

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 Níquel e Cobalto Aplicados por Aspersão Térmica por Chama  
Hipersônica (HVOF) em Aço API 5CT P110**

Cristiane de Souza Brandolt

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre – RS

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

**Revestimentos de Níquel e Cobalto Aplicados por Aspersão Térmica por Chama  
Hipersônica (HVOF) em Aço API 5CT P110**

Cristiane de Souza Brandolt

Engenheira Metalúrgica

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

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre – RS

2014

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

Orientadora: Prof. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Co-orientador: Dr. Roberto Moreira Schroeder

Banca examinadora:

Prof. Dra. Cláudia Trindade Oliveira - Universidade Feevale

Prof. Dr. Denis Jardim Villarinho - Universidade Feevale

Prof. Dr. Luciano Volcanoglo Biehl- Universidade Federal de Rio Grande

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

Dedico ao meu irmão Ewerton Luiz de Souza Brandolt;

## AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

À professora. Dra. Célia de Fraga Malfatti pela orientação, pelo apoio, pela amizade e pelo conhecimento transmitido.

Ao Dr. Roberto Moreira Schroeder pelo apoio, amizade e pelo conhecimento transmitido.

À Rijeza Indústria Metalúrgica pelo apoio estrutural, pelos ensaios realizados e pela obtenção dos revestimentos estudados neste trabalho.

Ao Leonardo Geremia, ao Darlan Geremia e ao Edilson Nunes Pollnow pela disponibilidade e por toda ajuda na obtenção e caracterização dos revestimentos.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) pela disponibilidade de equipamentos e pela realização de ensaios.

Ao Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) pela disponibilidade de equipamentos e pela realização de ensaios.

Ao professor Dr. Antonio Shigueaki Takimi pelo conhecimento transmitido, pela amizade e pelo apoio.

Ao Eng. Jefferson Hagg pelo apoio nos ensaios e pela disponibilidade.

A todos meus colegas do Laboratório de Pesquisa em Corrosão, em especial ao Msc. Tiago Falcade, à Msc. Sandra Raquel Kunst, ao Msc. Matias de Angelis Korb ao Msc. Gustavo Alberto Ludwig, à Msc. Elen Almeida Leal da Silva, ao Eng. Israel Savaris, ao Eng. Henrique Piaggio Cardoso e aos alunos de iniciação científica Karine Parise e Leandro Brunholi Ramos por toda ajuda e companheirismo no laboratório.

Ao meu amigo Lucas Dominique Falcade pela companhia durante todo o ano.

À minha grande amiga Aline Albaneze por todo apoio e amizade.

À todos os meus amigos e familiares, especialmente aos meus pais Iara Terezinha de Souza Brandolt e Sílvio Azir Rodrigues Brandolt, ao meu irmão irmão Ewerton Luiz de Souza Brandolt e ao meu tio Francisco Carlos Dias de Souza por todo apoio.

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	18
2 OBJETIVOS.....	20
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	21
3.1 AÇO API 5CT P110.....	21
3.1.1. Colunas de revestimento.....	21
3.1.1 Especificações do Aço API 5CT P110.....	22
3.2 NÍQUEL E SUAS LIGAS.....	23
3.2.1 Propriedades do níquel e suas ligas.....	24
3.2.2 Classificação das ligas de níquel.....	25
3.2.3 Aplicações do Níquel e suas Ligas.....	25
3.3 COBALTO E SUAS LIGAS.....	28
3.3.1 Propriedades do Cobalto e suas Ligas.....	28
3.3.2 Classificação das Ligas de Cobalto.....	29
3.3.3 Aplicações do Cobalto e suas Ligas.....	31
3.4 ASPERSÃO TÉRMICA.....	33
3. 4. 1. Parâmetros de controle no processo de aspensão térmica.....	36
3. 4. 1. Parâmetros de controle no processo de aspensão térmica.....	37
3.4.3 Aspensão Térmica HVOF.....	39
3.4.4 Aplicações de Revestimentos Obtidos por Aspensão Térmica.....	40
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1 MATERIAIS.....	43
4.1.1 Substrato.....	43
4.1.2 Pós Metálicos Empregados na Elaboração dos Revestimentos.....	44
4.1.3 Materiais complementares.....	44
4.2 ASPERSÃO TÉRMICA.....	44
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS.....	46
4.3.1 Espessura de camada.....	46
4.3.2 Porosidade.....	46

4.3.3 Dureza.....	46
4.3.4 Rugosidade .....	47
4.3.5 Aderência.....	47
4.3.6 Microestrutura .....	49
4.3.7 Morfologia e Composição Química .....	49
4.3.8 Polarização Potenciodinâmica e Impedância Eletroquímica.....	50
4.3.9 Coeficiente de atrito.....	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
5.1 SUBSTRATO E PÓS METÁLICOS .....	55
5.1.1 Substrato .....	55
5.1.2 Pós Metálicos Utilizados na Elaboração dos Revestimentos .....	57
5.2 ESPESSURA DE CAMADA.....	61
5.3 DUREZA .....	64
5.4 RUGOSIDADE .....	65
5.5 ADERÊNCIA .....	66
5.6 MICROESTRUTURA .....	68
5.7 MORFOLOGIA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA .....	70
5.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	70
5.7.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva.....	73
5.8 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS.....	76
5.8.1 Monitoramento do Potencial de Circuito Aberto .....	76
5.8.2 Polarização Potenciodinâmica.....	77
5.8.3 Impedância Eletroquímica.....	81
5.8.4 Imagens das Regiões Polarizadas .....	85
5.9 COEFICIENTE DE ATRITO .....	86
6 CONCLUSÕES .....	89
7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	91
8 REFERÊNCIAS .....	92

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de revestimentos de poços.....	21
Figura 2 - Turbinas para propulsão a jato são exemplos de aplicação de superligas de níquel. .....	23
Figura 3 - Prótese de fêmur de liga a base de cobalto (cobalto-cromo-molibdênio).....	32
Figura 4 - Formação de um recobrimento por aspersão térmica .....	34
Figura 5 - Micrografia mostrando morfologia lamelar de um revestimento da liga 80Ni-20Cr obtido por aspersão térmica.....	34
Figura 6 - Avanço financeiro da aspersão térmica nos Estados Unidos.....	36
Figura 7 - Classificação dos processos de aspersão térmica. ....	38
Figura 8 - Esquema das instalações de um equipamento de HVOF.....	39
Figura 9 - Esquema da pistola de aspersão térmica HVOF.....	40
Figura 10 - Corpo de prova retangular de aço API 5CT P110 utilizado nos ensaios.....	43
Figura 11 - Amostras utilizadas no ensaio de dobramento. Em 1 amostra recoberta com níquel e em 2 amostra recoberta com cobalto. ....	48
Figura 12 - Equipamento realizando ensaio de dobramento. ....	49
Figura 13 - Equipamento potenciostato/galvanostato AUTOLAB utilizado nos ensaios eletroquímicos acoplado à computador para processamento dos dados e gaiola de Faraday. .	50
Figura 14 - Célula de três eletrodos empregada nos ensaios eletroquímicos. ....	51
Figura 15 - Tribômetro utilizado nos ensaios.....	53
Figura 16 - Célula utilizada nos ensaios de desgaste em meio aquoso. ....	54
Figura 17 - Fluxograma com caracterizações e sistemas estudados.....	54
Figura 18 - Curva tensão deformação do aço API 5CT P10. ....	55



Figura 19 – Curvas tensão deformação do aço API 5CT P110 com revestimento de nióbio obtido por aspersão térmica e sem revestimento. ....	56
Figura 20 - Dispersão granulométrica do revestimento de Ni.....	57
Figura 21 - Dispersão granulométrica do revestimento de Co. ....	57
Figura 22 - Imagem do pó de níquel obtida por microscopia eletrônica de varredura.....	59
Figura 23 - Imagem do pó de cobalto obtida por microscopia eletrônica de varredura. ....	59
Figura 24 - Difratoograma do pó de níquel. ....	60
Figura 25 - Difratoograma do pó de cobalto. ....	60
Figura 26 - Valores de espessura de camada do revestimento de níquel. ....	62
Figura 27 Valores de espessura de camada do revestimento de cobalto. ....	62
Figura 28 - Revestimento de níquel com regiões de porosidade em coloração verde.....	63
Figura 29 - Revestimento de cobalto com regiões de porosidade em coloração verde.....	64
Figura 30 - Amostras de níquel em a) e de cobalto em b) após surgimento das primeiras trincas no ensaio de dobramento. ....	66
Figura 31 - Amostra de níquel após deslocamento do revestimento no ensaio de dobramento. ....	67
Figura 32 - Amostra de cobalto após deslocamento do revestimento no ensaio de dobramento. ....	67
Figura 33 - Difratoograma de raios-X do revestimento de níquel.....	69
Figura 34 - Difratoograma de raios-X do revestimento de cobalto. ....	69
Figura 35 - Imagem de topo do revestimento de níquel obtida por microscopia eletrônica de varredura.....	70
Figura 36 - Imagem de topo do revestimento de cobalto obtida por microscopia eletrônica de varredura.....	71

Figura 37 - Imagem transversal do revestimento de níquel obtida por microscopia eletrônica de varredura. ....	71
Figura 38 - Imagem transversal do revestimento de cobalto obtida por microscopia eletrônica de varredura. ....	72
Figura 39 - Imagens de seções transversais do revestimento de níquel: a) imagem obtida por elétrons secundários, b) imagem de mapeamento do elemento O, c) imagem de mapeamento do elemento Fe e d) imagem de mapeamento do elemento Ni.....	74
Figura 40 - Imagens de seções transversais do revestimento de cobalto: a) imagem obtida por elétrons secundários, b) imagem de mapeamento do elemento O, c) imagem de mapeamento do elemento Fe e d) imagem de mapeamento do elemento Co. ....	74
Figura 41 - Imagens de topo do revestimento de níquel: a) imagem obtida por elétrons secundários, b) imagem de mapeamento do elemento Fe e c) imagem de mapeamento do elemento Ni. ....	75
Figura 42 - Imagens de topo do revestimento de cobalto: a) imagem obtida por elétrons secundários, b) imagem de mapeamento do elemento Fe e c) imagem de mapeamento do elemento Co.....	75
Figura 43 - Curvas de potencial de circuito aberto para os sistemas estudados.....	77
Figura 44 - Curvas de polarização para os sistemas estudados. ....	80
Figura 45 - Diagrama de Nyquist para todos os sistemas no tempo de imersão 24 horas. ....	82
Figura 46 - Diagrama de Nyquist para todos os sistemas no tempo de imersão 48 horas. ....	82
Figura 47 - Diagrama de Nyquist para todos os sistemas no tempo de imersão 72 horas. ....	82
Figura 48 - Diagrama de Bode (ângulo theta x frequência) para todos os sistemas no tempo de imersão de 24 horas. ....	83
Figura 49 - Diagrama de Bode (ângulo theta x frequência) para todos os sistemas no tempo de imersão de 48 horas. ....	83
Figura 50 - Diagrama de Bode (ângulo theta x frequência) para todos os sistemas no tempo de imersão de 72 horas. ....	84

Figura 51 - Diagrama de Bode (frequência x módulo de impedância) para todos os sistemas no tempo de imersão de 24 horas. ....	84
Figura 52 - Diagrama de Bode (frequência x módulo de impedância) todos os sistemas no tempo de imersão de 48 horas. ....	84
Figura 53 - Diagrama de Bode (frequência x módulo de impedância) para todos os sistemas no tempo de imersão de 72 horas. ....	85
Figura 54 - Imagens das amostras polarizadas, com as regiões em contato com o eletrólito em destaque. Em a) aço jateado, em b) aço revestido com níquel, em c) aço revestido com cobalto, em d) níquel puro e em e) cobalto puro. ....	86
Figura 55 - Gráfico de coeficiente de atrito pelo tempo (Frequência de 3 Hz, tamanho da trilha de 2 mm) obtidas nos ensaios em meio corrosivo e ao ar. ....	88

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Requisitos de propriedades mecânicas para o aço API 5CT P110 segundo norma API 5CT (1).....	23
Tabela 2 - Composição nominal de ligas de níquel (10).....	25
Tabela 3 - Distribuição do consumo de níquel produzido (9).....	26
Tabela 4 Comparação das propriedades e características obtidas em cada tipo de processo de aspersão térmica. ....	38
Tabela 5 Parâmetros de aspersão térmica utilizados na obtenção dos revestimentos de níquel e cobalto. ....	45
Tabela 6 Parâmetros utilizados no ensaio de microdureza.....	46
Tabela 7 Valores medidos do bloco padrão e valor de correção para as medidas de dureza dos revestimentos de níquel e cobalto e para o aço. ....	47
Tabela 8 - Composição química do material estudado obtida por espectrometria de emissão óptica. ....	55
Tabela 9 - Valores das propriedades mecânicas do aço API 5CT P110 obtidos no ensaio de tração. ....	56
Tabela 10 - Tabela com resultados de distribuição dos pós de Ni e Co.....	58
Tabela 11 - Valores de espessura de camada obtidos dos revestimentos de níquel e cobalto..	61
Tabela 12 - Valores de dureza dos revestimentos de níquel e cobalto, do níquel e cobalto puros e do substrato. Microdureza Vickers com 0,02 kgf de carga e 14 s de tempo de indentação.....	65
Tabela 13 - Rugosidade dos sistemas estudados. ....	65
Tabela 14 - Resultados dos ângulos de trincamento e deslocamento dos revestimentos de níquel e cobalto nos ensaios de dobramento. ....	66
Tabela 15 - Dados obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel nas curvas de polarização experimentais dos sistemas estudados. ....	80

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

%	Percentual;
° C	Graus célsius;
° F	Graus Farenheit;
$\gamma'$	Gama linha
AISI	American iron and steel institute;
AL	Alumínio;
API	American Petroleum Institute;
ARBL	Ata resistência e baixa liga;
CCC	Cúbico de corpo centrado;
CFC	Cúbico de faces centradas;
Co	Cobalto;
Cr	Cromo;
CVD	Chemical vapor deposition;
DRX	Difração de Raios-X;
E	Potencial;
Ecorr	Potencial de Corrosão;
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado;
EDS	Energy dispersive spectroscopy ( <i>espectroscopia de energia dispersiva</i> );
g/cm <sup>3</sup>	Grama por centímetro cúbico;
g/min	Gramas por minuto;
GPa	Giga Pascal;
gph	Galão por hora;

HC	Hexagonal compacto;
HRC	Rockwell C Hardness
HVOF	Aspersão Térmica por Chama Hipersônica ou de Alta Velocidade (High Velocity Oxy-Fuel Flame);
Hz	Hertz
i	Densidade de corrente;
icorr	Densidade de Corrente de Corrosão;
kV	Quilovolt;
M	Molar
mm/s	Milímetro por segundo;
mA/cm <sup>2</sup>	Mili Ampére por centímetro quadrado;
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura;
mm	Milímetro;
Mo	Molibdênio;
MPa	Mega Pascal;
Nb	Nióbio;
NaCl	Cloreto de Sódio;
Ni	Níquel;
O	Oxigênio;
OCP	Potencial de Circuito Aberto;
psi	Libra;
PVD	Physical vapor deposition;
Rp	Resistência de Polarização.
rpm	Rotações por minuto;

scfh	Standart cúbic feet per hour ( <i>pé cúbico por hora</i> );
s	Segundo
Si	Silício;
Ti	Titânio;
um	Micrometro;
V	Volt;
W/m.K	Watt por metro Kelvin;
WC	Carbeto de tungstênio
XRD	X- ray diffraction

## RESUMO

A aplicação de revestimentos obtidos por aspersão térmica por chama hipersônica HVOF vem se tornando uma excelente solução para os desafios encontrados no setor de petróleo e gás natural. Este processo é versátil, podendo ser aplicado em componentes de diversas formas e geometrias, tanto em campo quanto em fábrica, possibilitando o reparo de peças desgastadas, evitando assim a troca completa de componentes. Dentre as opções de materiais a serem aplicados, o níquel e o cobalto se destacam pela boa resistência a corrosão e pelas baixas temperaturas de fusão em relação às temperaturas de operação do processo HVOF, o que propicia a uma completa fusão das partículas, garantindo uma boa qualidade dos revestimentos obtidos. Nesse contexto, o presente trabalho teve por objetivo a obtenção e caracterização de revestimentos de níquel e cobalto aplicados pelo processo de aspersão térmica hipersônica (HVOF) sobre o aço API 5CT P110. A morfologia e a microestrutura dos revestimentos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raios-X (DRX) e perfilometria. Foi avaliada a dureza dos revestimentos pelo ensaio de microdureza Vickers, e a aderência por ensaio de dobramento. A resistência à corrosão dos revestimentos foi avaliada por monitoramento do potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de NaCl 3,5 %. Foram obtidas curvas de coeficiente de desgaste por tempo, a partir de ensaios de desgaste a seco e em solução de NaCl 3,5 %. A partir dos resultados obtidos foi possível observar que ambos os revestimentos apresentaram uniformidade química, baixa porosidade e pouca presença de defeitos. Todos os testes eletroquímicos realizados indicaram as camadas de níquel e de cobalto como barreira, impedindo o contato do eletrólito no substrato de aço. Esse efeito foi alcançado graças à escolha correta dos parâmetros envolvidos no processo de aspersão e as características físicas dos elementos aspergidos, principalmente no que tange ao ponto de fusão que permitiu uma união eficiente entre as partículas metálicas no processo de recobrimento, gerando uma camada com poucos defeitos. O revestimento de níquel apresentou melhor desempenho frente à corrosão que o revestimento de cobalto, mas isso aconteceu devido às melhores propriedades do níquel em comparação ao cobalto. De maneira geral, ambos os revestimentos apresentaram uma melhora no desempenho do aço, contudo, o níquel mostrou-se como melhor opção de proteção ao aço API 5CT P110.

**Palavras-chave:** Aspersão térmica, Níquel, Cobalto, HVOF, Aço API 5CT P110, Corrosão, Desgaste.



## ABSTRACT

The application of thermal spray coatings applied by HVOF hypersonic flame has become an excellent solution to the challenges encountered in the oil and gas industry. This process is versatile and can be applied in components with many geometries, both in field and in the factory, enabling the repair of worn parts, preventing the complete replacement of components. Among the choices of materials that could be used, nickel and cobalt are characterized by good corrosion resistance, and low melting temperatures in relation to the operating temperatures of the HVOF process, which provides a complete fusion of the particles, producing then good quality coatings. In this context, this work aimed to obtain and characterize nickel and cobalt coatings applied by high velocity oxygen fuel (HVOF) thermal sprayed process on a API 5CT P110 steel. The morphology and microstructure of the coatings were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and profilometry. The hardness of the coatings was evaluated by Vickers microhardness tests, and the adhesion of the coatings was evaluated by bending test. The corrosion resistance of the coatings was evaluated by open circuit potential monitoring, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy in 3.5% NaCl solution. Wear rate by time curves were obtained from wear tests on dry and in 3.5% NaCl solution. From the results obtained it was observed that both coatings showed chemical uniformity, low porosity and almost absence of defects. All of electrochemical tests indicated the nickel and cobalt layers as a barrier, preventing the contact between the electrolyte and the steel substrate. This effect was achieved through the correct choice regarding the parameters involved in the spraying process and the physical characteristics of sprayed elements, especially with respect to the melting point which allowed an efficient binding between the metal particles in the coating process, generating a layer with few defects. The nickel coating showed better performance against corrosion than the cobalt coating, but this happened due the better properties of nickel in comparison to cobalt. In general both coatings improve the steel performance, however the nickel coating showed to be the best option regarding the API 5CT P110 steel protection.

**Keywords:** Thermal Spraying, Nickel , Cobalt , HVOF , API 5CT P110 steel , Corrosion, Wear

## 1 INTRODUÇÃO

Com o aumento da demanda energética nos últimos anos, surgiu a necessidade da exploração de petróleo em regiões remotas e críticas, tal como em águas profundas, ultra profundas. Nesses ambientes os materiais estão submetidos a elevadas pressões e entram em contato com espécies agressivas, surgindo assim a necessidade de novas tecnologias e materiais capazes de suportar essas condições extremas. O aço API 5CT P110 é utilizado na indústria petrolífera principalmente em colunas de revestimento de tubulações de perfuração de poços de petróleo. Ele se destaca pela sua boa resistência mecânica, contudo ele não apresenta boa resistência à corrosão, sendo indicada a introdução de alguma proteção adicional a este material, tal como aplicação de revestimentos.

Dentre as opções de proteção de componentes da indústria de óleo e gás, a aspensão térmica vem recebendo destaque. Ela consiste em um conjunto de técnicas para obtenção de revestimentos cujo objetivo principal é conferir resistência ao desgaste e resistência à corrosão de componentes. Nesta técnica, materiais em forma de pó são aquecidos no bico de uma pistola e acelerado por gases sob pressão contra a superfície a ser revestida, atingindo-a no estado fundido ou semifundido. Ao se chocarem contra a superfície, as partículas achatam-se e aderem-se ao material base originando uma estrutura lamelar constituída de partículas achatadas em direção paralela à superfície do substrato, contendo inclusões de óxidos, vazios e porosidades.

A aspensão térmica se destaca pela praticidade, pelo relativo baixo custo com relação a outros processos, pela possibilidade de se obter revestimentos cerâmicos, metálicos, compósitos e até mesmo poliméricos, nos mais diferentes substratos. Além disso, se comparado com outros processos, implicam em menor impacto ambiental aliado a baixo custo e alta taxa de produção. Além de proporcionar resistência à corrosão e ao desgaste, os revestimentos também são aplicados em peças que requeiram isolamento térmico, isolamento elétrico e compatibilidade biológica. Também este tipo de revestimento é utilizado para proteger tubulações da indústria do óleo e gás contra corrosão e erosão.

A aspensão térmica é subdividida em diversos processos no que se refere ao material a ser aplicado, ao método de aquecimento e ao método de aceleração das partículas em direção ao substrato. Dentre as técnicas, a aspensão térmica por chama hipersônica (HVOF - *high velocity oxygen fuel thermal spraying*) se destaca por operar em menores temperaturas e pela melhor qualidade do revestimento obtido. Neste processo ocorre uma reação entre um combustível, introduzido em uma câmara de combustão, com oxigênio. A combustão é

iniciada por um sistema de ignição, e a energia liberada na reação é convertida em calor e pressão que aquecem e impulsionam as partículas de pó juntamente com os gases, formando um jato de chama. As partículas no jato atingem velocidades hipersônicas, formando um revestimento com porosidade extremamente baixa (tipicamente  $< 1\%$ ) e elevada força de adesão.

Dentre os materiais para a aplicação por aspersão térmica, o níquel e o cobalto se destacam por apresentarem boa resistência à corrosão em diversos meios corrosivos. Além disso, esses metais apresentam temperaturas de fusão relativamente baixas às temperaturas de operação do processo de HVOF, o que é importante para a qualidade final dos revestimentos. Ficou constatado que materiais com temperaturas elevadas de fusão, aplicados por HVOF, possuem seu desempenho frente à corrosão comprometido devido à presença de porosidades e defeitos. Esses defeitos provavelmente tem origem na fusão insuficiente das partículas metálicas durante a aplicação do revestimento, comprometendo a compactação e a coesão do revestimento formado. Desta forma, a escolha de metais com baixas temperaturas de fusão, como o níquel e cobalto, é importante para que os revestimentos obtidos apresentem boa compactação, aderência e, com isso, se tornem uma barreira efetiva ao ataque de meios corrosivos.

Sendo assim, no presente trabalho foram aplicados e caracterizados revestimentos de níquel e cobalto, obtidos por aspersão térmica HVOF, em substrato API 5CT P110. Os revestimentos foram avaliados com relação à porosidade, à aderência, à morfologia, à resistência à corrosão e o comportamento em desgaste a seco e em meio corrosivo.

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal obter revestimentos de níquel e cobalto por aspersão térmica por chama hipersônica HVOF e caracterizar os revestimentos obtidos quanto às propriedades morfológicas, mecânicas e de resistência à corrosão.

Os objetivos específicos são:

- Avaliar a morfologia dos revestimentos, bem como avaliar a presença de porosidades e de defeitos;
- Avaliar a aderência, a dureza e a composição química dos revestimentos;
- Avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos, por diferentes técnicas, associando os resultados com as características dos metais e dos parâmetros utilizados.
- Avaliar o comportamento frente ao desgaste dos revestimentos, a seco e em meio corrosivo.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

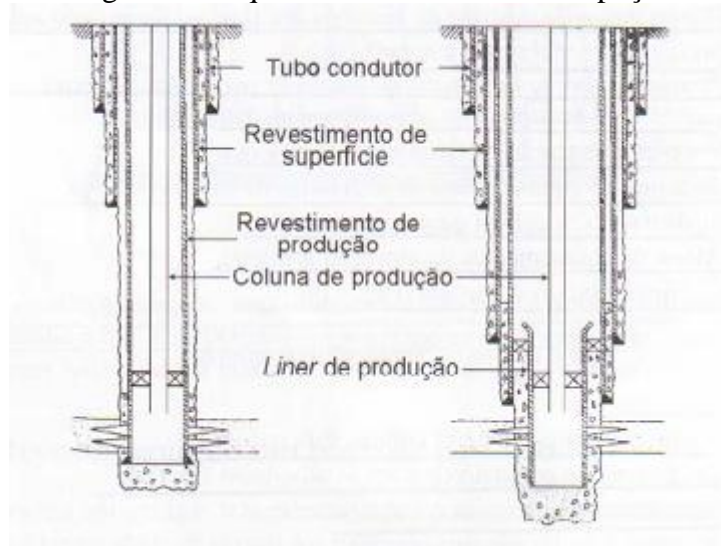
#### 3.1 AÇO API 5CT P110

O aço API 5CT P110 é um aço do tipo alta resistência e baixa liga (ARBL), utilizado na perfuração de poços de petróleo, cujas especificações estão descritas na norma API Specification 5CT – Specification for Casing and Tubing (1). Dentro das classes de tubos de perfuração ele é mais especificamente utilizado como tubo de revestimento de poços de petróleo, constituindo a chamada coluna de revestimento de poços, que apresenta características particulares em relação às outras tubulações.

##### 3.1.1. Colunas de revestimento

A coluna de revestimento de uma tubulação de perfuração tem como principal função proteger as paredes do poço contra desabamentos durante a perfuração (2). A Figura 1 mostra esquematicamente o sistema de revestimento de poços de perfuração.

Figura 1 - Esquema de revestimentos de poços



Fonte: Thomas, 2001 (2).

Dentre as funções da coluna de revestimentos podem-se citar:

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

- Prover meios de controle de pressões de fluido.
- Impedir a migração de fluidos das formações.
- Sustentar equipamentos de segurança de cabeça de poço.
- Sustentar outra coluna de revestimento.
- Confinar a produção ao interior do poço (2).

A coluna de revestimento constitui uma das parcelas mais significativas de custo de perfuração de um poço de petróleo, sendo em torno de 15% a 20% no mar, podendo chegar a 50% do valor da perfuração em terra (2). Desta forma se torna imprescindível ao custo total da perfuração a escolha de materiais, com propriedades adequadas à esta aplicação, e que envolvam menores custos e melhores desempenhos. Dentre as principais características desejadas em tubulações de colunas de revestimentos estão:

- Estanqueidade
- Resistência compatível às solicitações
- Dimensões compatíveis às atividades
- Resistência à corrosão e à abrasão
- Facilidade de conexão
- Ter a menor espessura possível (2).

O aço API 5CT P110, tem tido ampla aplicação como material de coluna de revestimento principalmente por apresentar excelente resistência mecânica e boa tenacidade. Além disso, por ser um aço de ARBL, apresenta também boa relação entre resistência e peso, além de boa tenacidade e soldabilidade, o que justifica sua utilização nas mais diversas aplicações, dentre elas em tubos de revestimentos (3, 4).

### 3.1.1 Especificações do Aço API 5CT P110

A norma Americana API Specification 5CT – Specification for Casing and Tubing especifica as condições técnicas tubos de aço destinado a revestimentos e produção de poços de petróleo. Segundo esta norma os únicos requisitos com relação a composição química para o aço API 5CT P110 são os teores máximos de fósforo e enxofre (0,03%). Já com relação às propriedades mecânicas, a norma especifica os valores mínimos e máximos de tensão de escoamento, o limite de tensão mínimo e o alongamento, conforme é exibido na Tabela 1.

Tabela 1 - Requisitos de propriedades mecânicas para o aço API 5CT P110 segundo norma API 5CT (1).

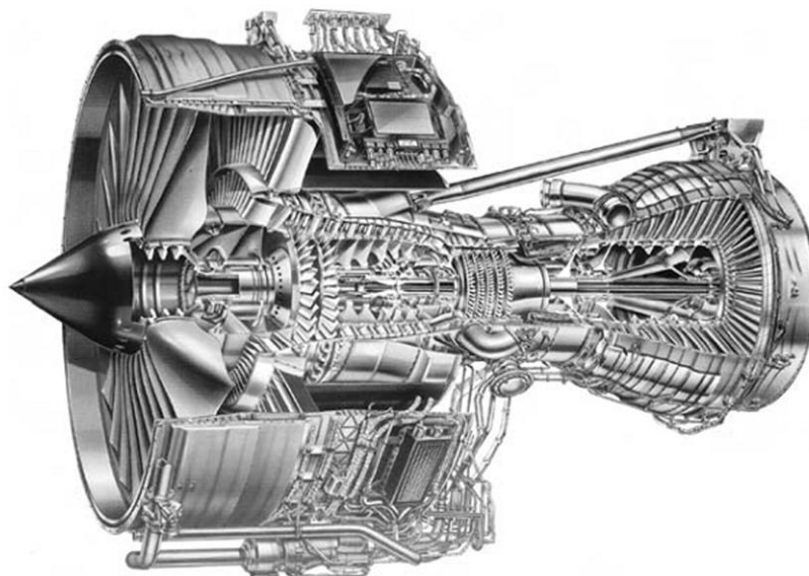
Grupo	Grau	Tipo	Alongamento %	Limite de Escoamento (MPa)		Limite de Tensão Mínima MPa	Dureza	Espessura Específica	Variação de Dureza Permissível
				Mínimo	Máximo				
3	P110	-	0,6	758	965	862	-	-	-

### 3.2 NÍQUEL E SUAS LIGAS

O níquel e as ligas à base de níquel apresentam propriedades que lhe conferem resistência em uma ampla variedade de condições severas de operação. Por esta razão, desempenham um papel de importância vital na indústria moderna, especialmente em condições críticas e severas de operação. Estes materiais apresentam boa resposta em diversos tipos de ambientes corrosivos, resistem elevadas temperaturas (fluência), também resistem a elevadas solicitações mecânicas e à combinação destes fatores (alta resistência mecânica em elevadas temperaturas) (5, 6).

Um exemplo da importância destes materiais é a aplicação em turbinas para propulsão a jato (Figura 2). Esses componentes são expostos a grandes solicitações mecânicas associadas a altas temperaturas, o que exige materiais com boas propriedades mecânicas a altas temperaturas, características alcançadas por superligas de níquel (7).

Figura 2 - Turbinas para propulsão a jato são exemplos de aplicação de superligas de níquel.



Fonte: Reed, 2006 (7).

### 3.2.1 Propriedades do níquel e suas ligas

O níquel é o quinto elemento mais abundante na Terra, possui peso atômico 58,71 e número atômico 28, o que o coloca na primeira linha do bloco d dos metais de transição, ao lado do ferro e do cobalto. A estrutura cristalina em temperatura ambiente é cúbica de face centrada (CFC), e seu ponto de fusão é 1455° C. A massa específica do níquel puro em condições ambientes é 8,9 g/cm<sup>3</sup>. Assim, em comparação com outros metais utilizados para aplicações aeroespaciais, como por exemplo, Ti (4,5 g/cm<sup>3</sup>) e Al (2,7 g/cm<sup>3</sup>), Ni é bastante denso. Esta é uma consequência de uma pequena distância interatômica, decorrente da forte decoesão proporcionada pelos elétrons da camada d - uma característica dos metais de transição (7).

A condutividade térmica do níquel puro é da ordem de 89 W/m.K, portanto superior à do ferro puro, que atinge somente 72 W/m.K. Porém a condutividade térmica das ligas é muito inferior, da ordem de 10% desse valor, devido à adição de muitos elementos de liga em elevados teores. O ideal seria a obtenção de ligas com maior condutividade térmica, já que isso seria importante para dissipar calor e assim minimizar os gradientes de temperatura, reduzindo então as tensões térmicas e assim a tendência de ocorrer falha por fadiga térmica (8).

O níquel puro apresenta boa resistência à corrosão em diversos meios, tal como no ambiente atmosférico, em águas naturais, em ácidos não oxidantes e em meios alcalinos. Por esta razão, ele desempenha um importante papel em aplicações em sua forma pura, como base no desenvolvimento de ligas e como elemento de liga em outros materiais metálicos (5, 6).

A estrutura cristalina compacta cúbica de face centrada (CFC) da matriz austenítica das ligas de níquel, apresenta grande capacidade de manter resistência à tração, à ruptura e boas propriedades de fluência em temperaturas homólogas muito mais altas do que as ligas de matriz cúbica de corpo centrado (CCC). Isto ocorre devido à diversos fatores, incluindo o excelente módulo de elasticidade e a alta difusividade que os elementos secundários possuem nesse tipo de matriz (8). Além disso, a estrutura CFC da matriz de níquel pode ser reforçada por endurecimento por solução sólida, precipitação de carbonetos, ou endurecimento por precipitação de fases intermetálicas, como fase  $\gamma'$  Ni<sub>3</sub>(Al,Ti) (9). Essa capacidade de endurecimento das ligas as tornam adequadas para aplicações em turbinas de jato e motores de foguetes, que exigem alta resistência mecânica em média e alta temperatura.

Entretanto, não apenas a resistência mecânica/dureza é importante nesse tipo de aplicações. A ductilidade nas condições de serviço também é importante, e a maioria das



superligas apresenta boa ductilidade. As superligas de níquel, em geral, apresentam também boa resistência ao impacto, à fadiga de alto e de baixo ciclo e à fadiga térmica (8).

### 3.2.2 Classificação das ligas de níquel

O níquel é um elemento versátil e forma liga com a maioria dos metais. Existe solubilidade sólida completa entre o níquel e cobre. Grandes faixas de solubilidade completa entre ferro, cromo e níquel proporcionam muitas combinações possíveis de liga (9).

Em relação ao sistema de classificação, níquel e suas ligas podem ser classificados de acordo com a sua composição, nas seguintes categorias principais: níquel; níquel-cobre; níquel-molibdênio; ferro-níquel-cromo, níquel-cromo-silício e níquel-cromo-molibdênio (10). As composições químicas nominais das ligas de níquel aqui apresentadas, são exibidas na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição nominal de ligas de níquel (10).

Grupo	Liga	Ni	Cu	Mo	Fe	Cr	Outros
Ni	200	99,5	-	-	-	-	-
Ni-Cu	400	67	31,5	-	1,2	-	-
Ni-Mo	B-3	68,5	-	28,5	1,5	1,5	-
Ni-Fe-Cr	825	43	2,2	3	30	21,5	0,9 Ti
Ni-Fe-Cr	G-30	44	2	5	15	30	2,5 W, 4 Co
Ni-Cr-Si	D-205	65	2	2,5	6	20	5 Si
Ni-Cr-Mo	C-276	57	-	16	5	16	4 W
Ni-Cr-Mo	C-4	68	-	16	-	16	-
Ni-Cr-Mo	C-22	56	-	13	3	22	3 W
Ni-Cr-Mo	C-2000	60	1,6	16	-	23	-

### 3.2.3 Aplicações do Níquel e suas Ligas

No que se refere à distribuição do consumo de níquel produzido no mundo, a Tabela 3 mostra um panorama desta distribuição. Observa-se que de todo níquel produzido, a maior parte (57%) é utilizada para a fabricação de aços inoxidáveis (9).

Tabela 3 - Distribuição do consumo de níquel produzido (9).

Uso	Quantidade consumida %
Aços inoxidáveis	57
Aços liga	9,5
Ligas a base de níquel	13
Ligas a base de cobre	2,3
Niquelagem	10,4
Fundição	4,4
Outros	3,3

#### *Aplicação de níquel em aços liga*

As aplicações dos aços que contêm determinadas quantidades de níquel são bastante difundidas na engenharia em geral, onde a alta resistência, boa ductilidade e tenacidade são exigidas.

O níquel é utilizado com frequência sozinho ou com outros elementos de liga, tais como o molibdênio, o que permite o desenvolvimento de uma alta resistência e ductilidade. É bastante empregado na indústria automotiva, construção civil e outras indústrias, onde se exigem alta resistência, tenacidade, resistência ao desgaste e resistência à corrosão. Além disso, uma característica marcante da adição de níquel é a diminuição da temperatura de transição dúctil-frágil para os aços geralmente empregados em equipamentos submetidos a serviços de baixas temperaturas.

#### *Aplicação em aços inoxidáveis austeníticos*

O níquel está presente em cerca de dois terços dos aços inoxidáveis produzidos, onde se inclui o inox mais comum, AISI 304 18Cr - 8Ni . Possui melhor ductilidade, boa soldabilidade, como também resistência mecânica e proteção à corrosão e à oxidação a altas temperaturas; além disso, possui ainda tenacidade a baixas temperaturas.

#### *Ligas de níquel*

Tomando como referência as aplicações das ligas de níquel, pode-se citar uma grande variedade de aplicações, a maioria das quais envolve a resistência à corrosão e/ou resistência a altas temperaturas. A seguir são citadas as principais aplicações das ligas de níquel:

- Turbinas de aeronaves: discos, câmaras de combustão, parafusos, carcaças, eixos, sistemas de exaustão, estojos, lâminas, palhetas, latas de queimadores, turbinas, reversores.
- Turbinas a usinas de energia a vapor: parafusos, lâminas, aquecedores.
- Motores a pistão: turbocompressores, válvulas de descarga.
- Processamento de metais: ferramentas de trabalho a quente.
- Aplicações médicas: usos odontológicos, próteses.
- Veículos espaciais: peças de motor de foguete.
- Equipamento para tratamento térmico.
- Sistemas de energia nuclear.
- Química e petroquímica: parafusos, válvulas, vasos de reação, tubulações, bombas.
- Equipamento de controle de poluição: lavadores, equipamento de dessulfurização de gás de combustão.
- Usinas de processamento de metais: fornos, turbinas, exaustores.
- Sistemas de gaseificação e liquefação do carvão: trocadores de calor, reaquecedores, tubulações.
- Indústria da celulose e papel: tubos, lâminas, equipamentos de branqueamento, lavadores (9).

### *Superligas de níquel*

As superligas são os materiais metálicos que conseguem operar em temperaturas com frações mais próximas a sua temperatura de fusão, tendo, portanto papel fundamental em aplicações em elevadas temperaturas. As superligas de níquel são utilizadas desde a década de 1930, principalmente em aplicações aeroespaciais e plantas de geração de energia. Essas aplicações requerem um material com elevada resistência mecânica, boa resistência à fadiga e à fluência, boa resistência à corrosão e capacidade de operar continuamente em elevadas temperaturas. São amplamente utilizadas pelas indústrias nuclear, de criogenia, petrolífera e aeroespacial, pois constituem a espinha dorsal dos motores a jato, tanto comerciais quanto militares (7, 8).

### *Aplicações em revestimentos*

Conforme Tabela 3, cerca de 10% do níquel é consumido pela indústria da niquelagem. A principal finalidade desses revestimentos é melhorar a proteção contra a

corrosão e dar um acabamento decorativo (associado com cromo) a substratos, incluindo aços, alumínio e materiais poliméricos. Contudo as aplicações do níquel se estendem as mais diversas combinações tanto no que se refere ao material a ser depositado, quanto ao processo utilizado.

Estudos vêm sendo feitos no desenvolvimento de revestimentos de ligas de níquel por aspersão térmica. No trabalho de Bakare (11) a liga Inconel 625 é aplicada por aspersão térmica HVOF, com o objetivo de avaliar o efeito passivador desta liga quando a mesma é aspergida termicamente. Já no trabalho de Bezerra (12) é realizada a aplicação de uma liga NiCr com três diferentes processos de aspersão térmica, ficando evidenciada a superioridade, quanto à resistência à corrosão, da liga Ni-Cr em comparação com aços inoxidáveis, empregados em hastes de bombeio de petróleo.

Intermetálicos de níquel, como NiAl são materiais importantes utilizados pela indústria aeroespacial e outras indústrias avançadas. Este material é resistente a corrosão, à erosão e a elevadas temperaturas, apresentando boas respostas a essas aplicações em revestimentos aplicados por aspersão térmica a plasma (13). O Ni(Si)/Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> também aparece em alguns trabalhos (14) como uma excelente opção de revestimento contra oxidação e corrosão. O revestimento é aplicado sobre o cobre com o processo de aspersão térmica HVOF. Ensaio de polarização em NaCl 3,5 % mostraram que o revestimento apresentou menores valores de densidade de corrente de corrosão que o substrato de cobre sem revestimento.

### 3.3 COBALTO E SUAS LIGAS

Algumas ligas à base de cobalto apresentam grande resistência a corrosão e resistência a altas temperaturas assim como as ligas de níquel. Um diferencial das ligas a base de cobalto é a sua aplicação em componentes onde a resistência ao desgaste é exigida (9). Por outro lado uma das desvantagens do cobalto é que ele é um elemento relativamente raro na crosta terrestre o que acaba encarecendo seu valor de mercado (15). No entanto, estudos vêm sendo realizados para trazer novas opções de fontes de cobalto (16).

#### 3.3.1 Propriedades do Cobalto e suas Ligas

O cobalto é um metal magnético, duro, quebradiço, e que apresenta aparência cinza-prata brilhante em seu estado puro, semelhante ao ferro e ao níquel na aparência e em algumas

propriedades. Possui número atômico 27, densidade  $8,8 \text{ g / cm}^3$  e condutividade térmica  $69,04 \text{ W/m.K}$ . Em temperaturas abaixo de  $417^\circ \text{ C}$  ( $783^\circ \text{ F}$ ), o cobalto exibe uma estrutura cristalina hexagonal compacta (HC). Entre  $417^\circ \text{ C}$  ( $783^\circ \text{ F}$ ) e  $1493^\circ \text{ C}$  ( $2719^\circ \text{ F}$ ), que corresponde ao seu ponto de fusão, o cobalto apresenta uma estrutura cúbica de faces centradas (9, 15). No entanto, a presença de níquel e carbono em determinados teores pode fazer com que o cobalto apresente a estrutura CFC à temperatura ambiente. É importante ressaltar que, para certos tipos de aplicações, a estabilidade da fase cúbica à temperatura ambiente é um fator importante, pois proporciona à liga maior resistência ao choque térmico. A resistência a tração do cobalto puro fabricado por fundição é em torno de  $235 \text{ MPa}$ , no estado recozido de  $255 \text{ MPa}$ , enquanto que na forma estampada é de  $690 \text{ MPa}$ . O módulo de elasticidade de cobalto é de  $210 \text{ GPa}$  (9).

As ligas de cobalto possuem uma grande variação de propriedades dependendo de sua composição química. Em geral possuem boa resistência mecânica inclusive em altas temperaturas, boa resistência a corrosão e ao desgaste, contudo a aplicação em especial de cada liga depende da sua composição química (9).

### 3.3.2 Classificação das Ligas de Cobalto

Como um grupo, as ligas à base de cobalto podem ser geralmente descritas como resistente ao desgaste, resistente à corrosão e resistente ao calor. A seguir são descritas as principais características de cada um desses grupos.

#### *Ligas resistentes ao desgaste*

Historicamente muitas ligas comerciais a base de cobalto são oriundas dos ternários cobalto-cromo-tungstênio e cobalto-cromo-molibdenio, primeiramente estudados por Elwood Haynes. A maioria das ligas de cobalto resistentes ao desgaste, em uso atualmente, se baseia nas primeiras ligas do tipo Haynes, com modificações basicamente nos teores de carbono e silício. Em relação às atuais ligas Stellite as principais modificações estão no aumento dos teores de carbono e de tungstênio, que implicam em modificações na quantidade e no tipo de carbeto formado durante a solidificação. O carbono e o tungstênio deste modo aumentam a dureza, diminuem a ductilidade e aumentam a resistência ao desgaste abrasivo (causado pela presença de partículas duras em contato com superfícies metálicas em movimento relativo).

Além de alta resistência ao desgaste abrasivo, as ligas de cobalto usadas em aplicações exigindo alta resistência ao desgaste devem ser resistentes ao desgaste deslizante (causado somente pelas superfícies que deslizam em contato entre si) e ao desgaste por erosão (resultante do impacto de pequenas partículas sobre a superfície metálica). Para possuir essas características, sua dureza deve variar entre 32 HRC e 58 HRC, sua resistência ao escoamento entre 494 MPa e 649 MPa, sua resistência à tração entre 618 MPa e 998 MPa, e seu alongamento entre <1% e 11% (9).

#### *Ligas resistentes à alta temperatura*

Desde a utilização inicial de Stellite 21, as ligas de cobalto passaram por vários estágios de desenvolvimento para aumentar a sua resistência a elevadas temperaturas. O uso de tungstênio, em vez de molibdênio, conteúdos moderados de níquel e adições de terras raras caracterizam as ligas a base de cobalto para aplicações de alta temperatura de hoje. Em geral essas ligas apresentam como principais elementos de liga o cromo, o molibdênio, o tungstênio, o nióbio, o titânio, o alumínio e o carbono.

No que se refere a aplicações de elevadas temperaturas, as ligas de cobalto não são tão amplamente utilizadas como as ligas a base de níquel e de níquel-ferro. Contudo, essas ligas desempenham um papel importante em virtude da sua excelente resistência à sulfetação (9).

No que se refere aos processos de fabricação usados para produzir essas ligas, elas podem ser trabalhadas mecanicamente por deformação plástica (operações de conformação mecânica) e também destinadas à fabricação de peças por metalurgia do pó e fundição.

#### *Ligas resistentes à corrosão*

Embora as ligas de cobalto resistentes ao desgaste possuam uma razoável resistência à corrosão aquosa, elas estão limitadas pela precipitação de carbonetos nos contornos de grãos, o que ocasiona a ausência de elementos de liga em solução sólida na matriz, reduzindo sua resistência à corrosão. Já as ligas resistentes a altas temperaturas, em virtude de sua microestrutura homogênea e de seus teores de carbono mais baixos, possuem uma resistência a corrosão aquosa maior que as ligas resistentes ao desgaste, contudo possuem um desempenho muito inferior aos das ligas níquel-cromo-molibdênio, no desempenho a corrosão.

Sendo assim, para satisfazer as necessidades industriais de uma liga que apresente excelente resistência à corrosão aquosa, mas que ao mesmo tempo apresente as vantagens de apresentar o cobalto como base da liga (resistência a varias formas de desgaste e alta resistência em uma ampla gama de temperatura), diversas composições de ligas cobalto-níquel-cromo-molibdênio, com teor baixo de carbono, foram produzidas.

Essas ligas são altamente resistentes à corrosão localizada, ao ataque ácido e ao ataque por soluções contendo cloretos. Além disso, algumas dessas ligas como a liga 1233 apresenta maior resistência a corrosão sob tensão que ligas à base níquel. Outra vantagem dessas ligas é que apresentam boa resistência mecânica em temperaturas baixas de operação (9).

### 3.3.3 Aplicações do Cobalto e suas Ligas

Do montante total de cobalto que é produzido no planeta, a maior parte é utilizada para a produção de ligas a base de cobalto resistente ao desgaste e como um elemento de liga em ligas a base de níquel com quantidades superiores às utilizadas nas ligas resistentes ao calor à base de cobalto. De um modo geral, além da aplicação do cobalto em ligas a base de cobalto, ele também é um constituinte importante em:

- Pigmentos de tintas.
- Superligas a base de níquel.
- Carbonetos cimentados e aços ferramenta.
- Materiais magnéticos.
- Fontes de raios  $\gamma$  artificiais.

Quanto às ligas a base de cobalto, devido sua elevada resistência à corrosão, resistência ao desgaste, e resistência a temperaturas elevadas, elas possuem muitas aplicações onde essas propriedades são exigidas, tais como: componentes de turbinas a gás (discos, aletas, parafusos e eixos), componentes de turbinas a vapor para geração de energia elétrica (mesmos tipos de componentes), componentes de motores alternativos (válvulas de exaustão e assentos de válvulas), equipamentos de processamento de metais (ferramentas e componentes de fornos) e de produtos químicos e petroquímicos (válvulas, parafusos, reatores, tubos e bombas) (9).

Além disso, o cobalto também é útil em aplicações que utilizam as suas propriedades magnéticas. Outra grande área de aplicação do cobalto é a área biomédica, especialmente na fabricação de implantes dentários e ortopédicos. O cobalto possui biocompatibilidade melhor

em comparação com outros metais e, devido a sua resistência a corrosão elevada, possui pouca reação com o corpo humano. Soma-se a isso o fato de possuir boa resistência mecânica, o que favorece o seu uso em próteses do fêmur (Figura 3) (15, 17).

Figura 3 - Prótese de fêmur de liga a base de cobalto (cobalto-cromo-molibdênio).



Fonte: ASM International, vol. 13, 1992(17).

Outro destaque do cobalto, é seu papel fundamental nas propriedades de resistência à cavitação, por este motivo está presente em ligas voltadas a proteger componentes contra a cavitação. Em alguns casos seu percentual está entre 10% e 11% como no caso das ligas de aço inoxidável com cobalto. Em alguns estudos, grandes níveis de resistência à cavitação foram obtidos com a deposição de aços inoxidáveis com a presença de cobalto pelo processo de soldagem a arco com proteção gasosa (18).

Em carbonetos cimentados, o papel do cobalto consiste em proporcionar uma matriz dúctil de ligação entre partículas de carboneto de tungstênio. O Cobalto é o elemento usado como uma matriz de ligação com o carboneto de tungstênio porque a sua ação, durante a sinterização por fase líquida, permite a obtenção de altas densidades. Para aplicações diversas, como em revestimentos contra o desgaste, os carbonetos cimentados contêm uma gama de 3% a 25% em peso de cobalto. Já como materiais para ferramentas de corte, os carbonetos cimentados com 3% a 12% em peso cobalto são comumente usados (9).



Estudos vêm sendo realizados sobre a aplicação e as propriedades de carbeto cimentados como revestimentos obtidos por aspersão térmica (19, 20). Na grande parte das aplicações, o cobalto é usado como uma matriz de ligação com carboneto de tungstênio, constituindo o compósito WC-Co, que se destaca pela sua grande resistência ao desgaste e à abrasão.

Apesar da resistência ao desgaste ser o grande destaque na aplicação desses materiais, a resistência à corrosão de revestimentos de carbonetos cimentados também foi avaliada em alguns trabalhos. No trabalho de Kaefer, revestimentos de WC-Co e de WC-NiCr tiveram seus comportamentos eletroquímicos em meio alcalino avaliados. Neste trabalho o desempenho do revestimento de WC-NiCr teve desempenho superior ao WC-Co, frente ao ataque químico (21). No trabalho de Ching (22), que avalia o comportamento de WC-Co e WC-Ni-Cr em meios ácidos (0,5 M de HCl) também foram encontrados menores valores de corrente de corrosão e maiores valores de resistência a polarização do WC-Ni-Cr em relação ao WC-Co, salientando o melhor desempenho do primeiro em relação ao segundo frente a ataques corrosivos.

De fato, o que vem sendo observado é que a adição de níquel em matrizes de carbeto cimentados, em substituição ao cobalto, gera um aumento na resistência a corrosão e uma diminuição na resistência ao desgaste. Desta forma, revestimentos de WC-Co também podem ser aplicados em combinação com outros revestimentos a fim de se obter uma combinação de propriedades. Conjugados duplex de WC-Co/NiCrAl foram estudados por Ladeira (5). Neste trabalho foi possível obter uma boa combinação de resistência a corrosão proporcionada pelo revestimentos de NiCrAl com excelente resistência ao desgaste do revestimento de WC-Co.

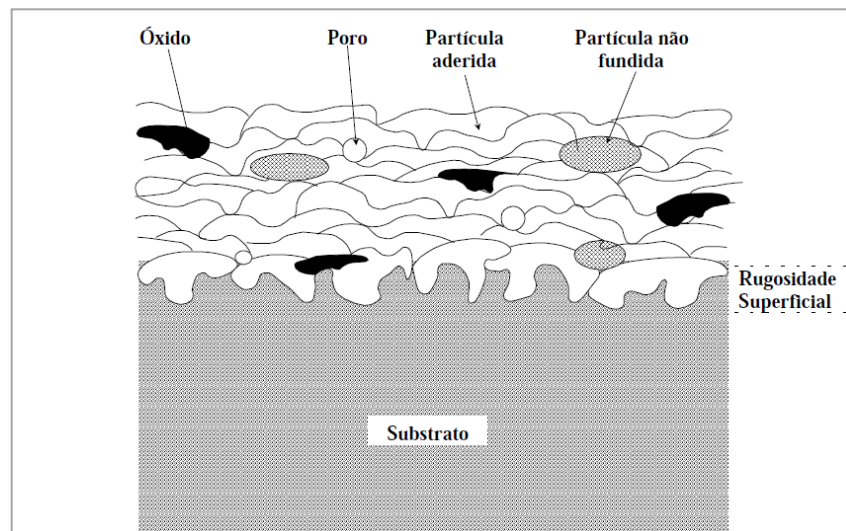
### 3.4 ASPERSÃO TÉRMICA

O termo "aspersão térmica" descreve a família de processos para obtenção de revestimentos que promovem melhorias principalmente na resistência a corrosão e na resistência ao desgaste dos componentes. Neste processo o material de revestimento, na forma de pó ou arame é fundido ou semi fundido por alguma fonte de calor, e em seguida é projetado contra a superfície a ser revestida (23, 24).

Quando ocorre o impacto das partículas aquecidas e aceleradas sobre o substrato, estas se achatam e adquirem o formato de pequenas lentes. Ao incidirem sobre o substrato, se resfriam rapidamente aderindo à rugosidade da superfície, originando uma estrutura lamelar constituída de partículas achatadas em direção paralela à superfície do substrato, contendo

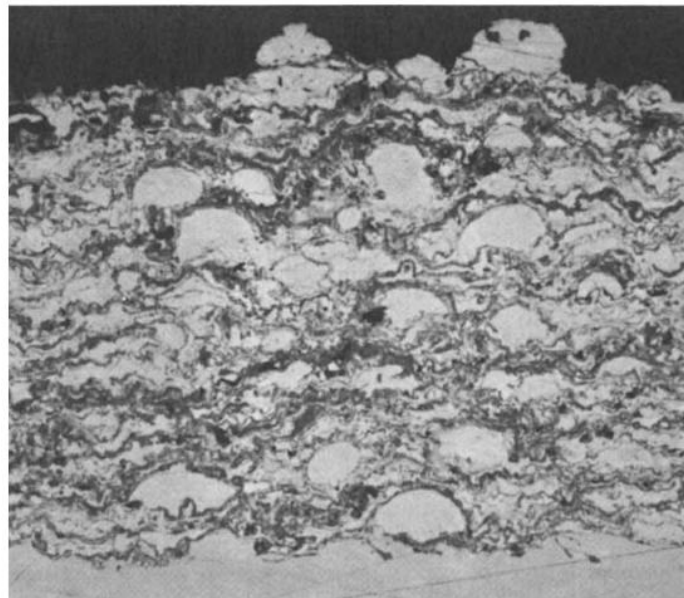
inclusões de óxidos, vazios e porosidades (23, 24). A Figura 4 mostra a estrutura típica de um revestimento obtido por aspersão térmica e a Figura 5 mostra a imagem de um revestimento de uma liga 80Ni-20Cr onde é possível ver a estrutura lamelar típica desses revestimentos.

Figura 4 - Formação de um recobrimento por aspersão térmica



Fonte: Marques, 2003 (25).

Figura 5 - Micrografia mostrando morfologia lamelar de um revestimento da liga 80Ni-20Cr obtido por aspersão térmica.



Fonte: ASM International, vol. 07, 1992 (24).

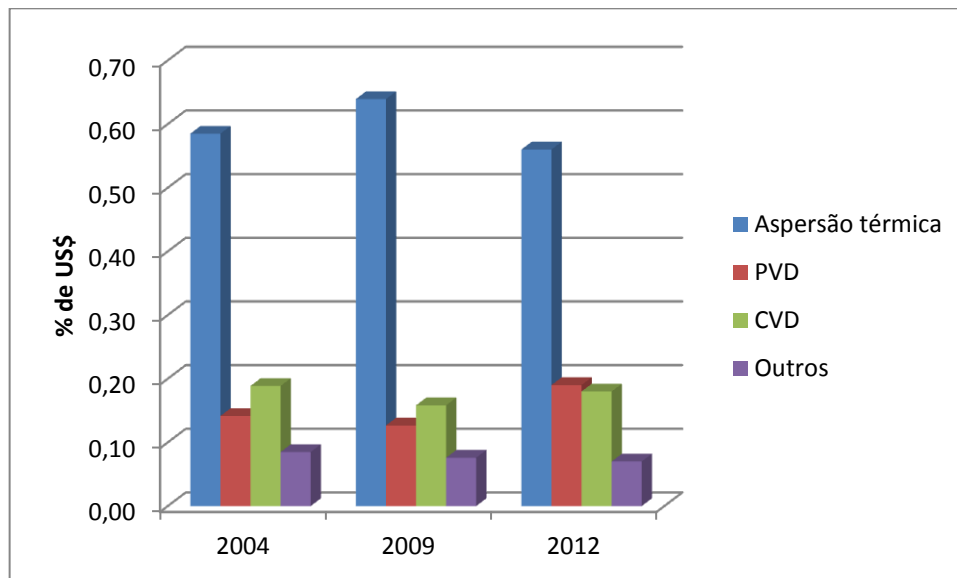
Dentre as alternativas para proteção de superfícies metálicas em ambientes agressivos, como o ambiente marinho, o processo de aspersão térmica vem sendo amplamente utilizado e estudado nos últimos anos (26, 27, 28, 29), por apresentar diversas vantagens em relação a outros processos de obtenção de revestimentos.

Uma das maiores vantagens do processo é sua versatilidade para pulverizar quase qualquer tipo de revestimento em pó (cerâmicos, metálicos, poliméricos, ou compósitos) em quase todo o tipo de substrato (23, 30). Ele pode ser aplicado em componentes com diversas geometrias e tamanhos e com possibilidade de aplicação tanto no interior da fábrica quanto em campo (31). Além disso, se comparado com outros processos, implicam em menor impacto ambiental aliado a baixo custo e alta taxa de produção (32). Outras duas grandes vantagens do processo são a capacidade de se obter revestimentos sem que ocorra aquecimento em excesso do material base, ou seja sem alterar as propriedades da peça e sem distorção térmica excessiva do componente. Este processo também possibilita o reparo de peças danificadas ou gastas sem que haja necessidade de repor todo o componente (23).

Além de proporcionar resistência à corrosão e ao desgaste, os revestimentos também são aplicados em peças que requeiram isolamento térmico (33), isolamento elétrico e compatibilidade biológica (34). Também este tipo de revestimento é utilizado para proteger tubulações da indústria do óleo e gás contra corrosão erosão.

Devido suas características, a importância técnica da aspersão térmica tem seu avanço mais pronunciado sobre outras formas como CVD (Chemical vapor deposition – deposição química e vapor) e PVD (physical vapor deposition – deposição física de vapor) conforme mostra a Figura 6.

Figura 6 - Avanço financeiro da aspersão térmica nos Estados Unidos.



Fonte: Adaptado de Paredes, 2009 e BCC Research, 2014 (35, 36).

#### 3. 4. 1. Parâmetros de controle no processo de aspersão térmica

Nos processos de aspersão térmica, diversos parâmetros devem ser levados em consideração para que a qualidade do revestimento seja garantida. De um modo geral as considerações mais importantes são as propriedades do material a ser aspergido, a preparação da superfície e a escolha do processo de aspersão mais adequados a dada aplicação.

Os materiais utilizados na aspersão térmica são principalmente pós, varetas e fios, e podem ser materiais metálicos, poliméricos, ou compósitos. Para as varetas e fios as principais propriedades a serem consideradas são a composição química dos materiais e as propriedades térmicas, já para os pós de aspersão, também deve ser levado em consideração a granulometria e a geometria dos pós utilizados (37).

A preparação prévia da superfície constitui-se na etapa com maior influência na resistência e na adesão do revestimento ao substrato, pois nela ocorre a eliminação de impurezas que possam diminuir a adesão. Além disso, nela ocorre a obtenção de rugosidade superficial (obtida por jateamento), principal responsável pelo ancoramento mecânico do revestimento no substrato (38).

A preparação da superfície compreende as seguintes etapas:

- Pré-limpeza da superfície: etapa de remoção de impurezas, óxidos, graxas, restos de revestimentos, incrustações borras e particulados grosseiros. Pode ser realizada através de

processos mecânicos (hidrojateamento ou jateamento abrasivo), processos químicos (desengraxamento, decapagem) ou processos térmicos (queima, chama direta, atmosfera redutora) (39).

- Obtenção de rugosidade no substrato: Processo de obtenção de rugosidade geralmente é realizado com jateamento abrasivo, cujo principal objetivo é de conferir rugosidade e grau de limpeza adequado para a aplicação dos revestimentos por aspersão térmica. Segundo norma da Petrobrás N-2568, a rugosidade da superfície jateada deve estar entre 75 um a 120 um (valor de rugosidade Ry ou valor da distância pico/vale) (39).
- Pré-aquecimento: Quando as partículas aquecidas chocam-se com o substrato o seu resfriamento é muito rápido, o que pode vir acompanhado de contração do material depositado. Neste processo, é possível que ocorra a dilatação do substrato, o que pode vir a originar tensões contrárias no substrato e no revestimento. Desta forma o pré-aquecimento da superfície atua reduzindo este efeito. Além disso, ele também proporciona a volatilização de óleos ou graxas presentes na superfície (38).

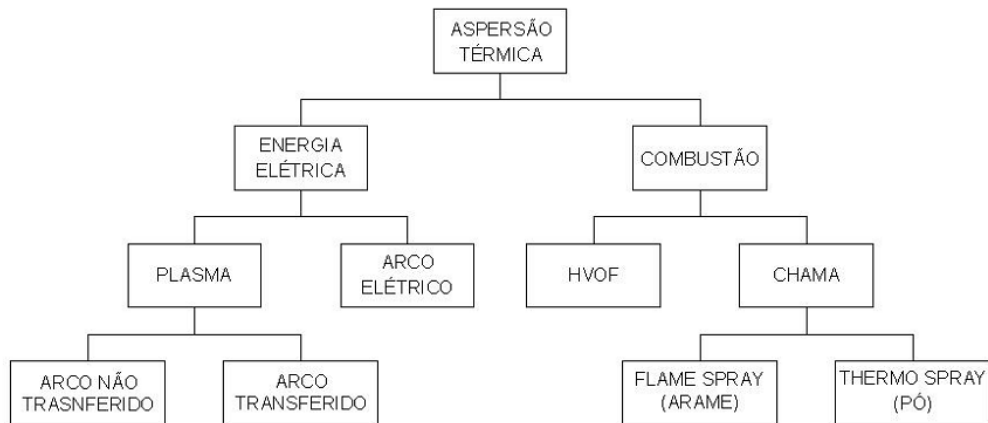
Além da preparação superficial e do material escolhido, outro fator de grande importância na qualidade dos revestimentos é a escolha correta do processo de aspersão térmica. A seleção do método adequado é geralmente determinada por:

- Material a ser aplicado
- Requisitos de desempenho de revestimento
- Custo
- Tamanho e portabilidade do equipamento.

#### 3. 4. 1. Parâmetros de controle no processo de aspersão térmica

A aspersão térmica é subdividida em diversos processos, especialmente no que tange ao material a ser aplicado, no método de aquecimento e no modo como as partículas são aceleradas contra o substrato (40). Entretanto, de uma forma mais simplificada, os processos podem ser divididos basicamente em dois grupos, um que usa a chama e outro que utiliza a energia elétrica como fonte de energia, conforme exibido na Figura 7.

Figura 7 - Classificação dos processos de aspersão térmica.



Fonte: Paredes, 2009 (35).

A Tabela 4 apresenta uma comparação entre os processos, podendo-se verificar a contribuição de cada tipo de processo para as principais características e propriedades objetivadas na obtenção de um revestimento (41).

Tabela 4 Comparação das propriedades e características obtidas em cada tipo de processo de aspersão térmica.

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

Fonte: Thorpe, 1993 (41).

Observa-se a partir da Tabela 4 um melhor desempenho para os processos a plasma de alta energia e HVOF, com baixo teor de óxidos, melhor aderência e coesão para revestimentos obtidos por estes processos, aliando, além disso, baixo custo em relação aos demais processos.

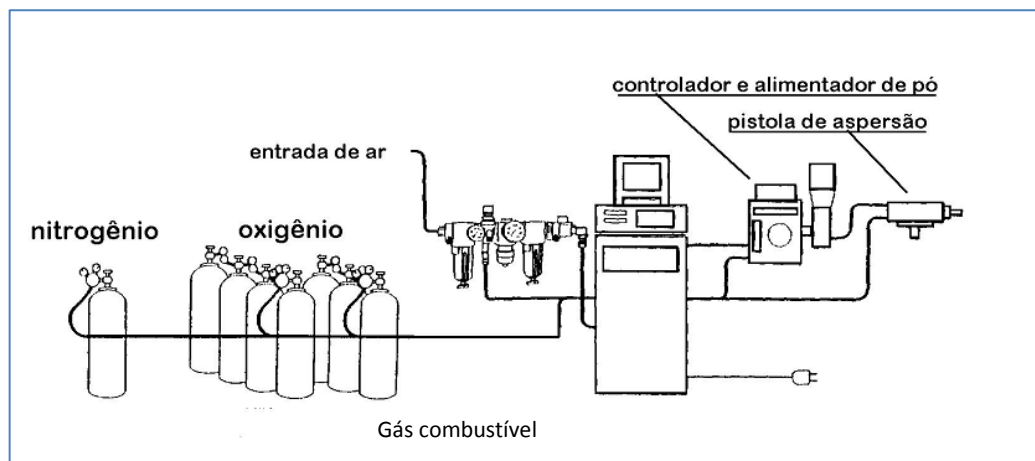
### 3.4.3 Aspersão Térmica HVOF

A técnica de aspersão térmica por chama hipersônica (HVOF - *high-velocity oxygen-fuel*) se destaca comparativamente às demais pela melhor qualidade do revestimento obtido, especialmente com relação a baixa porosidade e elevada aderência. Neste processo ocorre uma reação entre um combustível, introduzido em uma câmara de combustão, com oxigênio. A combustão é iniciada por um sistema de ignição, e a energia liberada na reação é convertida em calor e pressão que aquecem e impulsionam as partículas de pó juntamente com os gases, formando um jato de chama. As partículas no jato atingem velocidades hipersônicas, formando um revestimento com porosidade extremamente baixa (tipicamente  $< 1\%$ ) e elevada força de adesão (34, 42,43, 44, 45, 46).

Existem pistolas modernas na qual os gases chegam a atingir até 5.000 m/s e a projeção das partículas pelo jato de transferência (fluxo nitrogênio + propagação da chama) pode atingir até 1200 m/s de velocidade (47).

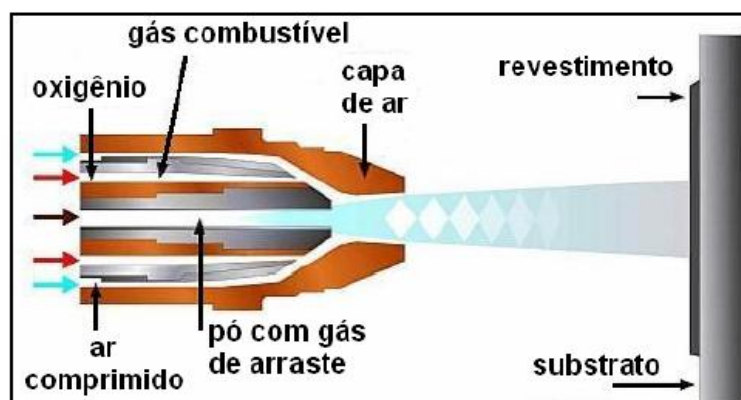
Os equipamentos utilizados no processo por HVOF e o esquema da pistola de aspersão são exibidos na Figura 8 e na Figura 9, respectivamente.

Figura 8 - Esquema das instalações de um equipamento de HVOF.



Fonte: Adaptado de Paredes, 2009 (35).

Figura 9 - Esquema da pistola de aspersão térmica HVOF.



Fonte: Metco, 1990 (48).

O processo HVOF tem como características principais (34, 49):

- Distância entre a pistola e o substrato no intervalo de 150 mm a 300 mm.
- O tamanho das partículas entre 5  $\mu\text{m}$  e 45  $\mu\text{m}$ .
- Taxa alimentação de pó é na faixa de 20 g/min a 120 g/min.
- Os alimentadores de pó são geralmente do tipo placa rotativa.
- Taxas do fluxo de gás combustível entre 40 l/min a 60 l/min.
- Fluxo de oxigênio de até 430 l/min.

Propriedades do revestimento através do processo HVOF (49):

- Aderência da camada superior a 90 MPa.
- Porosidade inferior a 1%.
- Espessura de material depositado na faixa de 100  $\mu\text{m}$  a 300  $\mu\text{m}$ .

#### 3.4.4 Aplicações de Revestimentos Obtidos por Aspersão Térmica

No passado, os processos de aspersão térmica não eram aceitos para aplicações com solicitações severas e extremas, principalmente devido à baixa qualidade e alta porosidade dos revestimentos obtidos por essa técnica. Como consequência os revestimentos apresentavam rápida delaminação e baixos coeficientes de coesão e adesão. Atualmente, porém, processos mais avançados como o HVOF, utilizam materiais como as ligas de cromo níquel, carbetos de cromo e carbetos de tungstênio, em suas múltiplas variações, o que reduziu de forma drástica o nível de porosidade das camadas aplicadas. A melhor qualidade das camadas aplicadas tem trazido grandes avanços, no que se refere à aplicação da aspersão térmica, e grande aceitação dos revestimentos para diversas aplicações de alta exigência de qualidade (50).



Dentre as principais aplicações da aspersão térmica estão aquelas que requerem proteção contra o desgaste, proteção contra corrosão, atuação como barreira térmica, controle dimensional, além da recuperação de componentes industriais em setores tais como aeroespacial, biomédico, de processamento químico, de mineração, indústria elétrica, automotiva, de papel e de celulose, entre outros. Esses setores dependem de revestimentos de aspersão térmica para melhorar o desempenho dos seus produtos e para prolongar a vida útil dos componentes, além de reduzir os custos de manutenção, bem como eliminar a necessidade de substituição de todo um componente, pelo reparo do mesmo.

Nos últimos anos, a aspersão térmica vem aparecendo em diversos trabalhos como uma opção para substituição do cromo duro (51), que a partir de 2017 não poderá mais ser aplicado em nenhum componente em indústrias da Europa. Revestimentos de cromo duro têm sido largamente utilizados na indústria para proteção de componentes contra a corrosão e ao desgaste, contudo seu processamento gera efluentes líquido e gasoso que contém cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{+6}$ ), que é altamente tóxico e carcinogênico e necessita de um tratamento físico-químico antes de seu descarte (52). A aspersão térmica vem sendo estudada como uma opção ambientalmente limpa para substituir o cromo duro.

No trabalho de Takimi (52), que utiliza compósitos de WC-12Co, WC-20Cr-7Ni,  $\text{Cr}_2\text{C}_3$ -25NiCr e duas liga metálicas, Ni-50Cr e NiCrBSiFeW depositados através de aspersão térmica hipersônica, apenas o revestimento de Ni-50Cr teve valores de dureza inferiores aos de cromo duro, os outros revestimentos apresentaram maior dureza e desempenho frente o desgaste adesivo superior ao cromo duro.

No trabalho de Ibrahim (53) foi estudado o comportamento em fadiga e a resistência à deformação de revestimentos de WC-Co e de revestimentos de cromo duro. Neste estudo, o revestimento de WC-Co apresentou um desempenho em fadiga superior ao revestimento de cromo duro, devido às propriedades mecânicas superiores dos revestimentos de WC-Co.

Outra linha de aplicação e de estudo dos revestimentos obtidos por aspersão térmica é para a proteção contra a corrosão e ao desgaste de componentes da indústria petrolífera. As aplicações variam desde equipamentos utilizados na exploração e transporte de petróleo, até o refino de petróleo.

No trabalho de Rodriguez é realizada a deposição de revestimentos de alumínio através da aspersão térmica utilizando diferentes gases de transferência no processo de aspersão, onde o objetivo foi avaliar a condição que permita atingir a melhor proteção contra a corrosão marinha de instalações “offshore” e navios e/ou instalações industriais submetidas

a meios corrosivos salinos. Os revestimentos de alumínio foram depositados pelo processo de aspersão térmica por arco elétrico, com pré-aquecimento do substrato e utilizaram-se os seguintes gases para transferência: ar comprimido, argônio e nitrogênio. Os resultados do trabalho mostraram que todos os revestimentos estudados mostraram um potencial de corrosão que permite proteger catodicamente o aço. Os revestimentos depositados com o ar comprimido mostraram-se os mais protetores, seguidos pelos revestimentos obtidos com nitrogênio (54).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

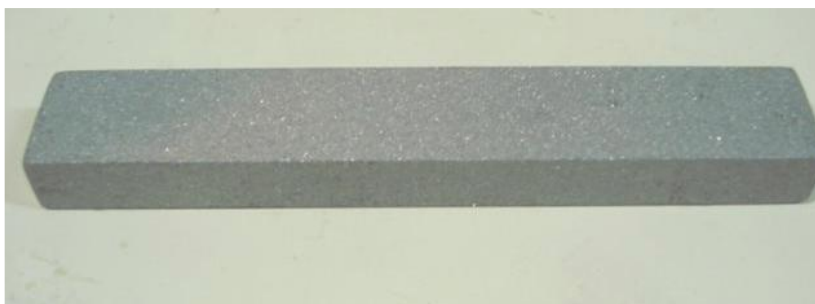
#### 4.1.1 Substrato

O substrato estudado neste trabalho é o aço API 5CT P110, apresentando um formato de tubo e com diâmetro de 170 mm e espessura de 12,7 mm. Este aço apresenta boa resistência mecânica, contudo não apresenta boa resistência à corrosão, estas características incentivam o estudo de revestimentos para serem aplicados sobre este substrato, especialmente para proteção contra a corrosão, já que muitas vezes ele é exposto a ambientes agressivos.

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

O tubo foi submetido à corte com lubrificação e à usinagem de corpos de prova retangulares com dimensões de 90 mm x 14 mm x 8 mm, para realização dos ensaios. A Figura 10 exibe uma imagem do corpo de prova usinado para a realização dos ensaios.

Figura 10 - Corpo de prova retangular de aço API 5CT P110 utilizado nos ensaios.



Fonte: Autor.

Além disso, corpos de prova com dimensões conforme norma NACE TM 177-90 (55) foram usinados e submetidos à ensaios de tração para obtenção das propriedades mecânicas. Os ensaios foram realizados em uma máquina de ensaios EMIC modelo DL 2000, no Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC)/UFRGS.

#### 4.1.2 Pós Metálicos Empregados na Elaboração dos Revestimentos

Para obtenção dos revestimentos foram utilizados pós de níquel e cobalto com pureza de 99,9425 % do pó de níquel e de 99,9 % do pó de cobalto, conforme informado pelo fornecedor. A densidade do pó de cobalto era de 4 g/cm<sup>3</sup> e a do pó de níquel de 3,8 g/cm<sup>3</sup>.

Os pós de níquel e cobalto foram analisados quanto ao tamanho de partícula, através do equipamento CILAS 1180 do Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFRGS (LACER – UFRGS). Esse equipamento obtém a distribuição de tamanho das partículas do pó através de padrões de difração de laser dos diferenciados tamanhos e formatos das partículas.

Também foi realizada microscopia eletrônica de varredura nos pós de níquel e cobalto para a caracterização da morfologia dos grãos. As imagens foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo JSM 6510LV – marca JEOL, com voltagem de aceleração de 20 keV.

Para a análise das fases presentes nos pós, foi utilizada a técnica de difração de raios x, utilizando-se um equipamento Philips X-Ray Analytical Equipment X'Pert-MPD System, console PW3040/00 e o tubo de raios-X é o PW3373/00 com ânodo de Cu do Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFRGS (LACER – UFRGS). O objetivo principal da análise foi a confirmação das fases presentes nos pós antes da aplicação do revestimento e a comparação com os resultados da análise de difração de raios-X dos revestimentos depositados, analisando uma possível formação de fases no processo de aspersão térmica.

#### 4.1.3 Materiais complementares

Além dos materiais descritos anteriormente, uma placa de níquel e uma placa de cobalto eletrolítico com pureza de 99,9% foram utilizados para os ensaios eletroquímicos visando à comparação do desempenho dos revestimentos com seus respectivos metais puros.

### 4.2 ASPERSÃO TÉRMICA

Foram obtidos revestimentos de níquel e de cobalto por meio do processo de aspersão térmica por chama hipersônica (HVOF) sobre o substrato de aço API 5CT P110. Foi utilizado um equipamento TAF A JP 5000 HP/HVOF System Modelo 5120, da fabricante PRAXAIR e uma pistola TAF A GUN Model 5220. Os revestimentos foram obtidos na Rijeza Indústria Metalúrgica LTDA, situada no município de São Leopoldo-RS.

Os revestimentos foram aplicados em corpos de prova usinados conforme a Figura 10, sendo que estes foram submetidos às seguintes etapas:

- Limpeza com acetona em ultrassom por 5 minutos.
- Jateamento com óxido de alumínio branco (granulometria 30 / Alundum 38 A), com pressão de 100 psi, distância 100 mm e ângulo de 90°.
- Pré-aquecimento a 120 °C.
- Obtenção do revestimento pelo processo de aspersão térmica HVOF.

Os parâmetros utilizados para ambos os revestimentos são exibidos na Tabela 5. Para ambos os revestimentos foram escolhidos os mesmos parâmetros, devido as semelhanças entre as propriedades do níquel e do cobalto, principalmente devido aos pontos de fusão serem próximos (9).

Tabela 5 Parâmetros de aspersão térmica utilizados na obtenção dos revestimentos de níquel e cobalto.

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

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

#### 4.3.1 Espessura de camada

A espessura dos revestimentos de níquel e cobalto foi obtida com a utilização do software Axion Vision, na Rijeza Indústria Metalúrgica LTDA. A partir de uma imagem do revestimento obtida por microscópio ótico, o software obtém dez valores de espessura ao longo da camada, e com esses valores oferece um valor médio de espessura e o desvio padrão.

#### 4.3.2 Porosidade

A porosidade dos revestimentos de níquel e cobalto foi avaliada na Rijeza Indústria Metalúrgica LTDA. O equipamento utilizado consiste em um microscópio ótico acoplado à um computador, que possui o software Axion Vision, que identifica as regiões de porosidade na camada a partir da imagem obtida. Primeiramente deve-se indicar para o programa qual a região que será analisada, em seguida deve-se indicar qual é a área do revestimento, por fim, o software registra os poros como pontos verdes na imagem. A verificação é realizada pelo percentual de área verde em relação à área total.

#### 4.3.3 Dureza

Foram obtidos os valores de microdureza Vickers dos revestimentos de níquel e de cobalto, bem como do substrato de aço API 5CT P110 e das barras de níquel e cobalto puros. Os valores foram obtidos utilizando-se um microdurômetro digital na Rijeza Indústria Metalúrgica LTDA. Foram realizadas medidas de dureza em um bloco padrão de 1000HV para determinação da correção necessária aos valores medidos. Os parâmetros utilizados nos ensaio são exibidos na Tabela 6 e a Tabela 7 exibe os valores obtidos do bloco padrão e os valores de correção.

Tabela 6 Parâmetros utilizados no ensaio de microdureza.

Especificações da dureza		
Carga	0,02	kgf
Tempo	14	s
Penetrador	136°	HV
Bloco padrão	1000	HV

Tabela 7 Valores medidos do bloco padrão e valor de correção para as medidas de dureza dos revestimentos de níquel e cobalto e para o aço.

BLOCO PADRÃO	1000 HV			
Medição	Dureza medida			
	Ver. De Ni e Co e aço		Ni e Co puros	
1	1082	HV	1089	HV
2	1029	HV	1041	HV
3	1007	HV	1061	HV
Valor médio	1039,33	HV	1063,67	HV
Desvio pad.	38,55	HV	24,11	HV
Valor da dureza no certif. do padrão	983,5	HV	983,5	HV
Erro	55,83	HV	80,17	HV
Correção	-55,83	HV	- 80,17	HV

#### 4.3.4 Rugosidade

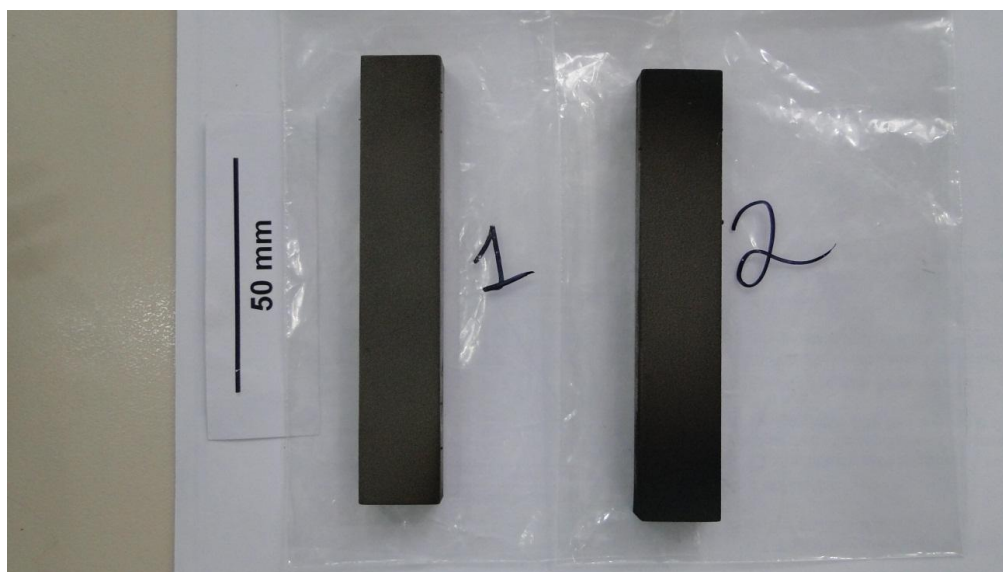
A rugosidade da superfície revestida foi caracterizada por um rugosímetro da Mitutoyo modelo SJ500 no Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS (LAMEF – UFRGS). A caracterização permite quantificar Ra (média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento, dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição), Rms (rugosidade quadrática média) e Ry (distância vertical entre o pico mais alto e o vale mais profundo no comprimento de avaliação).

#### 4.3.5 Aderência

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

A Figura 11 mostra as duas amostras utilizadas para os ensaios, sendo a amostra 1 revestida com níquel e a amostra 2 revestida com cobalto.

Figura 11 - Amostras utilizadas no ensaio de dobramento. Em 1 amostra recoberta com níquel e em 2 amostra recoberta com cobalto.



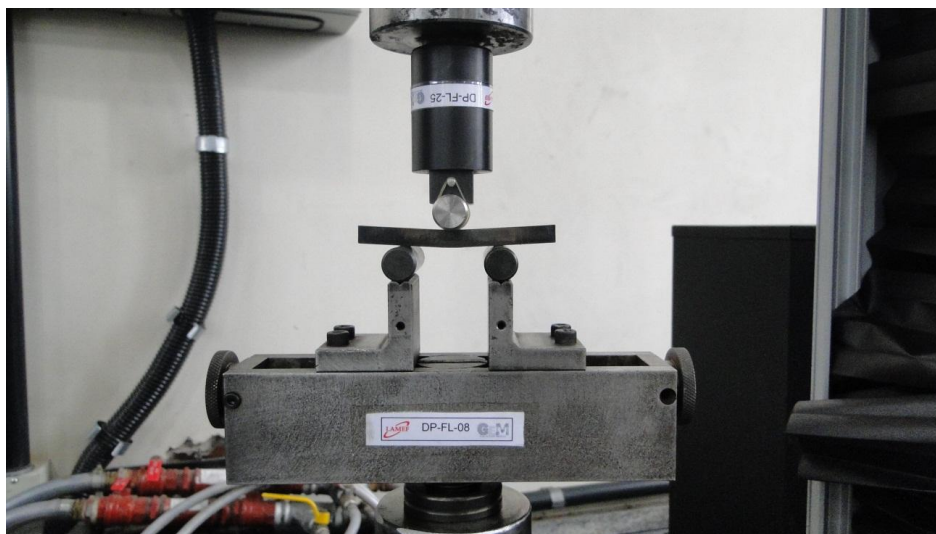
Fonte: Autor.

O ensaio consiste em tracionar o revestimento, e a partir de uma inspeção visual avaliar o momento de surgimento das primeiras trincas, sendo então registrados os ângulos de ocorrência dessas trincas. Em seguida o ensaio dá continuidade até o momento em que ocorra deslocamento do revestimento, sendo também registrados os ângulos de dobramento.

A norma ANSI-ASTM-633 aplica-se para revestimentos de materiais frágeis, contudo não foi possível realizar o ensaio seguindo a norma devido às dimensões do tubo, que apresentava uma espessura de 12,7 mm, impossibilitando a confecção do corpo de prova que atendesse a norma. Desta forma foi realizado um ensaio que garantisse a comparação do desempenho dos dois revestimentos, no momento em que começam a surgir trincas e no momento em que ocorre o total deslocamento. A Figura 12 mostra o equipamento realizando o ensaio de dobramento em uma das amostras



Figura 12 - Equipamento realizando ensaio de dobramento.



Fonte: Autor.

Nota: Imagem obtida no Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS (LAMEF – UFRGS).

#### 4.3.6 Microestrutura

A determinação de fases presentes nos revestimentos foi realizada por difração de raios X (DRX) em um equipamento Philips X-Ray Analytical Equipment X'Pert-MPD System, console PW3040/00 e o tubo de raios-X é o PW3373/00 com ânodo de Cu, no Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFRGS (LACER – UFRGS). Os parâmetros utilizados nos ensaios foram tensão e corrente de 40 kV e 40 mA, Janela de 10 e fendas de 1°, ângulo de 5-75°. O objetivo do ensaio é observar as fases presentes, associando a influencia das mesmas das propriedades dos revestimentos, bem como comparar estes resultados com as fases presentes nos pós de metais puros.

#### 4.3.7 Morfologia e Composição Química

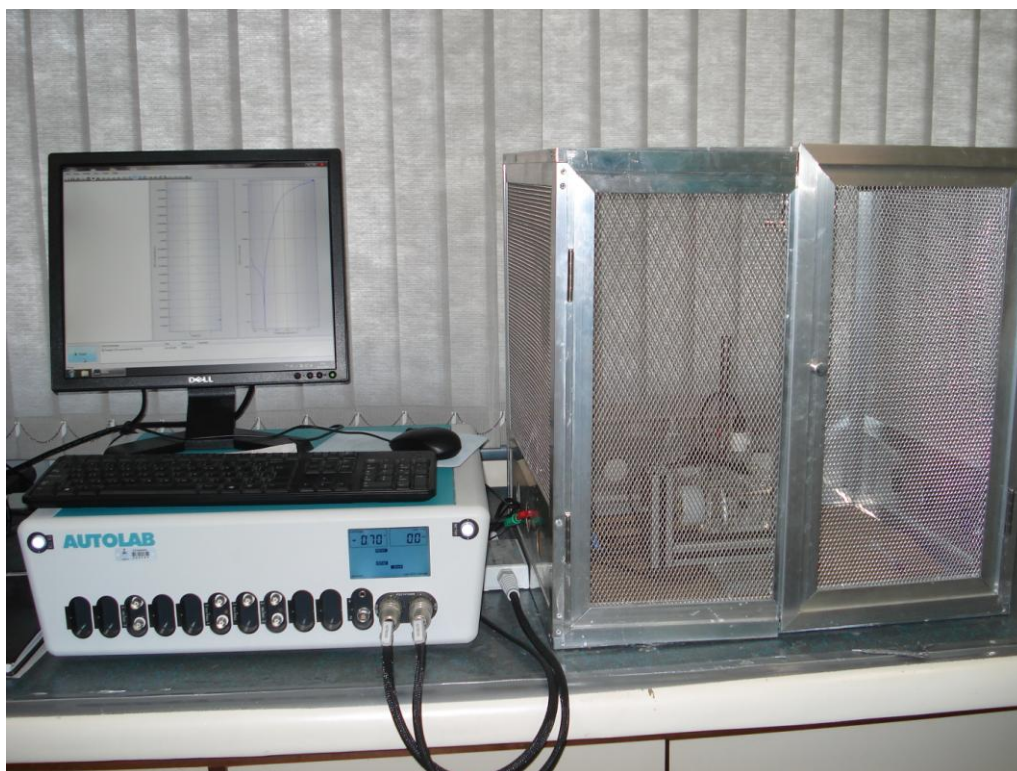
A morfologia dos revestimentos foi avaliada com uso de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS (CEM - UFRGS). Foi utilizado um microscópio JEOL 5800 acoplado a um equipamento de análise dispersiva de raios-X (EDS), marca Noran com sistema computacional de aquisição de imagens. As amostras foram observadas em vista de topo para identificação da morfologia superficial e também em corte transversal. Para a caracterização química dos revestimentos, tanto em vista

de topo quanto em vista transversal, foi utilizada a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

#### 4.3.8 Polarização Potenciodinâmica e Impedância Eletroquímica

Para a caracterização eletroquímica dos revestimentos, foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica e de impedância eletroquímica, ambos em um potenciostato/galvanostato com módulo para ensaio de impedância eletroquímica AUTOLAB no Laboratório de Pesquisa em Corrosão da UFRGS (LAPEC – UFRGS), exibido na Figura 13. Na imagem é possível observar o computador para aquisição dos dados que é acoplado ao equipamento, e uma gaiola de Faraday, para diminuição de interferências ao sistema, onde é alojada a célula. Para ambos os ensaios foi utilizada uma célula convencional de três eletrodos (Figura 14), com eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e eletrodo de platina como contra eletrodo.

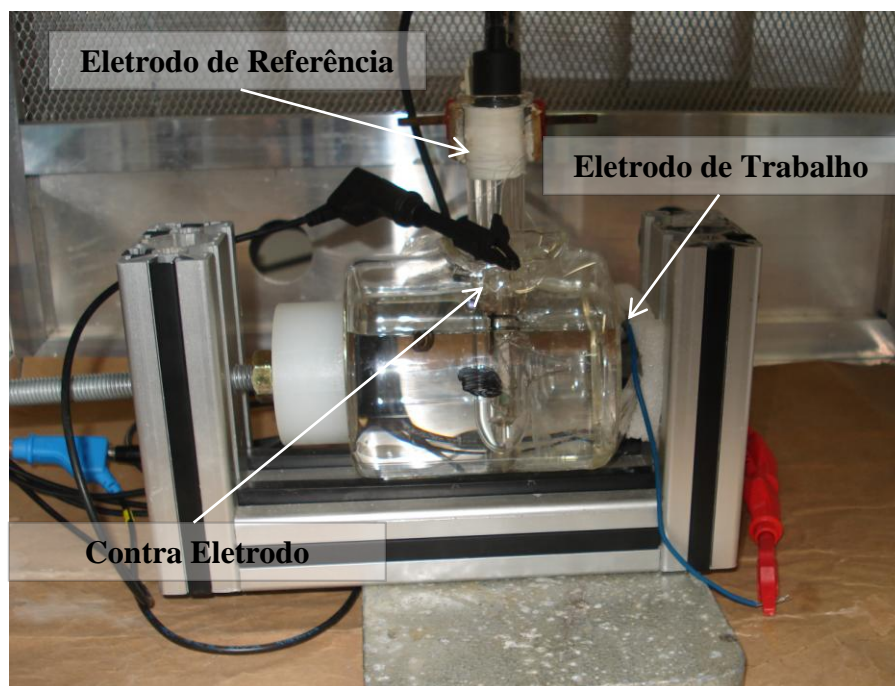
Figura 13 - Equipamento potenciostato/galvanostato AUTOLAB utilizado nos ensaios eletroquímicos acoplado à computador para processamento dos dados e gaiola de Faraday.



Fonte: Autor.

Nota: Imagem obtida no Laboratório de Pesquisa em Corrosão da UFRGS (LAPEC – UFRGS).

Figura 14 - Célula de três eletrodos empregada nos ensaios eletroquímicos.



Fonte: Autor.

Nota: Imagem obtida no Laboratório de Pesquisa em Corrosão da UFRGS (LAPEC – UFRGS).

As medidas foram realizadas em meio naturalmente aerado, sem agitação e à temperatura ambiente, com concentração do eletrólito de NaCl de 3,5 %. Antes da realização dos ensaios de polarização potenciodinâmica, foi realizado o monitoramento do potencial de circuito aberto durante a primeira hora de imersão no eletrólito.

Na polarização potenciodinâmica, o intervalo de varredura foi de -200 mV abaixo do potencial de circuito aberto até 1000 mV acima do potencial de circuito aberto, com velocidade de varredura de  $1 \text{ mV.s}^{-1}$ . Os dados obtidos das medidas de polarização potenciodinâmica foram tratados com o software Nova para a obtenção do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), da densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) e da resistência de polarização ( $R_p$ ) obtidos por simulação de extrapolação das retas de Tafel empregando-se o software Nova. A extrapolação da reta de Tafel foi obtida considerando-se o trecho linear entre 20 mV e 30 mV acima do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ). Os ensaios de monitoramento de potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica foram realizados para os seguintes sistemas:

- Aço API 5CT P110 sem revestimento jateado;

- Aço API 5CT P110 revestido com cobalto;
- Aço API 5CT P110 revestido com níquel;
- Placa de níquel puro;
- Placa de cobalto puro;
- Revestimento de níquel sem substrato;
- Revestimento de cobalto sem substrato;

Os revestimentos de níquel e cobalto sem substrato foram obtidos a partir do destacamento dos revestimentos de amostras aspergidas. O objetivo deste ensaio foi avaliar o comportamento eletroquímico do revestimento sem uma possível influência do substrato.

Já os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados aplicando-se um sinal senoidal de 10 mV e varredura de 100kHz a 10mHz. Para estes ensaios foram obtidos dados dos seguintes sistemas:

- Aço API 5CT P110 sem revestimento jateado;
- Aço API 5CT P110 revestido com cobalto;
- Aço API 5CT P110 revestido com níquel;

#### 4.3.9 Coeficiente de atrito

Para caracterização frente ao desgaste dos materiais, foram realizados ensaios a seco e em meio aquoso corrosivo no aço jateado, na amostra de aço revestido com níquel e na amostra de aço revestido com cobalto. O principal objetivo foi avaliar qual dos materiais apresentou maior coeficiente de atrito, sendo, portanto obtidas curvas de coeficiente de atrito pelo tempo de ensaio. Ambos os ensaios foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Corrosão da UFRGS (LAPEC – UFRGS) em um tribômetro da fabricante CETR onde foram realizadas trilhas de desgaste, e obtidos valores de coeficiente de desgaste pelo tempo.

Os parâmetros utilizados nos ensaios de desgaste a seco foram:

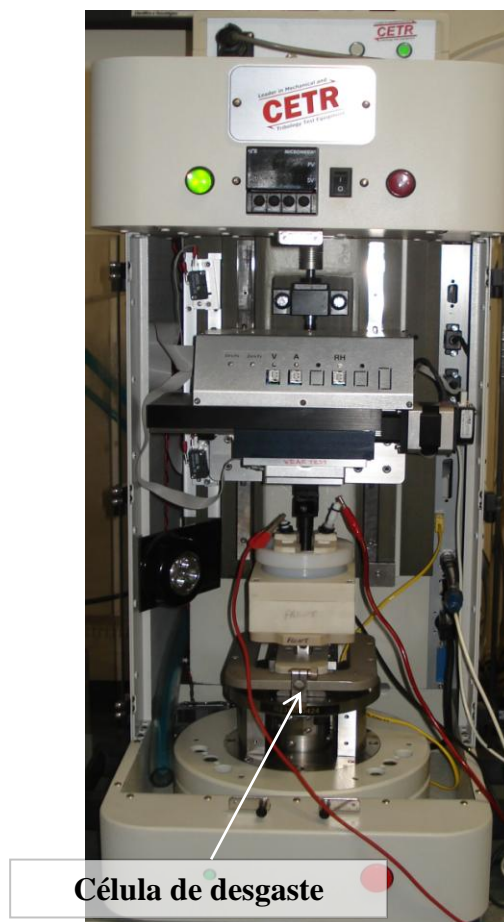
- Esfera: Alumina (cerâmica) de 4,76mm de diâmetro;
- Força Normal aplicada: 3N;
- Frequência: 3Hz;
- Tamanho da Trilha: 2mm;
- Tempo de desgaste: 20min;

Os parâmetros utilizados nos ensaios de desgaste em meio aquoso foram:

- Solução: 3,5% NaCl;
- Contra eletrodo: Platina (Pt);
- Eletrodo de referência: Ag/ AgCl;
- Esfera: Alumina (cerâmica) de 4,76mm de diâmetro;
- Força Normal aplicada: 3N;
- Frequência: 3Hz;
- Tamanho da Trilha: 2mm;
- Tempo de desgaste: 20min;

A Figura 15 mostra o tribômetro utilizado nos ensaios com o potenciostato acoplado ao equipamento, e a Figura 16 mostra a célula de ensaios de desgaste durante a realização do ensaio em meio aquoso.

Figura 15 - Tribômetro utilizado nos ensaios.

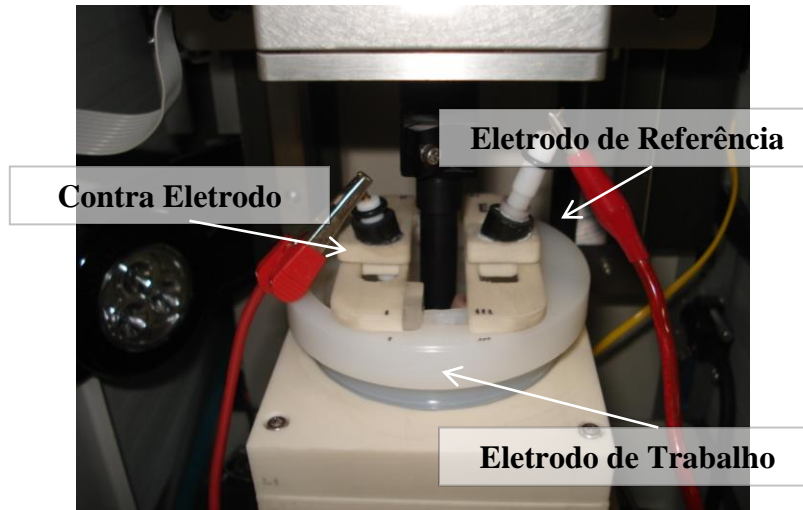


Fonte: Autor.

Nota: Imagem obtida no Laboratório de Pesquisa em Corrosão da UFRGS (LAPEC – UFRGS).



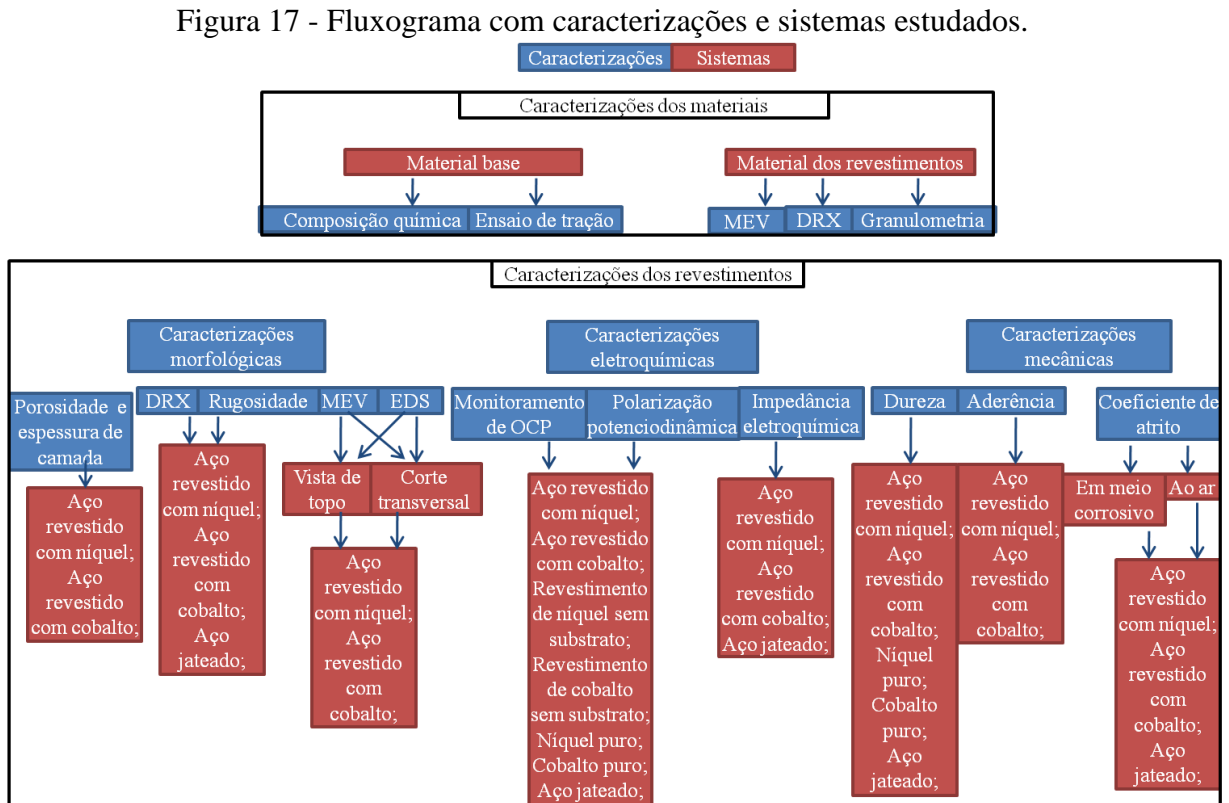
Figura 16 - Célula utilizada nos ensaios de desgaste em meio aquoso.



Fonte: Autor.

Nota: Imagem obtida no Laboratório de Pesquisa em Corrosão da UFRGS (LAPEC – UFRGS).

A Figura 17 mostra um fluxograma com todas as caracterizações e sistemas estudados neste trabalho.



Fonte: Autor.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 SUBSTRATO E PÓS METÁLICOS

#### 5.1.1 Substrato

A composição química do aço API 5CT P110, obtida por espectroscopia de emissão óptica, é exibida na Tabela 8. Conforme pode ser visto na Tabela 8, os teores de fósforo (0,02%) e enxofre (0,01%) estão com teores abaixo do que a norma API Specification 5CT estipula (0,03%). Como estas são as únicas determinações de composição química da norma, o material em estudo atende as especificações de composição química para o aço API 5CT P110. A Figura 18 mostra a curva tensão deformação obtida no ensaio de tração do aço. Os valores de propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de tração estão expostos na Tabela 9. Segundo a norma API Specification 5CT, o valor mínimo de resistência a tração que a norma especifica é 862 MPa, e o limite de escoamento deve ser entre 758 MPa e 965 MPa. Desta forma os valores exibidos na Tabela 9 estão de acordo com a norma e atendem as especificações do aço API 5CT P110.

Tabela 8 - Composição química do material estudado obtida por espectrometria de emissão óptica.

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

Figura 18 - Curva tensão deformação do aço API 5CT P10.

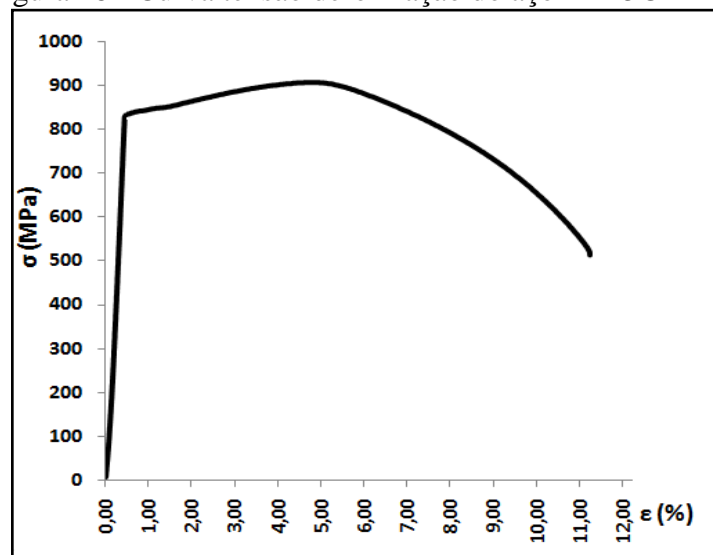


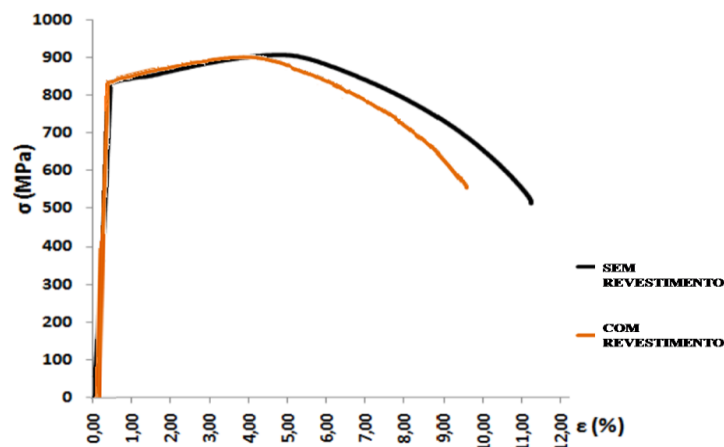
Tabela 9 - Valores das propriedades mecânicas do aço API 5CT P110 obtidos no ensaio de tração.

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

Para que sejam atingidos os requisitos de propriedades mecânicas, o aço API 5CT P110 sofre tratamento termomecânico (laminação) durante sua confecção, apresentando uma microestrutura alongada na direção de laminação, ou seja, na direção longitudinal. Como as propriedades mecânicas determinam as especificações do aço API 5CTP110, é interessante se certificar de que o processo de aspersão térmica não altera as propriedades do material em estudo, a partir da alteração desta microestrutura que lhe confere tais propriedades. No trabalho de Noronha (em fase de elaboração) (56), é possível observar as propriedades mecânicas de um corpo de prova revestido com nióbio pelo processo em HVOF, a partir da curva tensão deformação que é exibida na Figura 19 (curva exibida em conjunto com a curva do aço API 5CT P110 sem revestimento).

A partir desta curva observa-se que não ocorreram alterações na tensão máxima da curva e na tensão de escoamento do aço, o que confirma que as especificações do aço API 5CT P110 continuam sendo estabelecidas em peças aspergidas. Pode-se notar também que na curva que existe uma diminuição na ductilidade do material. Segundo Noronha, esta redução na ductilidade não está relacionada com alterações nas propriedades do material base, e provavelmente é observada devida a fissuração observada na camada de nióbio nos últimos estágios de deformação plástica que devem ter antecipado levemente o processo de ruptura.

Figura 19 – Curvas tensão deformação do aço API 5CT P110 com revestimento de nióbio obtido por aspersão térmica e sem revestimento.



Fonte: Adaptado de Noronha, 2014 (em fase de elaboração) (56).



### 5.1.2 Pós Metálicos Utilizados na Elaboração dos Revestimentos

A Figura 20 e a Figura 21 exibem os resultados de distribuição granulométrica dos pós de níquel e cobalto, respectivamente. A Tabela 10 mostra os valores de diâmetro a 10%, 50%, 90% e o diâmetro médio dos dois pós.

Figura 20 - Dispersão granulométrica do revestimento de Ni.

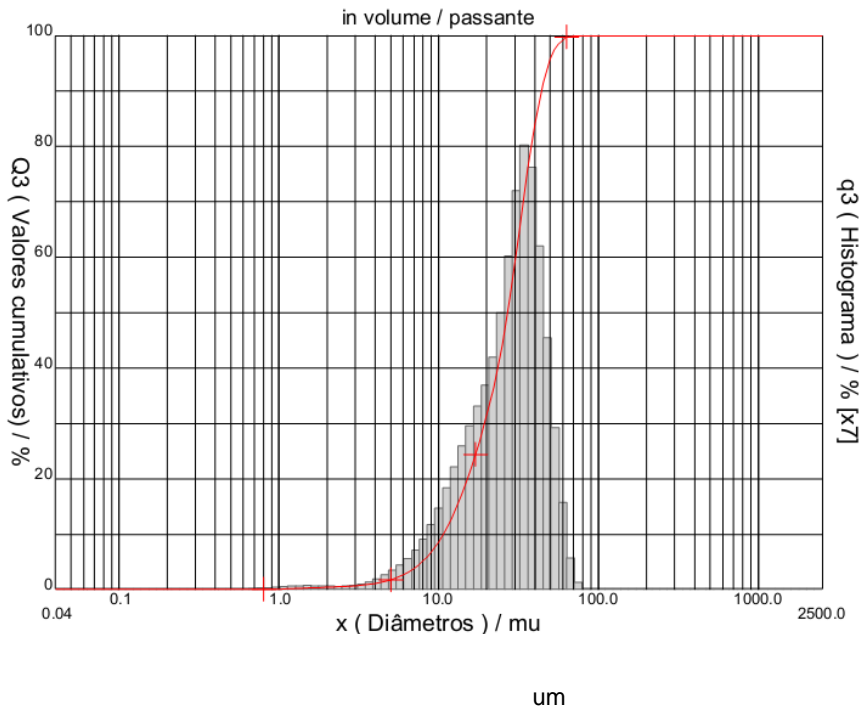


Figura 21 - Dispersão granulométrica do revestimento de Co.

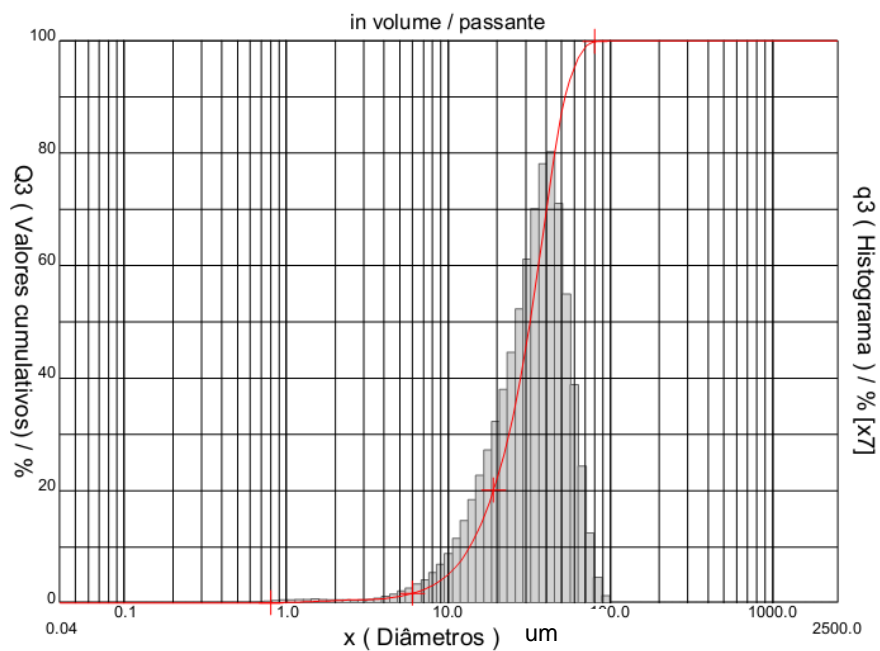


Tabela 10 - Tabela com resultados de distribuição dos pós de Ni e Co.

	Níquel	Cobalto
Diâmetro a 10%	10,69 um	13,52 um
Diâmetro a 50%	27,04 um	32,00 um
Diâmetro a 90%	44,02 um	52,56 um
Diâmetro médio	27,25 um	32,71 um

Para aplicação pelo processo de HVOF o tamanho de partícula médio ideal é entre 5  $\mu\text{m}$  e 45  $\mu\text{m}$  (37), pois assim ocorre um bom escoamento das partículas dentro da pistola, com garantia de não entupimento da mesma, e também se garante a fusão ou amolecimento das partículas durante o processo. Conforme resultados exibidos na Tabela 10, apesar de existir alguma heterogeneidade na distribuição dos pós, ainda assim o diâmetro médio de ambos os pós está dentro desta faixa, o que não deve trazer comprometimento da fluidez dos pós.

Além disso, o tamanho de partícula pode também influenciar as propriedades dos revestimentos, como diminuição da porosidade e aumento da dureza. Desta forma, o fato da granulometria do níquel ser menor que a do cobalto pode resultar em alguma vantagem do primeiro revestimento em relação ao segundo, contudo devem-se levar em considerações as características do processo e as propriedades de cada metal.

A Figura 22 e a Figura 23 exibem as imagens obtidas por MEV dos pós de níquel e cobalto respectivamente. Observa-se que ambos os pós apresentam morfologia irregular, porém com tendência a forma esférica. Esta morfologia é desejável ao processo de aspersão térmica por HVOF, pois permite melhor escoamento do pós na pistola de aspersão durante a aplicação do revestimento.

Figura 22 - Imagem do pó de níquel obtida por microscopia eletrônica de varredura.

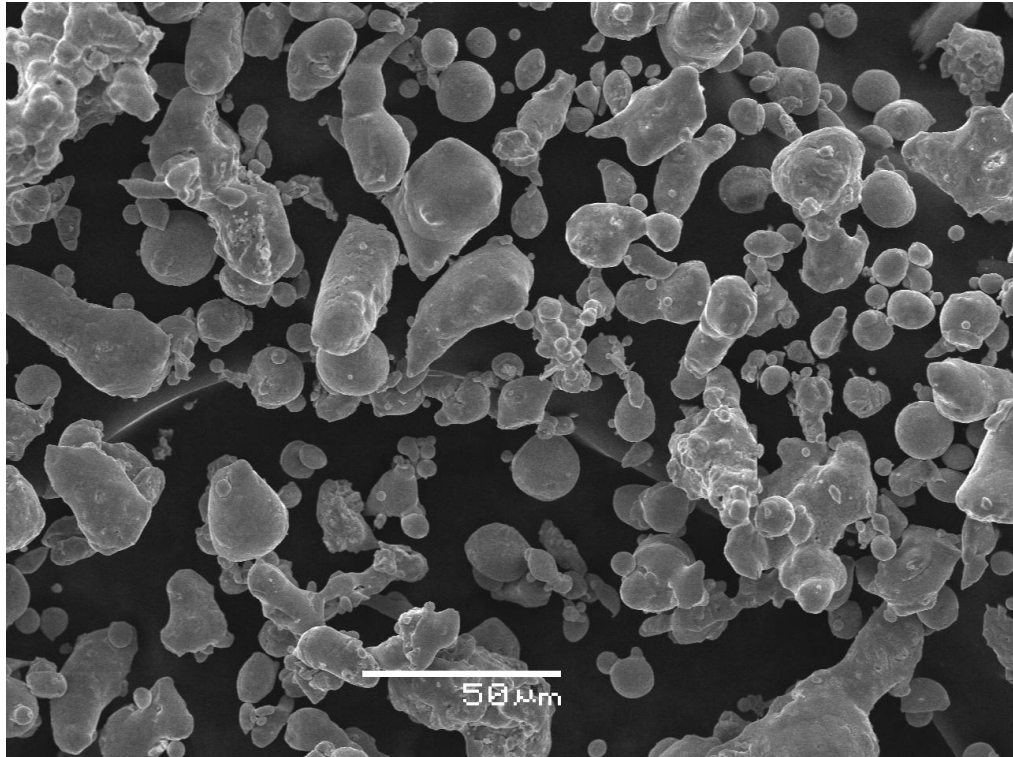
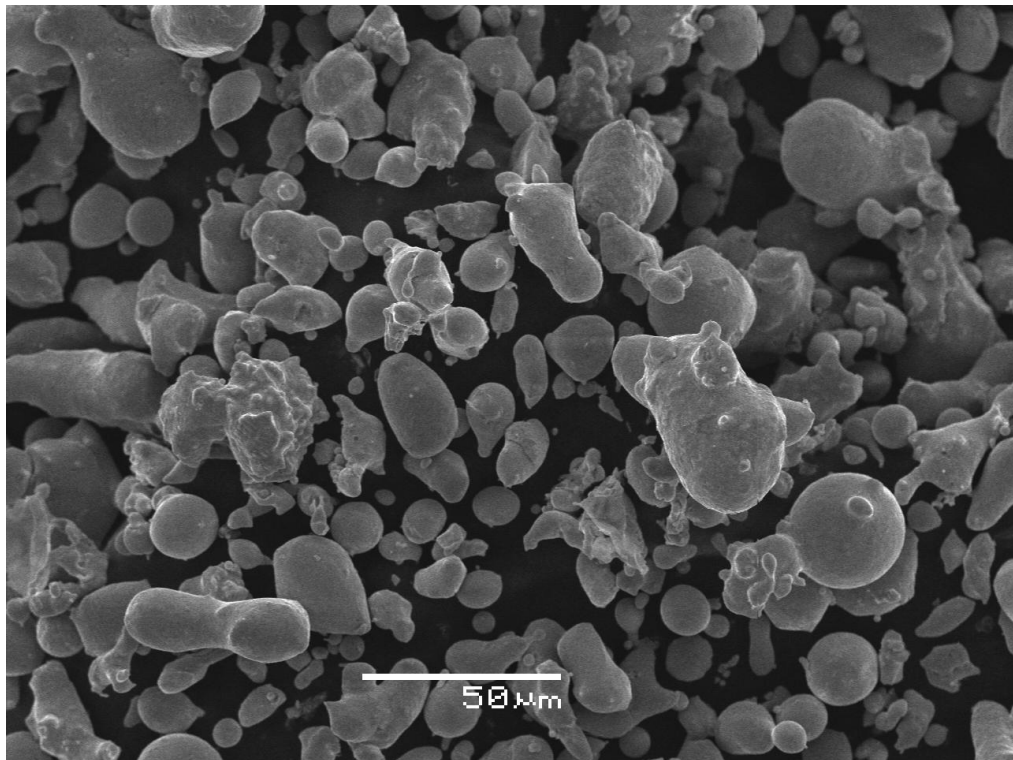


Figura 23 - Imagem do pó de cobalto obtida por microscopia eletrônica de varredura.



Os difratogramas de raios-x dos pós de níquel e de cobalto estão exibidos na Figura 24 e na Figura 25, respectivamente. Os difratogramas dos pós revelaram apenas a presença de níquel e cobalto puros, não indicando contaminação dos pós ou a presença de outras fases.

Figura 24 - Difratograma do pó de níquel.

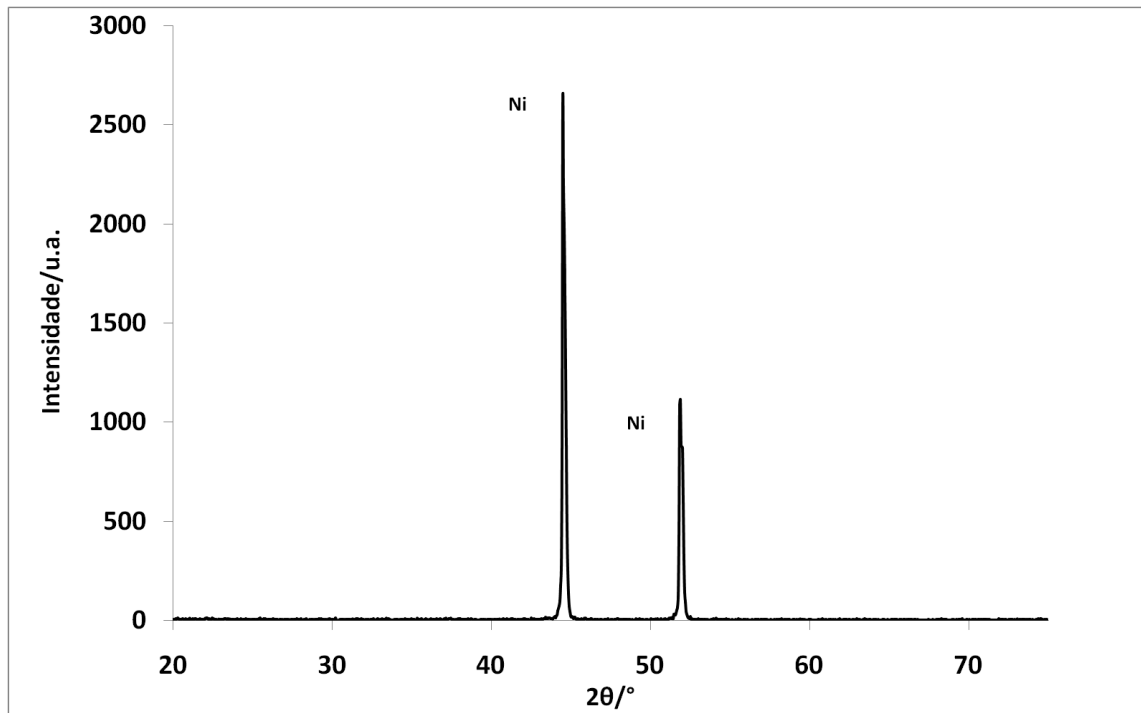
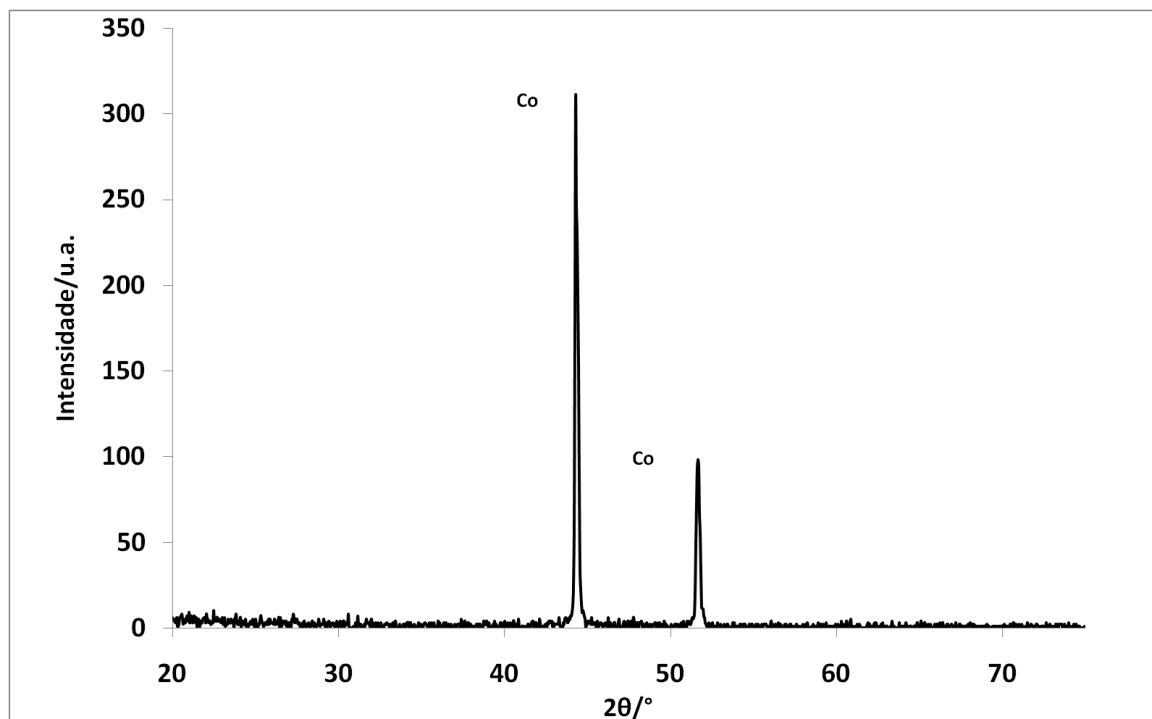


Figura 25 - Difratograma do pó de cobalto.



## 5.2 ESPESSURA DE CAMADA

A Tabela 11 mostra os valores de 10 medidas de espessura de camada realizadas ao longo dos revestimentos de níquel e cobalto, a média dos valores e o desvio padrão. Já a Figura 26 e na Figura 27 mostram as imagens obtidas pelo software, das quais foram obtidos os valores de espessura. A partir dos resultados observa-se que a espessura dos revestimentos ultrapassou os 200  $\mu\text{m}$ . A espessura da camada é função de diversos parâmetros de aspersão, sendo que, para o controle da espessura de camada, é necessária uma combinação de parâmetros.

Em um estudo onde foram obtidos revestimentos de nióbio por HVOF (57), foram aplicadas 5 camadas de revestimento com taxa de deposição de 41 g/min, o que resultou em uma espessura de camada de 100  $\mu\text{m}$ . Em comparação com o presente estudo, em que, conforme mostra Tabela 5, foram aplicadas 4 camadas e a taxa de deposição foi de 76 g/min, tanto para o revestimento de níquel e cobalto observa-se que a espessura final do revestimento depende de uma combinação de diversos parâmetros, e que a taxa de deposição é um parâmetro mais importante na espessura de camada que o número de passes. A taxa de deposição também é um fator importante na indústria, já que maiores taxas de deposição resultam em menores tempos de aplicação e o que traz rendimento e economia para o processo. Além disso, pelos valores de desvio padrão obtidos, é possível notar que o revestimento de cobalto apresenta maior irregularidade que o revestimento de níquel.

Tabela 11 - Valores de espessura de camada obtidos dos revestimentos de níquel e cobalto.

Medição	Espessura da camada de níquel ( $\mu\text{m}$ )	Espessura da camada de cobalto ( $\mu\text{m}$ )
1	202,93	242,69
2	198,81	213,21
3	196,76	219,38
4	192,64	201,56
5	197,79	215,61
6	198,81	209,44
7	210,81	190,24
8	208,07	188,87
9	211,84	200,19
10	208,07	204,30
<b>Valor médio (um)</b>	<b>202,65</b>	<b>208,55</b>
<b>Desvio pad.</b>	<b>6,65</b>	<b>15,69</b>

Figura 26 - Valores de espessura de camada do revestimento de níquel.

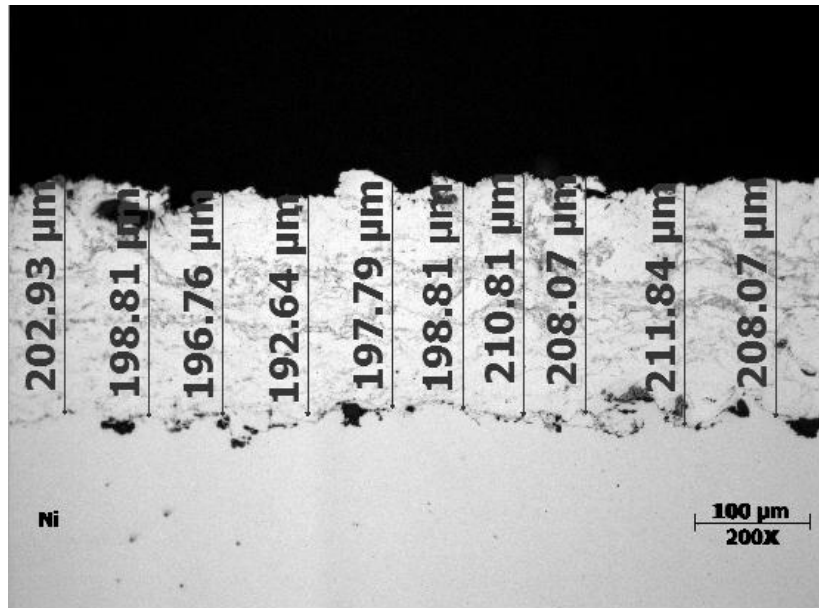
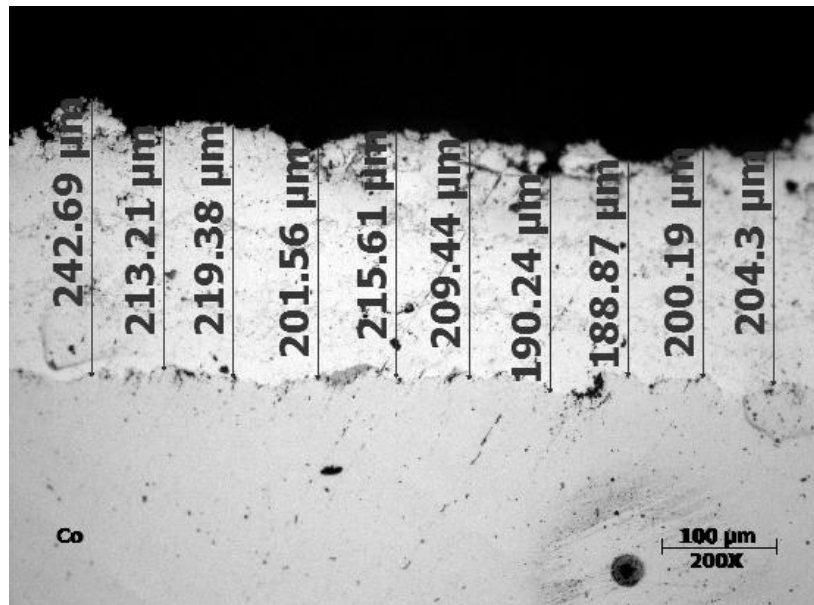


Figura 27 Valores de espessura de camada do revestimento de cobalto.



### 5.3 POROSIDADE

A porosidade é um parâmetro importante no desempenho dos revestimentos por aspersão térmica, principalmente no desempenho frente à corrosão. A presença de porosidades e descontinuidades pode favorecer a entrada do eletrólito, proporcionando ataque químico do substrato.

A partir dos resultados obtidos pelo software Axion Vision, foi detectado 0,82 % de porosidade no revestimento de cobalto e 0,31% de porosidade no revestimento de níquel. A Figura 28 e a Figura 29 mostram as imagens dos revestimentos de níquel e cobalto, respectivamente, exibindo as regiões de porosidade em coloração verde. Ambos os revestimentos apresentaram valores abaixo de 2 % e, portanto, estão dentro dos limites estabelecidos pela norma N2508 (39). A menor porosidade apresentada pelo níquel pode estar associada ao menor tamanho de partícula do níquel em comparação ao cobalto, conforme mostra a Tabela 10 - Tabela com resultados de distribuição dos pós de Ni e Co. No estudo realizado por Maranhão (38) , a redução de granulometria do pó da faixa de 75  $\mu\text{m}$  à 20  $\mu\text{m}$  para a faixa de 45  $\mu\text{m}$  à 20  $\mu\text{m}$  resultou na diminuição da porosidade de 1,4% para 0,9%. Segundo a norma N2508 (39), a redução na resistência a corrosão ocorre quando as porosidades são passantes, contudo, aparentemente, as porosidades encontradas nos revestimentos de níquel e cobalto, conforme mostra a Figura 28 e a Figura 29, não são porosidades passantes, sendo observados apenas pequenos poros que não ligam o substrato ao meio. Além disso, nota-se que as porosidades do revestimento de níquel encontram-se mais concentradas na região da interface entre o revestimento e o substrato, enquanto que no revestimento de cobalto a porosidade se encontra mais próximo à superfície.

Figura 28 - Revestimento de níquel com regiões de porosidade em coloração verde.

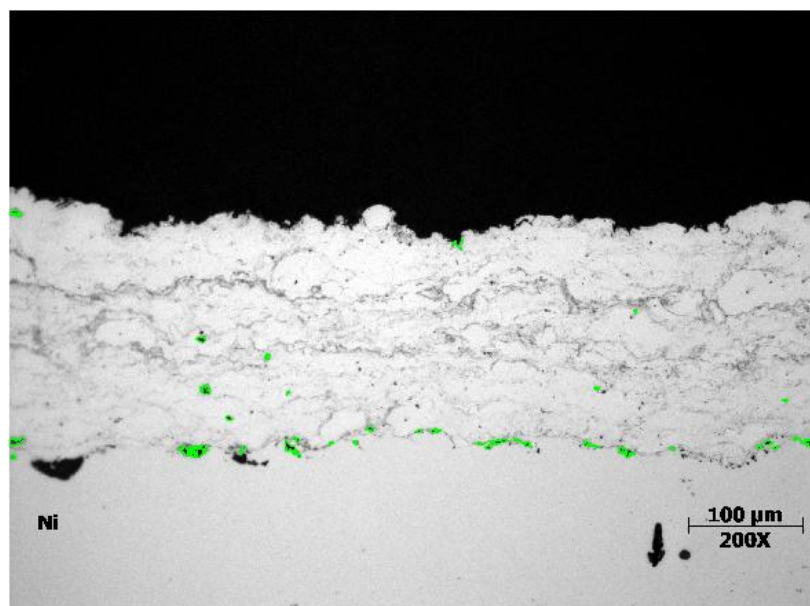
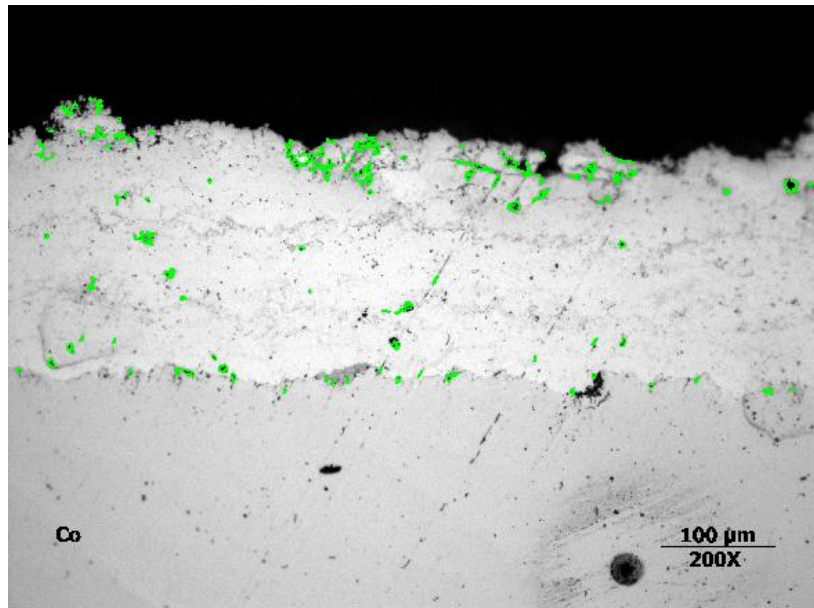


Figura 29 - Revestimento de cobalto com regiões de porosidade em coloração verde.



### 5.3 DUREZA

A Tabela 12 exibe os valores de dureza dos revestimentos de níquel e cobalto, dos metais níquel e cobalto puros e do aço API 5CT P110. Nesta tabela estão exibidas dez medidas de dureza de cada material, a média dos valores de dureza obtidos e os valores médios com correção conforme valores da Tabela 7.

A partir dos resultados observa-se que ambos os revestimentos apresentam valores de dureza superiores aos seus respectivos metais puros. Além disso, a dureza dos revestimentos é bem superior ao substrato. Estes valores de dureza provavelmente estão associados à formação de óxidos durante o processo de aspersão térmica.

Comparando a dureza dos dois revestimentos, pode-se observar que o revestimento de cobalto apresentou valor de dureza superior ao de níquel, seguindo a tendência do cobalto puro, que também tem valores de dureza superiores ao níquel puro, devido às características dos dois metais. O desvio padrão elevado em ambos os revestimentos provavelmente se deve a presença de irregularidades no revestimento.

Além disso, a dureza tem grande influência na resistência ao desgaste de revestimentos aspergidos. No trabalho de Venter (58) que estudou o comportamento mecânico de revestimentos de WC-Co obtidos por aspersão térmica HVOF, ficou constatado o aumento da resistência ao desgaste com o aumento da dureza dos revestimentos.



Tabela 12 - Valores de dureza dos revestimentos de níquel e cobalto, do níquel e cobalto puros e do substrato. Microdureza Vickers com 0,02 kgf de carga e 14 s de tempo de indentação.

Medição	Rev. Níquel (HV)	Rev. Cobalto (HV)	Aço (HV)	Níquel puro	Cobalto puro
1	374	468	322	189	312
2	305	425	323	179	310
3	224	447	324	183	295
4	199	448	332	177	309
5	341	324	330	187	315
6	318	326	333	186	321
7	342	297	330	178	307
7	301	499	338	181	312
9	334	433	329	187	292
10	384	461	328	179	297
Valor médio	312	413	329	182	307
Desvio pad.	59	70	5	4	9
Valor corrigido	312	413	273	102	227

#### 5.4 RUGOSIDADE

Os valores de rugosidade do revestimento de níquel, do revestimento de cobalto e do aço jateado estão exibidos na Tabela 13. A partir dos resultados, observa-se que o revestimento de cobalto apresentou valores de Ry, Ra e Rms superiores ao do níquel. Esta rugosidade pode trazer consequências no desempenho do revestimento, já que a rugosidade é uma grandeza importante para a resistência ao desgaste, e está relacionada com o coeficiente de atrito. De uma maneira geral, preferem-se componentes de engenharia que tenham o melhor acabamento superficial possível (menor valor de rugosidade), para que se tenham menores valores de atrito e de desgaste. Além disso, uma superfície com maior rugosidade, por apresentar maior área superficial, pode favorecer também à corrosão.

Tabela 13 - Rugosidade dos sistemas estudados.

Sistema	Rms médio ( $\mu\text{m}$ )	Desvio padrão Rms ( $\mu\text{m}$ )	Ra médio ( $\mu\text{m}$ )	Desvio padrão Ra ( $\mu\text{m}$ )	Ry médio ( $\mu\text{m}$ )	Desvio padrão Ry ( $\mu\text{m}$ )
Aço jateado	6,99	0,53	5,60	0,13	45,68	2,63
Revestimento de níquel	7,35	0,90	6,00	0,79	42,19	6,44
Revestimento de cobalto	9,40	0,11	7,64	0,07	51,73	0,60

### 5.5 ADERÊNCIA

Na Tabela 14 são exibidos os resultados dos ângulos de dobramento para as amostras revestidas com níquel e cobalto. A Figura 30 mostra as imagens das amostras revestidas com níquel (Figura 30 A) e cobalto (Figura 30 B) no momento do surgimento das primeiras trincas na superfície. A Figura 31 mostra as imagens dos revestimentos de níquel após o deslocamento do revestimento, e a Figura 32 mostra as imagens dos revestimentos de cobalto após o deslocamento do revestimento.

Tabela 14 - Resultados dos ângulos de trincamento e deslocamento dos revestimentos de níquel e cobalto nos ensaios de dobramento.

Níquel (trincamento)	5° 20'
Cobalto (trincamento)	5° 30'
Níquel (desplacamento)	47° 15'
Cobalto (desplacamento)	56°

Figura 30 - Amostras de níquel em a) e de cobalto em b) após surgimento das primeiras trincas no ensaio de dobramento.

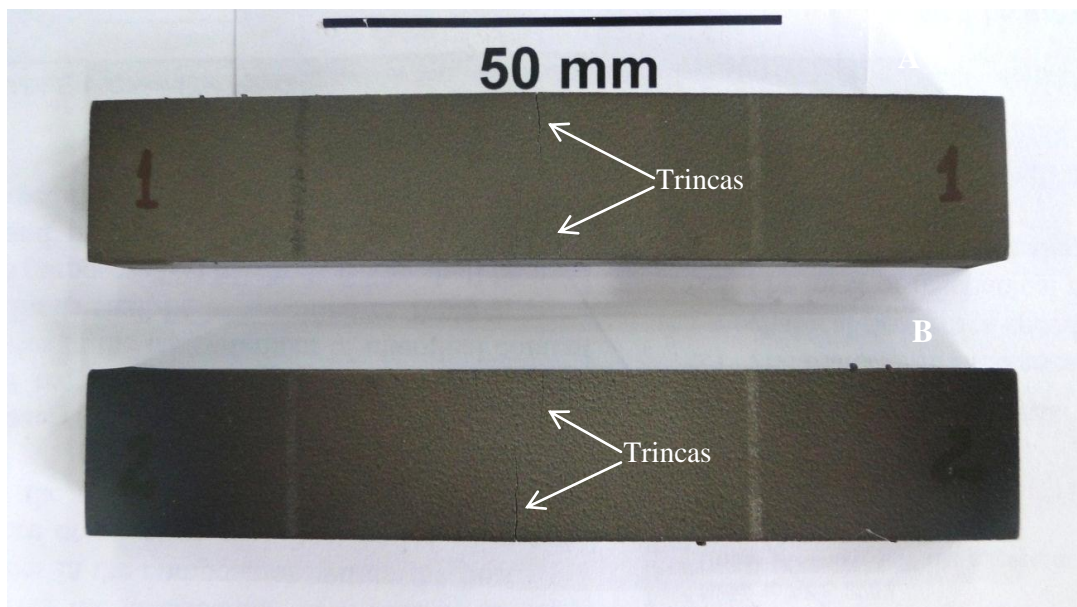


Figura 31 - Amostra de níquel após deslocamento do revestimento no ensaio de dobramento.

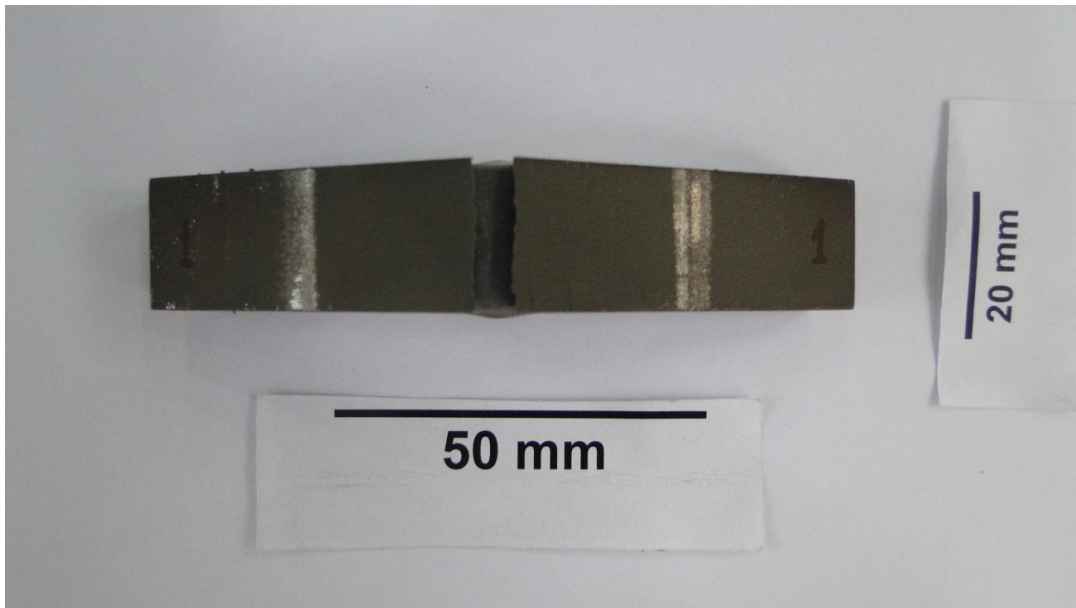
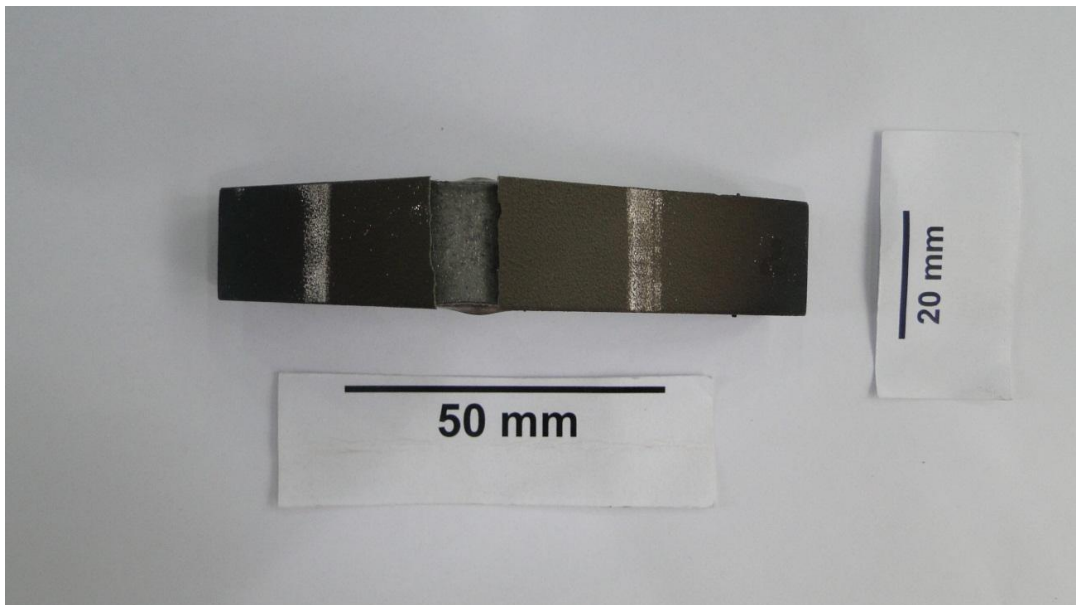


Figura 32 - Amostra de cobalto após deslocamento do revestimento no ensaio de dobramento.



Os resultados exibidos na Tabela 14 mostram que o revestimento de cobalto teve deslocamento e trincamento de revestimento em ângulos levemente superiores ao revestimento de níquel, o que indica maior aderência do revestimento de cobalto em comparação ao revestimento de níquel. Como pode-se observar na Figura 28, as regiões de porosidade encontradas no revestimento de níquel, estão mais concentradas na região entre o substrato e o revestimento. Esta concentração preferencial de porosidades pode ter

influenciado a mais baixa aderência do revestimento de níquel em relação ao revestimento de cobalto, visto que as porosidades do revestimento de cobalto estão mais concentradas na região próxima da superfície do revestimento.

Percebe-se também que ambos os revestimentos apresentaram ruptura frágil, sendo que este comportamento frágil dos revestimentos pode estar associado à significativa diferença de dureza, e por consequência diferença entre as ductilidades, do substrato de aço e a camada, conforme pode ser visto na Tabela 12.

Por fim, é importante salientar que este ensaio de aderência é um ensaio com especificações rigorosas, que não são comumente encontradas em serviço de peças aspergidas (especialmente pela ocorrência de deformação plástica na peça). Sendo assim os resultados encontrados neste trabalho não denotam necessariamente que o revestimento não terá bom desempenho em operação.

## 5.6 MICROESTRUTURA

A Figura 33 e a Figura 34 exibem os difratogramas de raios-x dos revestimentos de níquel e cobalto aplicados sobre o aço API 5CT P110. A partir dos resultados observa-se que além de níquel puro também foi observada a presença de NiO no revestimento de níquel. A presença de óxidos nos revestimentos aspergidos é comum, devido ao contato com oxigênio em elevada temperatura, durante aplicação do revestimento. Esses óxidos influenciam nas propriedades do revestimento, em geral aumentando a resistência ao desgaste e a dureza, diminuindo a ductilidade e a tenacidade, o que por sua vez pode causar diminuição de aderência ao substrato. Desta forma, a formação do óxido de níquel deve justificar a maior dureza do revestimento de níquel em relação ao níquel puro.

Já no difratograma do revestimento de cobalto, não foi observada a presença de óxidos de cobalto, sendo detectado apenas o metal puro. Contudo a dureza superior do revestimento de cobalto indica que houve formação de óxidos no revestimento. O difratograma de raios-x provavelmente não identificou a presença de óxidos devido à elevada rugosidade do revestimento de cobalto, associada a menor intensidade de detecção neste revestimento, conforme pode ser visto no eixo das ordenadas do difratograma da Figura 34. De fato a técnica de difração de raios x é uma técnica indicada para superfícies planas e de baixa rugosidade, sendo que em superfícies rugosas, como a dos revestimentos obtidos por aspersão térmica, a identificação de fases fica comprometida, principalmente em fases presentes em

pequenas quantidades. Desta forma, a quantidade de óxidos presente neste revestimento não é suficiente para que estas fases sejam detectadas por esta técnica.

Figura 33 - Difratoograma de raios-X do revestimento de níquel.

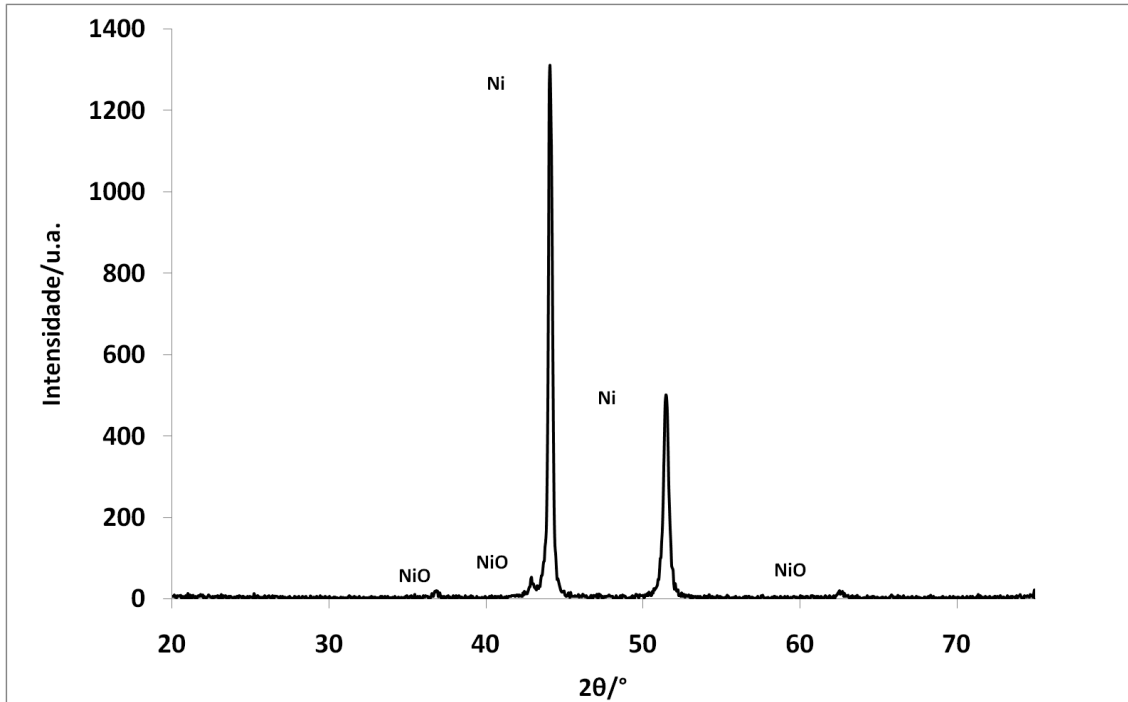
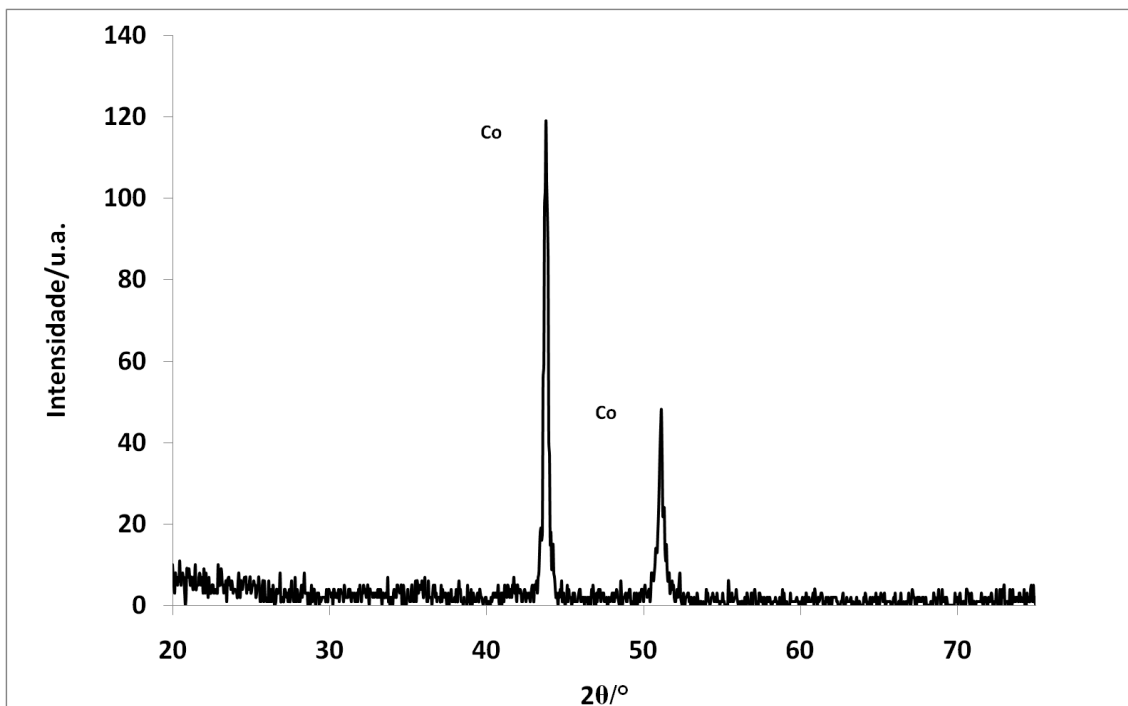


Figura 34 - Difratoograma de raios-X do revestimento de cobalto.



## 5.7 MORFOLOGIA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA

### 5.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 35 e a Figura 36 mostram as imagens de topo dos revestimentos de níquel e cobalto, obtidas por microscopia eletrônica de varredura MEV. Já a Figura 37 e a Figura 38 exibem as imagens transversais dos revestimentos de níquel e cobalto, respectivamente.

Figura 35 - Imagem de topo do revestimento de níquel obtida por microscopia eletrônica de varredura.

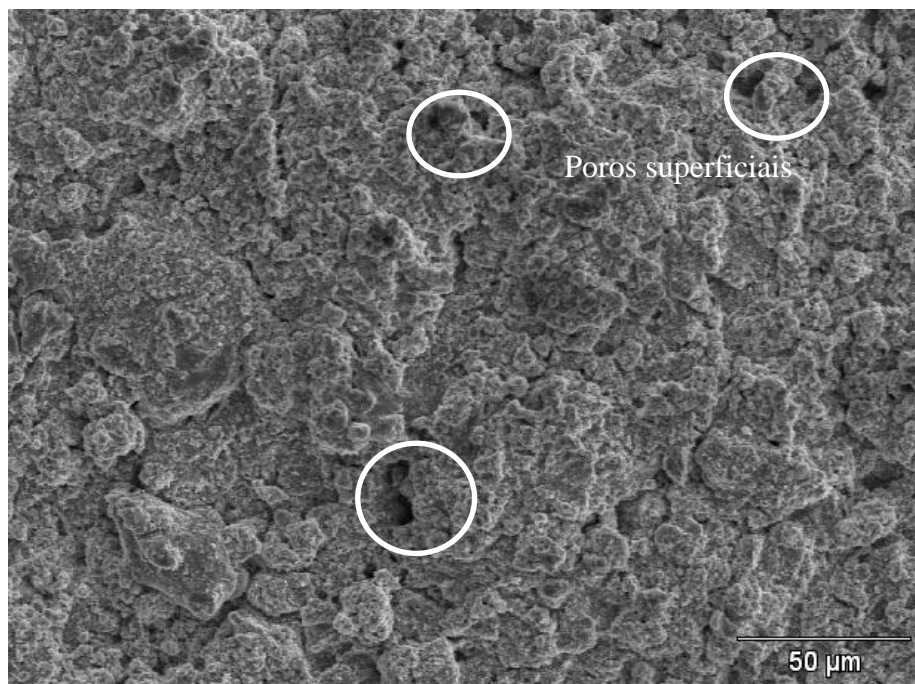


Figura 36 - Imagem de topo do revestimento de cobalto obtida por microscopia eletrônica de varredura.

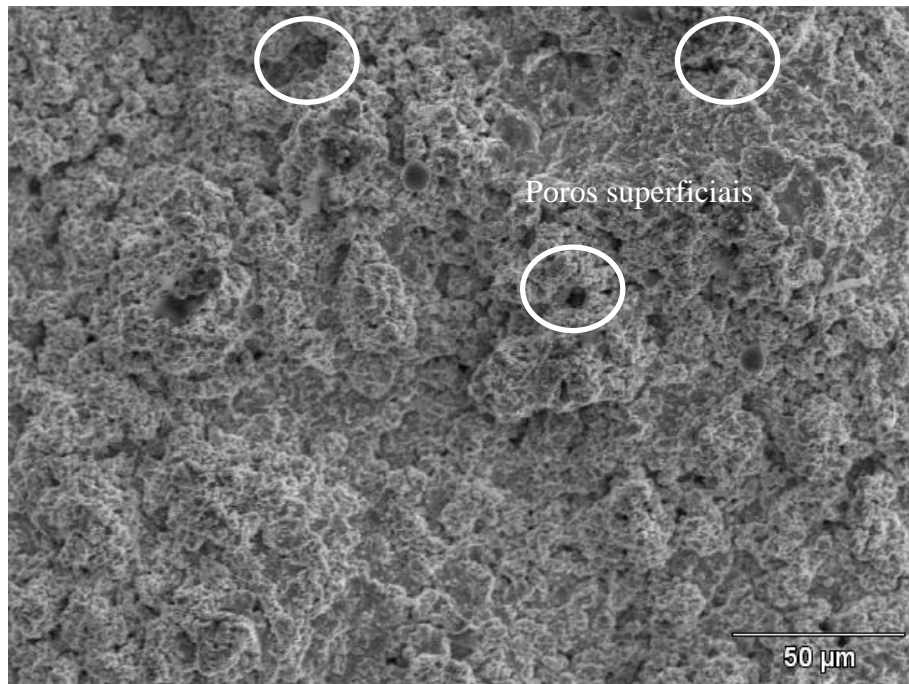


Figura 37 - Imagem transversal do revestimento de níquel obtida por microscopia eletrônica de varredura.

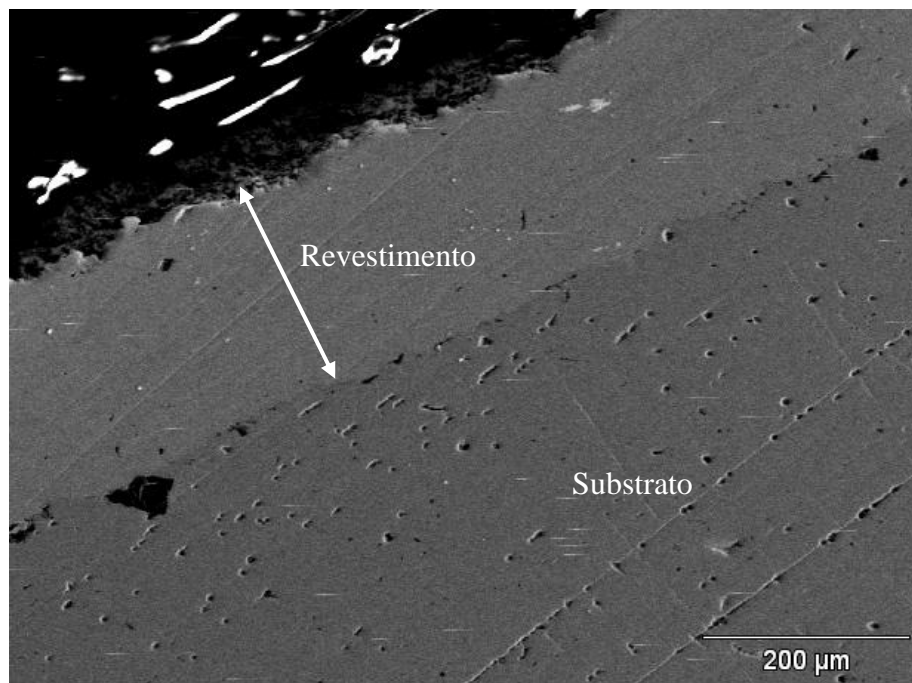
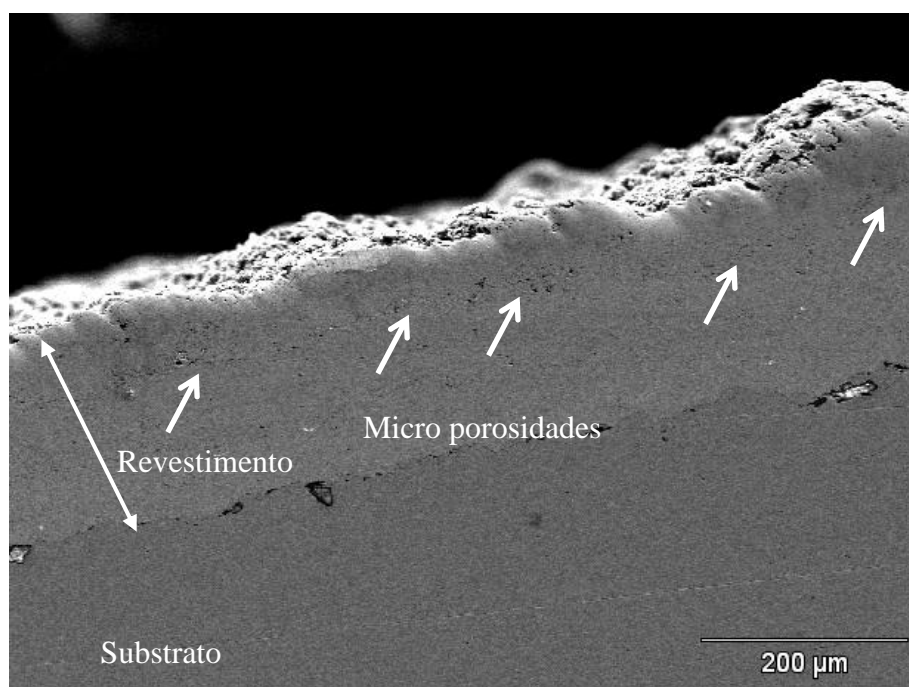


Figura 38 - Imagem transversal do revestimento de cobalto obtida por microscopia eletrônica de varredura.



Observa-se, a partir da Figura 35 e a Figura 36, nas imagens de topo dos revestimentos de níquel e cobalto que ambos os revestimentos possuem morfologia bastante irregular e aparentemente, apresentam poros na sua superfície, conforme indicado com círculos brancos. Contudo não foi observada a presença de trincas ou microtrincas nos revestimentos.

Já a Figura 37 e a Figura 38 observa-se que o revestimento praticamente não apresenta regiões de porosidades ao longo da secção transversal, sendo possível observar apenas pequenas microporosidades ao longo do revestimento de cobalto (indicado por setas brancas na Figura 38), distribuídas de forma paralela a superfície. Essa distribuição paralela se deve à estrutura lamelar típica dos revestimentos por aspersão térmica, que propiciam a ocorrência de defeitos na direção longitudinal do revestimento. Essas porosidades encontram-se próximas da superfície, assim como foi observada na Figura 29, onde são detectadas as porosidades do revestimento de cobalto. Desta forma fica confirmada a maior concentração de porosidades em regiões próximas da superfície, o que pode ter influenciado na maior aderência do revestimento de cobalto, conforme foi discutido na seção 5.5.

Apesar da presença de microporosidades dispersas, não foram encontradas grandes regiões de porosidades, como foi encontrado em outros trabalhos. No trabalho de Junior (59), revestimentos de Nb e Nb-Fe apresentaram grandes regiões de porosidades, o que acabou comprometendo o comportamento frente à corrosão desses revestimentos.



Além disso, conclui-se que as regiões de porosidades observadas nas imagens de topo dos revestimentos (Figura 35 e a Figura 36) são apenas porosidades superficiais, e não se estendem ao interior do revestimento, conforme pode ser visto na Figura 37 e a Figura 38.

### 5.7.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva

A Figura 40 mostra a imagem da seção transversal do aço revestido com níquel com mapeamentos dos elementos Fe, Ni na área da imagem. A Figura 41 mostra a imagem da seção transversal do aço revestido com cobalto com mapeamentos dos elementos Fe, Co e O na área da imagem. A Figura 42 mostra a imagem de topo do aço revestido com níquel com mapeamentos dos elementos Fe, Ni na área da imagem. A Figura 43 mostra a imagem de topo do aço revestido com cobalto com mapeamentos dos elementos Fe, Co na área da imagem.

A partir das imagens transversais é possível observar, na detecção dos elementos níquel (Figura 40) e cobalto (Figura 41), que a composição dos revestimentos está homogênea em toda sua extensão, não havendo presença de regiões escuras que indicariam defeitos ou presenças de outros elementos ou fases. Além disso, não há uma zona de diluição entre os revestimentos e o substrato, sendo bem nítida a separação entre ambos. Técnicas de obtenção de revestimentos a partir de soldagem possuem como desvantagem a existência de zona de diluição. Esta diluição pode causar alterações microestruturais na região, que por sua vez, podem comprometer a qualidade metalúrgica do revestimento. Neste sentido, a deposição de ligas por métodos de aspersão térmica, oferece a vantagem de não possuir zona de diluição, já que o processo não atinge temperaturas suficientes para fundir o metal base (17).

Além disso, pode-se observar no mapeamento do elemento oxigênio, que não existe concentração preferencial deste elemento no revestimento, não sendo possível, por esta técnica, confirmar a presença de óxidos nos revestimentos.

Nas imagens de topo é possível observar para o revestimento de cobalto (Figura 43) que existem algumas regiões de detecção mais acentuada do elemento ferro, que coincidem com regiões de menor detecção do elemento cobalto (regiões escuras). Este comportamento poderia indicar a presença de defeitos no revestimento, já que não foi observada a presença do elemento ferro no mapeamento transversal do cobalto. Contudo no mapeamento de topo do revestimento de níquel (Figura 42) não foi observada a presença de alternâncias de cores, sendo observadas apenas algumas regiões escuras nas duas imagens, o que indica que o revestimento de níquel se apresentou mais uniforme e menos irregular que o de cobalto.

Figura 39 - Imagens de seções transversais do revestimento de níquel: a) imagem obtida por elétrons secundários, b) imagem de mapeamento do elemento O, c) imagem de mapeamento do elemento Fe e d) imagem de mapeamento do elemento Ni.

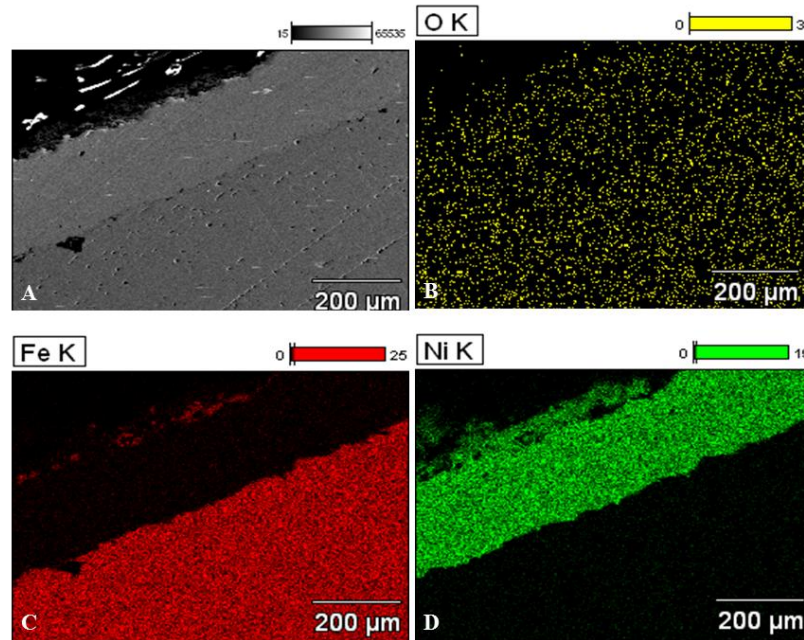


Figura 40 - Imagens de seções transversais do revestimento de cobalto: a) imagem obtida por elétrons secundários, b) imagem de mapeamento do elemento O, c) imagem de mapeamento do elemento Fe e d) imagem de mapeamento do elemento Co.

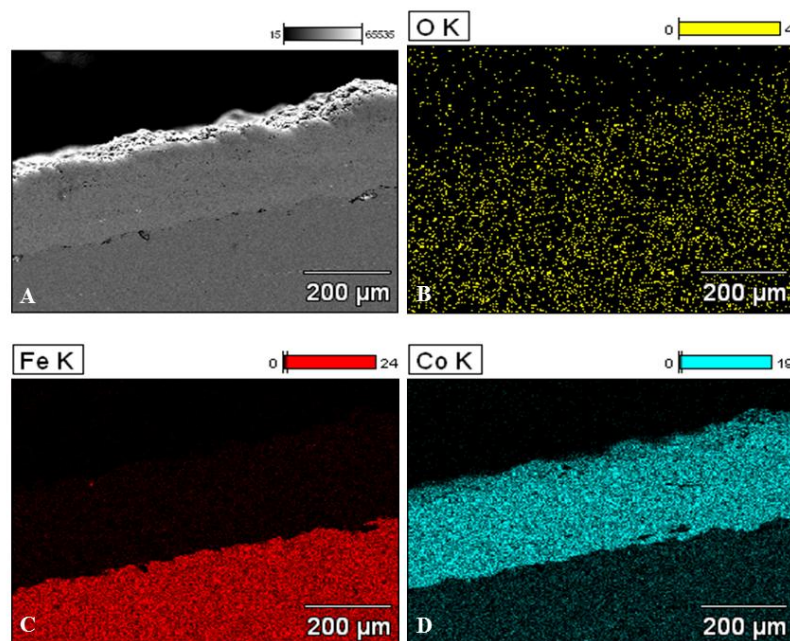


Figura 41 - Imagens de topo do revestimento de níquel: a) imagem obtida por elétrons secundários, b) imagem de mapeamento do elemento Fe e c) imagem de mapeamento do elemento Ni.

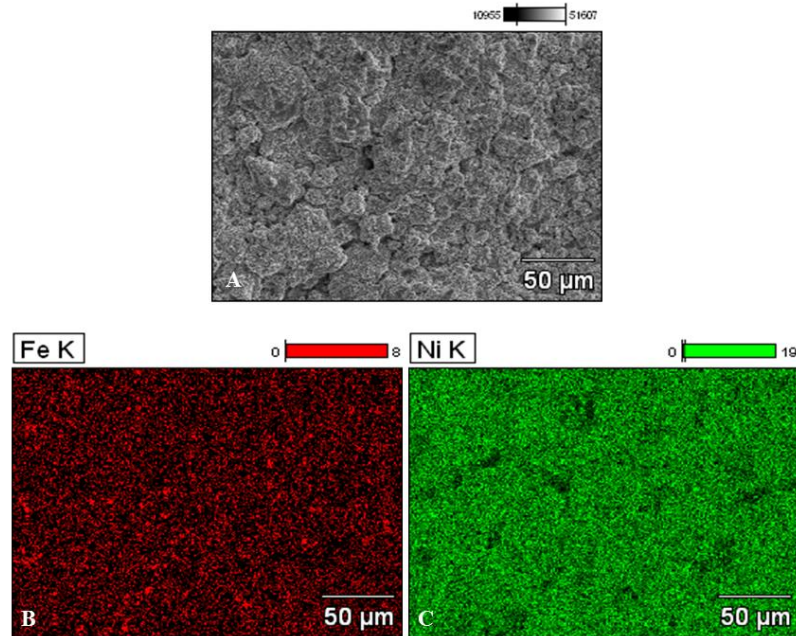
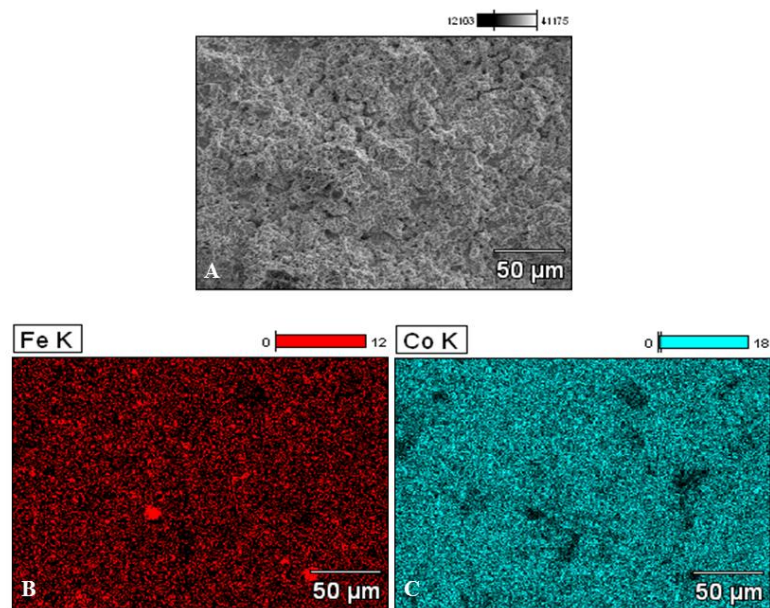


Figura 42 - Imagens de topo do revestimento de cobalto: a) imagem obtida por elétrons secundários, b) imagem de mapeamento do elemento Fe e c) imagem de mapeamento do elemento Co.



## 5.8 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS

### 5.8.1 Monitoramento do Potencial de Circuito Aberto

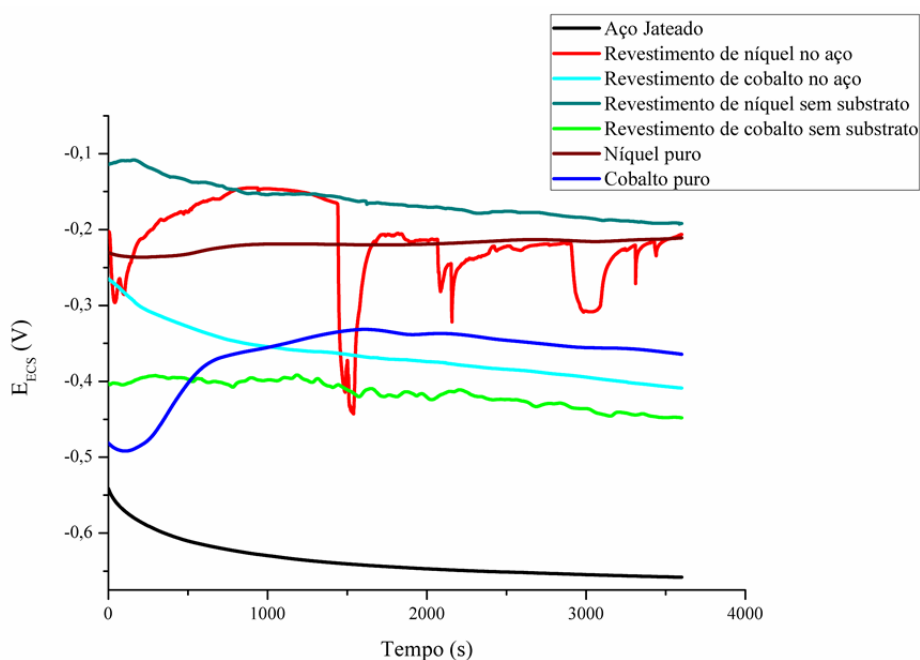
As curvas de monitoramento dos potenciais de circuito aberto OCP dos sistemas estudados, durante uma hora de imersão antes do ensaio de polarização potenciodinâmica, estão exibidos na Figura 43. É possível observar que o aço jateado apresentou (durante todo o tempo de monitoramento), comparativamente aos demais sistemas, valores de potenciais mais negativos, indicando que o substrato é o sistema mais ativo dentre todos os sistemas estudados, e durante todo o tempo de monitoramento. Já os valores mais nobres de potenciais foram observados para o revestimento de níquel sem substrato, seguido do níquel puro e o revestimento do níquel no aço. Com isso percebe-se que o revestimento de níquel apresentou uma excelente resposta a imersão em NaCl, tanto quando avaliado sobre o substrato quanto avaliado sem o substrato. Contudo é possível observar uma grande oscilação do revestimento de níquel no aço. Esta oscilação deve ter ocorrido por alguma instabilidade no sistema, que deve ter ocasionado sucessivas despassivações e passivações no revestimento.

As curvas de OCP do revestimento de cobalto (com e sem o substrato) apresentaram comportamento intermediário entre as curvas do níquel e do aço jateado. Dessa forma o revestimento de cobalto demonstrou ser uma barreira ao ataque do eletrólito, contudo não tão eficiente quanto o revestimento de níquel.

De um modo geral, os revestimentos apresentaram comportamento semelhante aos seus metais puros, e ambos apresentaram comportamento mais nobre em relação ao substrato, o que indica que os revestimentos tiveram efeito barreira e protetivo ao substrato. Desta forma, consegue-se comprovar que as porosidades apresentadas pelos revestimentos, na Figura 28 e na Figura 29 (análise de porosidade dos revestimentos), não são porosidades passantes, já que pelos resultados de potencial de circuito aberto percebe-se que o eletrólito não atinge o substrato.

O fato dos revestimentos de cobalto ter desempenho inferior aos de níquel está associado, principalmente ao melhor comportamento frente à corrosão do metal níquel em relação ao metal cobalto. Apesar do revestimento de cobalto ter apresentado uma porosidade maior que o revestimento de níquel, ambos apresentaram valores baixos de porosidade, sendo assim, provavelmente esta não é a razão pela qual o revestimento de cobalto foi inferior ao de níquel nos potenciais de circuito aberto, até porque o potencial de circuito aberto do revestimento sobre o aço apresentou valores intermediários entre o cobalto puro e a camada de cobalto sem substrato.

Figura 43 - Curvas de potencial de circuito aberto para os sistemas estudados.



### 5.8.2 Polarização Potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica para os sistemas estudados estão exibidos na Figura 44, enquanto que na Tabela 15 estão os valores de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), de densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) e de resistência de polarização ( $R_p$ ) obtidos a partir da simulação por extrapolação das retas de Tafel.

Os resultados obtidos a partir do ensaio de polarização e através da extrapolação das retas de Tafel (Tabela 15) mostraram que a curva do aço jateado apresenta os maiores densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) e os menores valores de resistência à polarização ( $R_p$ ). Além disso, apresentaram valores mais ativos de potencial dentre todos os sistemas estudados. Estes resultados mantêm a tendência apresentadas pelas curvas de OCP apresentados na Figura 43.

As curvas dos revestimentos de cobalto, tanto sobre o substrato, quanto sem substrato, apresentaram valores nobres de potencial de corrosão e valores de resistência à polarização maiores que o aço jateado, sendo que para essa duas curvas os valores são semelhantes aos valores da curva de cobalto puro. Este resultado evidencia o efeito barreira do revestimento de cobalto obtido neste trabalho, já que promoveu uma melhora na resistência a corrosão do substrato. Além disso, é possível observar na curva anódica do revestimento de cobalto, que



ocorre a passivação do revestimento, mesmo que discreta, da mesma forma como ocorre no cobalto puro.

Contudo, apesar de promover certa melhora à resistência à corrosão do substrato, os valores de icorr apresentados pelo cobalto são aproximadamente os mesmos que do aço jateado, o que demonstra que em relação à densidade de corrente de corrosão ele não melhorou o comportamento do material base.

Já os revestimentos de níquel apresentaram melhoras no comportamento frente a corrosão do substrato, promovendo aumentos na  $R_p$  e com valores de icorr muito inferiores ao aço jateado. Este comportamento foi observado tanto no revestimento sem substrato quanto no revestimento com substrato, sendo que ambos apresentaram comportamento semelhante ao níquel puro. Conforme a Tabela 15, os revestimentos de níquel apresentaram valores de icorr cerca de 100 vezes menor que o aço jateado, e valores de  $R_p$  cerca de 100 maior que o aço jateado, demonstrando que o revestimento de níquel aplicado por aspersion térmica é uma excelente opção de revestimento contra a corrosão para o aço API 5CT P110.

Contudo, apesar de apresentar uma tendência à passivação, os revestimentos de níquel não apresentaram passivação tão intensa e característica quanto o níquel puro. Por esta razão estes revestimentos não apresentaram valores de densidade de correntes tão baixos quanto do níquel puro. Esta pequena diminuição do desempenho do revestimento de níquel, que também foi apresentada pelo revestimento de cobalto pode estar associada à presença de irregularidades no revestimento bem como a presença de óxidos, que são característicos do processo.

No entanto mesmo com valores de correntes inferiores ao níquel puro, os revestimentos de níquel apresentam valores de densidades de correntes da ordem de quase 100 vezes inferiores ao aço jateado, no potencial de corrosão e em quase todo o intervalo de varredura de potencial. Já o revestimento de cobalto apresentou valores da mesma ordem de grandeza no valor da corrente de corrosão que o substrato, o que significa comportamento semelhante ao aço sem revestimento, no potencial livre, apesar de nos demais potenciais as correntes apresentarem valores inferiores no aço.

Vale salientar, novamente que provavelmente a razão pela qual o revestimento de níquel é superior ao de cobalto é devido ao melhor desempenho do metal níquel em comparação ao cobalto, e não há como comprovar a influencia de irregularidades nesses resultados, visto que os revestimentos apresentaram comportamento semelhante aos metais puros demonstrando um excelente efeito barreira à corrosão. As irregularidades

comprometeram o comportamento dos revestimentos, contudo esse comprometimento foi pequeno e foi observado tanto no níquel quanto no cobalto.

Desta forma conclui-se que os parâmetros utilizados neste trabalho conseguiram levar à obtenção de revestimentos com baixa porosidade e poucas irregularidades, o que foi decisivo para o bom desempenho frente à corrosão desses revestimentos.

Em outros trabalhos, a influência da porosidade também teve reflexos no desempenho frente à corrosão dos revestimentos. No trabalho de Bezerra (12), onde é realizado a aplicação de uma liga NiCr por aspersão térmica, os baixos níveis de porosidades elevaram os valores da resistência a polarização dos revestimentos em relação ao substrato. Já no trabalho de Junior (59), que obteve revestimentos de Nb e Nb-Fe por HVOF, grandes regiões de porosidade foram encontradas nos revestimentos, a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura. Esta porosidade teve reflexos no desempenho a corrosão, já que os revestimentos tiveram desempenho muito inferior ao metal puro (nióbio) e apresentando valores de  $R_p$  e de  $i_{corr}$  semelhantes ao substrato.

Comparando os pontos de fusão do nióbio, 2468 °C (60), com os pontos de fusão do níquel, 1455 °C (7), e do cobalto 1493° C (9), observa-se que as temperaturas de fusão do níquel e do cobalto são muito inferiores ao do nióbio. Isto provavelmente foi a causa do melhor desempenho dos revestimentos obtidos neste trabalho, já que aqui as partículas de pó provavelmente tiveram uma fusão ou amolecimento muito maiores que do trabalho de Junior. Este amolecimento ou fusão maiores provavelmente levou à uma maior união plástica das partículas no momento da formação dos revestimentos, bem como, deve ter levado a uma maior aderência dos mesmos ao substrato, resultando em revestimentos com maior compactação e melhor qualidade metalúrgica. Além disso, o maior ponto de fusão do nióbio pode ter gerado uma fusão incipiente no metal aspergido, prejudicando sua deposição e aderência.

No trabalho de Motta (61) foram obtidos revestimentos de nióbio sobre aço API 5L X65 pelo processo de aspersão térmica a plasma e variando parâmetros operacionais de corrente elétrica e número de passes. Neste trabalho o desempenho frente a corrosão dos revestimentos também foi muito inferior ao metal nióbio puro, sendo que os melhores resultados de densidade de corrente de corrosão foram cerca de 100 vezes maiores que o metal puro, e os piores resultados, atingiram cerca de 1000 vezes maiores que o nióbio puro, não apresentando melhora no comportamento frente a corrosão em relação ao substrato de aço API 5L X65.

No trabalho de Motta além da elevada temperatura de fusão do nióbio, uma outra razão para o mal desempenho frente a corrosão dos revestimentos foi a escolha pelo processo de aspersão térmica a plasma. O processo a plasma atinge velocidades muito inferiores ao processo por HVOF o que acaba resultando em revestimentos com muito mais regiões de porosidade, comprometendo o efeito barreira dos mesmos.

Figura 44 - Curvas de polarização para os sistemas estudados.

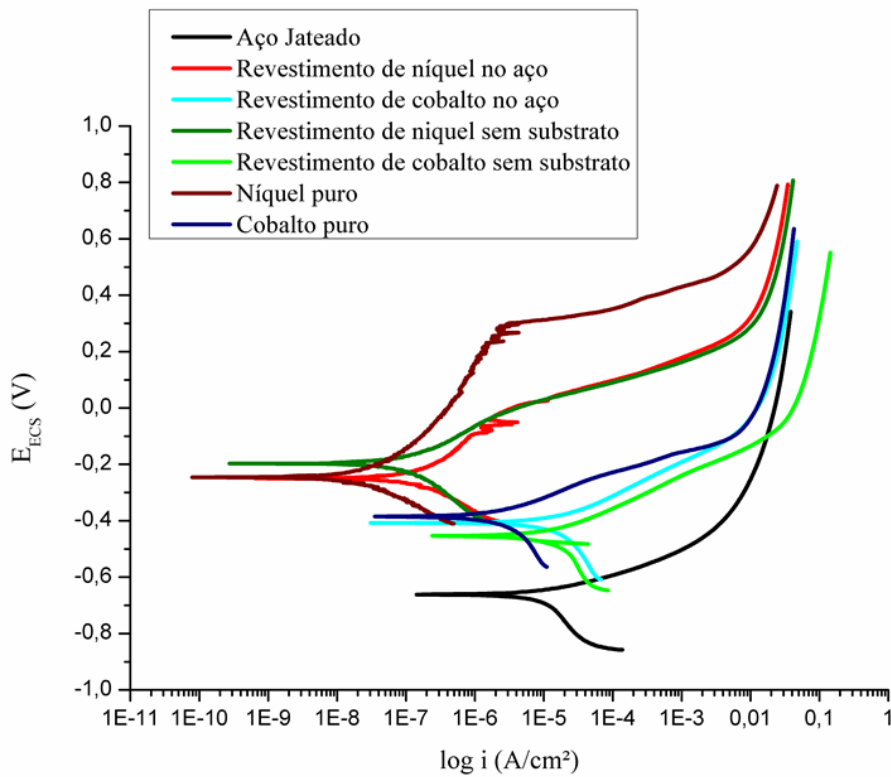


Tabela 15 - Dados obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel nas curvas de polarização experimentais dos sistemas estudados.

Sistema	E <sub>corr</sub> (mV)	i <sub>corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> (Ω/cm <sup>2</sup> )
Aço Jateado	-0,659	2,15E-05	2,13 E+03
Revestimento de níquel no aço	-0,249	3,40E-07	1,85 E+05
Revestimento de cobalto no aço	-0,404	2,50E-05	1,88 E+03
Revestimento de níquel sem substrato	-0,196	3,80E-07	2,78 E+05
Revestimento de cobalto sem substrato	-0,480	4,50E-05	6,50 E+03
Níquel puro	-0,248	5,50E-08	1,20 E+06
Cobalto puro	-0,382	5,50E-06	1,09 E+04



### 5.8.3 Impedância Eletroquímica.

A Figura 45, a Figura 46 e a Figura 47 mostram os diagramas de Nyquist obtidos por ensaios de impedância eletroquímica realizados para 24 h, 48 h e 72 h de imersão, respectivamente, para todos os sistemas em estudo. Já a Figura 48, a Figura 49 e a Figura 50, e a Figura 51, a Figura 52 e a Figura 53 apresentam diagramas de bode para todos os sistemas estudados, em 24 h, 48 h e 72 h de imersão.

É possível observar que o revestimento de níquel apresenta valores de impedância muito superiores ao aço jateado, para todos os tempos de imersão. Os valores de impedância sofrem uma pequena diminuição na medida em que o tempo de imersão aumenta, contudo os valores do revestimento de níquel são sempre superiores ao do aço (Figura 45, Figura 46 e Figura 47, Figura 51, Figura 52 e Figura 53).

Esses resultados estão de acordo com os resultados encontrados nas curvas de polarização, que analisa o comportamento da camada e do substrato durante um tempo relativamente curto. Eles demonstram que o revestimento de níquel promove proteção contra a corrosão do aço, mesmo em tempos bem mais longos como os analisados através dos ensaios de impedância (até 72h em contato com o meio).

O comportamento do revestimento de cobalto nos ensaios de impedância, ao contrário do revestimento de níquel, não apresentou melhoras quanto aos valores de impedância, apresentando impedâncias eletroquímicas semelhantes ao aço jateado. Este resultado também está de acordo com os resultados de polarização eletroquímica, visto que o potencial para varredura por impedância empregado neste trabalho foi o potencial de corrosão, e os valores de densidade de corrente do revestimento de cobalto, no potencial de corrosão, foram semelhantes ao do aço jateado.

Comparando estes resultados, com os resultados encontrados por Junior (59), citado anteriormente, observa-se novamente o melhor desempenho do revestimento de níquel em relação aos revestimentos obtidos por Junior, visto que as amostras revestidas com nióbio e nióbio-ferro60% obtiveram valores de impedância semelhantes comparativamente ao aço sem revestimento, ficando significativamente abaixo da placa de nióbio maciça.

Os maiores valores de ângulo de fase observados para o revestimento de níquel também indicam que esse apresenta melhores propriedades barreiras ao substrato, conforme Figura 48, Figura 49 e Figura 50.

Figura 45 - Diagrama de Nyquist para todos os sistemas no tempo de imersão 24 horas.

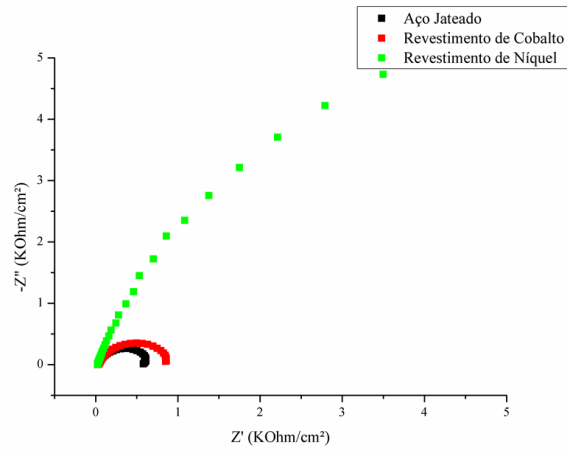


Figura 46 - Diagrama de Nyquist para todos os sistemas no tempo de imersão 48 horas.

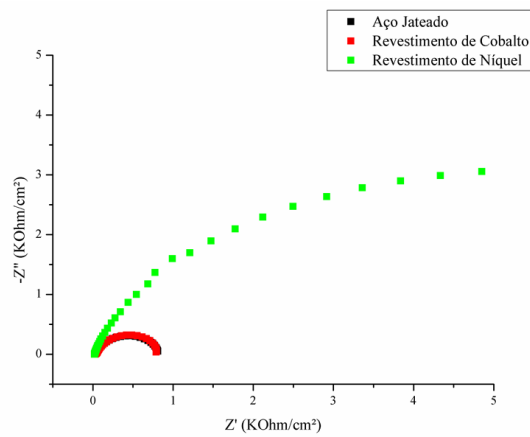


Figura 47 - Diagrama de Nyquist para todos os sistemas no tempo de imersão 72 horas.

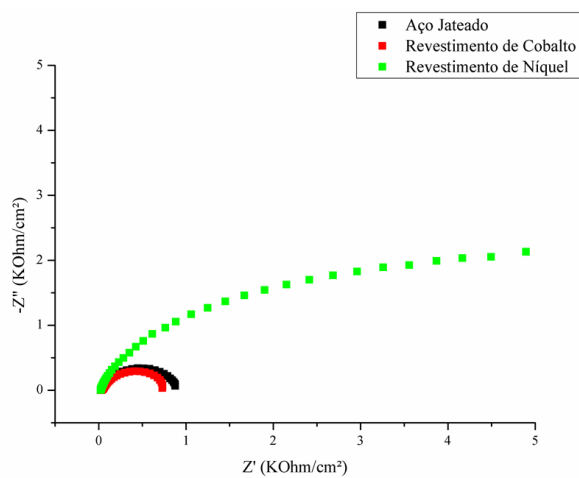


Figura 48 - Diagrama de Bode (ângulo theta x frequência) para todos os sistemas no tempo de imersão de 24 horas.

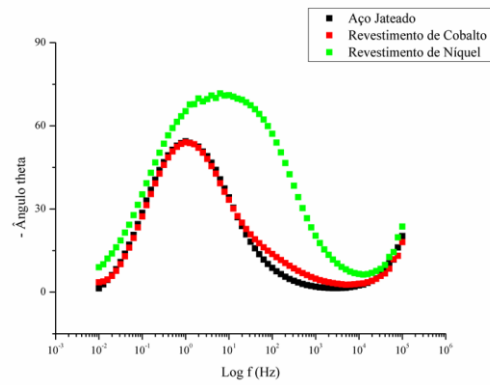


Figura 49 - Diagrama de Bode (ângulo theta x frequência) para todos os sistemas no tempo de imersão de 48 horas.

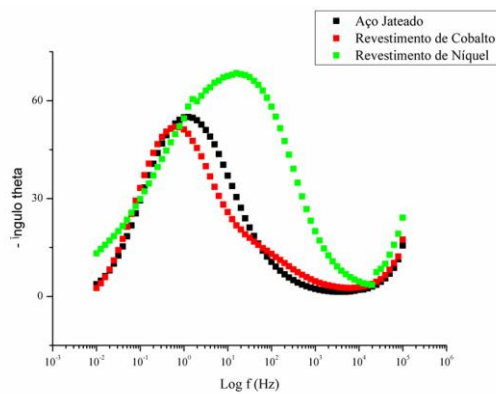


Figura 50 - Diagrama de Bode (ângulo theta x frequência) para todos os sistemas no tempo de imersão de 72 horas.

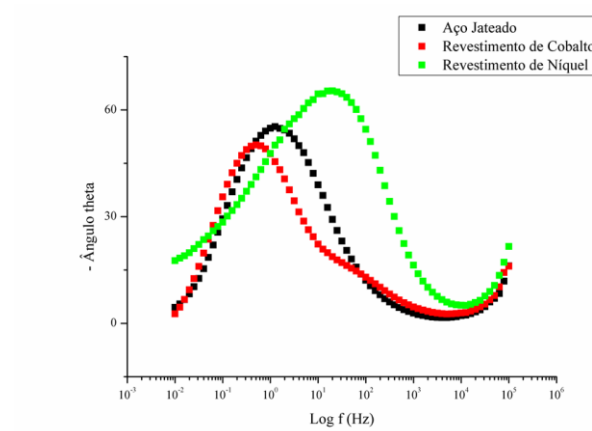


Figura 51 - Diagrama de Bode (frequência x módulo de impedância) para todos os sistemas no tempo de imersão de 24 horas.

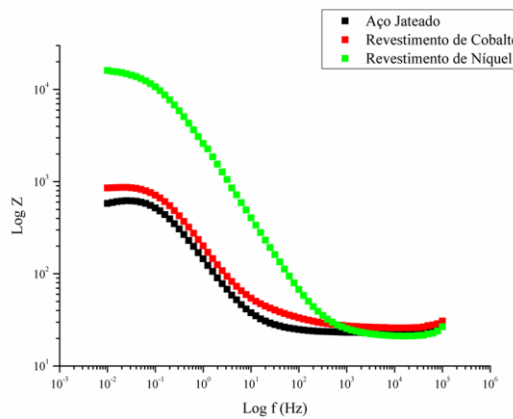


Figura 52 - Diagrama de Bode (frequência x módulo de impedância) todos os sistemas no tempo de imersão de 48 horas.

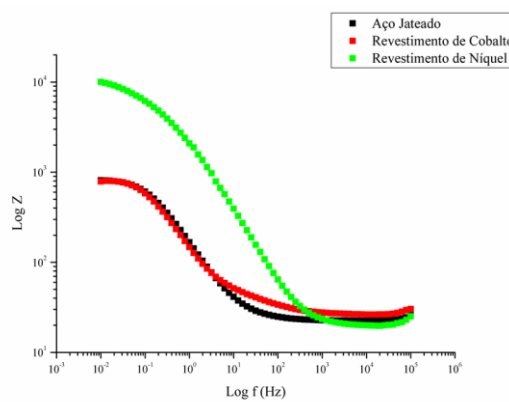
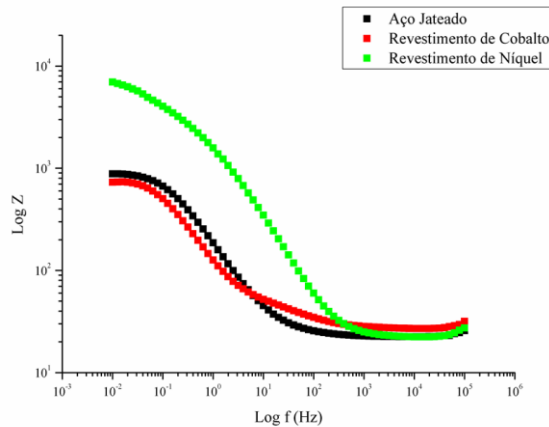


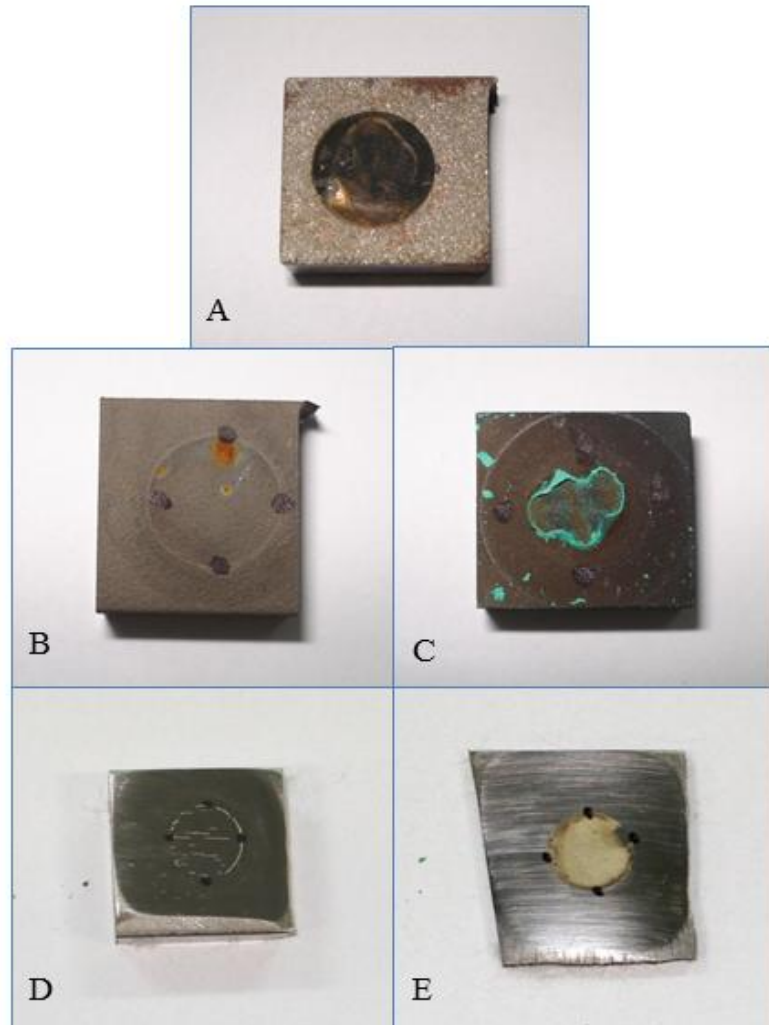
Figura 53 - Diagrama de Bode (frequência x módulo de impedância) para todos os sistemas no tempo de imersão de 72 horas.



#### 5.8.4 Imagens das Regiões Polarizadas

As imagens das superfícies das amostras submetidas ao ensaio de polarização estão exibidas na Figura 54. É possível observar que tanto a amostra de aço revestida de níquel quanto à amostra de níquel puro apresentaram a menor quantidade de produtos de corrosão e a menor alteração da superfície na região em contato com o eletrólito. Sendo possível observar apenas uma pequena quantidade de produto de corrosão no revestimento de níquel que, aparentemente provém do substrato já que possui uma aparência avermelhada (pontos avermelhados a Figura 54B). Já as amostras de aço jateado, aço com revestimento de cobalto e cobalto puro, apresentaram grande quantidade de produto de corrosão. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos, onde fica claro que o revestimento de níquel apresenta melhor comportamento frente a corrosão, equivalendo-se ao níquel puro.

Figura 54 - Imagens das amostras polarizadas, com as regiões em contato com o eletrólito em destaque. Em a) aço jateado, em b) aço revestido com níquel, em c) aço revestido com cobalto, em d) níquel puro e em e) cobalto puro.



### 5.9 COEFICIENTE DE ATRITO

As curvas de coeficiente de atrito pelo tempo de desgaste foram obtidas de todos os sistemas estudados, e estão exibidas na Figura 55. Pelos gráficos observa-se que mesmo as curvas apresentando variações nos tempos iniciais do ensaio, todas atingiram um dado patamar no decorrer do ensaio, cujo valor corresponde ao coeficiente de atrito do material naquele sistema.

A partir da figura, nota-se que o revestimento de níquel apresentou valores de coeficiente de atrito inferiores ao aço e ao cobalto tanto no desgaste a seco, como no desgaste em meio corrosivo. O revestimento de cobalto por sua vez apresentou coeficiente de atrito

menor que o aço no desgaste em meio aquoso, mas no desgaste a seco chegou a mesmo patamar de coeficiente de atrito que o aço ao fim do ensaio.

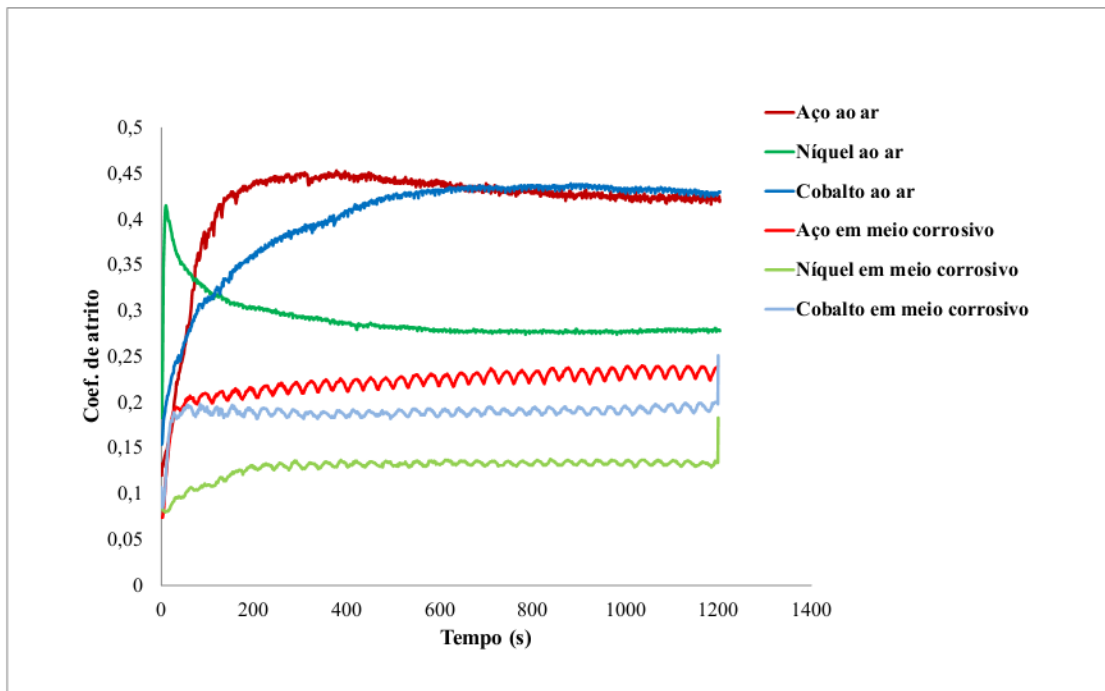
O maior coeficiente de atrito do revestimento de cobalto, provavelmente se deu a maior rugosidade do mesmo, já que uma maior rugosidade resulta em maior ancoramento pelas asperezas. Como pode-se ver na Tabela 13, o revestimento de cobalto apresentou maiores valores de rugosidade que o níquel, o que pode justificar o maior coeficiente de atrito apresentado por esse sistema.

Nota-se ainda, que ocorre uma diminuição do coeficiente de atrito em meio aquoso em comparação ao desgaste seco, contudo isso não deve ser considerado como melhora no desgaste. O que ocorre é que, devido à lubrificação pelo eletrólito aquoso, o atrito acaba diminuindo, contudo o efeito frente ao desgaste precisa ser avaliado por outras metodologias. Desta forma o presente estudo teve como objetivos apenas comparar o comportamento de ambos os revestimentos si e em relação ao substrato, tanto em meio seco quanto em meio aquoso.

O efeito da lubrificação do meio aquoso no coeficiente de atrito é demonstrado no trabalho de Ren (62) que estuda o comportamento frente a tribocorrosão no tribopar  $Ti_3SiC_2/Si_3N_4$  em solução de HCl e NaOH. Neste trabalho, a alta viscosidade da solução de NaOH causa uma diminuição do coeficiente de atrito em relação a solução de HCL, que possui uma viscosidade menor que o NaOH.

Por fim, é importante observar que, no período de desgaste empregado nestes ensaios, não houve indícios de desgaste do substrato nas amostras com revestimentos de níquel e cobalto, tanto em desgaste a seco quanto em desgaste em meio aquoso. Isso pode ser constatado pelo coeficiente de desgaste atingido ao fim dos ensaios, pois para que isso ocorra é necessário que os coeficientes de atrito das curvas dos revestimentos atinjam os patamares dos coeficientes de atrito das curvas do substrato, ao fim do ensaio.

Figura 55 - Gráfico de coeficiente de atrito pelo tempo (Frequência de 3 Hz, tamanho da trilha de 2 mm) obtidas nos ensaios em meio corrosivo e ao ar.





## 6 CONCLUSÕES

Com base nos ensaios realizados, nas análises e nos resultados obtidos obtiveram-se chegar as seguintes conclusões:

Em função das baixas temperaturas de fusão dos elementos aspergidos, da escolha correta de parâmetros de aspersão e das propriedades adequadas dos pós utilizados no processo (morfologia e granulometrias favoráveis ao processo), os revestimentos de níquel e de cobalto se mostraram bastante homogêneas e apresentaram valores baixos de porosidade, sendo que o revestimento de níquel apresentou porosidade pouco menor que o de cobalto. Além disso, não foi detectada a presença de trincas ou micro trincas.

Ambos os revestimentos apresentaram espessura superior a 200  $\mu\text{m}$ , sendo que o revestimento de cobalto apresentou maior irregularidade de espessura. Em consequência, o revestimento de cobalto também apresentou os maiores valores de rugosidade superficial.

A partir dos ensaios de micro dureza, observou-se que revestimentos de níquel e de cobalto apresentaram valores de dureza superiores aos seus respectivos metais puros, o que levou ao indício de formação de óxidos nos revestimentos. Além disso, ambos os revestimentos apresentaram dureza superior ao substrato.

Com relação ao comportamento frente à corrosão, os revestimentos de níquel e de cobalto promoveram uma melhora no comportamento frente à corrosão, apresentando comportamento semelhante aos dos metais puros. Além disso, o revestimento de níquel apresentou comportamento superior ao revestimento de cobalto, por possuir maior resistência intrínseca à corrosão, proporcionando melhoras no desempenho a corrosão do substrato.

Os valores de  $i_{\text{corr}}$  apresentados nas curvas de polarização do cobalto foram semelhantes ao do substrato, contudo esse revestimento apresentou valores de  $E_{\text{corr}}$  mais nobres que o substrato, além de apresentar maior resistência a polarização. Já o revestimento de níquel apresentou valores de  $i_{\text{corr}}$  cerca de 100x menores que o substrato, e uma resistência à polarização também cerca de 100 vezes maior que o substrato. Os valores de potencial de corrosão do revestimento de níquel também foram muito menos ativos que os potenciais de corrosão do substrato.

Os resultados de impedância eletroquímica também evidenciaram o ótimo comportamento do revestimento de níquel frente ao ataque corrosivo, contudo o revestimento de cobalto não apresentou melhora em comparação ao substrato nos ensaios de impedância. Este bom desempenho dos revestimentos frente à corrosão está associado à baixa temperatura

de fusão dos metais, que associada a uma escolha correta de parâmetros de aspersão, levou a uma melhor fusão ou amolecimento das partículas, resultando em um revestimento mais compactado e de melhor qualidade metalúrgica.

Com relação ao atrito, o revestimento de níquel apresentou menores valores de atrito em comparação ao substrato e ao revestimento de cobalto. O revestimento de cobalto apresentou menores valores de coeficiente de atrito que o aço apenas no desgaste em presença do meio corrosivo.

Analisando os resultados de forma holística, pode-se concluir que a camada aspergida de níquel, apresentou resultados superiores às degradações estudadas nesse trabalho, em relação à camada de cobalto, possuindo um futuro promissor para sua aplicação em componentes da indústria do petróleo.

## 7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Entre as recomendações para trabalhos futuros podemos citar:

- Avaliar o comportamento dos revestimentos em corpos de prova submetidos a ensaios mecânicos (de tração e fadiga) simultaneamente ao ataque corrosivo.
- Avaliar o desempenho de um revestimento misto de níquel e cobalto, em diferentes percentuais de cada um dos metais.
- Avaliar a influencia da adição de partículas duras, como WC aos revestimentos, com o objetivo de melhorar desempenho ao desgaste.
- Realização de ensaios tribológicos e de tribocorrosão que propiciem uma avaliação mais profunda do comportamento frente ao desgaste dos revestimentos.
- Avaliar a taxa de corrosão de cada revestimento, em ensaios de imersão de longa duração.
- Realizar análise de microscopia das indentações de microdureza para se verificar a tenacidade do substrato a partir do tipo de tensões e fraturas existentes pela indentação.
- Realização de testes de pressão com autoclave e teste hidrostáticos em tubulações revestidas, a fim de se avaliar o comportamento dos revestimentos em uma situação de aplicação prática (solicitações de tração e compressão geralmente encontradas em colunas de revestimento).

## 8 REFERÊNCIAS

---

- 1 API (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE). API Specification for Casing and Tubing / ISSO 11960: Petroleum and Natural Gás Industries – Steel pipes for use as casing or tubing for wells. Washington, 2005.
- 2 THOMAS, J. E. Fundamentos da Engenharia de Petróleo. Rio de Janeiro, Editora Interciência, Petrobrás, 2001.
- 3 TOTTEN, G. E. Steel Heat Treatment: Metalurgy and Technologies. 2. Ed. Portland: Oregon, 2006.
- 4 COHEN, M. A., HANSEN S. S. Microestrutural Control in Microalloyed Steels. MiCon 78: Optimization of Processing, Proprieties and Service Performance Trough Microestrutural Control. DENVER, 1979.
- 5 LADEIRA L. W. A. Conjugados Duplex de WC-Co/NiCrAl ou NiCr, processados por aspersão térmica, para aplicações em meios corrosivos e/ou desgaste. Dissertação. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2000.
- 6 AZIZ, I. Corrosion of Nickel-Base Alloys. In: ASM Handbook; Corrosion. 1992.
- 7 REED R. C. The Superalloys: Fundamentals and Applications. Cambridge University Press, UK, 2006.
- 8 SIMS, C.T.; HAGEL, W.C.; The Superalloys, John Wiley & Sons, New York, 1972.
- 9 ASM INTERNATIONAL - Metals Handbook - vol 2 - Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials ASM Int., 1992.
- 10 REBAK R. B., CROOK P. Nickel Alloys for Corrosive Environments. Haynes International Inc. Kohomo, Indiana. 2000.
- 11 BAKARE M.S., VOISEY K.T., ROE M.J., MC CARTNEY D.G. X-ray photoelectron spectroscopy study of the passive films formed on thermally sprayed and wrought Inconel 625. Applied Surface Science 257, 786–794. 2010.

- 
- 12 BEZERRA B. S. L. Estudo para prevenção de falhas de hastes de Bombeio de petróleo através de aplicação de Revestimento NiCr. Dissertação. Universidade Tiradentes. Aracaju. 2007.
- 13 JAVADI M. M., EDRIS H., SALEHI M. Plasma Sprayed NiAl Intermetallic Coating Produced with Mechanically Alloyed Powder. *J. Mater. Sci. Technol.*, 27(9), 816-820. 2011.
- 14 VERDIAN M. M., RAEISSI K., SALEHI M. Characterization and electrochemical properties of Ni(Si)/Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> multiphase coatings prepared by HVOF spraying. *Applied Surface Science* 261, 493– 498. 2012.
- 15 LISON D. *Handbook on the Toxicology of Metals*. Academic Press, Inc. 2007.
- 16 XI X., NIE Z., XU K., MA L., CHEN G., ZHANG X., ZUO T. Structure and properties of secondary cobalt powder. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 41 90 – 93. 2013.
- 17 ASM INTERNATIONAL - *Metals Handbook - vol 13 – Corrosion*. ASM Int., 1992.
- 18 MUSARDO G. B. Análise microestrutural de revestimentos usados no reparo de turbinas hidráulicas danificadas pela cavitação. Dissertação. Universidade Estadual Paulista. Ilha Solteira. 2007.
- 19 VENTER A. M., OLADIJO O. P., LUZIN V., CORNISH L. A., SACKS V. Performance characterization of metallic substrates coated by HVOF WC–Co. *Thin Solid Films* 549, 330–339. 2013.
- 20 WOOD R. J. K. Tribology of thermal sprayed WC–Co coatings. *nt. Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 28, 82–94. 2010.
- 21 KAEFER L. F. Análise do comportamento eletroquímico de revestimentos de carbeto de tungstênio cimentados obtidos por aspersão térmica. Dissertação. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2004.
- 22 CHANG S-H, CHEN S-L. Characterization and properties of sintered WC–Co and WC–Ni–Fe hard metal alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 585, 407–413, 2014.

- 
- 23 ASM International. Handbook of Thermal Spray Technology. ASM Int., 2004.
- 24 ASM INTERNATIONAL - Metals Handbook - vol 7 – Power Metals Technologies and Applications. ASM Int., 1992.
- 25 MARQUES, P. V. Aspersão térmica. Infosolda e Universidade Federal de Minas Gerais, 2003.
- 26 EL RAYES M. M., ABDO1 H. S., KHALIL1 K. A. Int. J. Electrochem. Sci. 8, 1117 – 1137. 2013.
- 27 MOTTA F. P., Propriedades de revestimentos de nióbio obtidos por aspersão térmica a plasma sobre aço API 5L X65. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2011.
- 28 RODRIGUEZ R. M. H. P., PAREDES R.S.C., WIDO S.H., CALIXTO A. Comparison of aluminum coatings deposited by flame spray and by arc spray. Surface Coatings Technology, 202:172–9. 2007.
- 29 GUILMANY J.M., MIGUEL J.M., ARMADA S., VIZCAINO S., CLIMENT F. Use of scanning white light interferometry in the characterization of wear mechanisms in thermal-sprayed coatings. Materials Characterization 47, 307–314, 2001.
- 30 PAWLOWSKI L., The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, John Wiley & Sons, 2008.
- 31 VARGAS F, LATORRE G., URIBEI I. Behavior of thermal spray coatings against hydrogen attack. Ciencia, Tecnología y Futuro, Vol. 2 Núm. 4. 2003.
- 32 BERNDT, C. C. et al. Handbook of Thermal Spray Technology. ASM International, Materials Park, Ohio, OH, 2004.
- 33 MORSI M. S., EL GWAD S. S. S., SHOEIB A., AHMED K. F. Int. J. Electrochem. Sci., 7, 2811 – 283. 2002.

---

34 LIMA, C.C.; TREVISAN, R. *Aspersão térmica: fundamentos e aplicações*. Artliber. São Paulo. 2002.

35 PAREDES R. S. C., *Apostila de Aspersão Térmica*, Universidade Federal Do Paraná. Curitiba. 2009.

36 BCC RESEARCH - HIGH-PERFORMANCE CERAMIC COATING TECHNOLOGIES. Disponível em: <ftp://200.17.228.88/disciplinas/TM734/AT%20P%F3s%202013/Apostila%20Aspers%E3o%20T%E9rmica%202009.pdf>. Acesso fev/2014.

37 PAWLOWSKI L. *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*. John Wiley & Sons, Ltd. 2008.

38 MARANHO O. *Aspersão térmica de ferro fundido branco multicomponente*. Tese. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2006.

39 PETROBRAS. N2568 - *Revestimentos Anticorrosivos Aplicados por Aspersão Térmica*. [S.l.]: PETROBRAS, 2011.

40 MARQUES, P. V. *Aspersão térmica*. Infosolda e Universidade Federal de Minas Gerais, 2003.

41 THORPE, M. L. *Thermal Spray*. *Advanced materials and process*, v.143, n.5, p.50-61, 1993.

42 STOKES, J. *The Theory and Application of the HVOF (High Velocity Oxy-Fuel)*. Disponível em <http://webpages.dcu.ie/~stokesjt/ThermalSpraying/Book/HVOFThermalSpraying.htm>. Acesso em dez 2013.

43 SOUZA R.C., VOORWALD H.J.C., CIOFFI M.O.H. *Fatigue strength of HVOF sprayed Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-25NiCr and WC-10Ni on AISI 4340 steel*. *Surface & Coatings Technology* 203, 191-198. 2008.

---

44 MARGINEANA G., UTU D. Cyclic oxidation behaviour of different treated CoNiCrAlY coatings. *Applied Surface Science* 258 8307– 8311, 2012.

45 JOINT SERVICE POLLUTION PREVENTION OPPORTUNITY HANDBOOK. High Velocity Oxy-Fuel Thermal Spray. Disponível em [http://p2library.nfesc.navy.mil/P2\\_Opportunity\\_Handbook/1\\_3.html](http://p2library.nfesc.navy.mil/P2_Opportunity_Handbook/1_3.html). Acesso jan/2014.

46 KAWAKITA, J. et al. Evaluation of Through-Porosity of HVOF Sprayed Coatings. *Surface and Coatings Technology* V. 166, p. 17-23, 2003.

47 MENEZES, D. D. . 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, 2005.

48 METCO PERKIN ELMER. Metco DJ Diamond Jet Sistem, Technical Bulletin., New York, p.14., 1990.

49 PAWLOWSKI, L. The science and engineering of Thermal Spray Coatings. Second edition. John Wiley e Sons, Ltd Publishing. England 2008.

50 COUTO L. C. O. Informetalização - A metalização contra o desgaste na indústria do petróleo e a introdução do robô na prestação de serviços de metalização no Brasil. N° 3 , Ano 2. 2011.

51 POLLNOW E. N. Aspersão Térmica - A Aplicação de Revestimentos de Cromo Duro e os Riscos à Saúde e ao Meio Ambiente. Acesso a internet. <http://www.rijeza.com.br/sites/default/files/aplicacao-revestimentos-cromo-duro-riscos-saude-meio-ambiente.pdf>. Acesso em jan/2014.

52 TAKIMI A., POSSAMAI L., BERGMANN C. P.. Revestimentos depositados por aspersão térmica hipersônica (HVOF) como alternativa ao cromo duro. Acesso a internet: <http://www.rijeza.com.br/sites/default/files/revestimento-aspersao-termica-cromo-duro.pdf>. Acesso em jan/2014.

53 IBRAHIM A., BERNDT C. C. Fatigue and deformation of HVOF sprayed WC–Co coatings and hard chrome plating. *Materials Science and Engineering A* 456, 114–119. 2007.



---

54 RODRIGUEZ R. M. H. P., SILVA J. M., PAREDES R. S. C.. Proteção contra a corrosão marinha - comparação de revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica com ar comprimido, argônio e nitrogênio. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás. 2003.

55 NACE TM 177/90. Laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking in H<sub>2</sub>S environments. Ed. NACE Int., 1990.

56 NORONHA, L. C. Propriedades de revestimentos de nióbio obtidos por aspersão térmica hipersônica (HVOF) SOBRE AÇO API 5CT P110. Dissertação. Porto Alegre. 2014.

57 BRANDOLT C. S. NORONHA L. C., LIMA L. R., TAKIMI A. T., SCHROEDER R. S., MALFATTI C. F. Caracterização de revestimentos de nióbio obtidos por aspersão térmica a chama hipersônica em substrato de aço API 5CT P 110. 67º Congresso internacional da ABM. 2012.

58 VENTER A. M., OLADIJO O. P., LUZIN V., CORNISH L. A., SACKS N. Performance characterization of metallic substrates coated by HVOF WC-Co. Thin Solid Films 549, 330–339, 2013.

59 JUNIOR, J. G. S. Revestimento à Base de Nióbio e Nióbio-Ferro Obtido por Aspersão Térmica Hipersônica sobre Aço API 5L X 70. Dissertação. PPGEM - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2011.

60 ASM INTERNATIONAL - Metals Handbook – vol 3. Alloy Phase Diagrams. 1992.

61 MOTTA, F. P. Propriedades De Revestimentos de Nióbio Obtidos por Aspersão Térmica a Plasma sobre Aço API 5L X65. Dissertação. PPGEM - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2011.

62 REN S., MENG J., WANG J., YANG S. Tribo-corrosion behaviors of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tribo-pair in hydrochloric acid and sodium hydroxide solutions. Wear 274–275, 8–14, 2012.