

## CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO DE NbAl, ASPERGIDO TERMICAMENTE, EM AÇO AUSTENÍTICO<sup>1</sup>

Marcos Antonio Cardozo<sup>2</sup>  
Ramón Sigifredo Cortés Paredes<sup>3</sup>  
Carolina Mariano<sup>4</sup>  
Emillyn Ferreira Trevisani Olívio<sup>5</sup>  
Gustavo Bavaresco Sucharski<sup>5</sup>  
Lucas Alan de Aguiar<sup>5</sup>

### Resumo

A seleção de tubos para a maior parte dos sistemas de processamento primário de petróleo é determinada considerando-se os carregamentos durante a instalação e a operação, em adição às tensões resultantes da tração e pressão, aliada aos mecanismos de corrosão nos tubos. O fenômeno da corrosão, nestes tubos, é comumente caracterizado como a deterioração do metal por uma ação combinada de fatores mecânicos, químicos ou eletroquímicos, que, uma vez iniciada, tende a continuar com progressiva intensidade, levando à deterioração do metal pela corrosão marinha. Uma alternativa, para aumentar a resistência à corrosão, é modificar a superfície do material por meio da aplicação de um revestimento constituído de materiais mais nobres, visando aumentar a sua durabilidade e resistência ao meio corrosivo. Dentre os metais, o nióbio e alumínio foram selecionados para formar os revestimentos neste estudo devido a características como formação de um fino filme, quando exposto a umidade, sendo altamente resistente ao pite. Assim este trabalho procura, demonstrar a viabilidade da fabricação de revestimentos com misturas de Nb e Al, por meio da aspersão térmica à chama pó, com a finalidade de inibir a corrosão, para aços austeníticos submetidos à corrosão marinha; caracterizados através MEV, DRX e ensaio de dobramento; o que hoje é uma lacuna em termos de bibliografias que relatam os problemas de corrosão e revestimentos metálicos.

**Palavras-chave:** Aspersão térmica; Revestimentos metálicos; Processo de aspersão com chama; Corrosão.

### CHARACTERIZATION OF NbAl COATINGS THERMALLY SPRAYED IN AUSTENITIC STEEL

#### Abstract

The selection of pipes for most systems of primary processing of oil is determined considering loads during installation and operation, in addition to the stresses resulting from tensile and pressure, allied to the corrosion mechanisms in the pipes. The phenomenon of corrosion in these pipes is commonly characterized as the deterioration of metal by a combined action of mechanical, chemical or electrochemical factors, which, once started, tends to remain with progressive intensity, leading to the deterioration of the metal by marine corrosion. An option to increase the corrosion resistance is modifying the material surface by applying a coating consisting of more noble materials, in order to increase its durability and resistance to corrosive environment. Among the metals, niobium and aluminum were selected for forming the coatings in this study due to characteristics such as the formation of a thin film when exposed to humidity, being highly resistant to pitting formation. So this paper demonstrates the viability of manufacturing coatings with mixtures of Al and Nb, by Flame Powder Spray in order to inhibit corrosion in austenitic steels submitted to marine corrosion; they were characterized by SEM, XRD and bending test, what today is a gap in terms of bibliographies who report problems of corrosion and metal coatings.

**Keywords:** Thermal spray; Metallic coatings; Flame powder spray process; Corrosion.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheiro de produção. Doutorando em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Paraná –UFPR. Curitiba, PR, Brasil.

<sup>3</sup> Engenheiro mecânico. Doutor. Professor Adjunto na UFPR. Curitiba, PR, Brasil.

<sup>4</sup> Engenheira metalúrgica. Doutoranda em Engenharia e Ciência dos Materiais. UFPR. Curitiba, PR, Brasil.

<sup>5</sup> Engenheiro mecânico. Doutorando em Engenharia Mecânica UFPR. Curitiba, PR, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

No início da década de 70, devido principalmente à crescente demanda por instalação de linhas de exploração e a idéia da possibilidade de perda de linhas submersas devido à propagação de um eventual dano local, surgiram às primeiras pesquisas sobre o fenômeno do colapso propagante em dutos submarinos. O fenômeno foi então observado e estudado por pesquisadores durante testes experimentais em modelos em escala reduzida de tubos sob carregamento combinado, com o objetivo de conhecer os principais parâmetros que o regem e buscar mecanismos para deter a propagação da falha.<sup>(1)</sup>

A seleção de tubos para a maior parte dos sistemas de *offshore* é determinada considerando-se os carregamentos durante a instalação e a operação, em adição às tensões resultantes da tração e pressão, aliada a mecanismos de corrosão nos tubos. O projeto deve iniciar com a seleção do material e o diâmetro do tubo necessário para escoamento do fluido e modificado mais tarde, ao longo do projeto, como resultado do ciclo de projeto.

Corrosão sob tensão (CST) é um termo usado para descrever o efeito simultâneo das tensões mecânicas e do meio corrosivo que levam à deterioração de materiais suscetíveis. Para ocorrer CST três condições devem ser satisfeitas simultaneamente: um meio corrosivo, um material suscetível e um componente de tensão, além de um tempo suficiente para que o fenômeno ocorra.<sup>(2)</sup>

Os aços inoxidáveis, particularmente os austeníticos, são susceptíveis ao fenômeno da CST, e irão se degradar com taxas diferenciadas, dependendo da severidade de operação a que estarão sujeitos.<sup>(3)</sup>

De uma forma geral, não existe um meio corrosivo padrão que cause trincamento por CST nos diversos materiais, sendo necessária uma combinação metal-meio. Os aços inoxidáveis austeníticos são particularmente susceptíveis à CST em meios contendo cloretos; condições em que normalmente, as tubulações usadas estão submetidas.<sup>(4)</sup>

Candido<sup>(2)</sup> reforça essa teoria e reportou uma série de medidas de velocidade da trinca para o aço inoxidável austenítico AISI 304 na presença de cloretos, para várias temperaturas. Os experimentos demonstraram que próximo à temperatura de 70°C, observa-se taxas de propagação de fratura teórica intermediárias, e a cinética da reação ocorre mais lentamente para temperaturas muito elevadas.

Uma alternativa, para aumentar a resistência à corrosão, é modificar a superfície do material por meio da aplicação de um revestimento constituído de materiais mais nobres, visando aumentar a sua durabilidade e resistência a um meio mais agressivo.<sup>(5)</sup>

O revestimento metálico, anódico em relação ao aço, além de ser uma barreira ao ataque do meio agressivo exerce a função de proteção catódica a esse material.<sup>(6)</sup> O sistema NbAl vem despertando grande interesse para aplicações em meios corrosivos. Estudos dos mais diversos tipos vêm sendo realizados no sentido de compreender melhor este sistema, como por exemplo, identificar propriedades termodinâmicas e verificar mecanismos de fratura.<sup>(7)</sup>

Para Silva, Ponte e Pashchuk<sup>(8)</sup> a corrosão em altas temperaturas é controlada a partir do crescimento da película protetora, atuando e dificultando na interação entre o metal e o meio corrosivo. Com este objetivo pode-se agir na seleção do material metálico, resistente à corrosão pela formação das películas protetoras em altas temperaturas ou utilizando revestimentos refratários ou isolantes que separam a superfície metálica do meio.

Assim este artigo procura, desenvolver um revestimento com misturas de nióbio e alumínio, por meio da aspersão térmica à chama, com a finalidade de inibir a corrosão sob tensão, para aços austeníticos submetidos em água do mar; o que hoje é uma lacuna em termos de bibliografias que relatam os problemas de corrosão sob tensão e revestimentos metálicos.

### 1.1 Justificativa

Existem poucos relatos que demonstram a utilização do nióbio como revestimento metálico.

Estudar a viabilidade de se produzir revestimentos de NbAl com espessura adequada e aderentes ao substrato. Porém antes de prosseguir as pesquisas, é necessária a realização de ensaios preliminares, para comprovar cientificamente que a liga, processo e parâmetros atendem aos requisitos mínimos, para obtenção de um revestimento adequado, para conter o fenômeno da CST.

Assim a avaliação da variação de espessura, aderência e quantificação de poros são necessárias para validar o estudo realizado até o presente momento.

### 1.2 Hipótese

Os revestimentos metálicos consistem na interdeposição de uma camada metálica entre o meio corrosivo e o metal que se deseja proteger.

Acredita-se que se todos os critérios, necessários à obtenção de revestimentos metálicos forem seguidos, tais como preparação correta do substrato (limpeza e rugosidade) e escolha correta dos parâmetros do processo, o revestimento terá uma aderência acima das expectativas, além de uma microestrutura coesa, com espessura adequada, com porosidade variando entre 10 e 30% porém isenta de poros passantes; poderá resistir à permeação de cloretos, que é o principal agente para a iniciação da CST.

### 1.3 Objetivo

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a aderência do revestimento de NbAl, aspergidos nos aços inoxidáveis austeníticos, com destaque especial para o AISI 304L, afim de posteriormente verificar se as misturas desenvolvidas tem a espessura e porosidade adequadas.

O artigo visa evidenciar, através de uma pesquisa experimental, como o revestimento com a liga de NbAl, é capaz de atender às normas técnicas sobre revestimentos aspergidos termicamente. Ela busca encontrar elementos que possam orientar futuras caracterizações de experimentos para a corrosão sob tensão.

### 1.3 Revisão da Literatura

O petróleo extraído do fundo do mar não apresenta apenas o óleo bruto. Normalmente se verifica a presença de muitos sedimentos, partículas inorgânicas, gás (principalmente metano, associado ou não) e sais. Estas substâncias prejudicam o transporte do petróleo até as refinarias, além de serem consideradas nocivas aos equipamentos de processo, de tal forma que se faz necessário um tratamento *in loco*, logo após a extração.<sup>(9)</sup>

Assim nos próprios campos de produção (plataformas) é realizado um tratamento primário que consiste na separação gás-óleo-água, através de decantação e desidratação, sendo a etapa de separação da água a mais complicada e importante do processo; já que a presença de água contribui para a ocorrência de corrosão, formação de hidratos e aumento da viscosidade pode dificultar o escoamento. Por outro lado, a energia térmica aumenta com a temperatura favorecendo a movimentação das gotas de água. Desta forma, ocorre um aumento na frequência de colisão das gotas e conseqüentemente na probabilidade de ocorrer à corrosão.<sup>(10)</sup> A substituição de um material específico por outro material mais resistente constitui-se uma opção muitas vezes inviável. Uma solução seria investir no desenvolvimento de métodos mais eficientes de prevenção da corrosão, que evitaria a ocorrência de processos corrosivos e permitam sua inibição imediata.

No estudo dos processos corrosivos, devem ser sempre consideradas as variáveis dependentes do material metálico, do meio corrosivo e das condições operacionais, pois o estudo conjunto dessas variáveis permitirá indicar o material mais adequado para ser utilizado em determinados equipamentos ou instalações.<sup>(11)</sup>

### 1.3.1 Corrosão

O estudo da corrosão tem um grande interesse tecnológico devido ao elevado custo relacionado com as perdas de equipamentos, produtos, etc. Em países desenvolvidos, onde os processos de prevenção contra a corrosão se encontram mais desenvolvidos, estima-se um custo anual de 70 milhões de dólares. Este aspecto econômico é de grande importância, porém, de maior relevância, é o risco a vida humana oriundo de processos corrosivos. Vários acidentes causados por processos de corrosão já foram registrados em viadutos, aeronaves, dutos enterrados, entre outros.<sup>(5)</sup>

No início do século XX, o estudo da fratura de materiais metálicos sugeriu uma relação entre tensão e corrosão. A fratura de estojos de munição foi um grande problema que exigiu um metucioso estudo da situação. Desde então, centenas de ocorrências foram registradas: aos casos clássicos de quebra de peças de latão, de aço inoxidável e fratura de tubos de caldeiras, vieram-se juntar, recentemente, casos de fratura de componentes de aviões e reatores nucleares; que representam a extensão dos danos materiais e questões de segurança que o problema envolve. Quando ocorre uma associação entre meio corrosivo e solicitações mecânicas, alguns materiais (principalmente os metais) podem sofrer um processo corrosivo acelerado, mesmo sem perda acentuada de massa, gerando a ocorrência de fraturas e geralmente, falha do equipamento de forma súbita.<sup>(12)</sup>

A década de 1950 foi uma fase em que o problema foi identificado e categorizado, em termos de pares específicos de ânions agressivos/liga e uma fase mecânica no final da década de 1960, em que vários mecanismos foram propostos para explicar a morfologia da trinca, a dependência da trinca com os vários parâmetros eletroquímicos e metalúrgicos.<sup>(13)</sup>

Segundo Fontana,<sup>(14)</sup> a corrosão sob tensão começou a ser estudada a partir de dois casos clássicos: o *season cracking* do latão, e o *caustic embrittlement* do aço, onde ambos os termos obsoletos descrevem as condições ambientais presentes que levaram a corrosão sob tensão. *Season cracking* refere-se à fratura por corrosão sob tensão de cartuchos de latão durante tempos de chuvas intensas. Já o *caustic embrittlement* veio do exame de explosões de caldeiras rebitadas de locomotivas a vapor, que ocorriam porque as operações de rebatamento eram feitas a frio, o que

geravam tensões residuais nos furos dos rebites quando ocorriam variações na temperatura, acarretando o surgimento de trincas por corrosão sob tensão. A expressão *caustic embrittlement* é devido ao acúmulo de hidróxido de sódio nas áreas examinadas após os acidentes.

A CST é considerada como um dos mecanismos mais severos de degradação, caracterizando-se pela formação de trincas que podem levar à ruptura do material, sendo reconhecida como uma das principais causas para a falha de componentes e estruturas de engenharia. Na indústria do petróleo é uma importante limitação para a utilização de aços,<sup>(15)</sup> tendo-se verificado que praticamente todos os aços inoxidáveis austeníticos e ligas de Ni são suscetíveis à CST quando dadas as condições ambientais específicas para o material.<sup>(16)</sup>

O fenômeno de trincamento por corrosão sob tensão (CST) ocorre quando um material suscetível (geralmente ligas passiváveis) é submetido a tensões trativas, aplicadas ou residuais e, simultaneamente, a um meio corrosivo específico.<sup>(2)</sup>

Fernandes<sup>(4)</sup> observou que neste tipo de corrosão formam-se trincas no material, sendo a perda de espessura muitas vezes desprezível. As trincas decorrentes da corrosão sob tensão podem ser intergranulares ou transgranulares.

As conclusões do estudo realizado por Babakr e Al-Subai [17], em indústrias do petróleo, demonstram que o ambiente quente, com temperaturas que chegam a 218°C, combinadas com um alto teor de cloretos, são condições que favorecem a CST.

Os estudos de Monte<sup>(18)</sup> reforçam o que Cardoso afirma, e esclarecem que o íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) foi o responsável pela CST nos aços 304L e 316L. As trincas presentes nas amostras analisadas foram transgranulares e ramificadas oriundas da CST em meios contendo íons cloretos. A presença de pites contribuiu para a nucleação das trincas por ser depósito de impurezas e concentrador de tensão. Assim os materiais em estudo, aços 304L e 316L foram susceptíveis a CST em meios contendo cloretos.

### 1.3.2 Revestimento

Revestimento é um isolamento do material do meio corrosivo. O revestimento metálico pode ser definido como sendo a deposição de uma liga metálica em uma superfície para obter as propriedades desejadas.<sup>(19)</sup>

As primeiras estruturas de aço em ambiente marítimo foram revestidas com materiais naturais, tais como alcatrão de carvão e asfalto, no século XIX. A partir daí, o rápido desenvolvimento da indústria petrolífera, aliado à exigência permanente de melhorias na resistência à corrosão, tornou a utilização de revestimentos metálicos um dos avanços no campo de revestimentos protetores do século XX.<sup>(20)</sup>

De acordo com Carvalho<sup>(21)</sup> a função principal do revestimento protetor é de isolar elementos estruturais reativos de ambientes que possam degradar sua superfície. Assim o revestimento deve oferecer uma barreira continua a um substrato, pois qualquer imperfeição poderá transformar-se em um ponto localizado para degradação.

Uma das quatro formas de proteção contra a corrosão é por meio de aplicação de revestimentos metálicos. Dois tipos de revestimentos desta natureza podem ser utilizados: os catódicos ou nobres e os de anódicos e os de sacrifício. Os anódicos são preferidos quando o único requisito é a proteção contra corrosão e no meio de exposição o metal de revestimento apresenta baixa taxa de corrosão. Os catódicos são utilizados quando se deseja conferir, além da proteção contra corrosão, uma ou

mais propriedades adicionais ao revestimento, tais como condutividade elétrica e resistência à abrasão.<sup>(22)</sup>

As ligas a base de Nb e Al, por exemplo, apresentam como principais características: elevado ponto de fusão, excelente resistência à oxidação e baixa densidade (4,54g/cm<sup>3</sup>), além de mostrarem uma resistência significativamente superior aos aluminóides de maior utilização atualmente.<sup>(23)</sup>

A resistência à corrosão do nióbio em diversos meios, incluindo aqueles altamente corrosivos, deve-se basicamente pela formação de um filme superficial de óxido que se forma espontaneamente ao ar ou em presença de umidade; ele tem características bastante protetora e fortemente aderentes.<sup>(24)</sup>

O alumínio é um metal muito reativo e sua resistência à corrosão é totalmente dependente da estabilidade do filme de óxido. Para o alumínio, além do efeito da temperatura deve ser levada em consideração a faixa de pH onde há estabilidade do filme de óxido, pois se a temperatura acima de um determinado valor crítico corresponder a um pH fora da região de passivação, um rápido aumento na taxa de corrosão é verificado.<sup>(25)</sup>

### 1.3.3 Aspersão Térmica

A aspersão térmica consiste de um grupo de processos nos quais partículas finamente divididas de materiais para revestimentos, metálicos ou não metálicos são depositados sobre um substrato devidamente preparado, para formar uma camada superficial.<sup>(26)</sup>

A aspersão térmica é um dos processos mais indicados para utilização em situações onde o objetivo é proteger superfícies metálicas dos danos causados pela corrosão.<sup>(19)</sup>

O material pode estar em forma de pó, arame ou vareta, podendo ser: aço carbono, aço ligado, aço inoxidável, bronze, latão, cobre, zinco, alumínio, metal patente, ligas especiais, cerâmicas, carbetos, cermets, materiais sintéticos etc.<sup>(26)</sup>

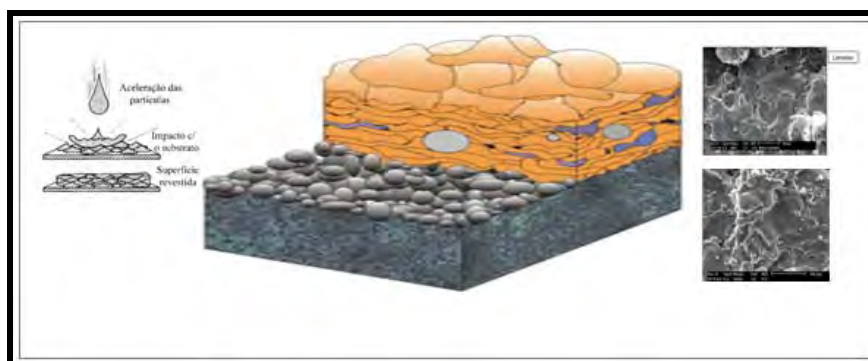
A microestruturas dos revestimentos depositados por aspersão térmica são formados por uma série de camadas de partículas lamelares, sobrepostas e intertravadas, resultantes do impacto das partículas líquidas ou semi-fundidas, revestidas por finas camadas de óxidos, sobre o substrato. Resulta uma mistura da liga, óxidos e vazios (poros), cuja aderência com o substrato é resultante, praticamente, apenas de um travamento mecânico, onde a difusão é quase totalmente inexistente.<sup>(27)</sup>

Os substratos sobre os quais os revestimentos termicamente aspergidos podem ser aplicados incluem metais, óxidos, cerâmicos, vidros, a maioria dos plásticos e madeira. Nem todos os materiais podem ser aplicados a qualquer tipo de substrato. Uma preparação adequada deste é necessária antes da aspersão propriamente dita, independentemente do processo a ser usado. Essa preparação consiste de duas etapas básicas: limpeza da superfície para eliminar contaminantes e obtenção de rugosidades para aumentar a área superficial e melhorar a adesão.<sup>(27)</sup>

Marques<sup>(27)</sup> ressalta que a ligação ou adesão entre revestimento e substrato pode ser mecânica, química e/ou metalúrgica e é influenciada por diversos fatores, tais como: material do revestimento, condição do substrato, rugosidade, limpeza e temperatura da superfície a ser revestida, antes e durante o processo e velocidade de impacto das partículas.

Os revestimentos por aspersão são formados pelo impacto, deformação e rápida solidificação das partículas formando uma estrutura lamelar. As menores partículas

fundidas projetadas com energia cinética elevada tem uma maior molhabilidade e deformam-se mais facilmente no impacto aumentando a densidade do revestimento e reduzindo a porosidade. No entanto, ao possuir uma maior relação área superficial/volume reagem mais facilmente com o oxigênio e oxidam mais que as partículas de tamanhos maiores. Por outro lado, as partículas menores têm uma maior velocidade, um menor tempo de voo e menores tempos para a reação de oxidação. Então, pode-se afirmar que uma correta seleção dos parâmetros de aspersão pode ocasionar uma maior ou menor quantidade de poros e óxidos presentes no revestimento.<sup>(28)</sup>



**Figura 1:** Esquema das camadas de lamelas, aspergidas na superfície do substrato previamente preparado, e ilustração da morfologia de revestimento de nióbio e outro de alumínio.

A aspersão térmica é um processo em que o ancoramento ocorre basicamente de forma mecânica, mas segundo Dorfman,<sup>(29)</sup> a união pode-se dar também por forma física e química-metalúrgica. O mecanismo físico é associado à força de ligação entre as moléculas (Van der Waals). O mecanismo químico metalúrgico depende do material, e da fonte de calor, responsáveis pela difusão atômica, formação sólida e em alguns casos, intermetálicos.

Para o processo de chama oxiacetilênica, é utilizado o material de aporte na forma de pó tem-se a alimentação de gás de forma axial e a alimentação do pó para a pistola é geralmente por gravidade, na qual as partículas têm a mínima velocidade no momento do encontro com a chama. E neste instante ocorre a fusão e um jato de ar comprimido as projeta contra o substrato.<sup>(19)</sup>

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho visou estudar a viabilidade da deposição por aspersão térmica, com o processo a chama oxiacetilênica, das ligas de NbAl para o revestimento do aço AISI 304L.

Para avaliar a influência das variáveis foi utilizado o planejamento experimental, seguindo a metodologia de Taguchi. Optou-se, então por selecionar um arranjo ortogonal padrão L9, que permite a realização de 9 experimentos com 2 níveis cada um e 4 repetições.<sup>(30)</sup>

Do resultado avaliar a espessura, aderência e porosidade, para posteriormente avaliar o comportamento desses revestimentos depositados frente à corrosão sob tensão à alta temperatura.

## 2.1 Metal de Base

Foi utilizado o aço austenítico AISI 304L, por tratar-se de um dos materiais mais utilizados na fabricação de tubulações sujeitas à corrosão.<sup>(31)</sup>

Os aços inoxidáveis austeníticos são os mais resistentes à corrosão por causa dos altos teores de cromo e também das adições de níquel. Também são frequentemente usados a elevadas temperaturas e em ambientes severos porque eles resistem à oxidação, corrosão e mantém sua integridade mecânica sob tais condições.<sup>(31)</sup>

Os aços inoxidáveis são susceptíveis ao fenômeno da corrosão sob tensão (CST), o qual ocorre pela combinação de fatores como tensão, temperatura e meio agressivo. Portanto os materiais destes componentes irão se degradar, com taxas diferenciadas, dependendo da severidade de operação a que estarão sujeitos.<sup>(30)</sup>

## 2.2 Preparação da Mistura

O processo de peneiramento automático foi realizado com equipamento CT-025 da marca Vibrotech.

A proporção de 50wt%Nb50wt%Al; foi determinada previamente através do diagrama de NbAl, onde esta composição favorece a formação de NbAl<sub>3</sub>. Os intermetálicos NbAl<sub>3</sub> (trialumineto de nióbio) apresentam um ponto de fusão inferior aos intermetálicos Nb<sub>3</sub>Al e Nb<sub>2</sub>Al (1650°C), baixa densidade (4,54g/cm<sup>3</sup>) e excelente resistência à oxidação. Apresentam elevada resistência mecânica, que pode ser, segundo alguns autores,<sup>(30)</sup> inclusive superior aos aluminóides de níquel NiAl e Ni<sub>3</sub>Al. Estas características mostram o grande potencial deste composto para aplicações envolvendo a CST.

O alumínio e nióbio em pó, utilizados apresentaram granulometria entre 45 e 180µm. Esta uniformidade do diâmetro é ideal, pois se observa uma relação de redução na quantidade de óxidos formados com o aumento do diâmetro das partículas aspergidas, ou seja, uma diminuição da relação da área superficial/volume. Portanto, se o diâmetro das partículas do pó antes da aspersão apresenta uma homogeneidade, isto implica que, ao passar pelo processo de aspersão teremos uma camada depositada homogênea, devido à quebra das partículas fundidas e devido a sua projeção até o momento de impacto no substrato.

## 2.2 Preparação dos Corpos de Prova

Foram cortados 36 (trinta e seis) corpos de prova para o processo de aspersão térmica, com as dimensões de 75 x 50 x 1,25mm; seguindo as recomendações da Norma Petrobrás N2568.

Após a limpeza do substrato foi realizado o jateamento abrasivo com óxido de Al branco (granulometria 30 / Alundum 38 A), com pressão de 100 psi e distância 100 mm em câmara de jateamento CMV. O grau de limpeza Sa3 foi obtido por comparação com os padrões de qualidade superficial publicados pela, Petrobrás N2568<sup>(32)</sup> e Norma NACE RMN – 0170.<sup>(33)</sup> Após o jateamento as peças foram colocadas em estufa a 60°C (±5°C) por 48 horas e retiradas no momento da deposição.

Os corpos de prova para as análises metalográficas, microscopia eletrônica e difratometria de raios-x, após o processo de deposição da liga, foram cortados com as dimensões de 10 x 10 x 1,25mm.



### 2.3 Deposição do revestimento

A liga metálica foi aplicada pelo processo a chama oxiacetilênica. O equipamento utilizado foi a pistola utilizada foi da marca da marca Sulzer Metco, com a pistola modelo 6P-II. Este equipamento está disponível no Laboratório de Aspersão Térmica da UFPR.

A definição dos parâmetros ocorreu através de recomendações do fabricante, Suzer Metco, com relação ao potencial máximo do equipamento. Além de serem utilizadas referências bibliográficas e normas tais como: Brasil,<sup>(3)</sup> Mariano,<sup>(24)</sup> Lima e Trevisan,<sup>(19)</sup> Petrobrás N2568,<sup>(32)</sup> e ASTM C633-79.<sup>(34)</sup>

Tabela 3: Parâmetros do processo a chama

PARÂMETROS	VALORES
Fluxo de Oxigênio	80 scfh
Fluxo de Acetileno	35 scfh
Fluxo de Nitrogênio	15 scfh
Pressão de Oxigênio	30 psi
Pressão de Acetileno	57 psi
Pressão de Nitrogênio	40 psi
Taxa de Alimentação	20-25 g/min
Número de Passes	4
Distância da pistola	100mm - 150mm – 250mm
Ambiente	25°C
Pré-aquecimento	200°C
Pós-aquecimento	200°C

### 2.4 Medição da Espessura

A espessura foi medida com micrômetro da marca Mitutoyo, com capacidade de 0 a 25mm. Foram realizadas seis medições, com distâncias equidistantes para cada corpo de prova.

### 2.5 Ensaio de Dobramento

De forma geral, pode-se afirmar que as propriedades físicas e o comportamento mecânico de um depósito aspergido dependem da aderência entre as lamelas e o substrato, da resistência coesiva entre as lamelas, do tamanho e morfologia dos poros, da presença de trincas e da microestrutura das lamelas.<sup>(34)</sup>

Algumas reflexões sugerem que a aderência é muito fortemente do comportamento elástico e plástico dos materiais, conjugados com a resistência mecânica dos mesmos. Esta é uma propriedade intrínseca dos materiais, mas que varia conforme sua microestrutura e pela presença de defeitos, como poros e trincas, típicos de revestimentos aspergidos termicamente, o que, entretanto, varia de revestimento para revestimento.<sup>(2)</sup>

A análise da aderência do revestimento normalmente considera três mecanismos fundamentais, de acordo com a natureza das forças atuantes: ancoramento mecânico, químico-metalúrgico e físico e a aderência são uma combinação destes mecanismos, que podem atuar junto ou isoladamente. E no momento do impacto das partículas, quando elas são aquecidas e aceleradas contra o substrato fazendo

com que se achatem numa forma lenticular, resfriando-se rapidamente e ancorando-se mecanicamente nas irregularidades da superfície.<sup>(33)</sup>

Respaldado na norma Petrobrás N-2568,<sup>(32)</sup> o ensaio de dobramento, para qualificação do processo de deposição por aspersão térmica, consiste no dobramento de corpos-de-prova apoiados em cutelos ou livres num ângulo total de 180°.

O ensaio foi realizado em 12 amostras revestidas com nióbio e alumínio. Um corpo de prova de dimensões 1,25x50x75(mm), velocidade de avanço de 1,25x10E-3 m/s, diâmetro de cutelo 13mm, diâmetro de apoios de 32mm, distância entre apoios de 22mm e ângulo de dobramento de 180°.<sup>(32)</sup>

Na Figura 3 indicam-se os critérios para aceitação do depósito do revestimento, sendo aceitáveis revestimentos sem defeitos aparentes após o dobramento e rejeitáveis revestimentos que apresentem deslocamentos e grandes fendas no revestimento aspergido.

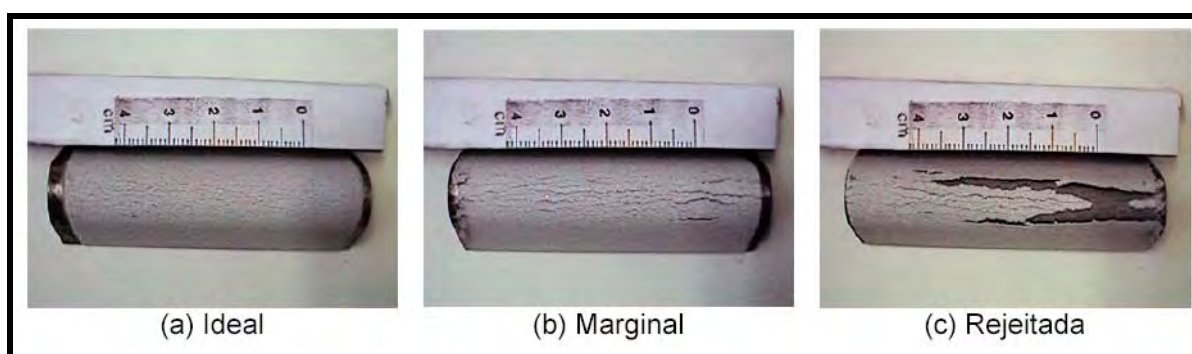


Figura 2: Critérios de aceitação dos revestimentos ensaiados por ensaio de dobramento.<sup>(32)</sup>

## 2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para identificar as características da morfologia dos revestimentos aspergidos pelo processo a chama oxiacetilênica, foi utilizada a análise microscopia eletrônica de varredura (MEV) em nove amostras revestidas. Foram analisadas somente as amostras com distância da pistola de 150mm. Os corpos de prova utilizados na análise de MEV foram apenas seccionados para obtenção de amostras com tamanho adequado. Não foram lixados ou polimentos. As superfícies observadas não foram atacadas quimicamente e as imagens foram produzidas por elétrons secundários e também por retroespalhados.

Para a obtenção de micrografias, foi utilizado o equipamento Phillips, modelo XL30, no LACTEC – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento.

O programa Image Pro-Express foi usado para calcular a espessura e tonalizar em cinza as fotos feitas no microscópio e o software Clemex Version 3.5 foi utilizado para quantificar os poros e vazios. A melhor qualidade dos revestimentos foi verificada através da quantidade de poros existentes.

Os percentuais volumétricos da porosidade dos revestimentos foram quantificados percentualmente através de contagem, auxiliado pelo analisador de imagens modelo analySIS 2.0 marca Users Guide.

## 2.7 Difractometria de Raios-x

As fases presentes nos revestimentos aspergidos foram analisadas qualitativamente por DRX (Difração de Raios-X). O ensaio de raios-x foi realizado em um

difratrômetro de raios-x Shimadzu, modelo XRD - 6000, com monocromador Cu  $\alpha$  com comprimento de onda de 1,54 nm, do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná. A tensão de trabalho foi de 40 kV, com corrente de 30 mA. A varredura foi realizada entre os ângulos de 20° e 120°, com velocidade de varredura de 2°/min e passo de 0,02°. Foram analisadas somente as amostras com distância da pistola de 150mm.

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 Medição da Espessura

Foram medidas todas as amostras aspergidas, e os resultados estão apresentados nas Tabelas 4 E 5:

Tabela 4: Resultado das espessuras dos revestimentos

ESPESSURA												
DISTANCIA	AMBIENTE				PRÉ-AQUECIMENTO				PRÉ E PÓS-AQUECIMENTO			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
100	0,44	0,44	0,42	0,46	0,52	0,52	0,50	0,46	0,44	0,52	0,4	0,48
150	0,33	0,37	0,34	0,37	0,36	0,33	0,31	0,39	0,30	0,33	0,30	0,32
250	0,37	0,34	0,38	0,38	0,32	0,34	0,36	0,32	0,30	0,34	0,38	0,38

Tabela 5: Resultado do desvio padrão das espessuras dos revestimentos

DESVIO PADRÃO												
DISTANCIA	AMBIENTE				PRÉ-AQUECIMENTO				PRÉ E PÓS-AQUECIMENTO			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
100	-	0,00	0,03	0,04	0,06	0,00	0,02	0,04	0,02	0,08	0,12	0,08
150	0	0,04	0,03	0,03	0,01	0,03	0,02	0,08	0,09	0,03	0,03	0,02
250	0	0,03	0,04	0	0,01	0,02	0,02	0,04	0,02	0,04	0,04	0

A Figura 3 mostra a variação da espessura nas três distâncias utilizadas.

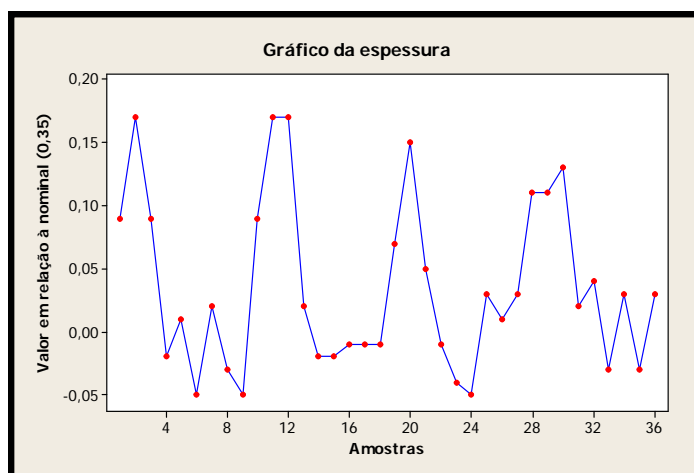


Figura 3: Gráfico da variação da espessura dos revestimentos.

A Figura 4 mostra o estudo, utilizando o método de Taguchi, para a análise da distância que mais se aproxima do valor nominal da espessura.

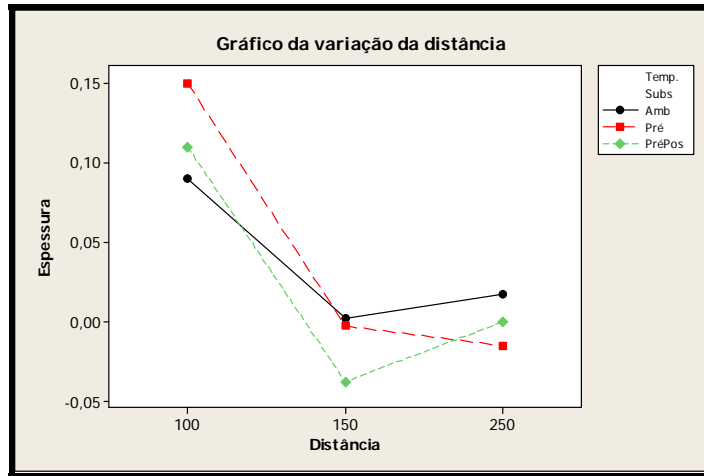


Figura 4: Gráfico da variação da distância.

A Figura 5 mostra o estudo, utilizando o método de Taguchi, para a análise da melhor distância em função da espessura esperada.

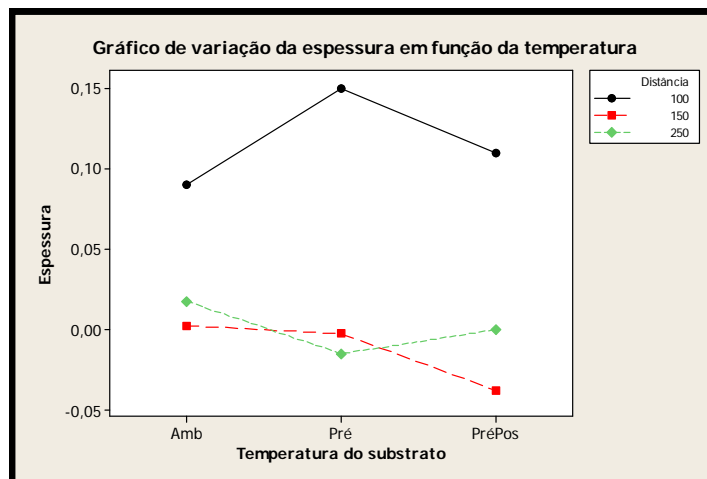


Figura 5: Gráfico da variação da temperatura.

### 3.2 Teste de Dobramento

As amostras submetidas ao teste de dobramento mostram que os revestimentos obtidos apresentaram boa aderência. As amostras de NbAl não apresentaram trincas a olho nu, nem com análise em lupa, com o aumento de dez vezes. As amostras com temperatura ambiente apresentaram pequena delaminação nas periferias dos corpos de prova, por serem regiões de maior energia. A Figura 6 mostra o corpo de prova no dispositivo de dobramento, enquanto a Figura 7 apresenta a aparência dos revestimentos obtidos com as três distâncias da pistola, respectivamente.



Figura 6: Amostra, no dispositivo de dobramento.

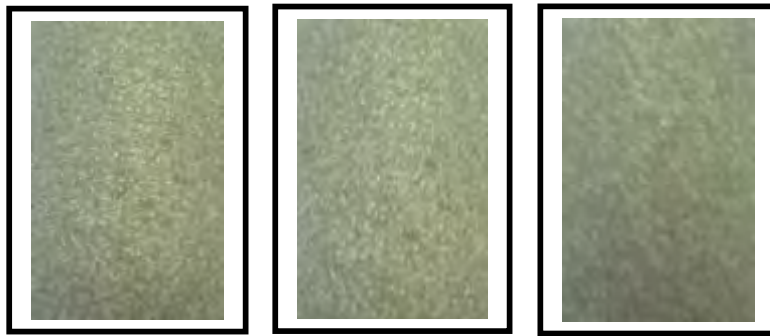


Figura 7: Amostras aspergidas com distância de 100mm, 150mm e 250mm, respectivamente.

### 3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

O material que constitui o revestimento foi analisado após a deposição da liga e com objetivo de verificar a presença ou ausência de mudança de composição química e a morfologia adquirida através do processo. A seguir são apresentados os resultados obtidos nas Figuras 8, 9 e 10; com temperatura ambiente, com pré-aquecimento e pós-aquecimento; respectivamente.

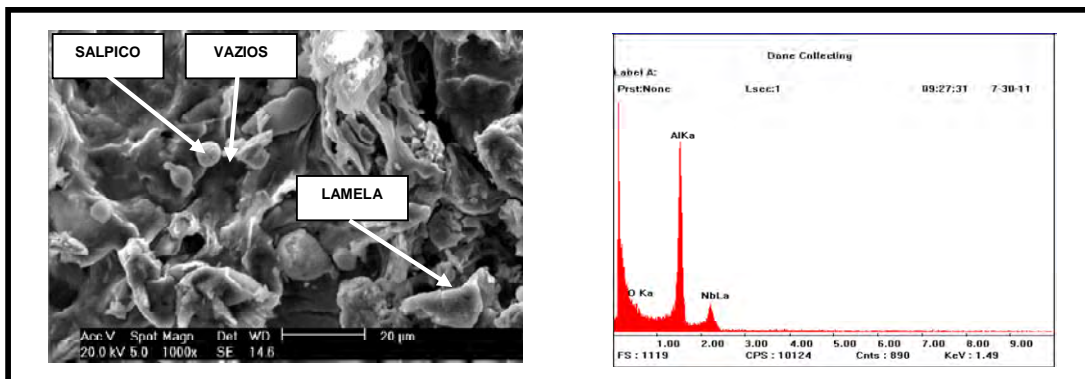


Figura 8: Microscopia eletrônica de varredura do revestimento aspergido com temperatura ambiente.

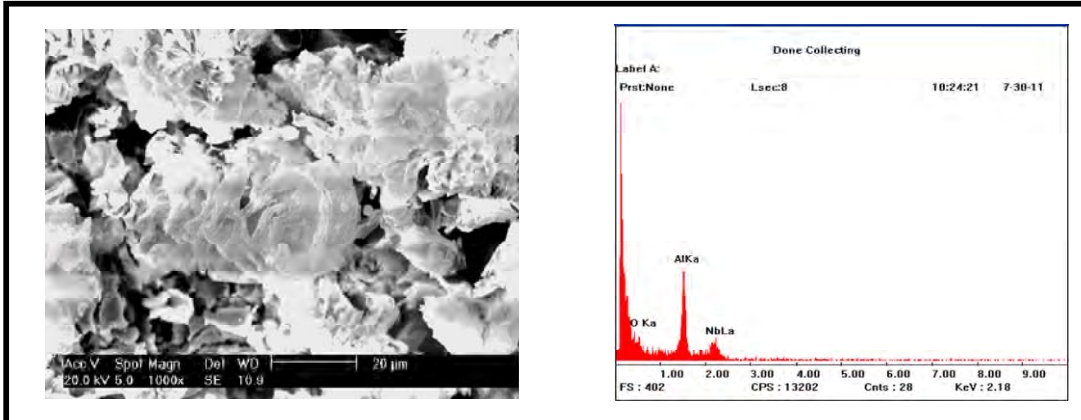


Figura 9: Microscopia eletrônica de varredura do revestimento aspergido com pré-aquecimento.

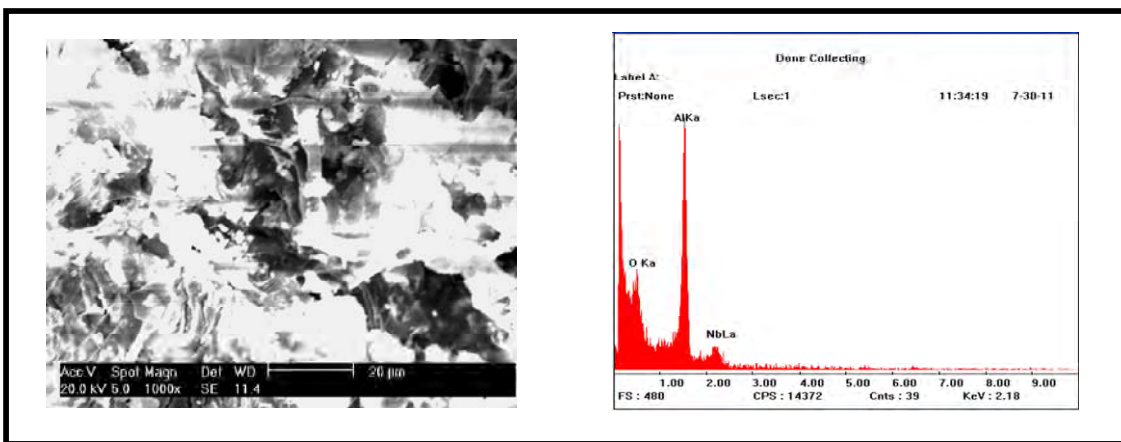


Figura 10: Microscopia eletrônica de varredura do revestimento aspergido com pré-aquecimento e pós-aquecimento.

A Figura 11 mostra o percentual de poros para as três condições de distância da pistola e estabelece a condição mais favorável para minimizar a quantidade de poros.

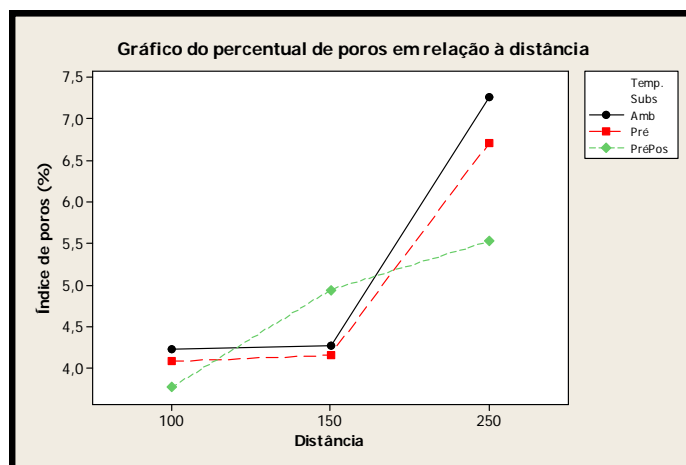


Figura 11: Gráfico do índice de poros em relação à distância.

A Figura 12 mostra o percentual de poros para as três condições de temperatura e estabelece a condição mais favorável para minimizar a quantidade de poros.

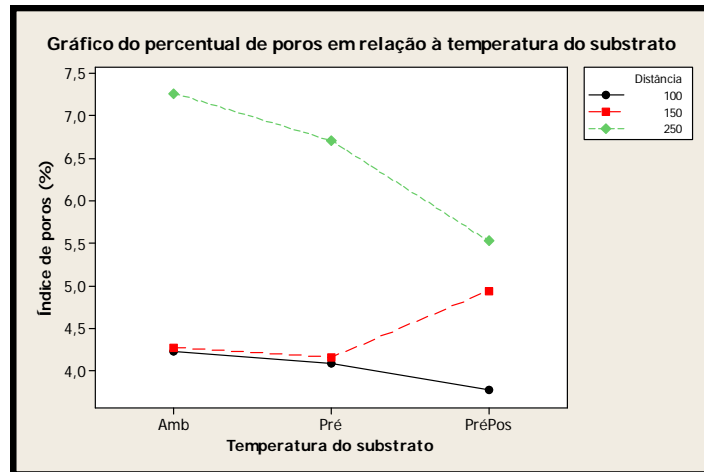


Figura 12: Gráfico do índice de poros em relação à temperatura.

### 3.3 Difratometria de Raios-X

Os picos presentes no difratograma do revestimento de NbAl metálico apresentado na Figura 13 confirmam a presença de intermetálico de NbAl, e concentração de Nb e Al. Foi detectado a presença de pequeno percentual de elemento não pertencente à composição química do material.

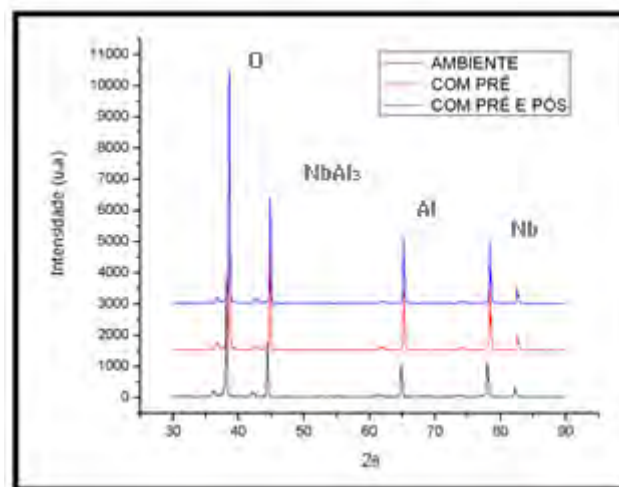


Figura 13: Difratometria das amostras com distância de 150mm.

## 4 DISCUSSÃO

Importantes informações foram obtidas através dos resultados encontrados na caracterização dos depósitos e com a realização de ensaios nas amostras de revestimento de nióbio-alumínio produzidas pelo processo de aspersão térmica à chama convencional.

Esses resultados comprovam que os parâmetros utilizados na deposição do pó de NbAl são adequados para obtenção de revestimento por aspersão à chama.

Os resultados apresentados e as discussões pertinentes conduziram às seguintes observações:

- Os parâmetros utilizados permitiram uma condição ideal de aderência dos revestimentos depositados ao substrato.
- O elemento que possuir menor densidade no compósito, é o que prevalece em maior quantidade (alumínio) na área revestida da camada, deu ao revestimento uma capacidade de resistência maior ao revestimento.
- O NbAl apresentou mudança de fase após a aspersão.
- A espessura obtida com as distâncias da pistola de 150 e 250mm estão dentro dos limites estabelecidos, enquanto com a distância de 100mm foram reprovadas; pois ultrapassaram o limite estabelecido para revestimentos destinados a prevenção da corrosão.
- A distância de 100mm apresentou maior espessura devido a quantidade de salpicos e maior quantidade de material depositado.
- A distância de 100mm apresentou maior temperatura; em todas as etapas devido a proximidade da pistola em relação ao substrato, não sendo necessário o procedimento de pós-aquecimento, pois a temperatura após a deposição, ultrapassou 400°C.
- Foi estabelecido que o valor nominal de 0,35mm para a espessura dos revestimentos seria a condição ideal, assim as amostras com pré-aquecimento e pré e pós-aquecimento se aproximaram mais da condição ideal, enquanto a pior condição foi a de distância de 100mm para as 3 condições de temperatura do substrato.
- A espessura e temperatura do substrato, para a mistura de 50%WtNb e 50%WtAl não influenciou nos resultados da aderência do revestimento; sendo consideradas todas as amostras aprovadas, segundo os critérios das Normas Petrobrás N2568 e ASTM E3-95.
- A distância de 100mm, com pré e pós-aquecimento obteve menor índice de porosidade, enquanto a distância de 250mm com temperatura ambiente obteve maior índice de porosidade.
- A composição de 50%WtNb e 50%WtAl, das amostras analisadas na microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios x, produziram bons resultados em uma análise geral.
- A pequena composição de elemento não identificado, na difratometria, possivelmente é inerente a utilização do equipamento de aspersão em outro processo, possivelmente com NiAl.

## 5 CONCLUSÃO

As análises sobre os efeitos das distâncias da pistola até o substrato, bem como a temperatura do substrato de aço inoxidável austenítico AISI 304L, aspergidos termicamente com revestimento de NbAl, caracterizadas pelas técnicas aqui apresentadas, permitiu as seguintes conclusões:

- Pode-se verificar que é possível a obtenção de revestimentos de NbAl através do processo de aspersão térmica a chama utilizando pistola do tipo 6P.II da marca Sulzer Metco, com as características próprias de revestimentos depositados por AT.
- Os parâmetros de processo, são adequados para a obtenção de revestimentos aderentes de NbAl.
- Os parâmetros utilizados permitiram uma condição ideal de aderência dos revestimentos depositados ao substrato.



- O elemento que possuir menor densidade no compósito, é o que prevalece em maior quantidade (alumínio) na área revestida da camada, deu ao revestimento uma capacidade de resistência maior ao revestimento.
- Os revestimentos apresentaram baixo índice de porosidade, considerando as características do processo de aspersão térmica à chama e, quanto menor a distância da pistola, menor será a quantidade de poros.
- As espessuras dos revestimentos com distância de 150mm e 250mm estão adequadas para o uso do revestimento em meios corrosivos, enquanto as espessuras dos revestimentos obtidos com distância de 100mm estão acima do esperado. No entanto este último pode ser melhorado, com a revisão dos parâmetros do processo.

## REFERÊNCIAS

- 1 FROUFE, L.M. Análise comparativa de critérios de dimensionamento de risers rígidos. 2006. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- 2 CANDIDO, L.C. Comportamento do aço inoxidável ABNT 304 a corrosão sob tensão em soluções aquosas neutras de NaCl a temperatura de ebulição utilizando a técnica de carga constante. 1987. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1987.
- 3 BRASIL, F. Estudo de corrosão sob tensão em tubos de aço inoxidável AISI 304 L, aspergidos termicamente com alumínio por arco elétrico. 2003. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.
- 4 FERNANDES, J.C. Desenvolvimento de um dispositivo tipo carga constante para avaliação da susceptibilidade à corrosão sob tensão de aço inoxidável austenítico. 2010. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2010.
- 5 SANTOS, A.O. Estudo da resistência à corrosão em aço e revestimentos visando à aplicação em hastes de bombeio de petróleo. 2008. Dissertação de Mestrado. Universidade Tiradentes, Aracaju, 2008.
- 6 GOMES, L.M.F. Estudo da susceptibilidade a corrosão sob tensão e a corrosão – fadiga do aço API X65 aspergido termicamente utilizado em componentes offshore. 2003. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
- 7 CHAN K. Alloying effects on fracture mechanisms in Nb-based intermetallic in-situ composites. *Materials Science and Engineering A329-331*, p. 513-522, 2002.
- 8 SILVA, A.G.S.; PONTE H.A.; PASHCHUK, A. Estudo da influência do hidrogênio permeado nas propriedades eletroquímicas do Nb/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para o desenvolvimento de um sensor. 4<sup>o</sup> PDPETRO, Campinas, 21-24 out. 2007.
- 9 FERREIRA, L.A. et al. Curso de formação de operadores de refinaria: química aplicada, corrosão. PETROBRAS: UnicenP, 2002.
- 10 SILVA, R.P.; CARVALHO, C.H.M.; BANNWART, A.C. Projeto de separadores trifásicos para óleo pesado. Rio Oil & Gás Expo and Conference, Rio de Janeiro, 4-7 out. 2004.
- 11 PFINGSTAG, M.E; SCHROEDER, R.M.; MÜLLER, L. Avaliação do comportamento à fadiga e à corrosão-fadiga de juntas soldadas da liga inconel 625 testada para uso em plataformas offshore. 17<sup>o</sup> CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, 15-19 nov. 2006.
- 12 PINTO, D.F. Comportamento em corrosão sob tensão de um aço inoxidável ferrítico AISI 444 soldado com aço inoxidável austenítico AISI 316LSi, em meios contendo cloretos. 2006. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.
- 13 FORD, F. P. Stress corrosion cracking. In: PARKINS, R. N. Corrosion processes. London, Applied Science, cap. 6, p.271-309, 1982.
- 14 FONTANA, M.G. Corrosion engineering. 4 ed. USA: McGraw-Hill, Series in Materials Science and Engineering, 1986. 555p.

- 15 FANG, B. Y.; et.al. Review of stress corrosion cracking of pipeline steels in “low” and “high” pH solutions. *Journal of Materials Science*, v. 38, p. 127-132, 2003.
- 16 ANDRESSON, P.L.; MORRA, M. M. SCC of stainless steels and Ni alloys in high-temperature water. *J. Sci. Engineer Corrosion*, v.64, n.1, p.15, 2008.
- 17 BABAKR, A.; AL-SUBAI, S. Chloride stress corrosion cracking (CSCC) of stainless steel tube in moisture analyzer: an Investigation. NACE International, San Diego, doc.06500, 12-16 mar. 2006.
- 18 MONTE, I.R. Estudo da susceptibilidade à corrosão sob tensão dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304L e AISI 316L devido à ação de meios contendo cloretos. 2009. Trabalho de Graduação. Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.
- 19 LIMA, C.C.; TREVISAN, R. *Aspersão Térmica: Fundamentos e Aplicação*. 2 ed. São Paulo: Editora Artliber, 2010, 152 p.
- 20 COOPER, M.T.; THOMASON, W.H. Flame sprayed coatings for corrosion control of Hutton tension leg plait form. *Anto-Corrosion Methods Materials*, v.33, n.7, p.4-8, 1986.
- 21 CARVALHO, P.R. Estudo do comportamento ao desgaste e corrosão dos aços inoxidáveis AISI 306L e AISI 420 depositados pelo processo de aspersão térmica a arco elétrico. 2007. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.
- 22 ABUD FILHO, S.E.A.; et al. Estudo das variações de pH nos ensaios de corrosão. Congresso Brasileiro de Corrosão: INTERCORR, Recife, mai. 2008.
- 23 GRAF, K.; D'OLIVEIRA, A.S.C.M. Revestimentos Nb/Al para altas temperaturas. 4<sup>o</sup> PDPETRO, Campinas, 2007.
- 24 MARIANO, C. Obtenção de revestimentos de nióbio depositados por aspersão térmica para proteção à corrosão marinha. 2008. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- 25 MENEZES, D.D. Avaliação da resistência à corrosão de revestimentos de alumínio aplicados pelas técnicas de arco elétrico e chama convencional, em meio cloreto. 2007. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- 26 COUTO, L.C.O. *Aspersão térmica na construção metálica ciência e arte*. CONSTRUMETAL 2006 – Congresso Latino-Americano da Construção Metálica, São Paulo, set. 2006.
- 27 MARQUES, Paulo Villani. *Aspersão térmica*. Infosolda. Acesso: <<http://www.infosolda.com.br/artigos/proso105.pdf>>.
- 28 TASSI, F.; PAREDES, R.S.C.; MARIANO, C.; GUERRERO, G.E. Avaliação da difusão do carbon em revestimento de alumínio depositado para proteção contra a precipitação de coque. 4<sup>o</sup> PDPETRO, Campinas, 2007.
- 29 DORFMAN M.R. Thermal spray basics. *Advanced Materials and Processes*, v.170, n.7, p. 7-50, jul. 2002.
- 30 CORTÉS, R.S.; NIÑO, C.E. Método Taguchi: Uma revisão sobre aplicações em projetos de aspersão térmica. XXI Encontro Nacional de Tecnologia de Soldagem. Anais, p.417-430. Caxias do Sul, Junho, 1995.
- 31 LIMA, A.S. Análise da suscetibilidade à corrosão intergranular nos aços inoxidáveis austeníticos usados em refinarias: AISI 304L, AISI 316L, AISI 321 e AISI 347. 2002a. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2002.
- 32 Norma PETROBRAS N-2568, *Revestimentos Anticorrosivos Aplicados por Aspersão Térmica*, Janeiro 2004.
- 33 SLAVCHECA, E.; SHONE,B.; TURNBULL,A. Factors controlling naphtenic acid corrosion. *Corrosion 98 – NACE*, paper 579. 1998.
- 34 PAREDES, R.S.C. Estudo de revestimentos de alumínio depositados por três processos de aspersão térmica para a proteção do aço contra a corrosão marinha. 1998. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1998.