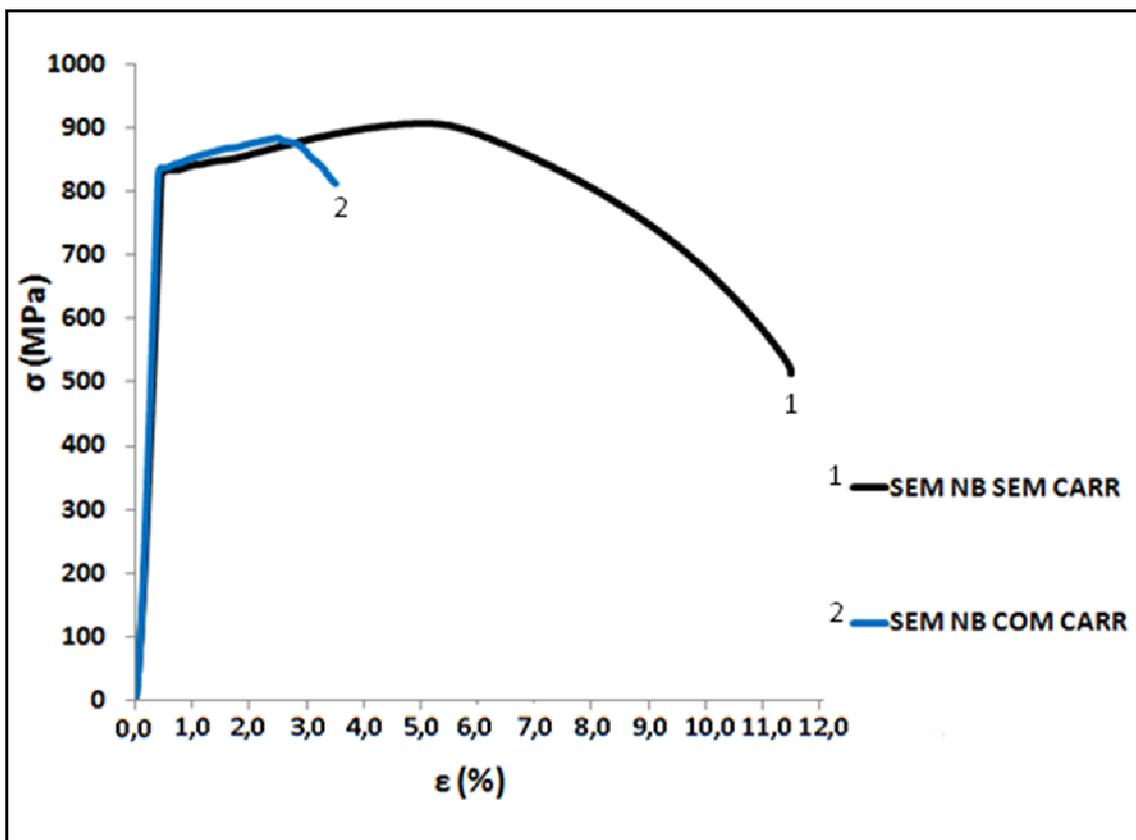


Figura 5-17 - Gráfico tensão x deformação – comparativo entre o aço sem carregamento e o aço com carregamento de hidrogênio.

A Figura 5-18, demonstra o comparativo entre o aço API 5CT P110 sem revestimento de nióbio, que é representado pela curva de número 1 e aço API 5CT P110 com revestimento de nióbio, que é representado pela curva de número 3, ambos os ensaios são realizados sem carregamento prévio com hidrogênio.

Quando observa-se as curvas do gráfico percebe-se que o revestimento de nióbio não proporcionou alterações severas no comportamento mecânico do aço, apesar da camada de nióbio apresentar um módulo de elasticidade bem menor (aproximadamente a metade) do que o módulo do aço além de ser bem mais frágil devido à sua elevada dureza o que poderia servir como indicadores de uma fratura prematura no aço (DESHPANDE, S. et al, 2005). No entanto, foi observada, apenas uma pequena diferença no alongamento, que deve estar relacionada às fissuras observadas na camada depositadas de nióbio que podem ter servido como concentradores de tensões e, portanto, como iniciadoras da fratura.

Não observou-se deslocamentos da camada de nióbio nos Cps aspergidos nos ensaios de tração. As curvas apresentaram resultados muito próximos, em relação às tensões, ou seja, ambas apresentam um limite de escoamento de 830 MPa, resistência à tração de 906 MPa, já o alongamento para o aço API 5CT P110 sem Nb apresentou uma deformação de 11,32% e o CP com revestimento de Nb apresentou uma deformação levemente menor, de 9,75%. Este valor, como já comentado, pode ser atribuído às microtrincas geradas na camada do revestimento, que podem atuar como concentradores de tensões, antecipando ou precipitando a fratura quando o Cp atinge o valor máximo de carga (DESHPANDE, S. et al, 2005). Além disso, esses valores próximos indicam que não houve uma significativa alteração do substrato e das propriedades mecânicas do mesmo após a aplicação do revestimento de Nb, pois não ocorreram alterações nos valores da tensão máxima e da tensão de escoamento do aço, o que confirma que as especificações mecânicas do aço API 5CT P110 (ISO/FDIS, 2010) continuam sendo estabelecidas em peças após o processo de aspersão térmica .

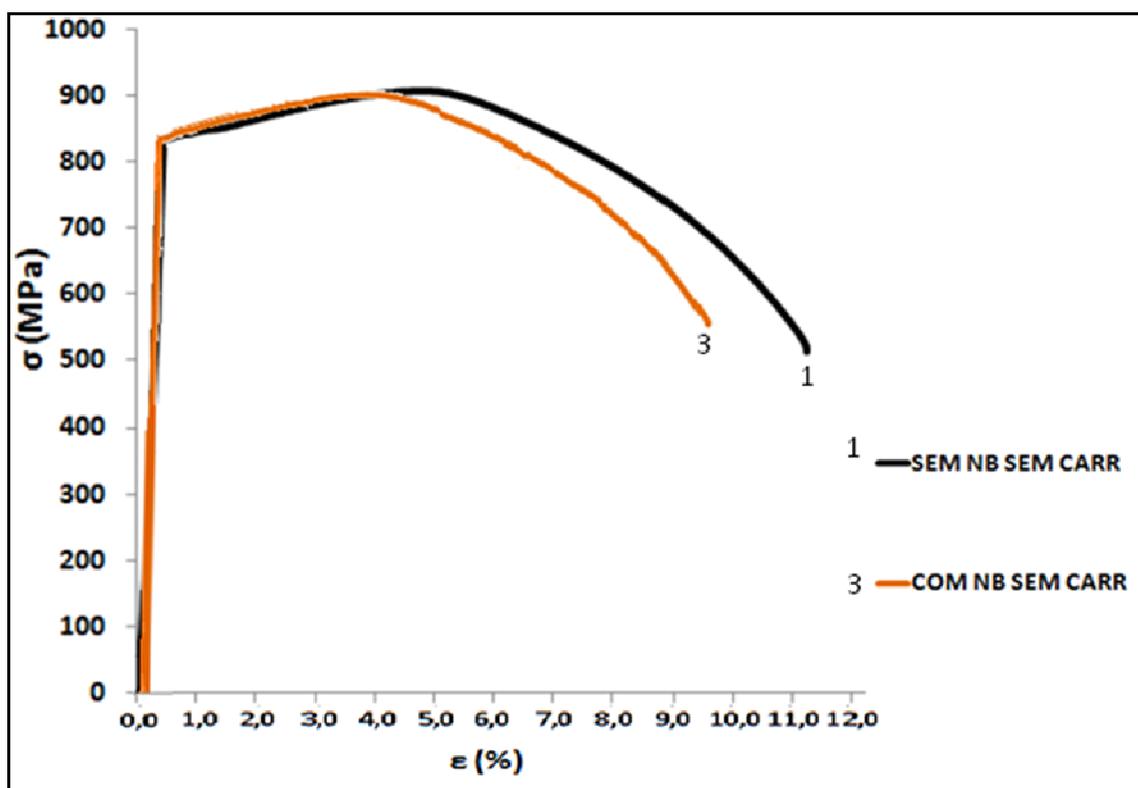


Figura 5-18 - Gráfico tensão x deformação – comparativo entre o aço sem revestimento e o aço com revestimento, ambos sem carregamento prévio.

A Figura 5-19, demonstra o comparativo entre o aço API 5CT P110 sem revestimento, que é representado pela curva de número 2 e aço API 5CT P110 com revestimento de nióbio, que é representado pela curva de número 4. Ambos os ensaios foram realizados com carregamento, ou seja, ficaram submetidos ao ingresso de hidrogênio a partir do eletrólito e da corrente catódica aplicada, durante o carregamento de hidrogênio antes do ensaio de tração.

Observando a curva do aço API 5CT P110 carregado com hidrogênio, previamente à tração, que é representado pela curva de número 2, conforme já citado, pode-se ver que a resistência à tração apresenta o valor de 884 MPa, o a tensão de ruptura apresenta um valor de 812 MPa e uma deformação total de 3,53%. Em contrapartida quando se verifica a curva que é representado pela curva de número 4, percebe-se um valor para limite de escoamento de 819 MPa, a resistência à tração de 890 MPa e uma deformação final de 9,43%.

Verifica-se que o material revestido, que foi submetido às mesmas condições de carregamento de hidrogênio do material sem revestimento, apresenta uma deformação total percentual de aproximadamente 167% maior do que o material sem revestimento, ou seja, apresenta uma ductilidade e tenacidade bem superior ao mesmo aço não revestido com nióbio.

Estes dados confirmam a eficácia do revestimento em funcionar como barreira ao ingresso de hidrogênio, já que não ocorreu o mesmo grau de fragilização que ocorreu no aço sem revestimento.

Quando comparamos a curva de número 3 (aço com revestimento e sem carregamento) e a curva de número 4 (aço com revestimento com carregamento) percebe-se que ocorre uma redução, na tenacidade do material, praticamente desprezível. Isto prova que o revestimento atuou como barreira contra a fragilização do material pelo hidrogênio, sendo que considerando um carregamento prévio ao ensaio de tração, esse efeito barreira foi muito próximo de 100%.

O mecanismo de atuação do Nb pode ser de duas formas:

- Sabe-se que o Nb é um forte formador de hidretos. Como mostrou-se anteriormente, a camada é de origem irregular e portanto apresenta uma área superficial bastante grande, além de um percentual de poros, onde a reação

entre o Nb e o hidrogênio atômico que esta difundindo ou passando, pode ocorrer formando hidretos e reduzindo a quantidade de hidrogênio disponível que pode atingir o substrato (SILVA A. G., 2007). Foi detectada presença de hidretos na difração de raio X realizada na camada aspergida após o carregamento com hidrogênio. No entanto os mesmos picos aparecem na difração realizada na camada antes do carregamento, indicando que esses compostos, são provavelmente formados durante o processo de aspersão, já que o combustível adotado no processo é o propano. Como essa técnica não é quantitativa, mais testes devem ser realizados para determinar se esse mecanismo é atuante ou não no efeito barreira observado.

- Efeito barreira, mecânico, que o hidrogênio necessita superar para atingir o aço que esta abaixo. Uma parte do hidrogênio pode permanecer preso nos interstícios da rede cristalina do recobrimento de Nb, ou mesmo adsorvido nos poros do revestimento (SILVA A. G., 2007).

Segundo os resultados de (VARGAS, LATORRE e URIBE, 2003) quanto maior o número de poros, menor é a difusividade do hidrogênio. A redução dessa difusividade em revestimentos nesta condição de grande porosidade pode ser atribuída ao comportamento destes espaços vazios, agindo como um local adequado para a recombinação dos átomos de hidrogênio, formando tanto moléculas de hidrogênio como outros compostos onde o hidrogênio faça parte e que possam ser formados, permanecendo presos e adsorvidos nesses locais e, portanto, sem condições de atingirem o substrato.

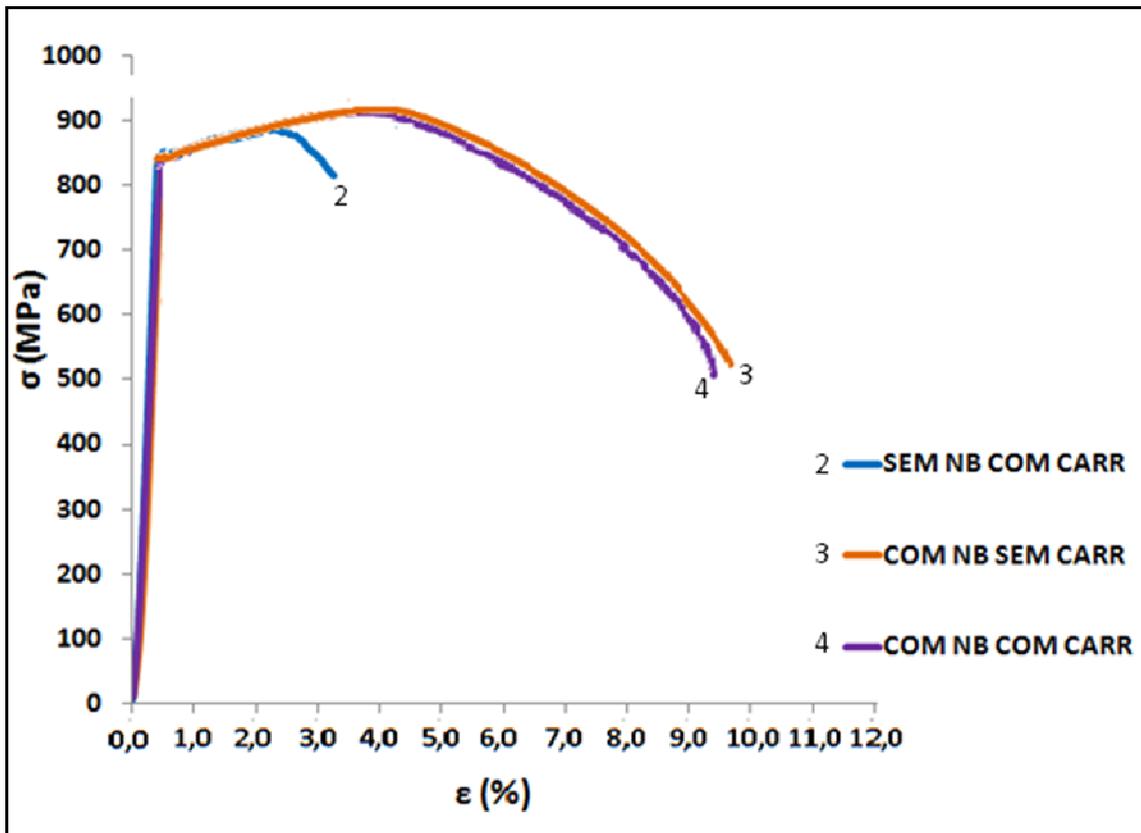


Figura 5-19 - Gráfico tensão x deformação – comparativo entre o aço sem revestimento com carregamento, o aço com revestimento com carregamento e aço com revestimento sem carregamento.

### 5.3.9.2 Ensaio com tração simultânea ao carregamento com hidrogênio

A Figura 5-20, pode-se ver o comparativo entre os resultados dos ensaios de tração para o aço API 5CT P110 sem revestimento, que é representado pela curva de número 5 e para o aço API 5CT P110 com revestimento de nióbio, que é representado pela curva de número 6, ambos os ensaios são realizados com carregamento simultâneo, ou seja, durante a execução do ensaio de tração os corpos de prova ficaram submetidos à entrada de hidrogênio na presença do meio ácido através da aplicação da densidade de corrente catódica de 100 mA/cm<sup>2</sup>.

Pode-se observar, comparando o resultado da Figura 5-20 que este tipo de ensaio é muito mais severo que o ensaio com carregamento prévio à tração, demonstrado na Figura 5-19. Quando se verifica a curva de número 5 do gráfico percebe-se que o material tem um comportamento de material frágil sem apresentar deformação plástica, rompendo, inclusive antes de atingir a tensão de escoamento no valor de 618 MPa e uma deformação elástica de 0,29%. Em contrapartida quando se verifica curva de número 6 percebe-se uma leve melhora na resiliência, já que apresenta uma tensão de ruptura maior de 786 MPa e uma deformação elástica levemente superior de 0,40%.

Mesmo nesses ensaios, com carregamento simultâneo, percebe-se que o material com revestimento de nióbio, apresenta uma tenacidade (resiliência) um pouco maior do que o aço não revestido, pois apresenta uma deformação elástica maior antes da ruptura na ordem de aproximadamente 38% e uma resistência à tração superior em aproximadamente 27%. Desta forma o revestimento serve como barreira e minimiza o efeito da fragilização por hidrogênio, mesmo com carregamento simultâneo a tração, ainda que de maneira parcial. Desta maneira, mesmo que a camada de Nb se mostre suficientemente eficaz como barreira à passagem do hidrogênio, essa camada pode não ser eficaz para impedir a fragilização do substrato quando a deformação ocorre simultaneamente ao carregamento, por permitir que o hidrogênio permeie por essas fissuras até o substrato fragilizando-o. Cabe salientar que a combinação do meio utilizado e o próprio ensaio de baixa taxa de deformação tornou esse teste muito drástico, pois leva o material até sua ruptura em presença de condições muito agressivas em termos de fragilização pelo hidrogênio. Em aplicações práticas normalmente os materiais apresentam tensões aplicadas ou residuais dentro do regime elástico, portanto, inferiores a tensão de escoamento dos materiais empregados.

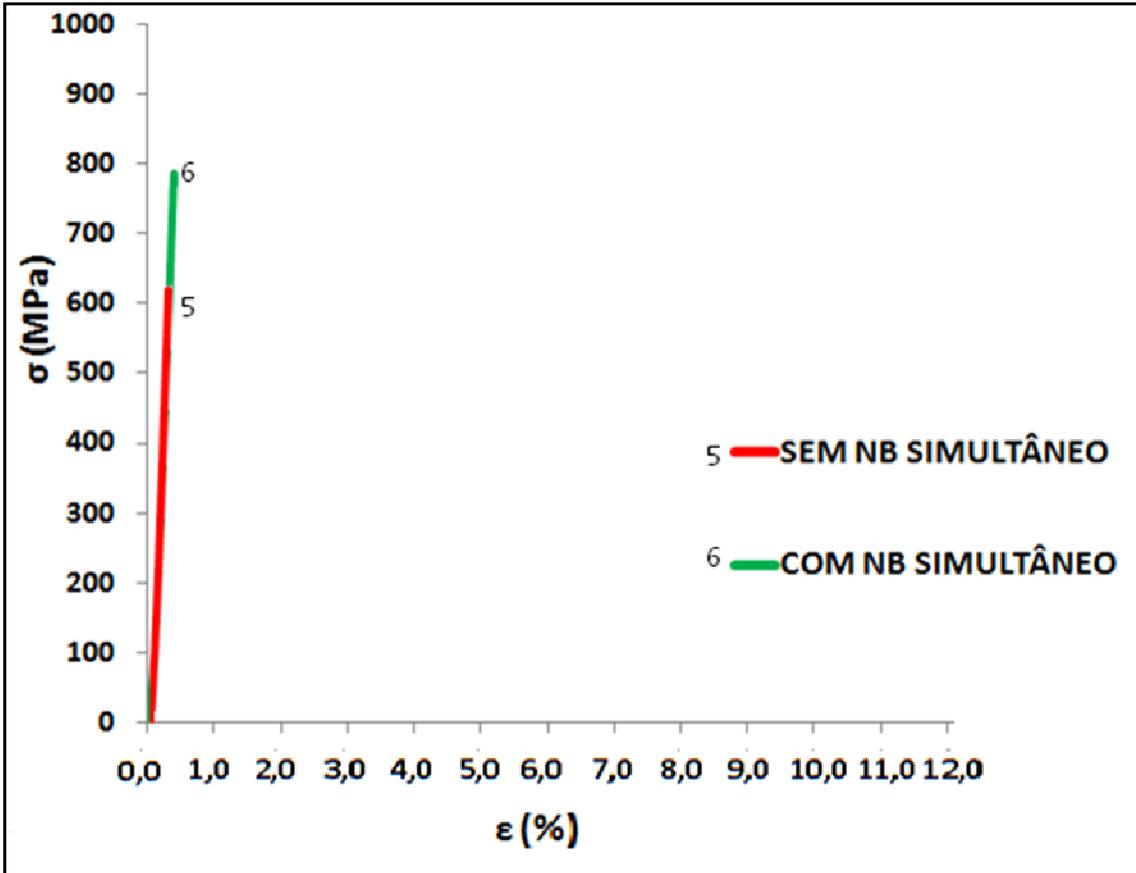


Figura 5-20 - Gráfico tensão x deformação – comparativo entre o aço sem Revestimento e o aço com revestimento ambos com carregamento simultâneo.

A Tabela 5-11 apresenta uma síntese das curvas analisadas dos ensaios de tração realizados, apresentando os resultados de resistência à tração, limite de escoamento e alongamento máximo.

Tabela 5-11- Síntese dos resultados das curvas analisadas dos ensaios de tração.

Valores obtidos de todos os ensaios de tração						
Propriedade mecânica	Sistemas					
	1	2	3	4	5	6
	Aço API 5CTP110 SEM REVESTIMENTO E SEM CARREGAMENTO COM HIDROGÊNIO PRÉVIO A TRAÇÃO	Aço API 5CTP110 SEM REVESTIMENTO E COM CARREGAMENTO COM HIDROGÊNIO PRÉVIO A TRAÇÃO	Aço API 5CTP110 COM REVESTIMENTO E SEM CARREGAMENTO COM HIDROGÊNIO PRÉVIO A TRAÇÃO	Aço API 5CTP110 COM REVESTIMENTO E COM CARREGAMENTO COM HIDROGÊNIO PRÉVIO A TRAÇÃO	Aço API 5CTP110 SEM REVESTIMENTO E COM CARREGAMENTO COM HIDROGÊNIO SIMULTÂNEO A TRAÇÃO	Aço API 5CTP110 COM REVESTIMENTO E COM CARREGAMENTO COM HIDROGÊNIO SIMULTÂNEO A TRAÇÃO
Resistência à tração	906 MPa	884 MPa	906 MPa	890 MPa	618 MPa	786 MPa
Limite de escoamento	830 MPa	832 MPa	830 MPa	819 MPa	618 MPa	786 MPa
Alongamento máximo	11,32%	3,53%	9,75%	9,43%	0,29%	0,40%

A Tabela 5-12 apresenta uma síntese da correlação do alongamento máximo entre as curvas analisadas dos ensaios de tração realizados , onde a cada correlação esta indicada em pares de cores.

Tabela 5-12 - Síntese da correlação entre as curvas analisadas dos ensaios de tração realizados.

Valores obtidos nos ensaios				
Propriedade mecânica	Aço sem Nb e sem carregamento	Aço sem Nb e com carregamento	Aço com Nb e sem carregamento	Aço com Nb e com carregamento
Resistência à tração	928 MPa	884 MPa	906 MPa	890 MPa
Limite de escoamento	840 MPa	841 MPa	830 MPa	819 MPa
Alongamento máximo	11,32%	3,53%	9,75%	9,43%
Percentual de redução		-69%		
Percentual de redução			-13,86%	
Percentual de redução				-3,28%
Percentual de acréscimo				167,00%

### 5.3.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

#### 5.3.10.1 Amostras tracionadas

Primeiramente as microscopias foram realizadas na superfície das amostras onde existe a presença do revestimento, e na seqüência foram realizadas as microscopias na zona da fratura das amostras.

### 5.3.10.2 Perfil morfológico da camada de Nb aspergido após deformação plástica do substrato

Foi realizado um “perfil morfológico”, de topo, das amostras com geometria circular (norma NACE TM 177-90) após os ensaios de tração, partindo desde a região fora da área útil, onde não existiu nenhuma deformação plástica, passando pela área útil desde uma região distante da fratura até uma região próxima da fratura. A Figura 5-21 apresenta o revestimento da amostra após ensaio de tração em uma região fora da zona útil do corpo de prova, onde não houve deformação plástica, percebe-se que existem algumas irregularidades no revestimento, porém não são observadas trincas, mesmo após a ruptura do corpo de prova.

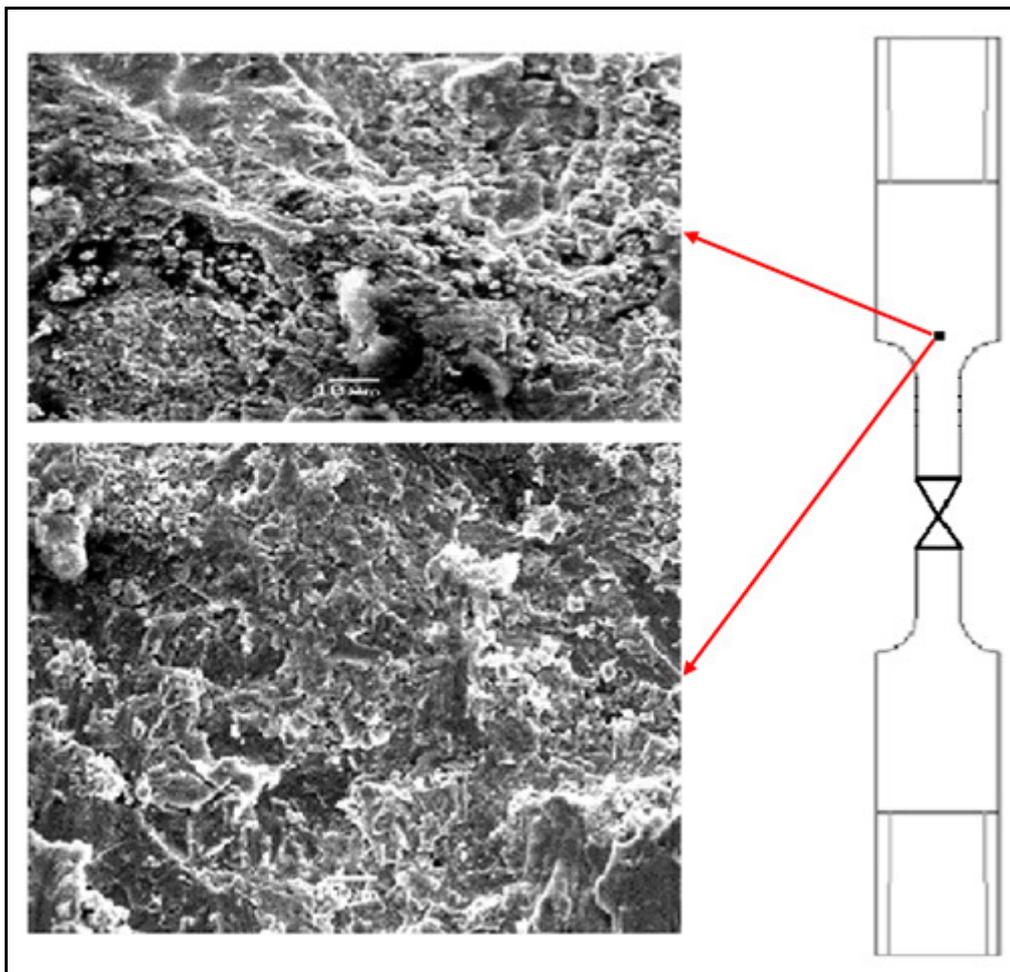


Figura 5-21 - Imagem obtida no MEV para as superfícies sem deformação plástica localizada do revestimento da amostra circular (as setas indicam as regiões onde foram realizadas as análises por MEV).

A Figura 5-22 mostra a região da área útil da amostra, percebe-se que essa região apresenta fissura incipiente no revestimento, contudo o que se observa é que o tamanho das trincas e a quantidade delas aumentam à medida que a observação se aproxima da região da fratura.

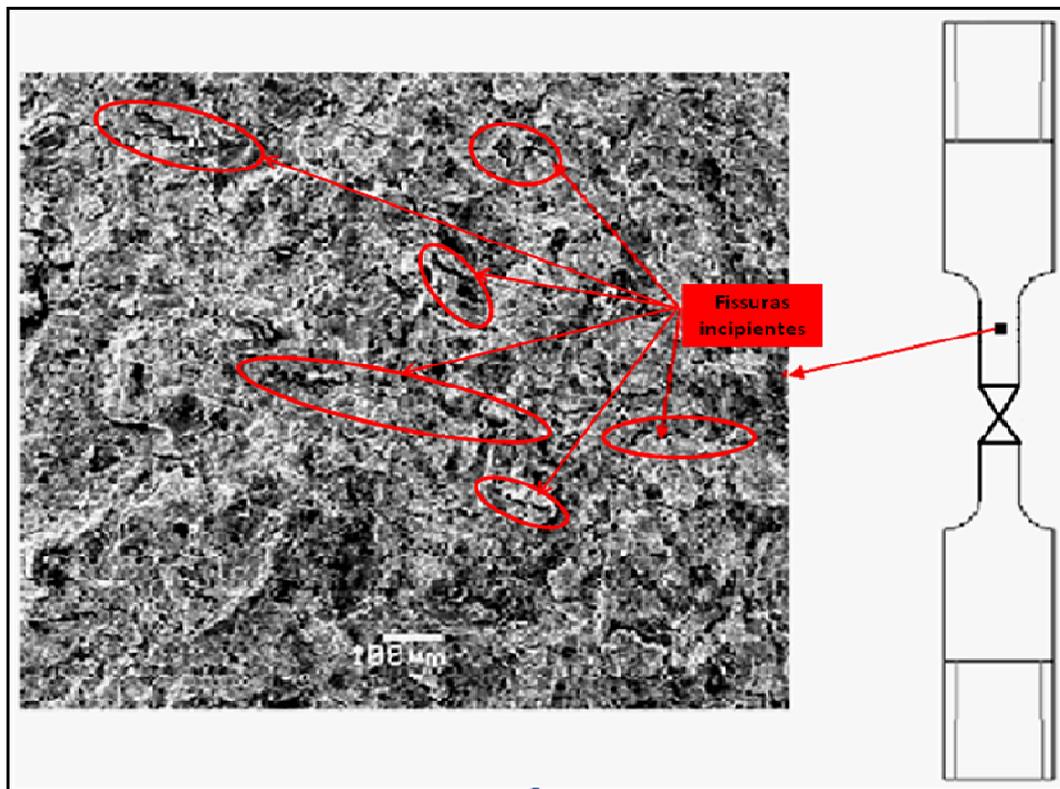


Figura 5-22 - Imagem de topo obtida no MEV para a superfície da área útil da amostra na região com deformação plástica localizada mostrando a presença de fissuras no revestimento da amostra circular (a seta indica a região onde foi realizada a análise por MEV).

As Figura 5-23 e Figura 5-24 mostram a região da área de estrição da amostra, percebe-se que essa região apresenta trincas, em maior quantidade no revestimento. Contudo, é possível observar que não houve deslocamento do revestimento, mesmo na região de máxima deformação plástica do corpo de prova. As trincas observadas (Figura 5-23 e Figura 5-24) podem comprometer o efeito barreira no revestimento de Nb.

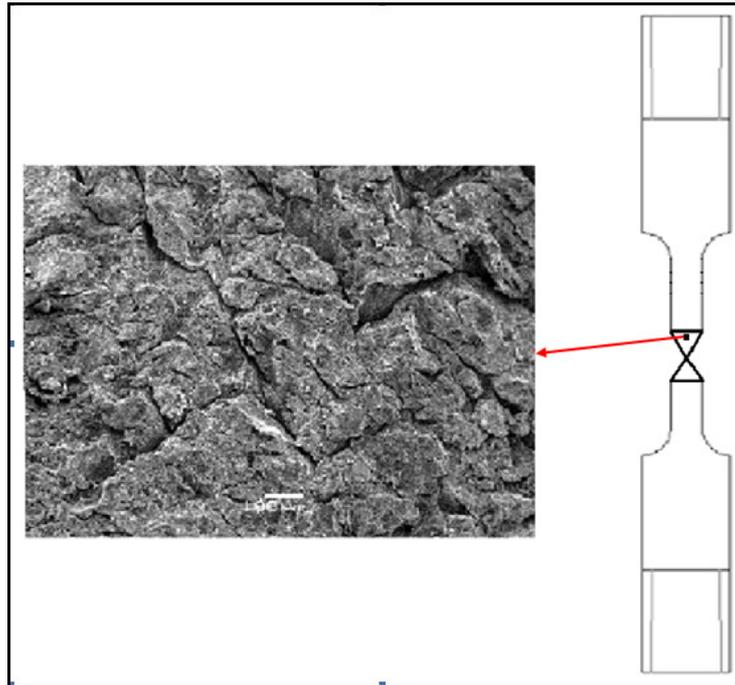


Figura 5-23 - Imagem obtida no MEV para a superfície da área útil da amostra na região de deformação plástica localizada mostrando a presença de fissuras no revestimento da amostra circular próxima da zona de ruptura (a seta indica a região onde foi realizada a análise por MEV).

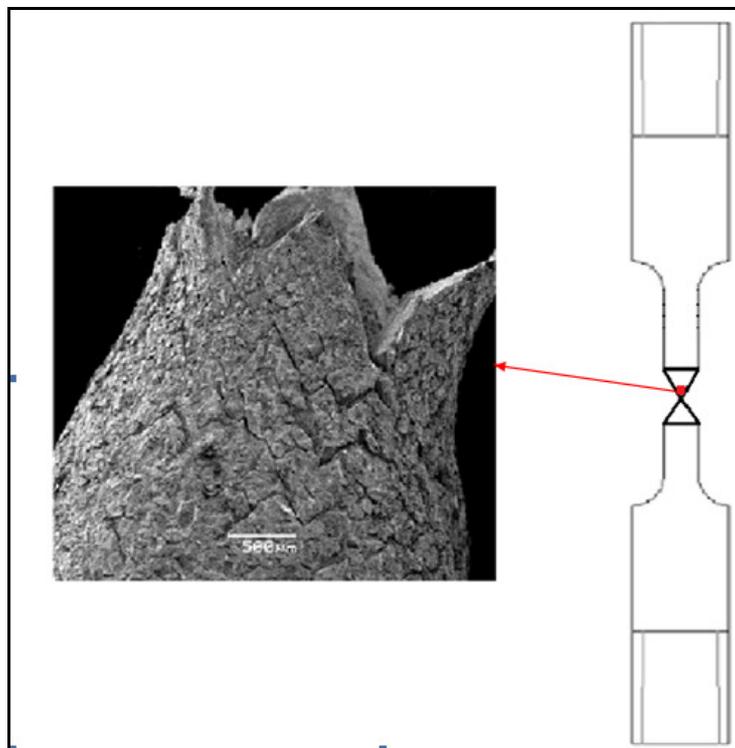


Figura 5-24 - Imagem obtida no MEV para a superfície da área útil da amostra na região de deformação plástica localizada mostrando a presença de fissuras no revestimento da amostra circular na zona de ruptura (a seta indica a região onde foi realizada a análise por MEV).

### 5.3.10.3 Amostras do aço API 5CT P110 sem revestimento que não sofreu carregamento com hidrogênio

A Figura 5-25 apresenta a região da fratura no núcleo do corpo de prova sem a presença de revestimento e que não sofreu o carregamento com hidrogênio. Percebe-se que o micromecanismo predominante é o de microcavidades (ou *dimples*), que é um modo de fratura do tipo dúctil. Esse comportamento era esperado, já que, nessa amostra não foi incorporado hidrogênio no aço.

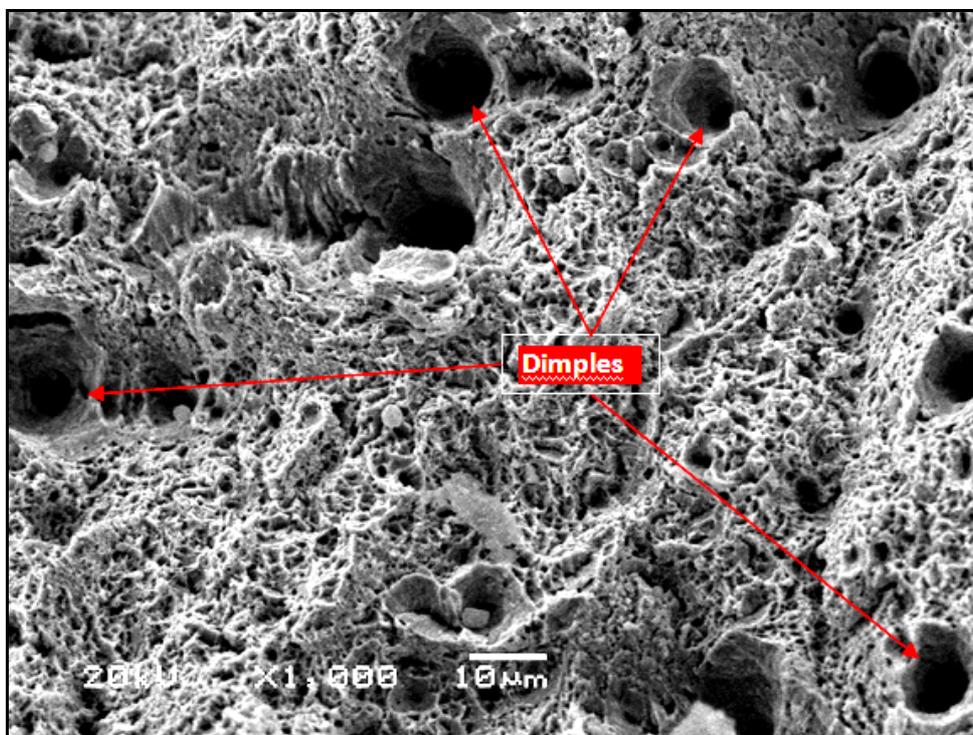


Figura 5-25 - Imagem obtida no MEV na região da fratura do material sem revestimento e sem carregamento por hidrogênio.

### 5.3.10.4 Amostras do aço API 5CT P110 sem revestimento que sofreu carregamento prévio com hidrogênio

A Figura 5-26 apresenta a região da fratura no núcleo do corpo de prova sem revestimento, mas com o carregamento prévio com hidrogênio. Percebe-se que ainda existe micromecanismo de microcavidades (ou *dimples*), ou seja, o carregamento prévio

de hidrogênio não altera o modo de fratura, contudo é perceptível que os *dimples* são mais rasos do que na situação da Figura 5-25 (não tão profundos), ou seja, a presença de hidrogênio com carregamento prévio à tração alterou a forma dos *dimples*, mas não alterou o modo de fratura.

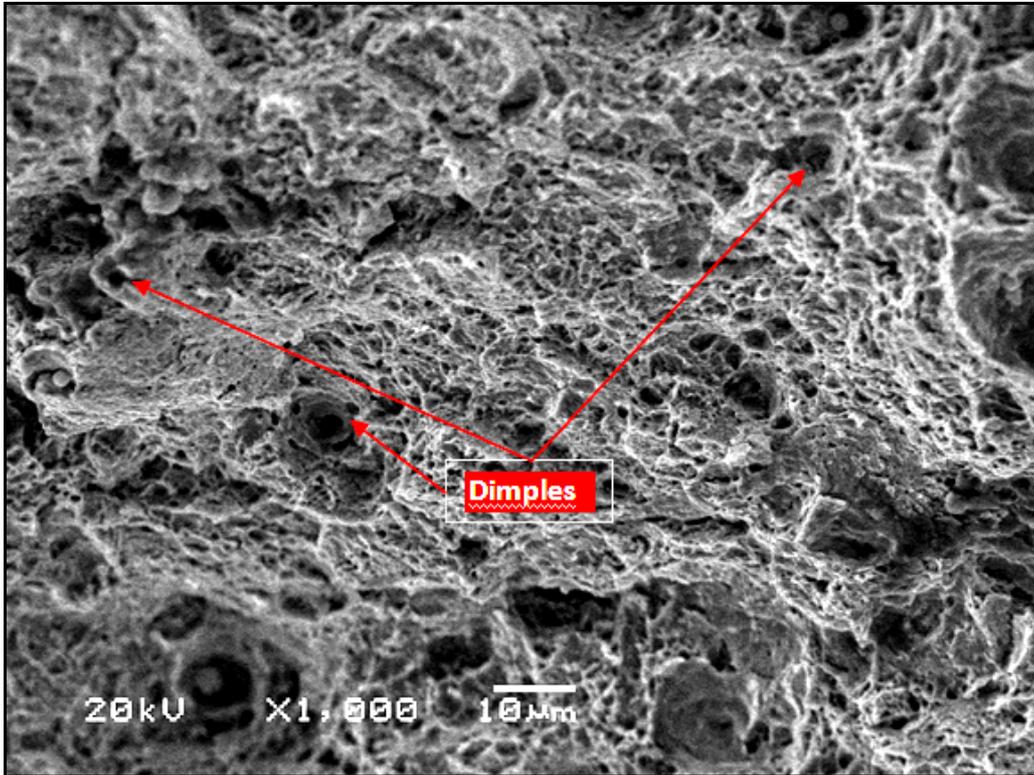


Figura 5-26 - Imagem obtida no MEV na região da fratura do material sem revestimento e com carregamento prévio por hidrogênio.

#### **5.3.10.5 Amostras do aço API 5CT P110 revestido com Nb submetido a carregamento prévio com hidrogênio**

A Figura 5-27 apresenta a região da fratura no núcleo do corpo de prova com a presença de revestimento e que sofreu o carregamento com hidrogênio. Mesmo com o carregamento percebe-se que o micromecanismo predominante é o de microcavidades (ou *dimples*), que é um modo de fratura do tipo dúctil, ou seja, não houve a ação do hidrogênio nessa amostra, ou seja, o revestimento atuou como barreira.

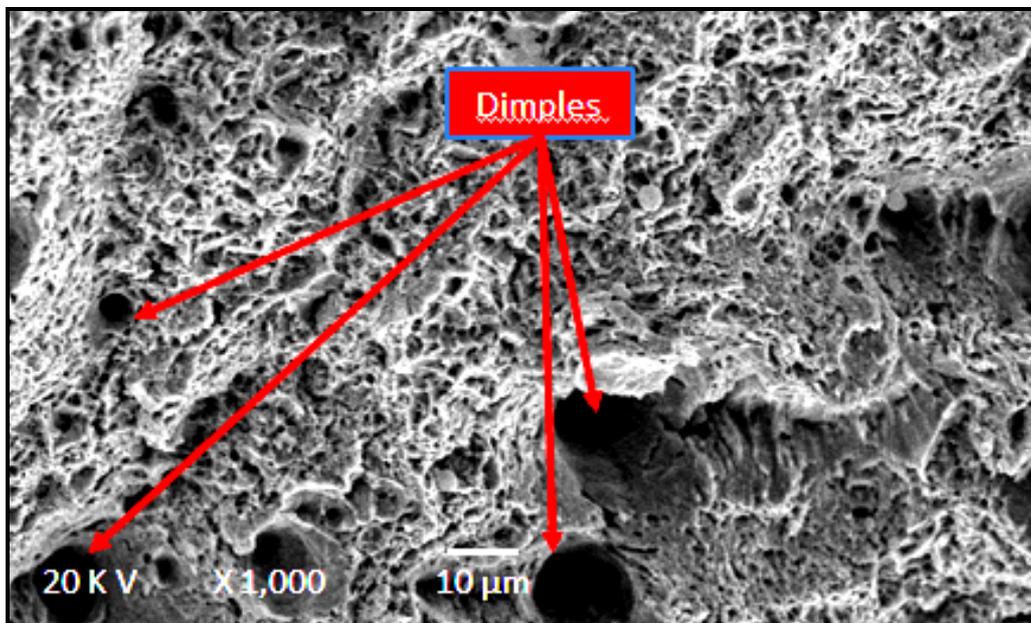


Figura 5-27 - Imagem obtida no MEV na região da fratura do material com revestimento e com carregamento prévio por hidrogênio.

### **5.3.10.6 Amostras do aço API 5CT P110 sem revestimento que sofreu carregamento simultâneo com hidrogênio**

A Figura 5-28 apresenta a região da fratura no núcleo do corpo de prova sem revestimento por aspersão que sofreu o carregamento simultâneo por hidrogênio durante o ensaio de tração. Percebe-se que o material apresenta uma fratura do tipo frágil, isto demonstra que o hidrogênio atuou de forma mais deletéria na amostra, o micromecanismo predominante de fratura é transgranular (clivagem), também existem algumas trincas secundárias visíveis na região da fratura. Pode-se observar, então, que nos ensaios com carregamento simultâneo a presença de hidrogênio alterou o modo de fratura de dúctil para frágil.

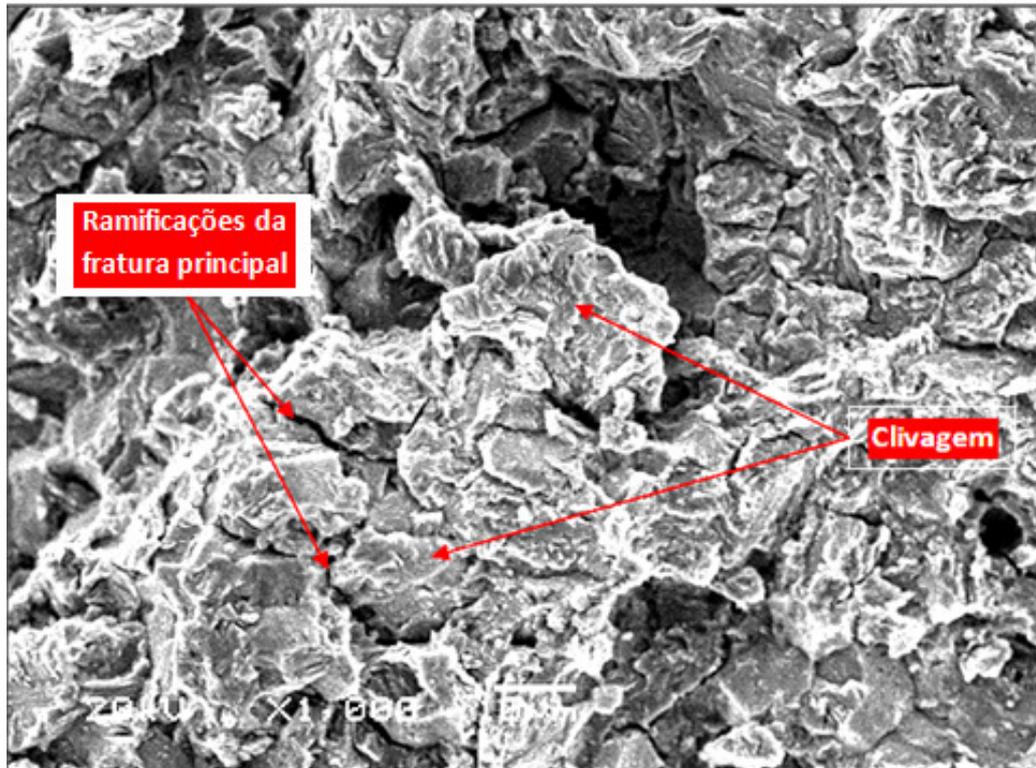


Figura 5-28 - Imagem obtida no MEV na região da fratura do material sem revestimento e com carregamento simultâneo por hidrogênio.

### **5.3.10.7 Amostras do aço API 5CT P110 revestido com Nb submetido a carregamento simultâneo com hidrogênio**

A Figura 5-29 apresenta a região da fratura do corpo de prova revestido com nióbio após ensaio de tração com carregamento simultâneo com hidrogênio. Percebe-se que esta amostra apresenta microcavidades (dimples) no lado esquerdo, ou seja, mesmo com carregamento simultâneo ainda assim a amostra apresentou comportamento parcialmente dúctil, mesmo que localizado, uma vez que na curva tensão x deformação, resultante do ensaio de tração, a ruptura ocorre próxima da tensão de escoamento e existem algumas facetas de clivagem à direita, o que caracteriza fratura frágil no restante da zona de ruptura. As trincas observadas no MEV (Figura 5-23e Figura 5-24), podem ter contribuído para a redução do efeito barreira do revestimento de nióbio, nos ensaios de tração com carregamento simultâneo (Figura 5-29). Contudo, se

compararmos o aspecto da fratura do corpo de prova sem revestimento de Nb com carregamento simultâneo (Figura 5-28), com aquele do corpo de prova com revestimento de Nb e com carregamento simultâneo (Figura 5-29) nota-se que esta amostra com Nb apresenta uma fratura parcialmente dúctil, o que indica a atuação do revestimento de Nb como barreira, mesmo que de forma parcial, à entrada do hidrogênio.

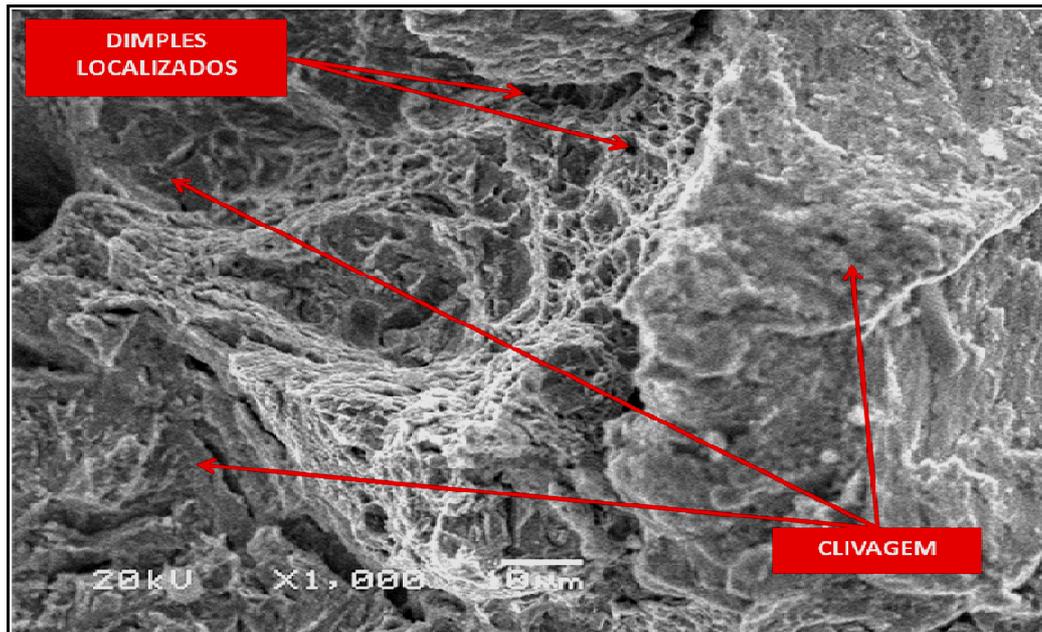


Figura 5-29 - Imagem obtida no MEV na região da fratura do material com revestimento e com carregamento simultâneo por hidrogênio.

### 5.3.10.8 Análise das fraturas.

Foi realizada a análise das fraturas das amostras após os ensaios de tração dos sistemas:

- Amostra sem revestimento de Nb e sem carregamento com hidrogênio prévio a tração;
- Amostra sem revestimento de Nb e com carregamento com hidrogênio prévio a tração;
- Amostra com revestimento de Nb e com carregamento com hidrogênio prévio a tração.

Primeiramente foi analisado o sistema sem revestimento de Nb e sem carregamento com hidrogênio, que apresentou uma redução de área de 62,73% caracterizando uma fratura de um material dúctil, conforme mostra a Figura 5-30 e os resultados estão expressos na linha da amostra 1 da Tabela 5-13.

Posteriormente foi analisado o sistema sem revestimento de Nb, mas com carregamento prévio com hidrogênio que apresentou uma redução de área de apenas 19,65% caracterizando a fratura como de um material frágil, indicando que o CP sofreu comprometimento de suas propriedades mecânicas com a presença e a ação do hidrogênio conforme mostra a Figura 5-30 e os resultados estão apresentados na linha da amostra 2 da Tabela 5-13.

Já o sistema com o aço revestido com nióbio (Nb) e com carregamento prévio com hidrogênio apresentou uma redução de área de 58,37% caracterizando uma redução em área percentual muito aproximada do sistema sem a camada de nióbio e sem carregamento com hidrogênio, mostrando que o Nb atuou como barreira eficiente ao ingresso de hidrogênio conforme mostra a Figura 5-30. Os resultados estão apresentados na linha da amostra 3 da Tabela 5-13.

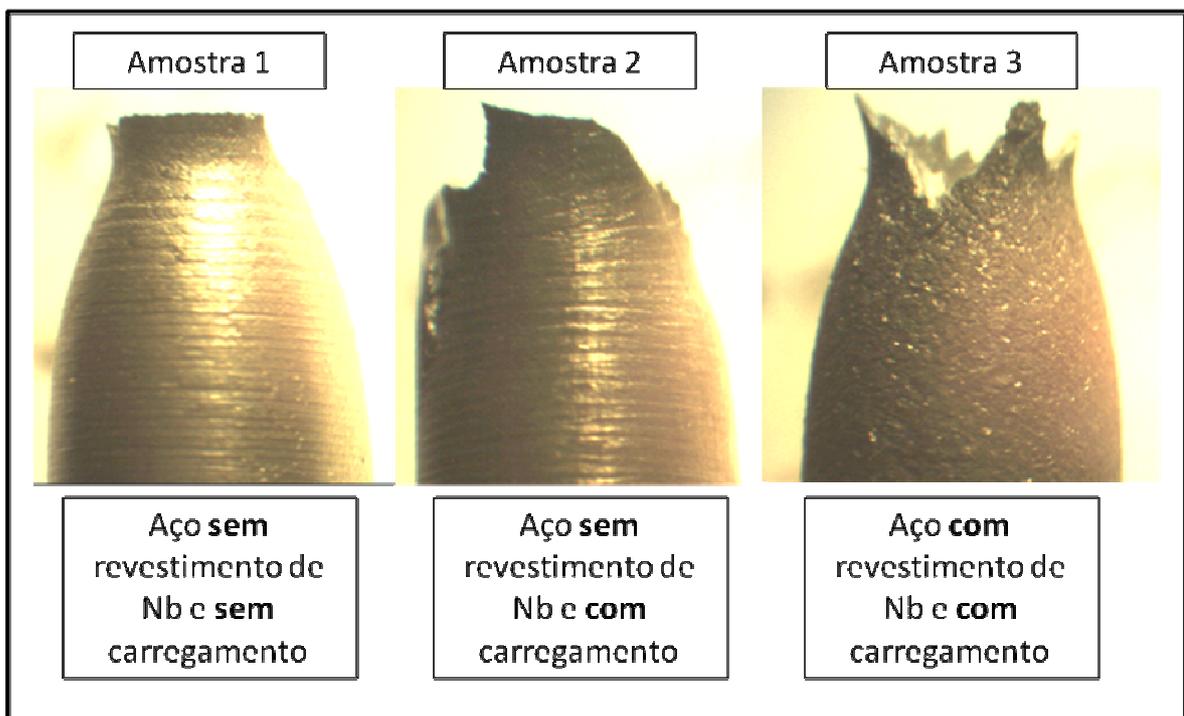


Figura 5-30 - Sistemas de amostras fraturadas após o ensaio de tração.

Tabela 5-13 - Valores obtidos na região da fratura das amostras ensaiadas .

ITEM	Formula de percentual de redução de área	Formula da área	Área de secção transversal mínima de ruptura	d <sub>0</sub> ( mm)	A <sub>0</sub> (mm <sup>2</sup> )	Dr (mm)	Ar (mm <sup>2</sup> )	Redução de área (%)
Amostra 1	$100(A_0 - r)/A_0$	$3,14x(d/2)^2$	Ar	3,93	12,1	2,4	4,52	62,73
Amostra 2	$100(A_0 - Ar)/A_0$	$3,14x(d/2)^2$	Ar	3,86	11,7	3,46	9,4	19,65
Amostra 3	$100(A_0 - Ar)/A_0$	$3,14x(d/2)^2$	Ar	3,9	12,06	2,53	5,02	58,57

A Figura 5-31 apresenta em forma gráfica a redução de área após a tração dos três sistemas descritos anteriormente.

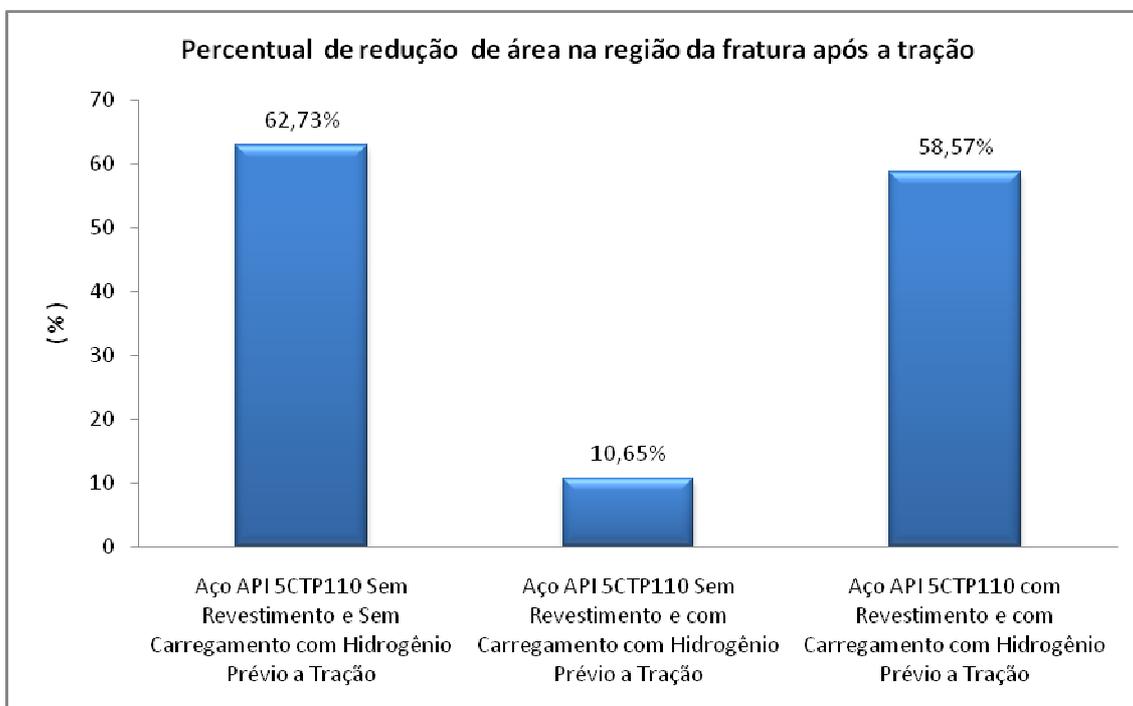


Figura 5-31- Gráfico que representa o percentual de redução de área dos corpos de prova após ensaio de tração.

Em síntese, quando avalia-se o comportamento do sistema CP sem Nb e sem carregamento prévio com hidrogênio e o sistema CP sem Nb e com carregamento, conforme mostra a Figura 5-30, percebe-se que o efeito do hidrogênio proporcionou uma estricção menor do CP, já que o CP com carregamento prévio com hidrogênio teve um redução em área de apenas aproximadamente 20%. Já o aço sem revestimento e sem carregamento e o aço com revestimento e com carregamento apresentaram uma redução em área de aproximadamente 60% mostrando o comportamento muito mais dúctil que o aço sem a camada protetora na presença de hidrogênio.

Observando o resultado do sistema CP sem Nb e sem carregamento prévio com hidrogênio e o sistema CP com Nb e com carregamento percebe-se que os dois sistemas apresentaram uma deformação semelhante, pois quando analisa-se as áreas na secção de ruptura nota-se que a amostra com Nb apresenta uma área praticamente igual, sendo apenas aproximadamente 4% maior em relação ao CP que não sofreu o carregamento prévio com hidrogênio. Pode-se atribuir essa pequena diferença a presença do revestimento de nióbio, pois apesar do revestimento não ter proporcionado alterações severas no comportamento mecânico do aço, ele apresenta um módulo de elasticidade bem menor (aproximadamente a metade) do que o aço e é bem mais frágil devido à elevada dureza apresentada e a presença de fissuras o que poderia servir como iniciadores de uma fratura prematura no aço. A pequena diferença nas áreas na secção de ruptura é, provavelmente, devido a esses efeitos mecânicos citados, e associados à presença da camada dura de nióbio.

## 6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados podem-se apontar as seguintes conclusões:

- Com os parâmetros de aspersão empregados no presente trabalho, se obteve um revestimento de Nb com maior dureza comparativamente a trabalhos anteriores realizados no grupo LAPEC, indicando melhoria do processo de revestimento de Nb por HVOF.
- O Nb aspergido sobre o substrato inerte apresenta menor resistência à corrosão que a placa maciça de Nb, provavelmente devido ao nióbio aspergido apresentar rugosidade e porosidade superiores a placa maciça.
- Com os novos parâmetros empregados na aspersão térmica observou-se, em comparação com estudos anteriores (realizados no LAPEC), uma camada melhor constituída, apresentando um número baixo de descontinuidades, como vazios e poros, pois o percentual de porosidade ficou abaixo de 2%, valor que atende a norma (E2109-01), sendo considerado como valor máximo para aprovação comercial. No entanto, de acordo com os resultados das curvas de polarização, esses poros são passantes, permitindo que o meio atinja e reaja com o substrato.
- No ensaio de tração do substrato revestido com Nb mesmo com carregamento prévio com hidrogênio, foi possível perceber que o revestimento acompanhou a deformação do substrato até a ruptura do CP, mesmo apresentando trincas, não ocorreu deslocamento mostrando uma boa ancoragem ao revestimento.

- Ao realizar o ensaio de tração do corpo de prova revestido com Nb, sujeito a um carregamento prévio para forçar o ingresso de hidrogênio quando imerso em um eletrólito, percebe-se que não houve a fragilização do substrato. Conclui-se que o filme de Nb serviu como barreira a entrada de hidrogênio diminuindo o efeito da fragilização por hidrogênio do substrato.
- O recobrimento com Nb serviu de barreira menos efetiva ao ingresso de hidrogênio no aço, ainda que melhorando o seu desempenho, quando o carregamento com hidrogênio foi realizado de maneira simultânea a sua tração. No entanto, foram detectadas fissuras no revestimento ao longo da deformação plástica localizada do CP, que deve ter contribuído para a entrada de hidrogênio. Esta solicitação mecânica realizada em laboratório apresenta um caráter muito agressiva, não devendo ser esperadas em aplicações práticas.
- Pela presença das fissuras na camada de nióbio aspergido, o ensaio de tração (de baixa taxa de deformação) pode não ser o mais adequado para indicar se essa camada é capaz ou não de impedir o ingresso de hidrogênio em carregamentos simultâneos à tração do corpo de prova.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Avaliar melhor o mecanismo de bloqueio apresentado pelo Nb ao ingresso de hidrogênio.
- Mudar a geometria do CP para minimizar o elevado consumo do Nb no processo de aspersão térmica, pois a forma geométrica circular ocorre um desperdício do pó metálico.
- Mudar a espessura da camada de revestimento para valores entre 30 $\mu$ m e 90 $\mu$ m com a finalidade de reduzir a porosidade do revestimento.
- Realizar a aplicação de selantes após aplicar a camada do revestimento de Nb com a finalidade de melhorar a barreira contra o meio corrosivo impedindo ou dificultando o acesso do eletrólito ao substrato.
- Avaliar o comportamento dos revestimentos obtidos, em ensaios de fadiga, corrosão-fadiga e fragilização por hidrogênio em presença de esforços cíclicos.

## REFERÊNCIAS

**ABNT. (2002). *NBR - 6152 Materiais Metálicos - Ensaio de Tração à Temperatura Ambiente*. Rio de Janeiro: Associação de Brasileira de Normas Técnicas.**

**AGUILA, J. V., BUSCHINELLI, A. J. A. & PAREDES, R. C. (2005). *Caracterização de consumíveis antidesgaste e anticorrosão produzidos especialmente para aspersão térmica por arco elétrico e utilizados para revestir ponteiras de riser para plataformas offshor*. Arica Chile: Universidad de Tarapacá.**

**ALEFELD, G., VÖLK, J., & PEISL, H. (1978). *Hydrogen in metals - Basic properties I* (Vol. 28). Berlim-Heidelberg: Springer - Verlag.**

**ALEXANDER, R. T. (1995). *Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking* (5 ed.). (G. R. R. T. Alexander, Ed.) Ohio: American Society for Metals.**

**API, A. P. (2011). *Specification for Pipe Line 5CT* (9<sup>a</sup> ed.). Washington: AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE.**

**ASM. (1987). *ASM Handbook Fractography volume 12*. ASM International.**

**ASM, H. (2003). *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection* (Vol. 13A). ASM Int.**

**ASTM. (2007). *E2109-01, Test Methods for Determining Area Percentage Porosity in Thermal Sprayed Coatings*.**

ASTM. (2011). *Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique*. ASTM.

ASTM. (1979). *Standard Test Method for Adhesion or Cohesion*. Filadephia: American Society for Testing and Materials.

ASTM. (1999). *Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials*. ASTM.

AWS. (1985). *In: Thermal Spraying Practice, Theory and*.

BASTOS, G., CARREÑO, N. L., GONÇALVES, M. R., & CAVA, S. d. (Novembro de 2011). ESTUDO DE MATÉRIAS-PRIMAS ALTERNATIVAS PARA A OBTENÇÃO DE PÓS PARA USO EM PROCESSOS DE ASPERSÃO TÉRMICA. *XX Congresso de Iniciação Científica CIC 2011* .

BERNDT, C. C. (2004). *Handbook of Thermal Spray Technology*. ASM International.

Berthier, T., Kuromot, N., & S.C., P. R. (2003). FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM JUNTAS SOLDADAS DE AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERAUSTENÍTICOS EM ÁCIDO SULFÚRICO. *2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS (2)*.

BRANDOLT, C. S. (2014). *REVESTIMENTOS DE NÍQUEL E COBALTO APLICADOS POR ASPERSÃO TÉRMICA POR CHAMA HIPERSÔNICA (HVOF) EM AÇO API 5CT P110*. PORTO ALEGRE: UNIVESIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

CALLISTER, W. D. (2007). *Materials science and engineering: an introduction*. (7<sup>a</sup> ed.). New York: John Wiley & Sons.

CAPRA, A. (2005). . *Desenvolvimento de intermetélicos Fe/Al através de Aspersão Térmica e tratamento posterior*. Curitiba: Universidade Federal do Paraná.

CARDOSO, C. (2006). *REVESTIMENTO DE NIQUEL QUÍMICO PARA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO*. SÃO PAULO: ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO.

CARVALHO, L. (2004). *Estudo do comportamento de revestimentos à base de nióbio aplicados por aspersão térmica a chama na corrosão de aços ao carbono em presença de ácidos naftênicos e sulfetos em altas temperaturas*. (Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia Metalúrgica/Materiais) ed.). Rio de Janeiro.

CARVALHO, L. (2004). *Estudo do comportamento de revestimentos à base de Nióbio aplicados por Aspersão Térmica a Chama, na corrosão de aços ao carbono em presença de ácidos naftênicos e sulfetos em altas temperaturas*. (U. F. Janeiro, Ed.) Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

CBMM. (09 de maio de 2014). [www.cbmm.com.br](http://www.cbmm.com.br). Acesso em 09 de maio de 2014, disponível em [www.cbmm.com.br](http://www.cbmm.com.br).

COHEN, M. A. (1980). Microstructural control in micro alloyed steels. Micon 78: Optimization of processing, properties and service performance through microstructural control. *Metallurgical Transactions A* , 11A (387), 387-402.

CORTÉS, R. (1998). *Estudos de Revestimentos de Alumínio Depositados por três Processos de Aspersão Térmica para a Proteção contra Corrosão Marítima*. Florianópolis: Tese de Doutorado.

COTTERILL, P. (1962). The hydrogen embrittlement of metals. *Progress in Materials Science* , 6, 205-250.

DESHPANDE, S. et al. (2005). Mechanisms of oxidation and its role in microestructural evolution of metallic thermal spray coatings – Case study for Ni-Al. *Surface & Coatings Technology* , 5395-5406.

DINI, J. W. (1993). Electrodeposition – The materials science of coatings and substrates. *Advanced Materials* , 6, 88-89.

ENGINEERS, N. N. (1990). *Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking in H2S Environments: NACE TM 177-90*. Houston.

Ernst, Y. T. (2010). *www.pacpme.com.br*. Acesso em 23 de 03 de 2013, disponível em Ernst & Young Terco.

FREIRE, F. (2002). *Avaliação de revestimentos aplicados por aspensão térmica para proteção contra o desgaste de ponteiros de “risers”*. . Florianópolis : Dissertação de mestrado - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.

FURTADO, A. (1996). *http://www.revistaespacios.com/a96v17n03/32961703.html*. Acesso em 25 de Fevereiro de 2013, disponível em Espacios.

FURTADO, A. (1996). *http://www.revistaespacios.com/a96v17n03/32961703.html*. Acesso em 25 de Fevereiro de 2013, disponível em Espacios.

GENTIL, V. (2011). *CORROSÃO* (6 ed.). São Paulo: LTC.

GLOBO, G. (09 de abril de 2013). *www.g1.globo.com*. Acesso em 9 de maio de 2014, disponível em *www.g1.globo.com*.

GRAHAM, R. A. (2001). *Niobium and Niobium Alloys in Corrosive Applications*. 355.TMS.

**GRAVALOS, M. T., MARTINS, M., DINIZ, A. E., & MEI, P. (2010). INFLUÊNCIA DA RUGOSIDADE NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE EM PEÇAS NORTEADAS DE AÇO INOXIDÁVEL SUPERAUTENÍTICO. ESCOLA DE MINAS , 77-82.**

**GUEDES, F. M. (2003). Aplicação de técnicas foto-eletróquímicas e eletróquímicas ao estudo do processo de permeação de hidrogênio em um aço ASTM A516 GR60 em meios contendo H<sub>2</sub>S. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Programa de Pós Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro .**

**HANDBOOK, M. (1961). METAL HANDBOOK - PROPERTIES AND SELECTION OF THE METALS (8ª ed., Vol. 1). OHIO: ASM.**

**HIRT, J. P. (1980). Effects of Hydrogen on the Properties of Iron and Steel. Metallurgical and Transactions A , 11A, 861-890.**

**HIRTH, J. P. (1984). Theories of Hydrogen induced cracking of steels. Hydrogen embrittlement and Stress corrosion cracking. Ohio: R. Gibala and R. F. Hehemann.**

**IBRAM. (09 de maio de 2014). [www.ibram.org.br](http://www.ibram.org.br). Acesso em 09 de maio de 2014, disponível em [www.ibram.org.br](http://www.ibram.org.br).**

**INFOESCOLA. (2013). <http://www.infoescola.com/elementos-quimicos/hidrogenio/>. Acesso em 09 de 04 de 2013, disponível em INFOESCOLA.**

**INFOESCOLA. (2012). <http://www.infoescola.com/elementos-quimicos/niobio/>. Acesso em 01 de SETEMBRO de 2012, disponível em INFOESCOLA.**

INFOMET. (2012). <http://www.infomet.com.br>. Acesso em 01 de SETEMBRO de 2012, disponível em INFOMET.

INOUE, H. (2003). *Niobium in high temperature applications*. USA: Tennessee .

ISO/FDIS. (2010). *11960 : 2010 E*. ISO.

ITO, M., MUTA, H., UNO, M., & YAMANAKA, S. (2006). Characteristics of niobium hydrogen solid solution. *Journal of Alloys and Compounds* , 425, 164-168.

JANSEN, R., & TOMACHUK, C. R. (2008). Fragilização por hidrogênio. *Revista do Parafuso* (9), 18-29.

JOHNSON, H. H. (1988). Hydrogen in Iron. *Metallurgical and Transactions A* , 19A, Metallurgical and Transactions A.

JUNIOR, J. G. (2011). *Revestimento à Base de Nióbio e Nióbio-Ferro Obtido por Aspersão Térmica Hipersônica Sobre Aço API 5L X 70* (Tese (Engenharia Metalúrgica e de Materiais) ed.). Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

JUNIOR, J. G. (2011). *REVESTIMENTO À BASE DE NIÓBIO E NIÓBIO-FERRO OBTIDO POR ASPERSÃO TÉRMICA HIPERSÔNICA SOBRE AÇO API 5L X70* (Dissertação(Mestrado em Engenharia de Materiais) ed.). Porto Alegre: UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

KOMIYA, K., SHINZATO, Y., YUKAWA, H., MORINAGA, M., & YASUDA, I. (2005). Measurement of hydrogen permeability of pure Nb and its alloys by electrochemical method. *Journal of Alloys and Compounds* , 404-406, 257-260.

KREPSKI, R. (1993). *Thermal Spray Coatings Applications in the Chemical Process Industries*. TEXAS: NACE INTERNATIONAL.

LIMA, C. T. (2001). *Aspersão Térmica Fundamentos e Aplicações*. São Paulo: Artliber.

LYAKISHEV, N. (1984). *Niobium in steels and alloys: Metallurgical aspects of niobium from mineral deposits to alloy production and applications*. São Paulo: CBMM.

LYAKISHEV, N. (1984). *Niobium in steels and alloys: Metalurgical aspects of niobium from deposits to alloy production and applications*. São Paulo: CBMM.

MARIANO, C. (2008). *OBTENÇÃO DE REVESTIMENTOS DE NIÓBIO DEPOSITADO POR ASPERSÃO TÉRMICA PARA PROTEÇÃO MANRINHA - DISSERTAÇÃO DE MESTRADO*. CURITIBA: UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ.

MENEZES, D. (2005). *Avaliação da resistência à corrosão de revestimentos de alumínio aplicados pelas técnicas de arco elétrico e chama convencional, em meio de cloreto*. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ.

MOTTA, F. P. (2011). *Propriedades de Revestimento de Nióbio Obtidos por Aspersão Térmica a Plasma sobre o Aço API 5L X65*. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Nace, N. A. (1990). NACE TM 177-90. *Laboratory Testing of for resistance to sulfide stress cracing in H2S Environments* , 22.

NEGRON, M. (1993). *Influência dos diversosr parametros sobre fissuração de aços de baixa liga expostos em meios aquosos contendo H2S* (Vols. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia ) - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais). Porto Alegre: UFRGS.

**NUNES, L. P. (2007). *FUNDAMENTOS DE RESEITÊNCIA A CORROSÃO*. RIO DE JANEIRO: INTERCIÊNCIA.**

**ORIANI, R. A. (1972). Mechanistic Theory of Hydrogen Embrittlement of Steels. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 76 (8), 848-857.**

**PANOSSIAN, Z. (2001). *Revestimentos Metálicos para Proteção contra Corrosão*. (C. L. Corrosão, Ed.) Florianópolis: Associação de Metalurgia e Materiais.**

**PAREDES, R. e. (2001). *AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE ALUMÍNIO SUBMETIDOS AO ENSAIO SALT SPRAY*. CURITIBA: 1º COBEF - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO.**

**PAREDES, R. S. (1998). *Estudo de revestimentos de alumínio depositados por três processos de aspersão térmica para a proteção do aço contra corrosão marinha*. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina.**

**PASSEIWEB. (2013). *www.passeiweb.com*. Acesso em 07 de 04 de 2013, disponível em PASSEIWEB.**

**PETROBRAS. (2011). *N2568 - Revestimentos Anticorrosivos Aplicados por Aspersão Térmica*. PETROBRAS.**

**PETROBRAS. (2013). *www.petrobras.com.br*. Acesso em 07 de 04 de 2013, disponível em PETROBRAS.**

**Plasmatronindia. (2012). *www.plasmatronindia.com*. Acesso em 18 de SETEMBRO de 2012, disponível em Plasmatronindia.**

**POURBAIX, M. (1974). *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Houston: NACE.**

**POURBAIX, M. (1998). *Lições de Corrosão Eletroquímica (Vol. 1)*. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora.**

**QUELHAS, K. A. (2007). *Estudo da Corrosão do Nióbio em Meio Metanólico (Tese (Engenharia Metalúrgica e de Materiais) ed.)*. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro.**

**Rogers, H. C. (1968). Hydrogen Embrittlement of Metals. *Science Magazine* , 159 (3819), 1057–1064.**

**SHIVANYUK, V. N., SHANINA, B. D., TARASENKO, G. V., & FOCT, J. (2001). Effect of Hydrogen on Atomic Bonds in austenitic Stainless Steel. *Materials Science and Engineering A* , 44, 2765-2773.**

**SILVA, A. G. (2007). *ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO NIÓBIO SOB CARREGAMENTOS E DESCARREGAMENTOS DE HIDROGÊNIO*. Curitiba: Dissertação de Mestrado Universidade Federal do Paraná.**

**SILVA, A. L., & MEI, P. R. (1988). *Aços e ligas especiais* (2 ed.). Sumaré: Eletrometal S.A. Metais.**

**SILVA, C. (2004). <http://www.dnpm.gov.br/portal/assets/galeria/documento/sumariomaterial/2004/niobio.pdf>. Acesso em 03 de SETEMBRO de 2012, disponível em Nióbio. DNPM/GO.**

**SIQUEIRA, P. (2006). *ESTUDO DO EFEITO DO TIOSULFATO DE SÓDIO EM SOLUÇÃO NS4 PADRÃO PARA GERAÇÃO DE H<sub>2</sub>S ENCONTRADO NA PRESENÇA DE BACTÉRIAS REDUTORAS DE SULFATO*. RIO DE JANEIRO: UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO.**

SONS, W. (2013). *PROJEÇÕES FINANCEIRAS*. Acesso em 06 de 04 de 2013

STOKES, & J. (2012). <http://webpages.dcu.ie/~stokesjt/ThermalSpraying/Book/HVOFThermalSpraying.htm>,. Acesso em 10 de OUTUBRO de 2012, disponível em [webpages.dcu.ie](http://webpages.dcu.ie).

Technologies, W.C. (2012). [www.allenghentechnologies.com/wahohang/pages/products/data/niobium.pdf](http://www.allenghentechnologies.com/wahohang/pages/products/data/niobium.pdf) . Acesso em 03 de 07 de 2012, disponível em NIOBIUM. Wah Chang Allegheny Technologies.

Tecnologies, N.W. (s.d.). [www.allenghentechnologies.com/wahohang/pages/products/data/niobium.pdf](http://www.allenghentechnologies.com/wahohang/pages/products/data/niobium.pdf). Acesso em 07 de setembro de 2012, disponível em [allenghentechnologies](http://allenghentechnologies.com).

VARGAS, F., LATORRE, G., & URIBE, I. (2003). BEHAVIOR OF THERMAL SPRAY COATINGS AGAINST HYDROGEN ATTACK. *CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro* , 2 (4).

VREIJLING, M. (1998). *Electrochemical Characterization of Metallic Thermally Sprayed Coatings*. Netherlands: Ph.D.-Thesis, TNO Institute of Industrial Technology.

WIKIPEDIA. (2013). <http://pt.wikipedia.org/wiki/Hidrog%C3%A9nio>. Acesso em 11 de 04 de 2013, disponível em wikipedia.

WOLYNEC, S. ( 2003). *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo.