

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARCOS ANTONIO CARDOZO

REVESTIMENTO DE NbAl, ASPERGIDO TERMICAMENTE, CONTRA CORROSÃO
SOB TENSÃO EM AÇO AUSTENÍTICO

TESE DE DOUTORADO

CURITIBA
2014

MARCOS ANTONIO CARDOZO

REVESTIMENTO DE NbAl, ASPERGIDO TERMICAMENTE, CONTRA CORROSÃO
SOB TENSÃO EM AÇO AUSTENÍTICO

TESE DE DOUTORADO

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica, na área de concentração em Manufatura.

Orientador: Prof. Ramón S. Cortés Paredes,
Dr. Eng^a.

CURITIBA
2014

C268r

Cardozo, Marcos Antonio.

Revestimento de NbAl, aspergido termicamente, contra corrosão sob tensão em aço austenítico / Marcos Antonio Cardozo Júnior, 2014

136 f. : il.

Orientador: Ramón Sigifredo Cortês Paredes

Tese (Doutorado)-Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014

1. Corrosão sob tensão. 2. Revestimento. 3. NbAl. 4. Intermetálicos. 5. Aspersão térmica à chama. I. Universidade Federal do Paraná. II. Título.

CDD 620.1

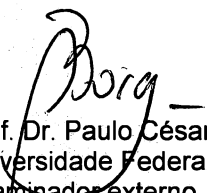
TERMO DE APROVAÇÃO

MARCOS ANTONIO CARDOZO

REVESTIMENTO DE NBAL, ASPERGIDO TERMICAMENTE,
CONTRA CORROSÃO SOB TENSÃO EM AÇO AUSTENÍTICO

Tese aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Mecânica do Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, área de concentração Manufatura.

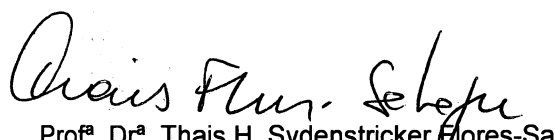
Banca Examinadora:



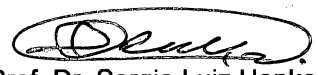
Prof. Dr. Paulo César Borges
Universidade Federal de Santa Catarina
Examinador externo



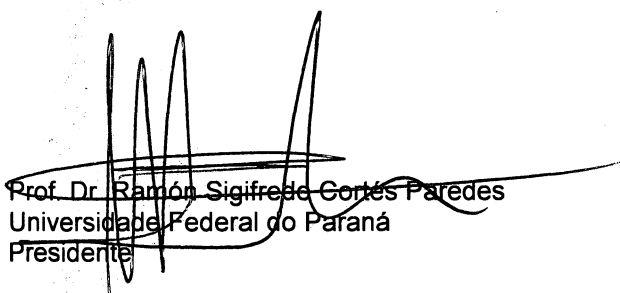
Prof. Dr. Ossimar Maranhão
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Examinador externo




Prof.^a Dr.^a Thais H. Sydenstricker Flores-Sahagun
Universidade Federal do Paraná
Examinadora interna



Prof. Dr. Sergio Luiz Henke
Universidade Federal do Paraná
Examinador interno



Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortés Paredes
Universidade Federal do Paraná
Presidente



Prof. Hélio Radilha
Universidade Federal do Paraná
Examinador externo

Curitiba, 10 de fevereiro de 2014.

Aos meus pais Jussil e Nair, à
minha esposa Fatima, meus filhos
Ricardo, Franciele e Marcos, aos
meus netos Gabriel, Lucas e Nicol
y e, às minhas noras, Jéssica e
Viviane.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Ramón S. Cortés Paredes pela dedicação, pelos ensinamentos, pelo empenho, pela paciência, pela orientação e pela amizade.

À amiga Profa. Émillyn por sua ajuda, incentivos constantes e apoio na realização dos experimentos, sempre com muita dedicação e presteza.

Aos amigos Gustavo e Lucas pela amizade, apoio procedimentos técnicos e operacionais, bem como pelos momentos de descontração.

Aos amigos Jeferson e Leonardo, que me apoiaram na realização dos experimentos.

Ao apoio da CAPES com recursos financeiros, enquanto fui bolsista.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, PGMEC, pela oportunidade de realização desta pesquisa.

Ao apoio da Universidade Federal do Paraná, em especial ao Secretário Marcio e Coordenador Marcondes, pelo apoio e orientações nos momentos difíceis.

Ao LACTEC pela realização de ensaios e relatórios.

À CBMM pelo fornecimento de amostras de nióbio.

“Quando se elimina o impossível, o que sobra, por
improvável que seja, deve ser verdade”.

Arthur Conan Doyle

RESUMO

Esse trabalho tem como objetivo principal pesquisar a viabilidade de se produzir um revestimento capaz de inibir a susceptibilidade à corrosão sob tensão, em tubulações, com destaque especial para o AISI 304L, revestidos com NbAl, com duas diferentes composições, na forma de pó – depositado por aspensão térmica à chama –, e expostos à uma solução com água do mar em duas diferentes temperaturas. Estima-se que aproximadamente 36%, entre os casos de corrosão, são provocados pela corrosão sob tensão. Esta é uma das mais comuns e perigosas formas de corrosão conjunta, ou seja, ocorre devido aos efeitos combinados de tensão estática e o fenômeno da corrosão. Para investigar a viabilidade técnica desses revestimentos, iniciou-se o trabalho com a pesquisa de parâmetros de processo, bem como sua caracterização em laboratório. A caracterização microestrutural dos depósitos foi determinada por intermédio de várias técnicas incluindo: análise da fração de área de óxidos e poros, ensaio de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de Raios-X (DRX), microanálise de energia dispersiva (EDS) e, finalmente, os ensaios de corrosão sob tensão. Como resultado dessa pesquisa, recomenda-se o uso dos compósitos de NbAl depositados por meio de aspensão térmica pelo processo à chama, para inibir a corrosão sob tensão, principalmente, em temperaturas superiores à 250°C, devido à formação de intermetálicos de NbAl₃. O processo à chama oxiacetilênica mostrou ser eficiente no desenvolvimento de ligas de NbAl; e os revestimentos foram aprovados no ensaio de CST, visto que não romperam ou trincaram após a submissão à tensão de 240 MPa e expostos ao meio corrosivo por um tempo de 700 horas, à temperatura de 100°C; e por um tempo de 15 horas, à temperatura de 250°C.

Palavra-chave: Corrosão sob tensão. Revestimento. NbAl. Intermetálicos. Aspensão térmica à chama.

ABSTRACT

This research aims to study the viability of manufacturing a coating capable of inhibiting the susceptibility to stress corrosion in pipes, with particular attention to the AISI 304L, coated with NbAl, with two different compositions, in powder form, deposited by Flame Spray process, and exposed to a sea water solution in two different temperatures. It is estimated that approximately 36% among the cases of corrosion are caused by stress corrosion cracking. Stress corrosion cracking is the most common and dangerous forms of combined corrosion, i.e., occur because of the combined effects of static voltage and corrosion phenomenon. In order to investigate the technical feasibility of these coatings, it was started the work with the research of the process parameters, as well as its characterization in the laboratory. Microstructural characterization of the deposits was determined using several techniques including: oxide and pores fraction analysis, optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), energy dispersive microanalysis (EDS), and finally the stress corrosion cracking test. As a result of this research, it is recommended to use NbAl composites, deposited by flame spray process, to inhibit stress corrosion cracking, particularly at temperatures above 250°C, due the formation of the NbAl₃ intermetallic. The Flame Spray process, proved to be efficient in developing alloys NbAl; and coating capable have approved the test CST; since it did not break or clenched, after submission to 240 MPa and exposed to the corrosive environment for 700 hours while, at a temperature of 100°C; by the time 15 hours, at a temperature of 250°C.

Keywords: Stress corrosion cracking. Coating. NbAl. Intermetallics. Flame spray process.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração esquemática do perfil de corrosão de tubos	24
Figura 2 – Condições mínimas para a ocorrência de CST	27
Figura 3 – Trinca por corrosão sob tensão em um tubo de aço AISI 304	31
Figura 4 – Tempo para fratura, do AISI 304L, em meio contendo cloretos	33
Figura 5 – Resistência à CST em 1000 horas de ensaio com tensão aplicada ...	33
Figura 6 – Unidade típica de FCC	40
Figura 7 – Riser de extração e refino de petróleo	43
Figura 8 – Corrosão intergranular nos contornos de grãos	47
Figura 9 – Ancoramento mecânico da lamela na superfície.....	52
Figura 10 – Esquema das camadas de lamelas.....	53
Figura 11 – Sequência esquemática da formação de camadas.....	53
Figura 12 – Figura esquemática da pistola 6PII	57
Figura 13 – Estrutura cristalina do intermetálico NbAl.....	73
Figura 14 – Diagrama de fases NbAl	74
Figura 15 – Equipamento para peneiramento	79
Figura 16 – Equipamento utilizado para o processo de deposição	83
Figura 17 – Dispositivo utilizado para o ensaio de dobramento	85
Figura 18 – Forno de ciclagem térmica	87
Figura 19 – Anel seccionado de AISI 304L	87
Figura 20 – Panela elétrica utilizada no ensaio à temperatura.....	89
Figura 21 – Esquema de tensionamento do anel revestido	89
Figura 22 – Forno utilizado para o aquecimento dos corpos de prova.....	90
Figura 23 – Esquema de aplicação do meio corrosivo.....	90
Figura 24 – Equipamento de DRX.....	92
Figura 25 – Micrografias dos pós depositados	94
Figura 26 – Corpo de prova, antes do ensaio de dobramento	98
Figura 27 – Ensaio de dobramento	98
Figura 28 – Amostras aspergidas.....	98
Figura 29 – Microestrutura do revestimento da amostra A1	100
Figura 30 – Corpo de prova após o tensionamento	103
Figura 31 – Corpos de prova após o ensaio de CST, à temperatura de 100°C .	104

Figura 32 – Remoção do revestimento do corpo de prova após o ensaio	104
Figura 33 – Corpos de prova durante o procedimento de ensaio de CST	105
Figura 34 – Corpo de prova após o ensaio de CST	106
Figura 35 – Corpo de prova após o ensaio de CST à temperatura de 250°C	107
Figura 36 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra A1	108
Figura 37 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra A4	108
Figura 38 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra A7	109
Figura 39 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra A13	109
Figura 40 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra A16	110
Figura 41 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra C1	111
Figura 42 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra C4	112
Figura 43 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra C7	112
Figura 44 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra C13	112
Figura 45 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra C19	113
Figura 46 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra C22	114
Figura 47 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra C34	114
Figura 48 – Difratoogramas das amostras A1 - A4 - A7	116
Figura 49 – Difratoogramas das amostras A10 - A13 - A16	116
Figura 50 – Difratoogramas das amostras C19 - C22 - C25	117
Figura 51 – Difratoogramas das amostras C28 - C31 - C34	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas do nióbio	64
Tabela 2 – Propriedades mecânicas	65
Tabela 3 – Algumas propriedades do alumínio metálico	69
Tabela 4 – Propriedades do alumínio.....	69
Tabela 5 – Propriedades mecânicas do aço AISI 304L.....	78
Tabela 6 – Composição química (% em peso) do metal AISI 304L	79
Tabela 7 – Condições de jateamento dos corpos de prova	81
Tabela 8 – Condições de temperatura dos substratos	82
Tabela 9 – Condições de temperatura dos substratos ensaio de corrosão.....	82
Tabela 10 – Parâmetros do processo à chama.....	83
Tabela 11 – Rugosidade dos corpos de prova.....	93
Tabela 12 – Resultados da espessura do revestimento.....	95
Tabela 13 – Resultado do desvio padrão das espessuras dos revestimentos	95
Tabela 14 – Média do desvio padrão das espessuras	95
Tabela 15 – Resultados do ensaio de estabilidade	101

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Variação da rugosidade dos substratos.....	93
Gráfico 2 –Variação da espessura do revestimento.....	96
Gráfico 3 – Variação da distância e espessura	96
Gráfico 4 – Índices de poros.....	99

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 FUNDAMENTOS DO TRABALHO	14
1.2 A PERGUNTA DE PESQUISA	17
1.3 JUSTIFICATIVA	18
1.4 HIPÓTESE DO TRABALHO.....	18
1.5 OBJETIVO DO TRABALHO	19
1.6 DELINEAMENTO DA PESQUISA.....	19
1.7 CONTRIBUIÇÕES DA PESQUISA	19
2 CORROSÃO	21
2.1 DEFINIÇÃO DA CORROSÃO	21
2.2 FUNDAMENTOS DA CORROSÃO.....	22
2.3 CORROSÃO SOB TENSÃO	24
2.4 EFEITO DA TEMPERATURA	34
2.4.1 Processamento primário do petróleo.....	38
2.4.2 Craqueamento catalítico.....	39
2.5 MECANISMOS DA CORROSÃO	42
2.5.1 Mecanismos de corrosão sob tensão	43
2.5.2 Mecanismos de corrosão por pite	45
2.5.3 Mecanismos de corrosão intergranular	46
2.6 VELOCIDADE DA CORROSÃO	47
3 REVESTIMENTOS	49
3.1 APLIÇÃO DO REVESTIMENTO	49
3.2 TECNOLOGIA.....	51
3.2.1 Aspersão térmica	51
3.2.2 Aspersão térmica a chama oxiacetilênica	56
3.3 PROPRIEDADES DOS REVESTIMENTOS.....	58
3.3.1 Serviços anteriores à deposição	60
3.3.2 Ligas.....	62
3.3.2.1 Nióbio	62
3.3.2.2 Alumínio	68
3.3.2.3 Sistema NbAl.....	72

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	77
4.1 ATIVIDADES EXPERIMENTAIS	77
4.1.1 Metal de base	78
4.1.2 Definição das misturas de nióbio e alumínio	79
4.1.3 Preparação das misturas.....	79
4.1.4 Preparação dos corpos de prova	80
4.1.4.1 Identificação dos corpos de prova	81
4.1.5 Deposição dos revestimentos	82
4.2 ENSAIOS	84
4.2.1 Ensaio de dobramento	85
4.2.2 Microscopia ótica.....	86
4.2.3 Estabilidade térmica	86
4.2.4 Ensaio de corrosão sob tensão	87
4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura	91
4.2.6 Difractometria de raio-x	92
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	93
5.1 PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO.....	93
5.2 MISTURA DE PÓS DE NbAl	94
5.3 MEDIÇÃO DE ESPESSURA.....	94
5.4 ADERÊNCIA DO REVESTIMENTO AO SUBSTRATO.....	97
5.5 MICROSCOPIA ÓTICA.....	99
5.6 ESTABILIDADE TÉRMICA.....	101
5.7 ENSAIO DE CST.....	103
5.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	106
5.8.1 Microscopia eletrônica de varredura e EDS após ensaio de CST	110
5.9 DIFRATOMETRIA DE RAIO X.....	115
6 CONCLUSÃO	119
7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	121
REFERÊNCIAS	122

1 INTRODUÇÃO

Nesse capítulo é apresentada a fundamentação que justifica esse trabalho, ressaltando sua importância para as indústrias petrolíferas. Apresenta também o problema e a pergunta de pesquisa que o originou, relacionando-os ao método de pesquisa utilizado. Esse trabalho traz à tona um assunto inédito, pois associa a corrosão sob tensão, com revestimento metálico de NbAl, visando a proteção do aço inoxidável austenítico.

1.1 FUNDAMENTOS DO TRABALHO

No cenário nacional, a necessidade de se desenvolver um programa de gerenciamento de integridade contra corrosão em tubulações decorre da crescente demanda industrial e necessidade de desenvolvimento do setor de óleo e de gás do país, o que está proporcionando o crescimento de diversos campos da engenharia petrolífera. (BUENO, 2007).

Estima-se que mais de 20% do aço produzido no mundo destina-se à reposição de partes de equipamentos, peças ou instalações corroídas. Também é estimado que o custo econômico anual devido à corrosão atinja 3,15% do produto nacional bruto nos países industrializados. No Brasil, o custo anual da corrosão é estimado em 8 bilhões de dólares. (SANTOS, 2008).

Uma das prioridades da Petrobrás, atualmente, tem sido adequar seu parque de refino para processar e aproveitar a produção de petróleo nacional, composta em sua maioria por óleos intermediários e pesados (aproximadamente 86% das reservas provadas da empresa). Isso acarretará um importante benefício econômico para o país, já que reduzirá a atual necessidade de importação de petróleos mais nobres. (SILVA; PONTE; PASHCHUK, 2005).

O processo de fracionamento do petróleo objetiva o máximo aproveitamento de seu potencial energético. Partindo-se do princípio que os pontos de ebulição dos hidrocarbonetos aumentam conforme os pesos moleculares, a variação das condições de aquecimento do petróleo possibilita a vaporização de compostos leves,

intermediários e pesados, os quais são separados quando condensam. O que resta é uma borra constituída, basicamente, de hidrocarbonetos de pesos moleculares elevados.

O processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (*FCC – Fluid Catalytic Cracking*) exerce papel vital no refino de petróleo, principalmente, em países que necessitam refinar petróleo pesado; um petróleo constituído, sobretudo, por hidrocarbonetos de cadeias longas; portanto, de difícil destilação. Esse é um processo chave para a conversão rentável de hidrocarbonetos pesados de petróleo, oriundos, normalmente, da destilação a vácuo, em produtos nobres de grande valor agregado, como gasolina e GLP, entre outros. Devido ao montante de recursos financeiros envolvidos no processo de FCC, esse tem sido, durante as últimas décadas, objeto de estudo de muitos pesquisadores da indústria do petróleo. (GUEDES, 2003).

A quebra e fragmentação das cadeias longas de hidrocarbonetos, no craqueamento catalítico, ocorrem tanto pelo efeito térmico, quanto pela presença de um catalisador, o qual vai atuar diminuindo a energia de ativação, melhorando assim a seletividade da obtenção de determinados produtos. O hidrocraqueamento é um processo em dois estágios, combinando o craqueamento catalítico e a hidrogenação. Quando as cargas pesadas de petróleo são craqueadas em presença de hidrogênio, são obtidos produtos de alto valor agregado, com altas razões parafinas em relação às olefinas. (MEUSINGER; CORMA, 1996). Esse processo emprega altas pressões, altas temperaturas, um catalisador e hidrogênio.

Para Erthal, Negrão e Rossi (2003), o processo de craqueamento catalítico propriamente dito ocorre no *riser* e consiste na quebra de cadeias carbônicas de gasóleo e resíduos pela ação de um catalisador à base de sílica e alumina em alta temperatura.

Os padrões estabelecidos pelo *American Petroleum Institute* (API) fornecem critérios para o projeto, a construção, o teste, a operação e a manutenção de tubulações utilizadas na produção, suporte da produção ou transporte de hidrocarbonetos, ou seja, o escoamento por meio do duto de hidrocarbonetos líquidos, gases e misturas destes com água. (API, 1998).

A seleção de tubos para a maior parte dos sistemas de craqueamento é determinada considerando 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 projeto deve iniciar com a seleção do material e o diâmetro do tubo necessário para escoamento do fluido e modificado, posteriormente, ao longo do projeto, como resultado do ciclo de projeto. (SOUZA, 2004).

O fenômeno da corrosão sob tensão (CST) ocorre em materiais que apresentam boa resistência à corrosão generalizada, tais como aços inoxidáveis austeníticos, ligas de alumínio, ligas de titânio, etc. Este fenômeno é associado à presença de tensões mecânicas, aplicadas ou residuais, num meio corrosivo específico. As taxas de corrosão são geralmente baixas, e as tensões nominais aplicadas de projeto, que causam CST, estão frequentemente abaixo do limite de escoamento do material. A CST se caracteriza pela formação de trincas que favorecem a ruptura do material, sendo um dos mecanismos de degradação mais severos que influenciam no tempo de vida de componentes específicos. (STAEHLE, 1973).

Os aços inoxidáveis são suscetíveis ao fenômeno da corrosão sob tensão (CST), o qual ocorre pela combinação de fatores como tensão, temperatura e meio agressivo. Portanto, os materiais desses componentes irão se degradar com taxas diferenciadas, dependendo da severidade de operação a que estarão sujeitos. (BRASIL, 2003).

O fenômeno da corrosão 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 rápida deterioração do metal. Em certos casos, a própria película formada por reações de oxidação protege o aço retardando o processo corrosivo. Nos aços inoxidáveis austeníticos, a formação dessa película de óxido de cromo, que não é prejudicial ao metal base, a menos que sua continuidade superficial seja alterada ou rompida por agentes mecânicos, físicos ou químicos, protege o substrato e impede o progresso do efeito corrosivo destrutivo. (BRASIL, 2003; GENTIL, 2003).

Como a substituição por materiais mais resistentes constitui-se uma opção inviável, uma solução seria investir no desenvolvimento de métodos mais eficientes de prevenção da corrosão, os quais evitem a ocorrência de processos corrosivos e permitam sua inibição imediata.

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 a aumentar sua durabilidade e resistência a um meio mais agressivo. (BRASIL, 2003; SANTOS, 2008).

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. (GOMES, 2003).

O desenvolvimento de novos revestimentos que possam proteger os materiais contra a deterioração é sempre um desafio nas pesquisas em engenharias de superfícies.

Dentre os metais refratários, o nióbio foi selecionado para formar os revestimentos, nesse trabalho, já que as características, como boa resistência à corrosão, à elevada temperatura de fusão (2468°C), à baixa densidade e o enorme potencial como substituto das ligas de Ni em operações a altas temperaturas. (GHOSH, 2007).

O sistema NbAl vem despertando grande interesse para aplicações a altas temperaturas em meios corrosivos. Estudos dos mais diversos tipos vêm sendo realizados no sentido de compreender melhor esse sistema, como por exemplo, identificar propriedades termodinâmicas e verificar mecanismos de fratura. (CHAN, 2002). Os intermetálicos formados a partir das misturas de nióbio e alumínio apresentam estrutura com elevado ponto de fusão (2060°C), elevada dureza e boa ductilidade. (BUTA; SUMPTION; COLLINGS, 2003).

Assim, essa tese procura desenvolver um revestimento com misturas de nióbio e alumínio por meio da aspersão térmica à chama como barreira de proteção, com a finalidade de inibir a corrosão sob tensão ao aço austenítico submetido à tensão mecânica, o que hoje é uma lacuna em termos de bibliografias às quais relatam os problemas de corrosão sob tensão e revestimentos metálicos.

1.2 A PERGUNTA DE PESQUISA

Essa tese procura trabalhar com um problema de pesquisa que relaciona a corrosão sob tensão em tubulações da indústria de petróleo. Ela se apoia no fato de que em uma investigação científica, “problema é qualquer questão não resolvida e que é objeto de discussão, em qualquer domínio do conhecimento.” (GIL, 1999). O

problema é um fato ou fenômeno que ainda não possui resposta ou explicações, o que já foi apresentado, anteriormente, como uma lacuna em termos de bibliografia sobre o tema desse trabalho.

Assim, o problema dessa tese está assim caracterizado na sua pergunta de pesquisa: Como evitar a corrosão sob tensão em aços austeníticos, submetidos a trabalhos, envolvendo temperatura de serviço em água do mar?

1.3 JUSTIFICATIVA

O problema da corrosão sob tensão ocorre, unicamente, pela nucleação e propagação de trincas.

No entanto, diante desse cenário, ainda não existem literaturas inteiramente conclusivas, as quais demonstrem a solução definitiva para o problema, apesar da crescente demanda por materiais mais resistentes à corrosão sob tensão.

1.4 HIPÓTESE

Os processos corrosivos de natureza eletroquímica, normalmente, ocorrem em temperaturas a partir de 100°, uma vez que nessas temperaturas o sistema possui mais energia para reação e dentre os meios corrosivos, aqueles que contêm cloretos, são os mais severos.

Esse fenômeno deve ser considerado ao se projetar equipamentos que, por exemplo, irão operar em elevadas temperaturas, principalmente, no que tange à seleção dos materiais a serem utilizados.

A hipótese configura-se na ideia de que um revestimento com uma mistura – composta por nióbio e alumínio –, possa inibir a CST em meio contendo cloretos pela formação de uma barreira física mecânica.

1.5 OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo principal desse trabalho é inibir a suscetibilidade à corrosão sob tensão em tubulações de aços inoxidáveis austeníticos, com destaque especial para o AISI 304L, revestidos com misturas de NbAl, com duas diferentes composições, expostos a uma solução com água do mar, conforme a norma ASTM D1141. O objetivo final é avaliar o comportamento frente à corrosão sob tensão do tubo revestido a duas diferentes temperaturas nesse meio corrosivo.

1.6 DELINEAMENTO DA PESQUISA

Esse trabalho propõe-se a evidenciar, a partir da pesquisa experimental, como o revestimento de NbAl pode contribuir para reduzir o problema de corrosão sob tensão em tubulações da indústria do petróleo. Busca encontrar elementos que possam orientar futuros trabalhos que se apoiem nessa pesquisa. Sendo assim, a corrosão sob tensão é o problema que originou esse trabalho de pesquisa.

1.7 CONTRIBUIÇÕES DA PESQUISA

Esperam-se as seguintes contribuições para essa pesquisa:

1. Destacar informações que façam uma correlação entre a corrosão sob tensão em tubulações em serviço em alta temperatura e revestimentos. Há uma vasta bibliografia que possibilita a fundamentação, análise e estudo dos dois aspectos centrais da investigação, a corrosão e os revestimentos, embora ainda não relacionados, da maneira pretendida.
2. Estudar a resistência à corrosão do revestimento com NbAl, se é apropriado para trabalhos em meios contendo cloretos com tensão aplicada.

3. Estudar o efeito da temperatura nas propriedades do revestimento produzido pelo processo à chama.
4. Contribuir para o desenvolvimento de dados relacionados ao tema da corrosão sob tensão e revestimentos, junto ao setor petrolífero.
5. Fornecer um trabalho que possa trazer novas perspectivas para os pesquisadores dos temas abordados.

2 CORROSÃO

Nesse capítulo, discuti-se o tema da corrosão, bem como, faz-se uma retrospectiva dos principais fatores que influenciaram e estão influenciando os estudos nessa área.

2.1 DEFINIÇÃO DE CORROSÃO

A corrosão, em aspecto amplo, é definida como a deterioração de um material pela ação química ou eletroquímica do meio, associada ou não a esforços mecânicos. (GENTIL, 2003).

Gentil (2003) afirma que os processos de corrosão são considerados reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas, os quais ocorrem, geralmente, na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo.

Zeemann (2003) destaca que a corrosão envolve a reação entre o material e o meio, de forma que a propriedade de resistência à corrosão não é intrínseca ao material, e sim à combinação do material com o meio, existindo ainda outra variável muito importante que é a temperatura.

A corrosão de equipamentos e estruturas ocorre a nossa volta, diariamente e, sendo assim, é necessário que se tenha conhecimento do mecanismo desse processo destrutivo para que se possa combatê-lo com eficiência. No estudo da corrosão, há 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 adiantados, estima-se um custo anual de 70 milhões de dólares. Esse aspecto econômico é de grande importância, porém, de maior relevância, é o risco à vida humana oriundo de acidentes causados pelos processos corrosivos. Vários acidentes causados por processos de corrosão já foram registrados em viadutos, aeronaves, dutos enterrados, entre outros. (SANTOS, 2008).

Apesar de a termodinâmica indicar a possibilidade de uma reação, não diz nada a respeito da velocidade com que esta reação ocorre. E é, precisamente,

devido ao fato de que certas velocidades de reações serem lentas, que se pode utilizar os metais no cotidiano. (JAMBO *et al.*, 2008).

Jambo *et al.* (2008) afirma que para o estudo, os processos de corrosão classificam-se segundo o meio em que ocorrem e segundo sua morfologia.

2.2 FUNDAMENTOS DA CORROSÃO

Segundo Fontana (1986), cálculos termodinâmicos determinam, teoricamente, se a corrosão pode ou não ocorrer.

Em todos os casos de corrosão ocorre a participação de íons metálicos. No entanto, definiu-se corrosão eletroquímica para os casos em que ocorre um transporte de eletricidade por meio de um eletrólito. A esse importante grupo pertencem a corrosão em soluções salinas e água do mar, a corrosão atmosférica, a corrosão em solos etc. (JAMBO *et al.*, 2008).

Zeemann (2003) esclarece dizendo que um meio aquoso atua como eletrólito, o qual pode favorecer mais ou menos os processos corrosivos dependendo de características como composição química, temperatura e condutividade.

A corrosão eletroquímica é um processo espontâneo, passível de ocorrer quando o metal está em contato com um eletrólito, em que acontecem, simultaneamente, reações anódicas e catódicas. É mais frequente na natureza e se caracteriza por realizar-se, necessariamente, na presença de água, na maioria das vezes a temperatura ambiente e com a formação de uma pilha de corrosão. (GENTIL, 2003).

Segundo Jambo *et al.* (2008), uma reação eletroquímica é um processo químico heterogêneo (que implica em uma interface sólido/solução) envolvendo a transferência de cargas para ou de um eletrodo, geralmente um metal ou semicondutor.

O ambiente marinho é o mais corrosivo de todos os meios naturais e compreende desde a atmosfera contaminada com sal do mar até regiões mais profundas do oceano e o lodo sobre o fundo do mar. Os componentes e estruturas que estão normalmente expostos a meios marítimos são, por exemplo, as bombas e tubulações de água do mar, navios, submarinos, cais, estacas e plataformas de

petróleo costeiras. (JAMBO *et al.*, 2008). Essa informação corrobora com a opinião de Mariano (2008), pois afirma que nas operações de extração do petróleo o meio marítimo é o ambiente mais corrosivo de todos os meios naturais. A água do mar é uma solução salina uniforme consistindo, predominantemente, de cloretos de sódio e magnésio dissolvidos em água. Assim, a água pode ser considerada equivalente a uma solução 0,5 mol.L de cloreto de sódio. Nessa concentração, a solução de cloreto de sódio possui um pico de corrosividade atuando mais agressivamente sobre o aço do que concentrações mais altas e mais baixas. (MARIANO, 2008).

Os sais dissolvidos exercem uma grande influência na corrosividade da água. Constituintes dispersados em água podem ter uma variedade de efeitos tanto individualmente quanto por intermédio de suas interações. Além disso, há a formação de crostas e depósitos cujos efeitos incluem o aumento da corrosão, sem contar com o aumento do teor de sais dissolvidos na água, que faz aumentar sua condutividade. (SUMAN, 2010).

A água do mar contém aproximadamente de 3,4% de sais dissolvidos e é levemente alcalina ($\text{pH} \approx 8,0$). Porquanto, ela é um bom eletrólito e pode causar, portanto, corrosão. Com o aumento do pH, a natureza dos depósitos de óxido de ferro muda de pouco aderente em pH 6,0 para duro e tenaz em valores de pH superiores a 8,0. A corrosão em água do mar é afetada pela velocidade e temperatura da água, bem como pelo conteúdo de oxigênio e organismos biológicos presentes na mesma. (JAMBO *et al.*, 2008).

O potencial elétrico dos metais sujeitos a ação da água do mar influi no comportamento da corrosão. Esse potencial varia com o teor de oxigênio, velocidade, temperatura e condição metalúrgica, como também a condição superficial do metal. Na linha da água, a concentração de oxigênio é maior, e o metal, nesta zona, torna-se o cátodo em que a redução de oxigênio ocorre. Logo abaixo da linha da água, estabelece-se uma zona anódica. Esse fato, aliado à abundância de oxigênio, tornam essa zona mais agredida pelo meio, o que, naturalmente, dá origem a uma corrosão muito severa. Isso resulta em corrosão na linha de água, conforme (FIGURA 1). (MARIANO, 2008).

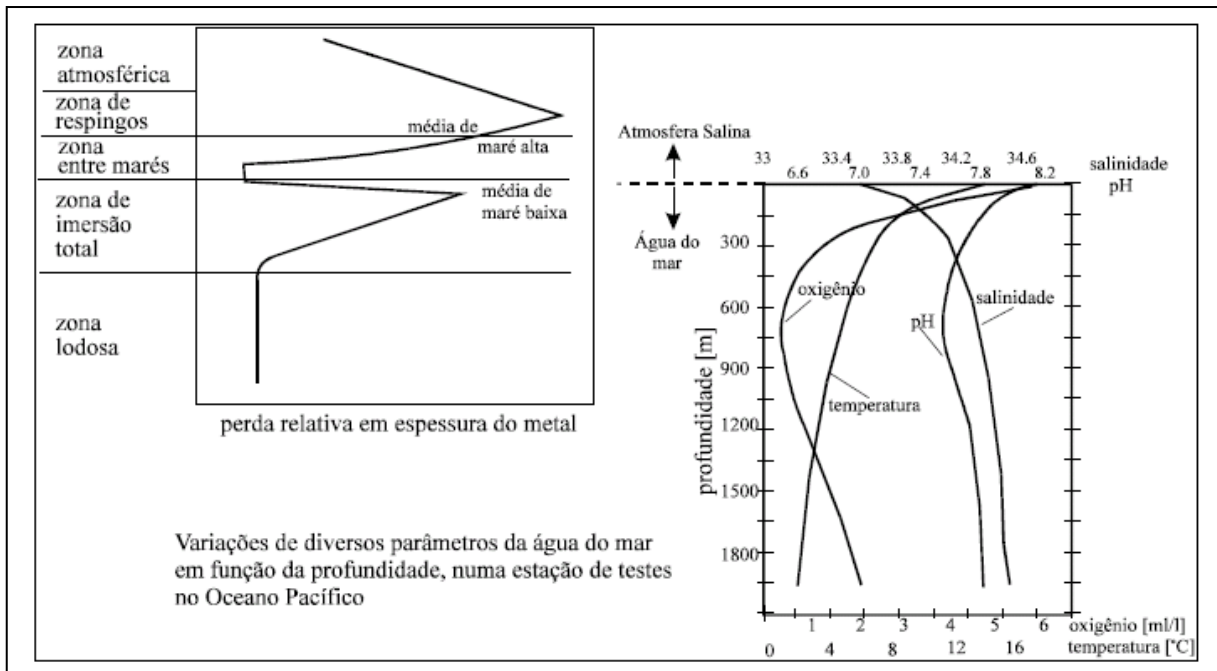


FIGURA 1 - ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PERFIL DE CORROSÃO DE TUBOS EM ÁGUA DO MAR

FONTE: (MARIANO, 2008)

Mariano (2008) assegura que a proteção contra a corrosão marinha transformou-se numa necessidade crescente. Os sistemas utilizados em meios contendo cloretos, com elevada vida útil (>20 anos), têm exigido da engenharia soluções alternativas, porém tecnicamente comprováveis mesmo acarretando um custo inicial maior em relação a sistemas de proteção convencionais (como exemplo sistemas à base de tintas).

2.3 CORROSÃO SOB TENSÃO

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. (PINTO, 2006; SUESS, 2008).

A década de 50 foi uma fase em que o problema foi identificado e categorizado, em termos de pares específicos de ânions agressivos/liga, e uma fase mecanística no final da década de 60, em que vários mecanismos foram propostos para explicar a morfologia da trinca, a dependência da trinca com os vários parâmetros eletroquímicos e metalúrgicos. (FORD, 1982).

Segundo Fontana (1986), 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, em que ambos os termos obsoletos descrevem as condições ambientais presentes, os quais 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* advém do exame de explosões de caldeiras rebitadas de locomotivas a vapor, que ocorriam porque as operações de rebiteamento 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 corrosão sob tensão (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 petrolífera, é uma limitação importante para a utilização de aços (FANG *et al.*, 2003), verificando-se que, praticamente, todos os aços inoxidáveis austeníticos e ligas de Ni são suscetíveis à CST quando dadas as condições ambientais específicas para o material. (ANDRESSON; MORRA, 2008).

O fenômeno de trincamento por CST acontece quando um material suscetível (geralmente ligas passiváveis) é submetido a tensões trativas, aplicadas ou residuais e, simultaneamente, a um meio corrosivo específico. (CANDIDO, 1987).

A CST é uma das mais comuns e perigosas formas de corrosão conjunta, ou seja, ocorre em razão dos efeitos combinados de tensão estática e o fenômeno da corrosão. Ocorre em diversos tipos de materiais, como os aços inoxidáveis

austeníticos, aços ao carbono e ligas de cobre quando esses se apresentam sob carga, seja pela montagem industrial ou devido ao processo de fabricação dos equipamentos. (BRASIL, 2003). Essa corrosão se manifesta na forma de trincas ramificadas intergranulares ou transgranulares, dificultando a possibilidade de se prever a vida útil do equipamento. Sua ocorrência está associada a três fatores:

- presença de tensões - pode ser proveniente da montagem ou da fabricação do equipamento, podem ser tanto tensões residuais quanto tensões de projeto;
- temperatura - é necessária uma temperatura superior a 60°C, conforme Brown (1981), no caso dos aços inoxidáveis, para que ocorra a corrosão sob tensão;
- presença de elementos agressivos - entre eles, o mais atuante para os aços inoxidáveis é o íon cloreto.

Como a CST, no caso, é de natureza eletroquímica, técnicas eletroquímicas são extensivamente usadas para seu estudo. (EREMIAS; MARICEV, 1980).

O estudo do comportamento eletroquímico de um metal ou liga numa solução eletrolítica consiste geralmente em:

- medir o potencial do material em circuito aberto como uma função do tempo;
- perturbar eletricamente (polarizar) o sistema (ou aplicando um potencial diferente do espontâneo, ou fazendo passar por meio da interface metal/solução uma densidade de corrente controlada), e medir a resposta correspondente (ou densidade de corrente ou potencial).

Fernandes (2010) observou que nesse 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. A corrosão sob tensão intergranular ocorre quando a direção preferencial para a corrosão é o contorno de grão, geralmente devido à precipitação de segundas fases nos contornos ou à existência de segregação nesse local. A propagação de trincas por CST é geralmente lenta, até atingir o tamanho crítico para uma ruptura brusca.

Gentil (2003) destaca que o que se observa é que a associação de esforços mecânicos e corrosão provocam um comportamento distinto daquele que o metal teria quando sujeito a apenas uma dessas variáveis, apresentando falhas prematuras em níveis de tensão muito abaixo da tensão de escoamento. Esse fenômeno é conhecido como corrosão sob tensão fraturante SCC (*stress corrosion cracking*). Basicamente, considera-se que são necessárias três condições para que aconteça corrosão sob tensão: ambiente corrosivo; material susceptível e tensão de tração. Essa forma de corrosão se manifesta a partir do aparecimento de trincas as quais se desenvolvem, produzindo a ruptura dos metais, sem que o metal ou liga seja virtualmente atacado em sua superfície.

Candido (1987) afirma que a CST somente ocorre quando esses três fatores atuam concomitantemente, ou seja, basta a inexistência de um deles para que o processo não se suceda.

A (FIGURA 2) mostra as condições mínimas para que ocorra CST:

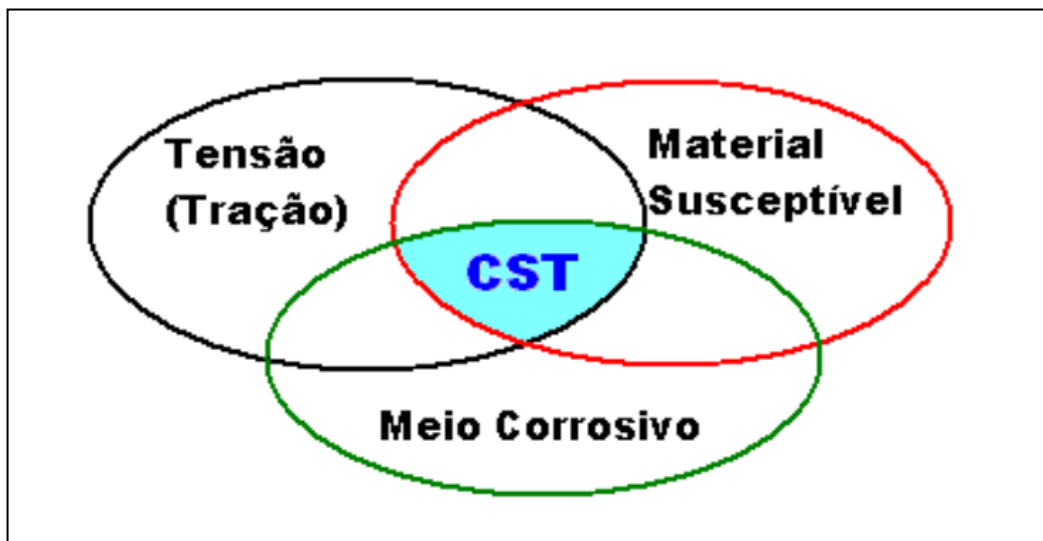


FIGURA 2 - CONDIÇÕES MÍNIMAS PARA A OCORRÊNCIA DE CST
FONTE: (GUTZ *et al.*, 2006)

A elevação da temperatura ocasiona o aumento da velocidade de fratura na CST. O comportamento das trincas por CST em cloretos e outras soluções corrosivas tem sido investigado utilizando-se diferentes métodos. Os mecanismos de trinca de aços inoxidáveis austeníticos pode ser o do caminho do mecanismo da dissolução ativa, mecanismo de ruptura do filme, ou fragilização por hidrogênio. (FERNANDES, 2010).

As conclusões do estudo realizado por Babakr e Al-Subai (2006), em indústrias petrolíferas, demonstram que o ambiente quente, com temperaturas que chegam a 218°C, combinadas com alto teor de cloretos, são condições as quais favorecem a CST.

Uma das conclusões de Cardoso (2002) é que a causa básica da fratura, em um tubo de AISI 304, foi a corrosão em forma de pites localizada nas superfícies dos tubos, a qual nucleou trincas que se propagaram por meio das paredes dos tubos. A presença de entalhes, como alvéolos ou pites de corrosão, na superfície do tubo, reduziu, substancialmente, a resistência à CST.

Os estudos de Monte (2009) reforçam o que Cardoso afirma e esclarecem que o íon cloreto (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 à CST em meios contendo cloretos.

Gentil (2003) nos mostra que a corrosão intergranular surge em condições particulares quando os contornos dos grãos metálicos, ou as regiões nas interfaces entre os cristais constituintes dos metais, apresentam uma reatividade maior do que a região adjacente constituída do próprio grão. Nesse caso, a corrosão segue um processo intergranular, penetrativo e esfoliativo, conduzindo à desintegração do metal e à perda total de resistência mecânica da peça. A maior reatividade do contorno do grão decorre da concentração, nessa região de impurezas, de elementos de liga ou de fases precipitadas que desenvolvem um comportamento acentuadamente anódico; essa concentração procede da natureza química do metal e dos processos mecânicos e térmicos, os quais são aplicados e provocam solidificações e precipitações desfavoráveis nos contornos dos grãos.

Já Aly (2006) relata que a corrosão transgranular é um outro tipo de corrosão sob tensão fraturante, só que em vez de a corrosão ocorrer entre os grãos da estrutura cristalina, ela se processa nos grãos da estrutura cristalina, e como na corrosão intergranular, quando o material é submetido a uma tensão, há a possibilidade ocorrer a fratura do mesmo. Para explicar trincas transgranulares, existem as seguintes teorias: na ausência de caminhos ativos pré-existentes, os ataques iniciais podem ser sub microscópicos de acordo com diferenças locais na

composição do metal, espessura da película passiva protetora, continuidade da película, concentração do meio corrosivo. A quebra da película acontece em consequências das deformações existentes no metal base, resultando em exposição da superfície do metal; o caminho da trinca é gerado ciclicamente por ruptura alternada da película: esse seria o caminho ativo gerado pela deformação.

Devido à grande influência das discordâncias, considerável atenção tem sido dada a relação entre a susceptibilidade dos metais à CST transgranular. Entretanto, metais em que a deformação plástica fixa as discordâncias nos planos de deslizamento iniciais (com o resultado de que um arranjo coplanar é formado), são altamente susceptíveis à CST. Por outro lado, a estrutura das discordâncias dos metais é influenciada pela energia de falha de empilhamento e por outros fatores (CANDIDO, 1987).

Pesquisas realizadas por Alyousif e Nishimura (2011), com ensaio de deformação constante em aços do tipo 304, sofreram trincas intergranulares à temperatura de 135°C e trincas transgranulares em temperaturas a partir de 143°C em meios contendo hidrogênio. A entrada de hidrogênio é determinada pela diferença entre a absorção de hidrogênio e a fuga ou recombinação com elementos do próprio meio corrosivo. A CST transgranular para o tipo 304 foi causada pela propagação de trincas nucleadas em etapas determinadas pelo deslizamento dos planos cristalinos. Na região de tensão aplicada, em soluções de cloreto de magnésio, apenas a fratura transgranular foi observada na medida em que a CST ocorreu com as soluções de cloreto de magnésio em estado fervescente. Em geral, as trincas transgranulares foram caracterizadas por uma maior taxa de alongamento em estado estacionário, indicando o pequeno alongamento mecânico até a falha.

Independente do mecanismo atuante, a corrosão sob tensão envolve três estágios. No estágio inicial, ocorre um ataque corrosivo lento e localizado (formação do pite), ocasionando o surgimento de pontos de concentração de tensões. O segundo estágio corresponde ao crescimento lento da trinca, a partir dos pites formados no primeiro estágio de corrosão. Nesse, a propagação da trinca ocorre por efeito combinado da tensão e da corrosão, com consequente elevação da intensidade de tensão na extremidade da trinca. No terceiro estágio, a continuidade da propagação da trinca se deve, unicamente, à ação da tensão de tração, devido à redução de espessura do componente. (FERNANDES, 2010). A análise de que o

processo de iniciação da trinca é gerado por pite ou ainda corrosão intergranular também é compartilhada por Gutz *et al.* (2006) e Gentil (2003).

Existem diversas razões pelas quais vários autores acreditam que a corrosão sob tensão é determinada por um processo de dissolução anódica na ponta da fissura. Uma das primeiras observações feita foi que as velocidades de propagação de trincas eram, geralmente, aceleradas por polarização anódica e desaceleradas por polarização catódica. Observou-se também que, em várias circunstâncias, era necessário certo potencial crítico de polarização para provocar a CST. Quando um corpo de prova era deformado em um meio corrosivo com potencial constante, havia uma boa correlação entre a densidade de corrente e as velocidades de propagação das trincas medidas, ou seja, encontraram uma correlação qualitativa entre o aumento da deformação plástica da liga e sua suscetibilidade à CST, observando um elevado aumento da corrente, (FERNANDES, 2010; SCHÜTZE, 2007).

Verifica-se em Fernandes (2010) que o desenvolvimento de CST em um metal surge quando o meio promove uma reação eletroquímica específica numa determinada região da superfície do material, iniciando o processo de trincamento, promovido, por exemplo, pela formação de pites. Fatores como concentração dos reagentes, temperatura e pressão do meio e estado da matéria, podem influenciar no processo.

Gentil (2003) afirma que o pite ocorre dado o rompimento da película passiva, causado por agentes químicos ou esforços mecânicos. O motivo deste tipo de corrosão ser de tamanha seriedade está no fato de que uma vez iniciado o pite, ele tem uma forte tendência a continuar seu crescimento, uma vez que o pH no interior do pite se altera substancialmente. O ataque altamente localizado inicia-se em diferentes pontos da superfície de aços inoxidáveis passivos na presença de cloretos. Na região anódica ativa (onde ocorreu o rompimento do filme), a densidade de corrente cresce com o aumento de potencial, caracterizando uma faixa em que há ocorrência de corrosão.

Aços inoxidáveis austeníticos, geralmente, são suscetíveis à CST em ambientes contendo cloretos e o mecanismo geralmente é iniciado pela dissolução anódica. Esse tipo de fissuração é, principalmente, de natureza transgranular e não é afetada pela mudança na estrutura das ligas. Os equipamentos de processamento de petróleo das refinarias, tais como fornos, tubos, válvulas e tubulações que, frequentemente, operam às altas temperaturas são, geralmente, mais propensos à

CST. (RHODES, 2000). O sulfeto de hidrogênio (H_2S) também provoca danos aos equipamentos de aço inoxidável austenítico ao longo da refinaria. Em unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado, a torre de fracionamento, a coluna de absorção, a coluna *stripper* são propensas ao mecanismo no craqueamento na presença de H_2S . A morfologia da trinca, normalmente, é intergranular com pouca ramificação e, em alguns casos, pode conter porções de trincas transgranulares. (GHOSH, 2007). Jones (2003) ressalta que soluções concentradas quentes e vapor contendo cloretos induzem o aço inoxidável austenítico à CST.

A presença de hidrogênio no interior dos aços também pode alterar o seu comportamento modificando as suas propriedades mecânicas, sofrendo a liga fraturas frágeis inesperadas, dependendo das características do material, do meio e do teor de hidrogênio absorvido. (PFINGSTAG; SCHROEDER; MULLER, 2006). O hidrogênio atômico penetra no material metálico e, como possui pequeno volume atômico, difunde-se, rapidamente e, em regiões com descontinuidade com inclusões e vazios, ele se transforma em hidrogênio molecular, H_2 , exercendo pressão e originando a formação de bolhas. (GENTIL, 2003). Em consequência dessa dilatação, o aço e outros metais adquirem propriedade de um material, o qual está sujeito a um intenso estado de tensão múltipla. Essas afirmações são amplamente discutidas por Candido (1987) e Brasil (2003), pois indicam que os aços austeníticos são susceptíveis à CST em meios aquosos contendo oxigênio dissolvido.

A (FIGURA 3) demonstra, de forma ilustrativa, a aparência de uma trinca gerada pela corrosão sob tensão.

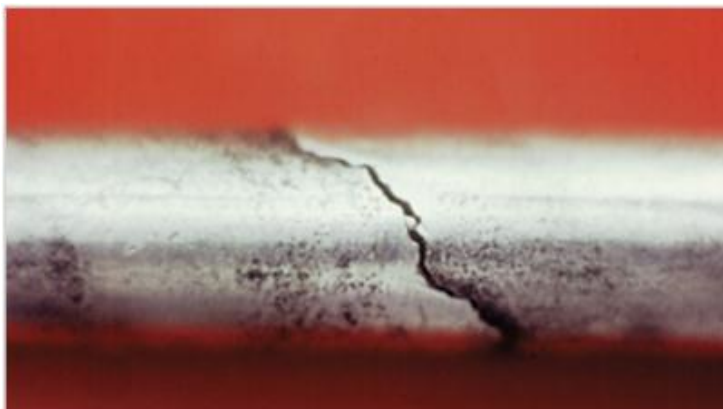


FIGURA 3 – TRINCA POR CORROSÃO SOB TENSÃO EM UM TUBO DE AÇO AISI 304
FONTE: GENTIL (2003)

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 e a altas temperaturas, condições em que, normalmente, as tubulações usadas para craqueamento de petróleo estão submetidas. (FERNANDES, 2010).

Dentre os vários equipamentos que compõem uma unidade conversora de craqueamento é no *riser* em que realmente ocorrem todas as reações de craqueamento catalítico. O *riser* pode ser descrito como sendo um tubo vertical de grande relação altura/diâmetro (normalmente a altura varia entre 30 e 40 vezes o seu diâmetro), por onde passa uma mistura de gasóleo vaporizado, vapor d'água e catalisador sólido. (SOUZA, 2004).

A CST, conforme Fernandes (2010), pode ser agravada por:

- aumento dos valores do limite de escoamento e da dureza do material;
- aumento do nível de tensão de tração;
- aumento da concentração e temperatura do meio corrosivo.

Observa-se, na (FIGURA 4), que o tempo para a ocorrência da CST é inversamente proporcional à tensão de tração, assim como a temperatura de ocorrência, visto na (FIGURA 5), é inversamente proporcional ao percentual de concentração de cloretos.

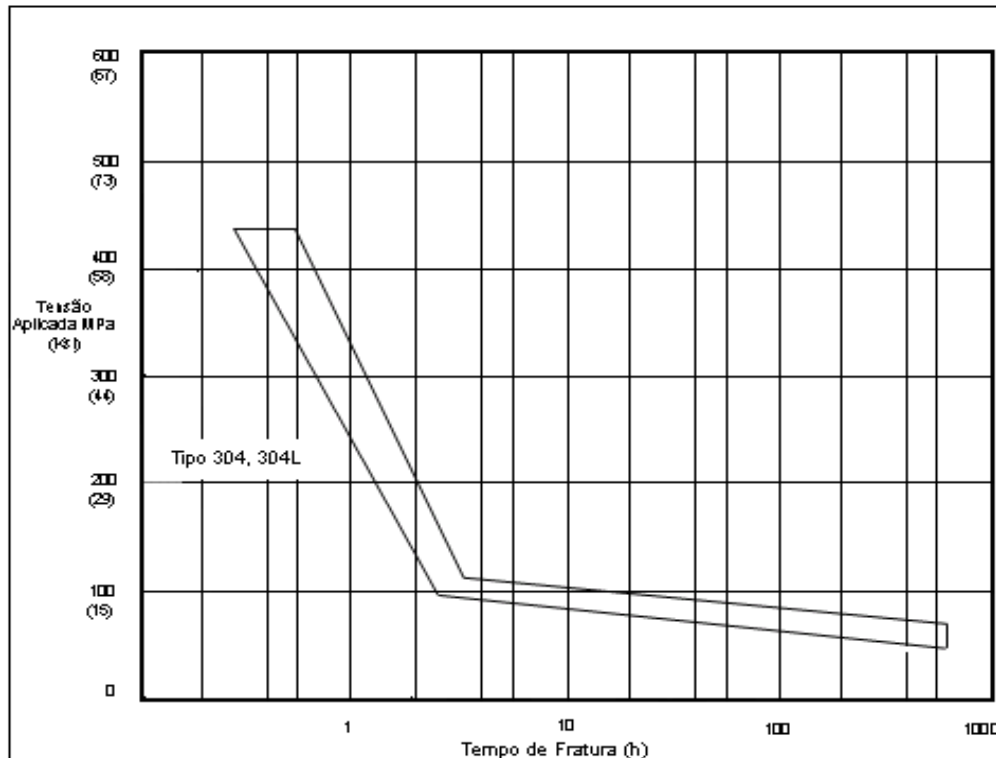


FIGURA 4 – TEMPO PARA FRATURA, DO AISI 304L, EM MEIO CONTENDO CLORETOS
 FONTE: Modificado pelo autor (1989)

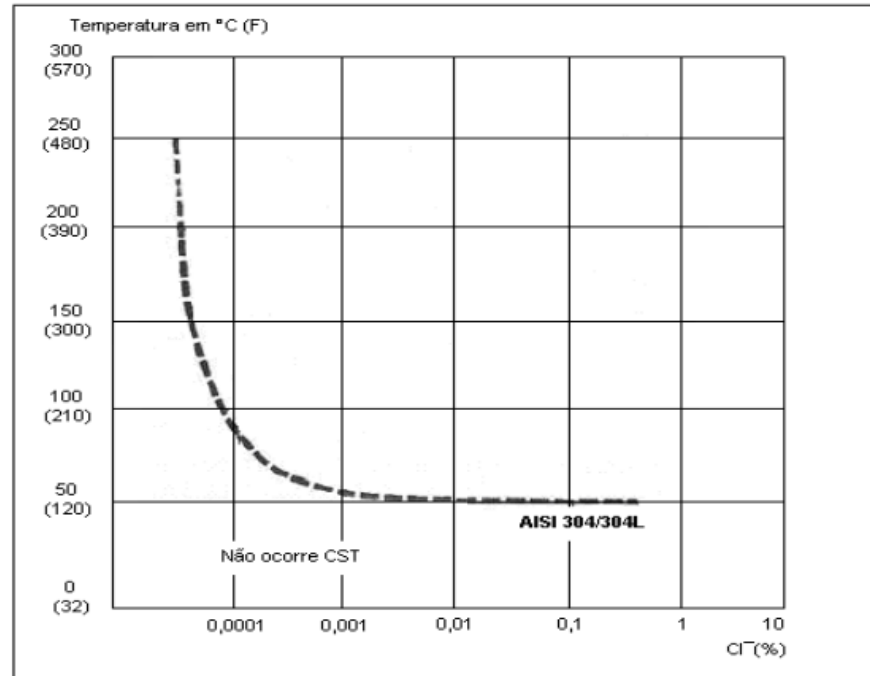


FIGURA 5 – RESISTÊNCIA À CST EM 1000 HORAS DE ENSAIO COM TENSÃO APLICADA IGUAL AO LIMITE DE ESCOAMENTO (300 MPa) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DO TEOR DE ÍONS CLORETO EM SOLUÇÕES NEUTRAS
 FONTE: Modificado pelo autor (1992)

2.4 EFEITO DA TEMPERATURA

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 mantêm sua integridade mecânica sob tais condições. (GENTIL, 2003).

A seleção do material, antes de tudo, deve considerar as condições em serviço, pois estas ditarão as propriedades requeridas do material. Somente em ocasiões raras, um material possuirá uma combinação máxima ou ideal de propriedades. Assim, pode ser necessário perder uma característica para ter uma outra. Em tais casos, um compromisso razoável entre duas ou mais propriedades pode ser necessária. Uma segunda consideração de seleção é qualquer deterioração de propriedades de materiais que pode ocorrer durante operação em serviço, tais como significativas reduções em resistência mecânica podem resultar da exposição às temperaturas elevadas ou ambientes corrosivos. Assim a temperatura está intrinsecamente relacionada com o material utilizado e as condições de serviço.

A estabilidade térmica é uma característica de fundamental importância no desempenho de componentes que operam a altas temperaturas. Na indústria petroquímica operações a elevadas temperaturas são bastante comuns exigindo maior resistência dos materiais utilizados em seus componentes. Dentre os mecanismos extrínsecos de degradação de revestimentos expostos a elevadas temperaturas, podem ser citados: desgaste, oxidação, corrosão e fadiga termomecânica (GRAF; D'OLIVEIRA, 2007).

Corrosão em altas temperaturas é uma forma de corrosão que não requer a presença de um eletrólito líquido. A resistência dos aços inoxidáveis à corrosão em temperaturas elevadas é condicionada por uma série de fatores, como o meio circundante, o processo de fabricação da peça ou equipamento, o ciclo de operação etc. (NACE, 2004).

Para Logan (1990), a temperatura do meio corrosivo é um fator de muita importância no estudo da corrosão sob tensão de aços inoxidáveis, já que determinados metais e ligas somente sofrem CST, em certo meio, se a temperatura

do mesmo ultrapassa um determinado valor. Muitos aços são suscetíveis à corrosão sob tensão (particularmente em soluções contendo cloretos com pH 2 a 10 e temperatura acima de 300°C).

Danko (1992) e Jones (2003) confirmam o que foi dito anteriormente, o meio e a temperatura de operação também são fatores que contribuem de maneira marcante para a CST. As concentrações de oxigênio e hidrogênio, o potencial de corrosão e o pH da solução desempenham um importante papel nesse processo. Locais que operam a elevadas temperaturas exibem trincas mais rapidamente do que regiões em que existam menores temperaturas.

Almubarak, Belkharouché e Hussain (2010) realizaram pesquisas em aços inoxidáveis austeníticos, sujeitos à CST, utilizados em equipamentos usados em refinarias de petróleo no Kuwait. Nestes, os aços inoxidáveis austeníticos estudados, entre eles o AISI 304, são submetidos a temperaturas que atingem até 550°C, por longos períodos. Os experimentos foram realizados em vários meios corrosivos, entre eles cloretos e sulfetos, seguindo a norma ASTM G35-97 (2004). Os autores concluíram que no final dos testes, os corpos de prova do aço AISI 304 em forma de U, contendo soluções ácidas sofreram CST entre 30 e 35 dias, após o início dos ensaios e, para soluções contendo cloretos, o fenômeno ocorreu após 38 dias.

Park *et al.* (2005) também contribuíram com estudos realizados com corpos de prova, conforme a norma ASTM G30; em meio contendo soluções preparadas a partir de grau reagente NaOH. As soluções foram de-oxigenadas pela circulação sucessiva com nitrogênio de 99,99% em 80°C por 1 hora. Os anéis seccionados foram expostos a 4, 10, 30 e 50 wt.% de sódio de soluções de hidróxido a 315°C por 480 horas. Além disso, a exposição em NaOH 30% foram executadas por períodos de até em 3000 horas. No final dos ensaios, os corpos de provas, retirados do dispositivo autoclave, foram resfriados até a temperatura ambiente e os anéis foram microscopicamente examinadas após ataque em 5% na solução de nital. As micrografias representativas evidenciaram um visível ataque intergranular. Nesses experimentos, observou-se que as trincas iniciaram-se na superfície de forma ramificada e estenderam-se em uma faixa angular. Os autores concluíram que a CST é dependente da concentração do meio corrosivo e aumento da temperatura, o qual corrobora com as pesquisas realizadas por Nilsson, Karlsson e Andersson (1995).

Souza *et al.* (2002) também destaca que o meio mais comum em que ocorre o processo de corrosão sob tensão é uma solução aquosa rica em cloretos. Além da presença de tensão e do meio a existência de temperatura elevada ($>60^{\circ}\text{C}$), é normalmente, requerida para a ocorrência de corrosão sob tensão em aços inoxidáveis. Esses autores estudaram o comportamento de tubos de aço inoxidável austenítico usados em trocadores de calor, operando na faixa de temperatura de 380°C a 480°C .

Speidel (1981) citado em Antunes (2010) reforça essa teoria e reportou uma série de medidas de velocidade da trinca para o aço inoxidável austeníticos AISI 304 na presença de cloretos para várias temperaturas. Os experimentos demonstraram que próximo a temperatura de 70°C , observam-se taxas de propagação de fratura teórica intermediárias, e a cinética da reação ocorre mais lentamente para temperaturas muito elevadas.

Bueno (2007) ratifica relatando que é necessário monitorar a pressão de operação e a temperatura, pois estas também têm influência na CST.

Já Cândido (1987) estudou o comportamento do aço inoxidável AISI 304 submetido à CST em soluções aquosas com 0,1%; 3,5% e 20% de NaCl, na temperatura de 103°C , por intermédio de ensaios de carga constante. Nesse estudo, o autor verificou o valor do fator de intensidade de tensão e a velocidade de propagação das trincas; também foram analisadas outras importantes características em termos mecânicos. Definiram-se faixas de potenciais e valores de intensidade de tensão a partir dos quais surgem trincas por CST. Fizeram-se, ainda, análises metalográficas dos corpos-de-prova, em que se podem constatar trincas transgranulares.

A temperatura mais alta favorece as reações de corrosão, em virtude do aumento de condutividade elétrica e, conseqüentemente, aumentando a mobilidade iônica, provocando aumento da taxa de reação. (SANTOS, 2008).

Essa forma de corrosão se dá devido à interação de gases, líquidos ou partículas sólidas em alta temperatura com materiais metálicos, ocorrendo reações por oxidação e redução responsáveis pelo ataque. Os principais meios responsáveis pela corrosão em altas temperaturas são os gases corrosivos como (CORROSION SOURCE, 2009):

- vapor de água que em contato com o aço provoca a sua descarbonetação e causa a oxidação do ferro. Em temperatura elevada o vapor d'água pode atacar certos metais formando óxido e liberando hidrogênio que pode provocar fragilização pelo hidrogênio;
- gases sulfurados, que em pequenas quantidades, são capazes de acelerar a corrosão em altas temperaturas;
- gás hidrogênio é um agente redutor e em contato com o aço à alta temperatura causa a sua descarbonetação com consequente formação de metano.

Os materiais metálicos resistentes às altas temperaturas são aqueles que formam uma película protetora aderente. Se o crescimento da película for logarítmico, ela é considerada uma película muito protetora, caso seja parabólico, é considerada semiprotetora. No caso do crescimento logarítmico, a película possui um crescimento grande, inicialmente, e sofre acréscimos muito pequenos com o tempo mantendo sua espessura praticamente constante. Já no segundo caso, a velocidade de crescimento é inversamente proporcional à espessura da película, ou seja, quanto mais espessa estiver a película, mais lento será seu crescimento. (PORTER, 1992).

Conforme Gentil (2003), 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 esse 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.

Glesson (2004) reforça afirmando que as ligas metálicas utilizadas em altas temperaturas, quando expostas à atmosfera corrosiva, dependem da formação de uma camada protetora de óxido sobre suas superfícies, para conter o avanço da corrosão.

As camadas óxidas aparecem por meio de uma reação dos elementos do material com oxigênio ou são produzidas no momento que o material metálico é submetido a uma atmosfera oxidante. Essa camada óxida, evidentemente, é que vai ditar, de acordo com suas características, a possibilidade de o processo de corrosão prosseguir. (PORTER, 1992).

Os filmes de óxido formados sobre o substrato metálico o protegem da corrosão, atuando como uma barreira à difusão ao oxigênio. Contudo, danos a esta camada, como erosão, riscos, desgastes, ataques químicos, esforços mecânicos, removem a camada protetora, possibilitando o ataque do metal base pelo meio corrosivo. (ISOMOTO; MUKAI; TSUMURA, 2004).

2.4.1 Processamento primário do petróleo

O petróleo extraído do fundo do mar não apresenta apenas o óleo bruto. Normalmente, verifica-se a presença de muitos sedimentos, partículas inorgânicas, gás (principalmente metano, associado ou não) e sais. Essas 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. (FERREIRA *et al.*, 2002).

Os problemas com transportes por intermédio de *risers* são reduzidos com a retirada de sais, água e sedimentos, que ocasionam corrosão e acumulação de sólidos nos naqueles. (THOMAS, 2004).

Portanto, nos próprios campos de produção (plataformas) é realizado um tratamento primário que consiste na separação gás-óleo-água, por meio 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 podem dificultar o escoamento. (DANTAS; GURGEL, 2006).

A separação gás-óleo-água livre é realizada em equipamentos conhecidos como separadores trifásicos, em que essas três substâncias, com diferentes densidades são separadas por ação da gravidade. A esse tipo de separação denominamos de decantação. Na decantação, ocorre a separação de fases de acordo com a diferença de densidades. Já a desidratação consiste na adição de uma substância química desemulsificante que agrega as moléculas de água, em que, com a ação dos desemulsificantes, as gotículas de água se juntam (ou se “coalescem”) e agora, em gotas com diâmetros maiores, boa parte dessa água emulsionada se separa do óleo, permitindo dessa forma retirar o máximo da água

emulsionada no óleo durante a produção, devendo ao final da operação ter no máximo 1% de água do mar. (DANTAS; GURGEL, 2006).

No processamento primário do petróleo, a temperatura inicial máxima de aquecimento do petróleo, pode chegar até 240°C, dependendo da viscosidade do petróleo (THOMAS, 2004).

2.4.2 Craqueamento catalítico

Para que o petróleo tenha seu potencial energético plenamente aproveitado, bem como sua utilização como fonte de matérias primas, é importante que seja realizado seu desmembramento em cortes, com padrões pré-estabelecidos para determinados objetivos, que se denominam frações. Dessa forma, o petróleo deve ser processado e transformado de forma conveniente, com o propósito de fornecer a maior quantidade de produtos com a melhor qualidade possível. Atingir esse objetivo com o menor custo operacional é a diretriz básica do refino. O encadeamento das várias unidades de processo dentro de uma refinaria é o que se denomina Esquema de Refino. (GUIMARÃES, 2006).

O processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado é utilizado para a produção em larga escala de frações leves de petróleo (gasolina e GLP, entre outros) a partir de componentes pesados oriundos do processo de destilação. (RIBEIRO *et al.*, 2004).

A (FIGURA 6) mostra uma unidade de conversão típica de craqueamento catalítico, na qual os principais equipamentos como o *riser*, os ciclones, o retificador (*stripper*) e o regenerador podem ser observados. (SOUZA, 2004). Para Abadie (1997), o craqueamento catalítico consiste nas reações de quebras de moléculas de cadeias carbônicas das frações mais pesadas do petróleo (gasóleo e resíduos) em frações mais leves. O processo em que ocorre o craqueamento catalítico é composto basicamente por um tubo vertical (*riser*), um vaso separador, um retificador também conhecido por *stripper* e um regenerador.

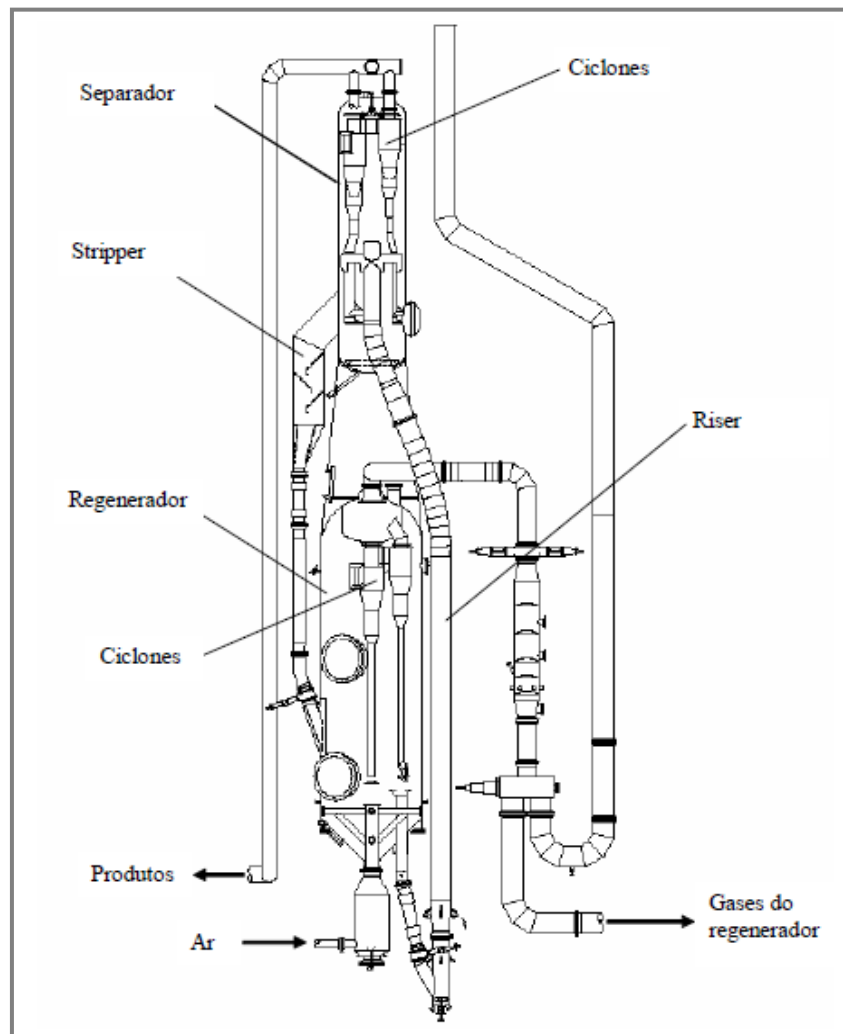


FIGURA 6 – UNIDADE TÍPICA DE FCC
 FONTE: (SOUZA, 2004)

O processo de craqueamento de petróleo surgiu da necessidade de produção de gasolina e outros derivados de petróleo em grandes quantidades e alta qualidade, assim como o aproveitamento de resíduos pesados. Até o início do século, toda a gasolina era obtida por meio da destilação direta do petróleo. Um compêndio dos eventos mais importantes da evolução do processo de craqueamento catalítico é apresentado pelo FCC Handbook. (SADEGHBEIGI, 2000). Santos e Medronho (2007) apresentam uma revisão detalhada sobre a evolução dos modelos de conversores de FCC surgidos desde o início da década de 40.

O processo de craqueamento catalítico divide-se em quatro seções: conversão, fracionamento, recuperação de gases e tratamento. A seção de

conversão é composta basicamente pelos seguintes equipamentos: *riser*, vaso de separação, ciclones, retificador e regenerador. (SOUZA, 2004).

A função do *riser* dentro de uma unidade conversora de FCC é de proporcionar ótimas condições para que as reações desejáveis de craqueamento ocorram, e ao mesmo tempo, tentando evitar as reações indesejáveis, como a formação de coque, por exemplo.

O *riser* é um elemento de natureza cinética e fluidodinâmica, em que há um escoamento simultâneo do gás-óleo e do catalisador de forma a gerar um refino inicial do insumo (SANTOS, 2007).

Durante a passagem do gasóleo misturado com o catalisador pelo *riser*, as moléculas vaporizadas de gasóleo penetram nos poros do catalisador, em que ocorrem efetivamente as reações de craqueamento, enquanto, progressivamente, o coque formado nas reações vai aderindo à superfície do catalisador. Devido à alta velocidade do escoamento no interior do *riser*, o tempo efetivo de residência é bem pequeno (1-4 segundos em média). Essa é uma variável de controle que pode ser ajustada para garantir a formação dos produtos comercialmente valiosos (gasolina, GLP, entre outros) antes da total desativação do catalisador pela deposição de coque em sua superfície, devido à considerável redução da área disponível para que os hidrocarbonetos reajam. Lateralmente, na parte inferior do *riser*, entra um fluxo líquido de gasóleo aquecido a, aproximadamente, 250°C que flui a partir de uma bateria de bicos dispersores e é posto em contato com o catalisador aquecido (a uma temperatura de aproximadamente 700°C) proveniente do regenerador e quase que instantaneamente a carga de gasóleo é vaporizada. A temperatura máxima permitida no regenerador é determinada por sua construção mecânica, ou seja, pelos materiais utilizados na construção dos *risers*. Ela deve ser no máximo 700°C. Essa zona de entrada é caracterizada pela presença de turbulência e grandes gradientes de concentrações e temperatura. (SOUZA, 2004).

Esse fenômeno tridimensional e trifásico que ocorre na região de entrada do gasóleo é importante para a conversão do gasóleo, porém ocorre apenas nos primeiros metros da entrada do *riser* e demora, normalmente, em torno de 0.1s para ocorrer, o que representa, aproximadamente, 3% do tempo total em que a mistura permanece no interior do *riser*. (ALI; ROHANI, 1997). A massa específica do gasóleo varia ao longo do *riser* em virtude de dois fatores: a variações com a temperatura e, principalmente, devido à conversão dos hidrocarbonetos pesados em moléculas

mais leves e, conseqüentemente, de menor peso específico, o que faz com que haja um aumento de volume da fase gasosa e, por conseguinte, uma aceleração na velocidade do gás dentro do *riser*. (SOUZA, 2004).

2.5 MECANISMOS DE CORROSÃO

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. (PFINGSTAG; SCHROEDER; MÜLLER, 2006).

Dentre essas variáveis, devem ser consideradas:

- material metálico – composição química, presença de impurezas, processo de obtenção, tratamentos térmicos e mecânicos, estado da superfície, forma, união de materiais (solda, rebites, etc.), contato com outros metais;
- meio corrosivo – composição química, concentração, impurezas, pH, temperatura, teor de oxigênio, pressão, sólidos suspensos;
- condições operacionais – solicitações mecânicas, movimento relativo entre material metálico e meio, condições de imersão no meio (total ou parcial), meios de proteção contra a corrosão, operação contínua ou intermitente.

Os padrões estabelecidos pelo *American Petroleum Institute*, API, fornecem critérios para o projeto, construção, teste, operação e manutenção de tubulações utilizadas na produção, suporte da produção ou transporte de hidrocarbonetos, ou seja, o escoamento por intrínscio do duto de hidrocarbonetos líquidos, gases e misturas desses com água. (FROUFE, 2006). A (FIGURA 7) mostra uma configuração básica de uma destas tubulações.



FIGURA 7 - RISER DE EXTRAÇÃO E REFINO DE PETRÓLEO
FONTE: Froufe (2006)

2.5.1 Mecanismos de corrosão sob tensão

A corrosão sob tensão em caminho ativo é também chamada de corrosão sob tensão por dissolução anódica, uma vez que o passo controlador é a dissolução do metal durante a iniciação e propagação da trinca.

O mecanismo propõe que a tensão aplicada tem a função de romper o filme superficial, principalmente em pontos mais susceptíveis da microestrutura heterogênea do metal. O metal exposto sofre ataque do meio agressivo, o qual provoca a dissolução de componentes da liga, por meio de caminhos preferenciais, fazendo evoluir, rapidamente, a propagação da trinca.

Já no mecanismo de corrosão sob tensão por mobilidade superficial, ocorre uma contaminação da superfície do metal por espécies do meio corrosivo. A mobilidade superficial poderia diminuir ou aumentar pelo efeito de contaminantes. Mais precisamente, contaminantes de baixo ponto de fusão seriam capazes de acelerar a mobilidade superficial e seriam responsáveis pela CST em certos sistemas.

Galvele (1992) utiliza conceitos termodinâmicos para desenvolver o mecanismo de corrosão sob tensão, no qual a mobilidade superficial sofre um aumento brusco da formação de compostos superficiais de baixo ponto de fusão na interface metal/solução. Como já mencionado, haverá uma elevada concentração de tensões na ponta da trinca, sendo que as tensões de tração são conhecidas como redutoras da energia livre de formação de vazios. Segundo o autor, o mecanismo da mobilidade superficial considera que somente o primeiro leito atômico do metal é susceptível a um movimento mensurável, facilitado pela ação do meio corrosivo. Toda vez que a rede tensionada na ponta da trinca captura uma vacância, a trinca se propaga a uma distância atômica e um esgotamento superficial de vacâncias é criado. A difusão de tais vacâncias ao longo da superfície será a controladora do processo.

Considerando que para baixas tensões a taxa de propagação da trinca aumenta com a elevação da tensão na ponta da trinca, com o aumento do coeficiente de autodifusão superficial e com o aumento do raio atômico, diminuindo em função da distância a ser percorrida. Assim, um contaminante atua acelerando a mobilidade superficial e gerando vacâncias na superfície metálica. (GOMES, 2003).

À temperatura ambiente, os metais apresentam curvas de tração dominadas pelo fenômeno de encruamento. Entretanto, em temperaturas elevadas, o encruamento decresce e os fenômenos de sensibilidade à taxa de deformação começam a intensificar. Esses dois fenômenos agem em sentido oposto, de tal forma que à medida que se eleva a temperatura, decresce o valor de n (expoente de encruamento) e aumenta o valor de m (expoente de sensibilidade à taxa de deformação). O conceito de “temperatura elevada” ou “alta temperatura” é muito relativo (MORETO, 2008). No caso dos metais, por exemplo, essa condição depende da temperatura de fusão do metal ou liga metálica (considerada em K). Formulou-se o conceito de temperatura homóloga, para se racionalizar esse fato, ou seja:

$$Th = \frac{Te}{Tf}$$

Te = temperatura de ensaio ou de utilização do metal (em K),

Tf = temperatura de fusão do metal (em K).

Quando $T_h > 0,5$, considera-se que o metal está em temperatura elevada e quando $T_h < 0,5$, o metal está em baixa temperatura. Os fenômenos decorrentes da sensibilidade à taxa de deformação se acentuam em altas temperaturas. Ensaio em temperaturas elevadas fazem decrescer o módulo de elasticidade, a tensão de escoamento, o limite de resistência, aumentando a ductilidade do material. À medida que a temperatura aumenta, o encruamento decresce, ou seja, o valor de n diminui.

2.5.2 Mecanismos de corrosão por pite

Existem vários mecanismos que tratam de explicar a iniciação de um pite, mas três delas, em particular, tem sido bem aceitos.

- O mecanismo da ruptura da película. Este mecanismo pressupõe a existência de fissuras de origem mecânica na camada passiva, (p.ex.: riscos), os quais permitem o acesso à superfície dos ânions agressivos (em particular os halogenetos) que têm tendência a formar complexos com os íons metálicos.
- O mecanismo da penetração. Supõe a transferência dos íons agressivos por meio da película passiva, até a interface metal-óxido. Esse processo pode ser concebido na presença de películas passivas muito desordenadas, que não apresentam epitaxia e na presença de um campo elétrico elevado.
- O mecanismo de adsorção. Começa com a formação, na superfície, de complexos que são transferidos ao meio mais rapidamente do que os íons Fe não complexados. Acontecerá, então, um afinamento local da camada passiva, até que ocorra sua destruição, formando um pite.

O crescimento do pite acontece assim que a película passiva é destruída localmente, gerando enorme densidade de corrente localizada em uma região muito pequena. Essa enorme corrente localizada leva ao acúmulo de produtos de corrosão e haletos que, cataliticamente, produzem um acréscimo da dissolução do óxido. A

repassivação não poderá ocorrer nessas condições, havendo a precipitação de uma película salina. A hidrólise dos íons metálicos leva à acidificação dentro do pite, estimulando ainda mais o processo. (GENTIL, 2003).

2.5.3 Mecanismos de corrosão intergranular

Os efeitos dos contornos de grão apresentam consequências pequenas na maioria das aplicações e usos de metais. Se um metal é corroído, um ataque uniforme acontece, visto que os contornos de grão são, normalmente, apenas ligeiramente mais reativos que a matriz. No entanto, sob determinadas condições, as interfaces do grão são mais reativas e a corrosão intergranular ocorre. O ataque localizado nos contornos dos grãos e adjacências, com pequena corrosão dos grãos, é denominado corrosão intergranular.

O campo de aplicação dos aços inoxidáveis austeníticos é bastante vasto e pode abranger desde produtos de uso doméstico até produtos empregados em indústrias químicas, petroquímica, alimentícia, farmacêutica, médico-hospitalar e outras. Devido às excelentes propriedades mecânicas a elevadas temperaturas apresentadas por esses aços, é comum sua aplicação em serviços envolvendo altas temperaturas por longos períodos de tempo, como válvulas de pressão, dutos, aquecedores, trocadores e condensadores de calor (LIMA, 2002). Contudo, ao serem expostos a temperaturas na faixa de 450° a 850°C, ou a processos de soldagem, esse tipo de aço se torna susceptível a corrosão intergranular devido o fenômeno da sensitização, que é um processo relacionado com a precipitação de carbonetos ricos em cromo na região de contorno de grão, deixando a região adjacente empobrecida de cromo. (SEDRICKS,1996).

Devido ao fenômeno de sensitização num metal, formam-se trincas microscópicas ao longo dos contornos de grãos da estrutura metalúrgica do material, não havendo, praticamente, alteração nas dimensões da peça. Quando as trincas atingem certa profundidade, a peça pode se romper, ou podem se destacar pedaços do material, pela ação de esforços mecânicos, mesmo muito baixos. (LIMA, 2002).

Para avaliar a sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos, a norma ASTM A262-02a estabelece três diferentes estruturas:

- *Step*: existem apenas desníveis entre os grãos;
- *Dual*: há o início da precipitação de carbonetos ricos em cromo na região de contorno de grão, mas não é suficiente para circundar completamente os grãos;
- *Ditch*: um ou mais grãos estão completamente circundados, mostrando a existência da sensitização.

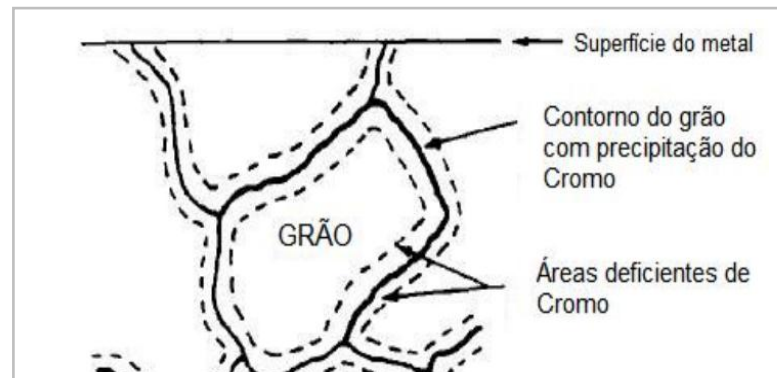


FIGURA 8 - CORROSÃO INTERGRANULAR NOS CONTORNOS DE GRÃOS
 FONTE: Sedriks (1996)

2.6 VELOCIDADE DA CORROSÃO

Na análise de Gentil (2003), a velocidade de corrosão pode ser avaliada de diferentes formas. Embora o processo seja muito complexo, sabe-se que, numa solução aquosa, a quantidade de metal corroído, uniformemente, a partir de um ânodo e durante certo período de tempo pode ser determinado pela Lei de Faraday. Por vezes a corrosão uniforme é igualmente expressa em densidade de corrente indicada em amperes por cm^2 (A/cm^2). Também é comum em tubulações e reservatórios, avaliar a perda de espessura. Essa pode ser calculada pela perda de massa de um provete:

$$v = \frac{m}{A \cdot t}$$

$$v = p \cdot \frac{x}{t}$$

Onde “ m ” é a perda de massa, “ A ” é a área do provete, “ t ” o tempo de corrosão, “ ρ ” a densidade do metal e “ x ” a perda de espessura.

3 REVESTIMENTOS

Nesse capítulo, será discutida a utilização de revestimentos e sua contribuição para a prevenção superficial de materiais sujeitos à corrosão.

3.1 APLICAÇÃO DO 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.

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. (COOPER; THOMASON, 1986; MUNGER, 1993).

De acordo com Carvalho (2007), 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 contínua a um substrato, pois qualquer imperfeição poderá transformar-se em um ponto localizado para degradação.

Para prolongar a vida útil dos equipamentos, realiza-se uma proteção superficial. Essa pode ser obtida pela aplicação de um material (revestimento) resistente à corrosão na superfície de um outro que atenda às exigências estruturais (substrato) a partir, por exemplo, de um processo de aspersão. (BOND, 2007).

A aplicação de revestimentos protetores tem o objetivo de diminuir a taxa de desgaste e aumentar a resistência à corrosão dos materiais e também pode ser utilizada em peças que necessitam de isolamento térmico, isolamento elétrico e compatibilidade biológica. (MARCHIS, 2008).

Métodos adequados devem ser providos para proteção dos dutos contra corrosão interna e externa. Algumas normas apresentam guias para esse assunto

(NACE RP 0675; NACE RP 0175). Considerando que meios adequados serão providos para combater o desgaste devido à corrosão, a consideração da margem de corrosão não é requerida por essas normas. (FROUFE, 2006).

A seleção do revestimento depende do ambiente, da vida útil desejada, do ciclo de operação e da estrutura existente para manutenção. (TASSI; *et al.*, 2007).

Uma das quatro formas de proteção contra a corrosão é por meio de aplicação de revestimentos metálicos. Dois tipos de revestimentos dessa 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. (ABUD *et al.*, 2008).

O aumento na taxa de corrosão do revestimento dependerá da corrente anódica total, resultante da exposição do aço, que está diretamente relacionada com o número e tamanho dos poros. Por essa razão, um revestimento livre de poros é desejável. (GOMES, 2003).

Os revestimentos metálicos consistem na interdeposição de uma camada metálica entre o meio corrosivo e o metal que se deseja proteger. O principal mecanismo é por barreira e, dependendo da natureza, poderá também proteger por inibição anódica ou catódica.

Um material para poder ser utilizado em altas temperaturas (acima de 540°C) não pode sofrer alterações microestruturais, como por exemplo, coalescência de microestrutura e/ou a precipitação de uma segunda fase, decorrente principalmente do aumento da energia térmica disponível no sistema. (GRAF; D'OLIVEIRA, 2007).

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/cm³), além de mostrarem uma resistência, significativamente, superior aos aluminóides de maior utilização atualmente (GRAF; D'OLIVEIRA, 2007).

3.2 TECNOLOGIA

A tecnologia a ser adotada deve contribuir para a solução do problema anteriormente apresentado. A seguir, podem ser verificadas algumas das tecnologias existentes.

3.2.1 Aspersão térmica

A aspersão térmica consiste de um grupo de processos nos quais partículas finamente divididas de materiais para revestimentos, metálicos ou não metálico, são depositados sobre um substrato devidamente preparado, para formar uma camada superficial.

A aspersão térmica é um dos processos mais indicados para utilização em situações em que o objetivo é proteger superfícies metálicas dos danos causados pela corrosão. (LIMA; TREVISAN, 2010).

Para Couto (2006), 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. (COUTO, 2006).

Os revestimentos termicamente aspergidos apresentam três aspectos básicos: o substrato, a adesão do revestimento e a estrutura desse.

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, em que a difusão é quase totalmente inexistente (PAWLOWSKI, 1995).

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 desse 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 (PAWLOWSKI, 1995).

Pawlowski (1995) 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. As (FIGURAS 9, 10 e 11) ilustram a forma do revestimento sobre o substrato, bem como a formação das camadas.

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 têm 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 maior velocidade, menor tempo de vôo e menores tempos para a reação de oxidação. Logo, afirma-se que uma correta seleção dos parâmetros de aspersão pode ocasionar maior ou menor quantidade de poros e óxidos presentes no revestimento. (GUERRERO, *et al.*, 2006).

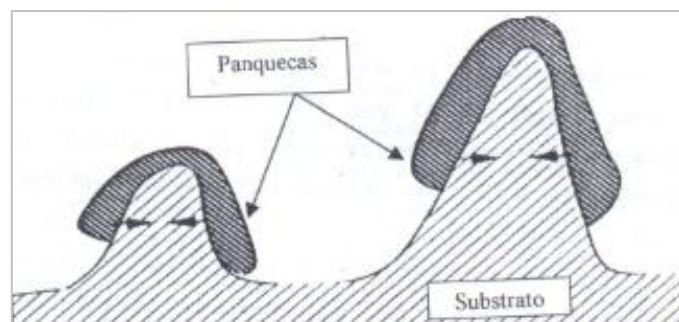


FIGURA 9 – ANCORAMENTO MECÂNICO DA LAMELA NA SUPERFÍCIE RUGOSA DO SUBSTRATO
FONTE: BRASIL (2003)

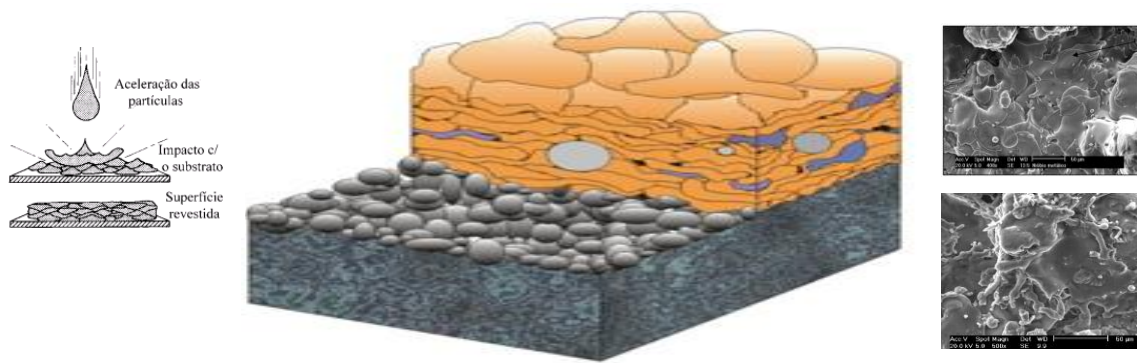


FIGURA 10 – ESQUEMA DAS CAMADAS DE LAMELAS, ASPERGIDAS NA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO PREVIAMENTE PREPARADO, E ILUSTRAÇÃO DA MORFOLOGIA DE REVESTIMENTO DE NÍOBIO E OUTRO DE ALUMÍNIO

FONTE: Modificado pelo autor (2010)

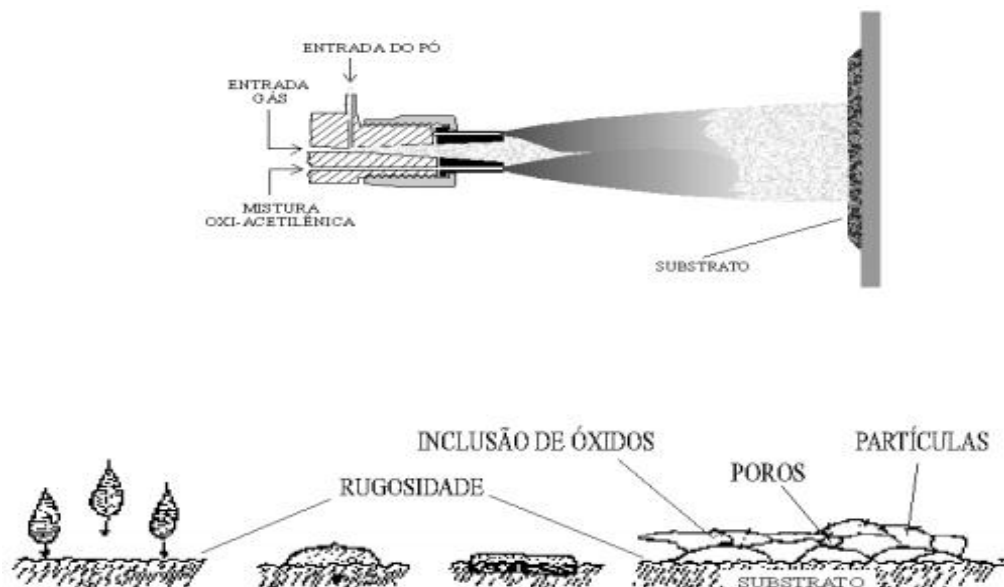


FIGURA 11 – SEQUÊNCIA ESQUEMÁTICA DA FORMAÇÃO DE CAMADAS DEPOSITADAS POR ASPERSÃO

FONTE: Modificado pelo autor (2010)

Geralmente, nos processos de aspersão térmica de uso industrial, as distâncias de projeção das partículas variam de 100 até 300 mm e para obter uma aderência adequada ao substrato, esse deve ter um grau de limpeza elevado (Sa3). Para obter o grau Sa3, quando o corpo de prova for examinado a olho nu, a superfície deve estar isenta de óleo, gordura, sujeiras visíveis e também da carepa de laminação, ferrugem, tinta e matérias estranhas. Na aspersão térmica, a limpeza é obtida por meio do jateamento abrasivo, permitindo com isso obter no substrato

limpeza e rugosidade, as quais permitem o ancoramento mecânico das partículas no momento do impacto. O processo de aspersão térmica (AT) admite um grau de limpeza menor (Sa2) da superfície a ser revestida sem prejudicar a aderência das partículas ao substrato no momento do impacto. Os processos de AT de maior utilização industrial são classificados em função dos métodos de geração da energia: energia elétrica ou combustão. (PAREDES, 1998).

A aspersão térmica é um processo em que o ancoramento ocorre basicamente de forma mecânica, mas Dorfman (2002) confirma que 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.

Guerrero *et al.* (2006) destacam que dentro das principais aplicações dos revestimentos aspergidos encontram-se componentes submetidos a níveis elevados de corrosão, desgaste por abrasão e, em algumas aplicações especiais, podem ser usados gases inertes como argônio e hélio com o intuito de diminuir a oxidação. Os revestimentos depositados com arco elétrico são, normalmente, menos porosos e mais densos que os depositados com os processos a chama, isso em virtude de terem maior velocidade da partícula, entre 100 a 300 m/s e maior temperatura, podendo chegar até 5000°C no arco elétrico.

O processo de aspersão a arco elétrico consiste na fusão de dois eletrodos consumíveis em forma de arame, os quais são energizados por uma fonte de corrente contínua e avançam de maneira constante até se encontrarem e formarem um arco voltaico. O material fundido é projetado (lançado) por um jato de ar comprimido, e as partículas fundidas se aderem sobre um substrato preparado (rugoso). (GUERRERO *et al.*, 2006).

Na atualidade as pistolas de ASP utilizadas são de bico fechado e tem a proteção do jato de ar comprimido secundário, cuja aerodinâmica impede que as partículas se aglomerem em seu trajeto até o substrato. (GUERRERO *et al.*, 1998).

O acionamento do mecanismo de alimentação contínua do arame pode ser feito por meio de pequena turbina movida a ar comprimido ou por motor elétrico. A velocidade de projeção de partículas atinge até 250 m/s. Na unidade de controle, é ajustada a alimentação dos arames, o retificador de corrente contínua trabalha entre 18 e 40 V e permite operação com vários materiais, sejam puros ou ligados (sólidos

e tubulares). A abertura do arco e o tamanho das partículas aumentam com a elevação da voltagem. A voltagem deve ser mantida nos níveis mais baixos para manter a estabilidade do arco, o que deveria resultar em camadas mais densas e uniformes. As temperaturas geradas no arco elétrico são da ordem de 4000 a 6000°C, em que quaisquer dos materiais empregados nesse processo são fundidos. (MARIANO, 2008).

Entre os processos de deposição de revestimento disponíveis, o plasma com arco transferido (PTA) permite obter depósitos homogêneos e densos com excelente ligação metalúrgica, utilizando material de adição na forma de pó. Quando comparado com outros processos de soldagem, sua diluição é mínima, bem como a distorção do corpo de prova provocada pelo calor. Vale aqui ressaltar a grande flexibilidade de composição química de material que pode ser depositado, permitindo a obtenção de superfícies com propriedades específicas. Além dessas características, seus depósitos apresentam estruturas mais refinadas quando comparadas aos outros processos de soldagem de revestimentos, os quais utilizam materiais de adição na forma de arames. Isso sugere que o mecanismo de solidificação desses depósitos seja diferente dos revestimentos, normalmente, utilizados. Por isso, é de grande importância estudar o efeito da utilização de material atomizado, dominando o processo e, conseqüentemente, a otimização dos parâmetros de deposição para obter revestimentos com qualidade superior. (BOND, 2007).

A aspersão térmica HVOF (*High Velocity Oxy-Fuel Flame*) ainda é um processo com excelentes propriedades de resistência ao desgaste, corrosão e adesão do revestimento ao substrato. Nesse processo, o material a ser depositado encontra-se na forma de pó, que é injetado em uma chama de alta velocidade. As partículas são aquecidas e projetadas em alta velocidade contra uma superfície previamente preparada, em que após o impacto e deformação das mesmas levam a formação e adesão do revestimento ao substrato. Devido às altas velocidades de impacto nesse processo, os revestimentos possuem porosidade extremamente baixa (tipicamente < 1%) e elevada força de adesão em relação aos processos de aspersões térmicas convencionais. (IRONS *et al.*, 1996).

O processo Super D-Gun, para aplicação de deposição metálica, utiliza a energia proveniente da explosão de uma mistura de oxigênio ao encontrar a superfície do substrato. A tocha consiste em uma câmara de reação com

comprimento entre 450 a 1350 mm e diâmetro interno entre 21 a 25 mm e opera com resfriamento à água. A tocha de detonação é diferente, porém utiliza acetileno para aquecer e dar a propulsão necessária para o material, sempre, em pó para. Esse processo garante uma adesão de 25000 psi, o dobro obtido em outros processos utilizados (tal como HVOF 12500 psi). A camada obtida com esse processo é mais uniforme e compacta conferindo ao revestimento porosidade máxima de 1% e rugosidade final após polimento de 0,8 $\mu\text{m Ra}$. Tal processo de aspersão é classificado em separado, muito embora pudesse estar colocado junto aos processos de aspersão à chama, visto que ele também emprega a combustão de mistura de gases, entretanto de forma explosiva. (MENEZES, 2007).

A alta velocidade imprimida às partículas produz elevada energia cinética que se libera no momento em que impacta com o substrato, resultando em excelente grau de adesão da camada ao material base. Na continuação do processo, essa mesma energia é responsável por excelente coesão entre as partículas, determinando camada com baixo índice de porosidade, o que permite grau de acabamento muito bom durante os trabalhos posteriores de retificação (LIMA; TREVISAN, 2010).

3.2.2 Aspersão térmica à chama oxiacetilênica

A chama convencional foi o primeiro processo de aspersão térmica desenvolvido (1910) e continua até hoje em uso devido a sua facilidade de manuseio e baixo custo do equipamento. Essa técnica utiliza o calor gerado pela combustão de uma mistura de gases (oxigênio-acetileno ou oxigênio-propano) para fundir o material de deposição. Acetileno é o gás combustível mais utilizado pelo processo de aspersão à chama devido à alta temperatura da chama oxigênio-acetileno. A utilização de outros gases combustíveis inclui propano, hidrogênio, gás natural e metilacetileno-propadieno. Os materiais para revestimento são fornecidos sob a forma de pó ou arame e podem ser metais, ligas metálicas, materiais cerâmicos e alguns plásticos. (PALOWSKI, 1995).

Qualquer substância que se funda, e que não leve à sublimação, a temperaturas inferiores a cerca de 2760°C pode ser aspergido por esse processo.

Os materiais aplicados podem ser metais e ligas, compósitos, carbonetos, cerâmicos, cermetes ou combinação desses na forma de arame (sólido e tubular) ou pó. A mistura dos gases no bico da pistola produz a combustão, a qual permite apenas fundir o material e não é utilizada para transferir as partículas contra o substrato. Para isso se utiliza, normalmente, jato de ar comprimido que pulveriza o metal fundido e o projeta até o substrato. Em aplicações especiais, um gás inerte pode ser utilizado. (LIMA; TREVISAN, 2010).

As principais variáveis que devem de ser reguladas no processo são: pressão e fluxo de ar comprimido, utilizado para transferir as partículas da fonte de calor até o substrato e fornecer a pressão suficiente para alimentar com pó no bico da pistola e, o fluxo de acetileno e oxigênio para formar e manter a chama (neutra) que permite a fusão do material. (LIMA; TREVISAN, 2010).

Para o processo de a chama oxiacetilênica, visto na (FIGURA 12), utilizando o material de aporte na forma de pó, há 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. Nesse instante, ocorre a fusão e um jato de ar comprimido as projeta contra o substrato. (LIMA; TREVISAN, 2010).

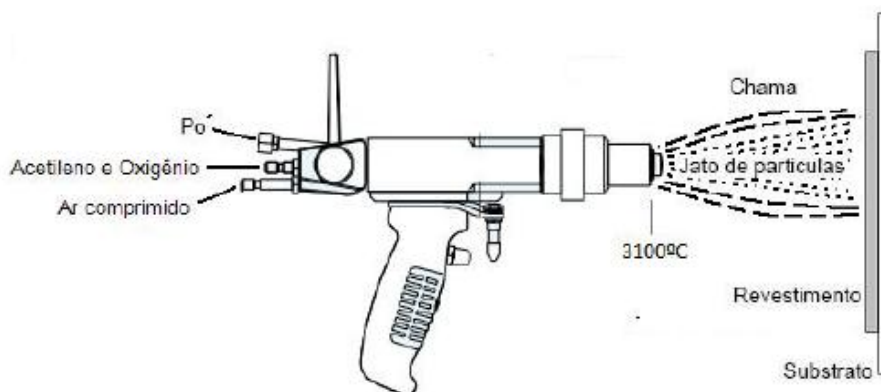


FIGURA 12 – FIGURA ESQUEMÁTICA DA PISTOLA 6PII À CHAMA A PÓ
 FONTE: Modificado pelo autor (2012)

As aplicações recomendadas são quando utilizadas com materiais chamados autofluxantes, principalmente, as ligas à base de níquel. Assim, após serem depositados materiais com essas ligas, com auxílio de maçaricos ou fornos, o revestimento é aquecido até sua fusão e atingir sua densificação e aderência

desejada. Mas, a camada desse revestimento é limitada às faixas de temperatura de fusão sem que haja a descamação. (LIMA; TREVISAN, 2010).

O pó de alimentação pode ser um metal puro, uma liga, um compósito, uma cerâmica, um carboneto ou qualquer combinação desses, com uma taxa de alimentação, a qual pode variar de 50 a 100 g/min e com taxa de fluxo de gás de transporte entre 3 a 5 l/min. (LIMA; TREVISAN, 2010).

3.3 PROPRIEDADES DOS REVESTIMENTOS ASPERGIDOS

De um modo geral, considera-se as propriedades do revestimento dos materiais aspergidos como sendo mais duros e mais resistentes ao desgaste do que as ligas moldadas ou feitas do mesmo material, devido à presença dos óxidos finos e a uma combinação de endurecimento pelo resfriamento rápido das partículas aspergidas com o impacto sob o substrato. Resfriar-se de maneira rápida ajuda no endurecimento pela formação de formas metaestáveis e a formação de grãos finos dentro da partícula. (DORFMAN, 2002).

A resistência mecânica de um revestimento efetuado por AT depende da aderência entre a camada e o substrato, bem como da coesão entre as partículas depositadas. Trata-se de um requisito essencial para o bom desempenho do revestimento, pois de nada adianta ter uma camada com espessura ideal e livre de poros se a mesma não tem aderência suficiente. (LIMA; TREVISAN, 2010).

A Norma Petrobrás N-2568 (1996) referente à seleção e aplicação de camadas de revestimentos obtidas por dispersão, sem tratamento posterior, detalha os requisitos de segurança, o preparo da superfície para a pré-limpeza, a aplicação do revestimento, manutenção e reparo de camadas aspergidas e a qualificação e aplicação de revestimentos por aspersão térmica.

As propriedades do revestimento, tais como a porosidade e a força da ligação, são tipicamente anisotrópicas, significando que podem variar dependendo do sentido. Por exemplo, o crescimento do grão varia dentro de cada partícula e é baseado no sentido do resfriamento da lamela. (LIMA; TREVISAN, 2010).

A porosidade é encontrada em todos os revestimentos, principalmente, em virtude das aberturas de ar entre as partículas aspergidas. Tipicamente, os

revestimentos obtidos por aspersão térmica são 80-99% volume tão densos quanto às ligas moldadas ou feitas do mesmo material. A quantidade de porosidade em um dado revestimento é uma função do processo de aspersão, do tamanho do material, do método de manufatura, do pó e dos parâmetros de aspersão. Algumas aplicações requerem que a porosidade esteja projetada no sistema revestido, enquanto que outras aplicações requerem que nenhuma porosidade esteja presente. Por exemplo, a porosidade é benéfica nos revestimentos por barreira térmica (TBC). (DORFMAN, 2002). Aqui, quando os níveis da porosidade de 5-15% volume são elevados para 15-25% volume, o resultado é uma redução na condutividade térmica, e a transferência de calor fica reduzida à carcaça. (DORFMAN, 2002). Shaw e Moran (1985) encontraram um nível de porosidade de 5-15% volume em revestimentos de alumínio obtidos pelos processos à chama e a arco elétrico.

A porosidade que expõe o substrato é conhecida como permeabilidade. A porosidade é função do tipo de pistola utilizada e das condições de operação. Normalmente, depósitos obtidos com pós metálicos são mais porosos, por obra do grande número de partículas sólidas incorporadas, isso ocorre, por exemplo, quando algumas partículas metálicas não sofrem fusão na pistola ou sofrem solidificação durante o trajeto do bico da pistola até a superfície do substrato. (PANOSIAN, 2001).

Estudos realizados por McPherson (MCPHERSON, 1981; MCPHERSON, 1984) estimaram que a área real de contato da lamela com o substrato e, posteriormente, com as outras camadas de revestimento é de 30% da área disponível em suas redondezas e medidas diretas de porosidade interlamelar mostraram que a porosidade possui um tamanho de 10 a 100 μm .

A formação de poros está relacionada à temperatura, à densidade, à tensão superficial, à viscosidade das partículas fundidas, à velocidade de impacto e à distribuição granulométrica. Baixas temperaturas e/ou velocidade de impacto, assim como partículas grandes, tendem a aumentar a porosidade. (SOBOLEV, 1994).

Existe um entendimento comum de que a porosidade precisa ser controlada por intermédio da seleção de parâmetros de aspersão apropriados. Por exemplo, o controle da temperatura e da velocidade das partículas durante o processo de aspersão térmica está diretamente relacionado ao mecanismo de deformação da lamela no impacto com o substrato ou com outras lamelas e com formação de porosidades. (PUVASIEVICZ, 2008; BERNAO, 2012).

Camadas aspergidas por chama ou arco elétrico podem conter até mais de 15% de óxidos. A porosidade presente é crítica para a proteção a corrosão. Em geral, considera-se que camadas com mais de 300 µm de espessura evitam o contato do substrato com o meio agressivo. Entretanto, camadas de algumas ligas são, normalmente, “seladas” por meios mecânicos (laminação, *shot peening*, etc) ou, mais frequentemente, por impregnação de ceras ou polímeros (PAREDES, 1998).

Shot peening é um processo de trabalho a frio em que a superfície de uma peça é bombardeada por pequenas esferas. O impacto dessas esferas na superfície da peça produz pequenas indentações, ou *dimples*, por escoamento das fibras superficiais em tração. Essas fibras superficiais tentam restaurar a superfície a sua forma original, produzindo abaixo dos *dimples*, uma região de tensões residuais compressivas. Essas tensões produzidas na ou sob a superfície de uma peça podem ser tão altas quanto 50% de sua tensão de escoamento. Esse processo pode ser utilizado por meio de jateamento com abrasivo esférico, sobre o revestimento aspergido para redução da porosidade superficial.

Antigamente, tratamentos tais como a selagem, fusão de ligas, ou *cladding* por laser, eram os únicos métodos para reduzir a porosidade. Hoje, com a otimização dos injetores nas pistolas de AT, permitem velocidades de transferências mais altas e assim aumentando a energia cinética da partícula. De fato, as velocidades da partícula estão se aproximando de 400 m/s a 800 m/s, comparados aos processos mais antigos da "combustão" em que a velocidade da partícula alcançava somente 40 m/s a 100 m/s. O resultado é uma escala mais larga de aplicações possíveis. (DORFMAN, 2002).

3.3.1 Serviços anteriores à deposição

Para se obter bons resultados na aspersão térmica, além de escolher, adequadamente, os materiais e processos, devem ser produzidos revestimentos aspergidos com alto grau de aderência e porosidade adequada a condição de operação.

A resistência mecânica de um revestimento efetuado por AT depende da aderência entre a camada e o substrato, bem como da coesão entre as partículas

depositadas. É um requisito essencial para o bom desempenho do revestimento, pois não adianta ter uma camada com espessura ideal e livre de poros se a mesma não tem aderência suficiente.

O primeiro passo na preparação do substrato é a remoção de contaminantes como óleo, graxa, tintas, ferrugem, películas de óxidos e umidade. Contaminantes remanescentes entre o substrato e a camada de revestimento irão minimizar o contato metal-metal na interface e reduzir a aderência. (BERNDT; BERNECKI, 2004).

Logo, após a limpeza, deve ser realizado o jateamento abrasivo. Para a seleção do material abrasivo foram escolhidos aqueles com cantos vivos, pois irão favorecer a formação de irregularidades na superfície que, posteriormente, serão pontos de ancoragem do revestimento. (BERNDT; BERNECKI, 2004; PANOSIAN, 2001).

O grau de limpeza Sa3 é obtido por comparação com os padrões de qualidade superficial publicados pela norma NACE RMN – 0170, devendo o substrato estar isento de carepas de laminação, ferrugem e material estranho. A superfície deve apresentar, então, coloração metálica uniforme. (NACE, 2010).

Abaixo, verifica-se a classificação dos graus de limpeza Sa:

- Sa1 – tratamento por jateamento abrasivo ligeiro – norma NACE 4 - a superfície deve estar isenta de óleo, gordura, sujeiras visíveis, carepa de laminação, ferrugem, tinta e matérias estranhas de fraca aderência;
- Grau Sa 2 - tratamento por jateamento abrasivo comercial – norma NACE 3 - quase toda a carepa de laminação, ferrugem e material estranho deve ser removida. A superfície deve apresentar, então, coloração acinzentada;
- Grau Sa 2.1/2 - tratamento por jateamento abrasivo ao metal quase branco – norma NACE 2 – as carepas de laminação, a ferrugem e material estranho devem ser removidos de maneira tão perfeita que seus vestígios apareçam somente como manchas tênues ou estrias;
- Grau Sa 3 - tratamento por jateamento abrasivo ao metal branco – norma NACE 1 - as carepas de laminação, a ferrugem e material estranho devem ser totalmente removidos. A superfície deve apresentar, então, coloração metálica uniforme.

De acordo com Paredes (1998), a forma das partículas do abrasivo também tem influência primordial na aderência, isto é, o impacto de partículas com formas angulares acarreta o arrancamento do material da superfície, originando mais irregularidades e pontos de ancoramento favoráveis à aderência do material depositado, elevando a energia da base de ancoramento.

O tempo suficiente para um jato localizado produzir a rugosidade adequada segundo a norma PETROBRAS 2568 é na faixa de 3 a 4 segundos, diminuir esse tempo reduz a rugosidade Ra e tempos superiores há 4 segundos não implicam em aumentar a rugosidade Ra.

O ângulo de jato abrasivo deve estar compreendido entre 75° e 90°. A distância do bocal ao substrato pode variar de 10 a 30 cm de acordo com o tamanho e o tipo de abrasivo usado, a abertura do bocal e a capacidade do equipamento. Com relação ao tempo, deve-se ficar atento, uma vez que jateamento excessivo pode resultar em textura de superfície inadequada, sendo o controle realizado por inspeção visual.

3.3.2 Ligas

Segundo Mariano (2008), a resistência à corrosão do nióbio em diversos meios, incluindo aqueles altamente corrosivos, deve-se, basicamente, pela formação de um filme superficial de óxido, o qual se forma espontaneamente ao ar ou em presença de umidade; ele tem características bastante protetora e fortemente aderentes.

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 ser levada em consideração à faixa de pH, em que 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. (MENEZES, 2007).

3.3.2.1 Nióbio

O nióbio metálico, refratário, possui cor cinza e quando polido, brilha lembrando a platina, de estrutura cúbica de corpo centrado, dúctil e de fácil fabricação e é largamente usado como elemento de liga nos aços ao carbono de baixa liga e alta resistência, aços inoxidáveis e superligas, tendo também propriedades interessantes para ser usado em altas temperaturas. (UENO, 1979).

O Brasil detém 98% das reservas mundiais exploráveis de nióbio e o mundo consome, anualmente, cerca de 90.000 toneladas do minério, totalmente retiradas do Brasil (CBMM, 2011).

O nióbio e suas ligas portam excelente resistência à corrosão em uma ampla variedade de meios corrosivos, como ácidos minerais, ácidos orgânicos, cloretos e meios salinos. Conforme informa Graham (2006), nos últimos anos, o nióbio tem sido usado como proteção catódica em tubulações de produção de óleos, pontes e tanques de estocagem.

A excelente resistência à corrosão do Nb em diversos meios é atribuída à presença de um filme superficial de óxido estável (Nb_2O_5), protetor e fortemente aderente que se forma, instantaneamente, ao ar ou em presença de umidade; ele tem características bastante protetora e fortemente aderentes. (QUELHAS, 2007).

A fina camada de óxido que se forma em sua superfície e que, assume um caráter termodinâmico estável, denominada película passivante, é formada pela adsorção de oxigênio em sua superfície e é identificada como óxido de nióbio (Nb_2O_5), segundo Silva *et al.* (2009).

De aparência branca, o óxido de nióbio apresenta-se na natureza em estado sólido, é estável, insolúvel em água e inerte. Apresenta uma característica anforética, ou seja, se comporta como ácido em meio básico e o contrário em meio ácido. É muito utilizado em processos de catálise como desidratação, hidratação, esterificação, hidrólise, condensação, alquilação e desidrogenação e em reações de oxidação. Nessas reações, o óxido de nióbio é utilizado puro ou como promotor e suporte. (BOLZON, 2007).

A aplicação mais importante do nióbio é como elemento de liga para conferir melhoria das propriedades em produtos de aço, especialmente, nos aços de alta resistência e baixa liga usados na fabricação de automóveis e de tubulações para transmissão de gás sob alta pressão. Ainda há o emprego em superligas que operam a altas temperaturas em turbinas das aeronaves a jato. (MARIANO, 2008).

Dentre os materiais projetados para funcionar por longos períodos em atmosferas altamente oxidantes e corrosivas, submetidos às temperaturas acima de 650°C, estão as chamadas superligas, as quais demandam o segundo maior consumo de nióbio depois da indústria do aço. Dezenas de superligas estão em uso nos mais diversos meios corrosivos ou operando em altas temperaturas. De acordo com Mariano (2008), entre todas, a liga mais importante é a Inconel 718, à base de níquel, contendo de 5,3 a 5,5% de nióbio.

No caso do Nb metálico, forma-se Nb₂O₅. Dado seu alto ponto de fusão, o Nb poderia fundir ou, somente, superaquecer nas pistolas de AT, sendo que as partículas, quando transferidas pelo gás de transporte, oxidam durante a solidificação e/ou resfriamento, algumas rompem no impacto com o substrato e formam outros tipos de óxido (NbO₂, NbO, etc.) apenas com o O₂ do ar do meio ambiente. Para Regis (2011), isso pode acontecer nos processos que utilizam fonte de calor entre 3000 e 6000°C.

O nióbio é capaz de formar intermetálicos de acordo com os elementos a ele associados. Esse metal é bastante utilizado como elemento de liga em aços e como material estrutural sem revestimento, como por exemplo, na fabricação de tubos transportadores de petróleo a longas distâncias, em virtude de sua boa resistência mecânica associada à resistência à corrosão. (FLEISCHER, 1989).

As principais propriedades físicas e mecânicas do nióbio são apresentadas na Tabela 1 e 2.

TABELA 1 - PROPRIEDADES FÍSICAS DO NIÓBIO

PROPRIEDADES	VALORES
Massa atômica	92.9064
Densidade	8,57 g/cm ³
Ponto de fusão	2468°C
Ponto de ebulição	4927°C
Coefficiente de expansão térmica	0,73 x 10 ⁻⁵ (1/°C)
Calor específico	265 J/(Kg°C)
Condutividade térmica	53,7 W/(m°C)
Estrutura cristalina	Cúbica de corpo centrado

FONTE: CBMM (2011)

TABELA 2 - PROPRIEDADES MECÂNICAS

Recozimento	Tensão de tração final	195 MPa
	Tensão de rasgamento	105 MPa
	% Alongação	30%+
	% Redução de área	90%+
Trabalho a frio	Tensão de tração final	585 MPa
	% Alongação	5%
Dureza	Recozido	60 HV
	Trabalhado a frio	150 HV
Módulo elástico	Tensão	103 GPa
	Cisalhamento	37,5 GPa
Temperatura de recristalização		1073 – 1373 K

FONTE: CBMM (2011)

O nióbio metálico é usado como material estrutural na indústria aeroespacial e em tecnologias químicas e nucleares. O extensivo uso do nióbio é em consequência de seu elevado ponto de fusão, resistência preservada em elevadas temperaturas, plasticidade excepcional mesmo em temperaturas criogênicas (200°C), supercondutividade; densidade relativamente baixa quando comparada com outros metais de elevada temperatura, o que assegura notável economia de peso com boa condutividade térmica.

De acordo com Lyakishev (1984), a excelente resistência à corrosão do nióbio em ácidos e outros meios, faz dele um material valioso nas manufaturas de equipamentos químicos e metalúrgicos (aquecedores, agitadores)..

Introdução de oxigênio no nióbio leva a um significativo aumento na força de ligação interatômica, resistência à tração e limite de proporcionalidade, e ainda, a alongação é reduzida. Há também alguma evidência da existência de subóxidos de nióbio Nb_6O , Nb_4O e Nb_2O , resultado da decomposição de solução sólida supersaturada de oxigênio em nióbio a temperaturas abaixo de 600°C. Temperaturas mais altas de decomposição resultam na formação de monóxido de nióbio. (LYAKISHEV, 1984).

O óxido de nióbio amorfo começa a cristalizar em baixa temperatura e apresenta a chamada forma T em, aproximadamente, 500°C. A cristalização ainda

pode ocorrer em alta temperatura, a 830°C, em que a forma apresentada é a M e, por último, a H em alta temperatura. Essas transições polimórficas acontecem lentamente e em temperaturas que ainda não são bem definidas e são irreversíveis. As pesquisas sugerem que, embora três modificações cristalinas aconteçam (as quais têm sido chamadas como $\gamma=T$, $\beta=M$ e $\alpha=H$), as forma β e α são, essencialmente, as mesmas, portanto as transições ocorrem a partir da γ para a α . (NOWAK; ZIOLEK, 2000).

Suas ligas encontram amplo campo de aplicações industriais. Entre as principais aplicações está seu uso como elemento de liga (formador de carbonetos) em aços e em superligas à base de Níquel, como as Inconels e Rene 95, em que ele adquire resistência pela formação de solução sólida, precipitação de carbonetos e formação de fases coerentes. É usado como o principal componente em aplicações que exigem alta resistência em aplicações em temperaturas elevadas, sem a perda de elementos como Tungstênio ou Tântalo. (GRILL, 2007).

Para o autor, o nióbio reage prontamente com a água para formar o óxido de nióbio. Se o óxido forma um filme fino e compacto, como é o caso em água pura e muitas soluções aquosas diluídas, a resistência à corrosão é excelente.

Soluções salinas não atacam, em geral, o Nb, exceto quando ocorre a hidrólise para formar álcalis. O material é resistente à solução de cloretos, mesmo na presença de agentes oxidantes, não é corroído em soluções de cloreto férrico 10% à temperatura ambiente e resiste ao ataque da água do mar. (QUELHAS, 2007).

Grill (2007) destaca que os óxidos NbO e o NbO₂ são instáveis em água e em soluções aquosas, já o Nb₂O₅ apresenta estabilidade termodinâmica em presença de água, ácidos não complexantes, soluções neutras e alcalinas, podendo ser atacado por ácido fluorídrico concentrado formando complexos fluorados ou oxifluorados.

O filme de óxido pode ser o monóxido de nióbio (NbO), dióxido de nióbio (NbO₂) ou ainda, pentóxido de nióbio Nb₂O₅. (D'ALKAINE *et al.*, 1993). O tipo de óxido formado vai depender das condições reacionais em que o metal está exposto.

A camada de óxido serve também para impedir a aceleração do hidrogênio. O hidrogênio monoatômico é facilmente absorvido pelo metal exposto, e se a camada óxida falha na solução aquosa, o nióbio sofrerá fragilização devido à precipitação do hidreto. (GRILL, 2007).

Na presença de oxigênio puro a 390°C, o ataque é severo, causando a fragilização do material por difusão. A 350°C obtém-se a reação do Nb com nitrogênio; a 300°C ele reage com vapor d'água, a 250°C com hidrogênio, dióxido e monóxido de carbono. A 100°C o Nb é inerte a vários gases. (QUELHAS, 2007).

A taxa de oxidação do nióbio é reduzida quando se adiciona elementos de liga como molibdênio, ferro, vanádio, cromo, zircônio, titânio e tungstênio. Em diversas ligas binárias, a taxa vai de um mínimo, e um valor ótimo de concentração de liga é aproximadamente um fator 5 menor que o nióbio. A combinação de elementos de liga, como alumínio e vanádio em níveis de 3% em peso cada, pode ser efetivo na redução da taxa de oxidação por um fator acima de 10. Posterior modificação da liga ternária com Titânio e cromo resulta em adicional resistência à corrosão. (LYAKISHEV, 1984).

O autor afirma que a ductilidade do nióbio permite que outros metais refratários sejam usados na obtenção de ligas à base de nióbio, os quais apresentam elevada resistência em temperatura ambiente e em elevadas temperaturas.

Estudos realizados por Miranda *et al.* (2004), em ensaios de corrosão em autoclave, realizados em temperaturas elevadas, analisaram o desempenho do nióbio, comparativamente, a alguns aços de uso normal em refinarias de petróleo. O meio corrosivo foi um óleo cru com elevado índice de acidez total (1,3 mgKOH/g). Os resultados mostraram a formação de um filme azul de óxido sobre o nióbio (NbO), cujas características são alta aderência, proteção e inércia química ao meio. As taxas de corrosão (0,001mm/ano) foram, no mínimo, 300 vezes inferiores às do aço, o qual obteve o melhor resultado (AISI 410 e 9Cr). O resultado desse trabalho sugere que o óxido de nióbio apresenta elevada probabilidade de performance protetora, uma vez que o filme formado é aderente, não é volumoso e é, quimicamente, inerte em meios corrosivos.

O nióbio pode, efetivamente, aumentar a qualidade de aços austeníticos Cr-Ni pela eliminação da tendência à corrosão intercrystalina. Esse tipo de corrosão envolve esgotamento de cromo nos contornos de grãos devido à formação de carbeto de cromo. Asm (2001) e Lyakishev (1984) lembram que, também sob certas condições, placas galvânicas microscópicas são formadas e suas atividades eletroquímicas na superfície do metal e contornos de grãos resultam na corrosão do metal.

Contudo, Wah (2009) afirma que essa passividade pode ser quebrada por meio de mecanismos eletroquímicos, mecânicos e químicos, removendo a película passivante e deixando o metal susceptível ao processo de fragilização ou corrosão (quando a ocorrência se dá por via química).

O nióbio, em geral, é resistente a diversas soluções químicas, mas essa resistência é afetada pelas propriedades particulares de cada solução. Em soluções salinas, o nióbio perde sua resistência quando essas soluções hidrolisam para a formação de bases. No caso dos ácidos, sua resistência é afetada na presença de ácido clorídrico, em misturas de ácido nítrico e ácido sulfúrico e aos demais ácidos a temperaturas elevadas. Em meio alcalino, o nióbio é atacado por soluções de baixa concentração em elevadas temperaturas (WAH, 2009) e por soluções muito concentradas a baixas temperaturas. (GRAHAM; SUTHERLIN, 2001).

De acordo com os autores, os óxidos de nióbio possuem uma elevada pressão de vapor quando comparados ao metal. A baixa pressão de oxigênio e a elevadas temperaturas, ocorre a perda do metal por evaporação dos óxidos. Esse consumo de oxigênio depende do tempo e pode ocasionar três efeitos. Um deles é a dissolução do oxigênio sem formação de óxido. O outro é a formação de uma camada de Nb_2O_5 como o crescimento de NbO dentro do metal e, por fim, a formação de Nb_2O_5 poroso sobre o metal.

O pentóxido de nióbio pode ser utilizado como revestimento contra corrosão em vários meios, tais como ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido acético, ácido cítrico, formaldeído, ácido fórmico, ácido láctico, ácido tartárico, ácido tricloroacético, soluções salinas entre outros. (SILVA *et al.*, 2009).

3.3.2.2 Alumínio

O alumínio é o terceiro metal mais abundante na crosta terrestre e por suas excelentes propriedades físico-químicas, entre as quais se destacam o baixo peso específico, a alta condutividade térmica e elétrica e a reciclagem, tornou-se o metal não-ferroso mais consumido no mundo. É maleável, dúctil e apto para a mecanização e para a fundição, conforme Abal (2011).

Segundo Coutinho (1980), o alumínio puro (99,5-99,996%) apresenta rede cristalina cúbica de faces centradas; é um metal branco brilhante, leve, dúctil e maleável; possui elevados valores de condutividade térmica e elétrica. Quando polido, possui aspecto prata com grande reflexibilidade. O alumínio líquido dissolve bem o hidrogênio (o que é um dos maiores problemas), entretanto reage com o oxigênio formando alumina (Al_2O_3) em sua superfície; esse óxido preserva o metal de certos meios agressivos. As Tabelas 3 e 4 mostram algumas propriedades do alumínio metálico.

TABELA 3 - ALGUMAS PROPRIEDADES DO ALUMÍNIO METÁLICO

Número atômico	13
Massa atômica	26,9815
Valência	+3
Peso específico	2,7 g/cm ³
Ponto de fusão	660°C
Ponto de ebulição	2450°C
Coefficiente de expansão térmica	$2,31 \times 10^{-5}$ (1/°C)
Calor específico	904 J/(Kg°C)
Condutividade térmica	237 W/(m°C)

FONTE: ABAL (2011)

TABELA 4 - PROPRIEDADES DO ALUMÍNIO.

Liga	Tratamento / (Proc. de fundição)	Limite de resistência (MPa)	Limite de escoamento (MPa)	Alongamento em 50mm (%)	Intervalo solidificação (°C)	Coefficiente de expansão térmica entre 20°C e 300°C ($^{\circ}C \times 10^{-8}$) ⁻¹
Al puro 99,996%	F	70	40	20	660,2-660,2	25,45

FONTE: ABAL (2011)

As superfícies de alumínio possuem elevada afinidade com o oxigênio; logo, o metal é recoberto sempre com uma fina camada de óxido, fato esse que identifica, basicamente, sua estabilidade química. (DIGGLE *et al.*, 1969; BREAKSPERE, 1970; UHLIG, 1990; THOMAS, 2004). Isso o torna um dos materiais mais utilizados para proteção contra a corrosão em diversos meios, entre eles o mais agressivo que é o

meio salino. O processo de passivação do alumínio é espontâneo como anôdo de sacrifício.

O alumínio apresenta um comportamento dual em água do mar, podendo apresentar-se como um material ativo ou passivo. A sua resistência à corrosão está estritamente relacionada às qualidades mais ou menos protetoras da camada ou filme de óxido de alumínio formado na sua superfície (passivação). A qualidade da proteção depende das condições e do tipo em que é formado esse filme de óxido. (POURBAIX,1987).

O zinco foi o primeiro metal utilizado para a proteção contra a corrosão em dutos de petróleo. Sua utilização revolucionou o controle da corrosão *offshore*, reduzindo ao mínimo a manutenção, com plena resistência à corrosão. Todavia, há restrições ambientais à sua utilização dado seus produtos de corrosão serem solúveis em água do mar. Em consequência, o alumínio passou a ser o metal mais utilizado para a metalização, com algumas vantagens adicionais: baixo peso, filme de óxido fortemente aderido na superfície, excelente resistência a poluentes marinhos (GOMES, 2003).

Mariano (2008) afirma que o alumínio é altamente resistente sob diversas condições, principalmente, porque não reage com os ácidos naftênicos. Atualmente, o material que tem apresentado melhor resistência contra corrosão naftênica é o aço aluminizado. Aços ao carbono e inoxidáveis recobertos com Al por diferentes processos tem encontrado crescente aplicação para resistência à corrosão naftênica.

Existe na literatura referência feita à utilização do Al depositado por AT como camadas protetoras ao aço em meios atmosféricos marítimos, pela formação de uma película de óxido protetora, sendo que, em alguns casos, se utiliza, adicionalmente, pintura para conferir ao revestimento maior resistência à corrosão. Também é reportado que camadas da liga AlZn depositadas por AT, além do mecanismo básico de proteção por barreira, os revestimentos podem dar proteção por outros meios, tais como proteção catódica e passivação. (BRASIL, 2003).

Menezes (2007) relata os resultados realizados com revestimentos de alumínio submetidos à corrosão marinha, em que foi comprovado que esse elemento não conseguiu impedir totalmente a corrosão.

Gomes (2003), nos estudos realizados em dutos de petróleo, pesquisou o revestimento de Al por aspersão à plasma *spray* e demonstrou a sua eficiência na

proteção à CST de aço de alta resistência mecânica, imerso em água do mar sintética, no potencial livre de corrosão e concluiu que o revestimento de Al demonstra ser eficiente na proteção à CST.

Estudos realizados por Garthand (1997) e Sampson (1997) indicam que revestimentos de alumínio e zinco são recomendados para proteção contra corrosão marítima, tendo vida útil superior há 20 anos.

O alumínio, revestido nos aços em ambientes marítimos, é, geralmente, Al comercialmente puro ou uma liga de Al com 5% de Mg, adicionado para diminuir o potencial de corrosão do revestimento. (GOMES, 2003).

A pesquisa realizada por Oliveira (2006) conclui que não foram observadas trincas na superfície de alumínio aspergido termicamente à chama no aço AISI 304L submetido a vários meios contendo hidrogênio, concluindo que o revestimento não fragiliza na presença de hidrogênio.

O alumínio, revestido nos aços com cromo, formam películas extremamente estáveis; entretanto, outros fatores também influenciam na capacidade protetora, ou seja, na resistência a oxidação apresentada pelo filme, tais como, alto grau de aderência entre o filme e o metal, coeficientes de expansões térmicas compatíveis (semelhantes) entre o filme e o metal, óxido de elevado ponto de fusão e boa plasticidade em alta temperatura.

O alumínio apresenta um comportamento dual em água do mar. Frequentemente, é mencionado como um material ativo (muito reativo). A sua resistência à corrosão está estritamente relacionada às qualidades mais ou menos protetoras da camada ou filme de óxido de alumínio formado na sua superfície, a passivação. (DIGGLE *et al.*, 1969; FOLEY, 1986). Segundo Pourbaix (1987), essa qualidade de proteção depende das condições em que é formado esse filme óxido. A maioria dos metais e ligas são passivados em presença de um meio básico, com exceção dos metais anfóteros, entre eles o alumínio.

Quando há a presença de água ou umidade, pode ocorrer o aparecimento de diferentes formas dos óxidos hidratados ou hidróxidos, dependendo das condições. Além disso, pode haver diversas fases cristalográficas, as quais distinguem isômeros. Ainda esses compostos de alumínio podem apresentar-se em formas cristalinas ou amorfas. O termo alumina é, frequentemente, utilizado na literatura e, comumente, identificado sob diversas formas. Os óxidos hidratados são menos protetores que os óxidos de alumínio desidratados. Essa película de óxido de

alumínio é, geralmente, considerada com uma estrutura em camadas, uma camada de barreira amorfa anidra no contato com o metal e uma camada hidratada, resultando da hidrólise superficial do óxido anterior. (REBOULT; WAENER; BAROUX, 1997).

3.3.2.3 Sistema NbAl

Nem todas as combinações entre metais são chamadas ligas. Quando eles estão combinados em uma proporção fixa, como num composto químico, são chamados de intermetálicos.

Para promover o desenvolvimento de camadas protetoras de óxido na superfície do material, a mistura relevante de materiais deve ser considerada durante os processos de produção. (MORETO, 2008).

Materiais intermetálicos, visto em Westbrook e Fleicher (1994), são compostos formados por dois ou mais metais em proporções bem definidas, esses elementos produzirão uma nova fase com composição, estrutura cristalina e propriedades próprias, os quais tem uma características de estrutura cristalina ordenada próximas ao ponto de fusão. Geralmente, esses apresentam elevado ponto de fusão e alta resistência à deformação. A capacidade de trabalho às altas temperaturas dos intermetálicos é, infelizmente, acompanhada por suas baixas tenacidades e dureza em relação à temperatura ambiente.

Os compostos intermetálicos, observados na (FIGURA 13), apresentam propriedades muito atrativas a elevadas temperaturas, resistência mecânica, rigidez, resistência a corrosão, já que sua estrutura ordenada reduz a mobilidade das discordâncias, assim como os processos de difusão, promovendo uma elevada resistência à deformação nessas condições. (RAGHU, 2007).

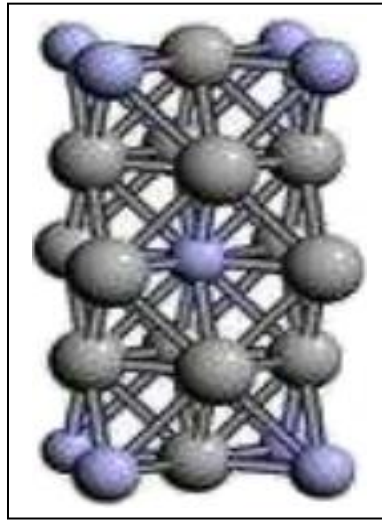


FIGURA 13 – ESTRUTURA CRISTALINA DO INTERMETÁLICO NBAL
FONTE: RAGHU (2007)

Uma previsão aproximada das composições químicas capazes de formar os intermetálicos Nb_3Al , Nb_2Al e $NbAl_3$ é possível de ser feita com o auxílio do diagrama binário NbAl, porém, deve-se levar sempre em consideração sua restrição de utilização, por tratar de um diagrama, o qual pressupõe que o resfriamento ocorra dentro do equilíbrio. (GRAF, 2009; MOSTAAN; KARIMZADEH.; ABBASI, 2010).

O diagrama NbAl, conforme (FIGURA 14), apresenta as faixas de composição em que ocorre a formação dos intermetálicos Nb_3Al (6 a 7,5%wt%Al), Nb_2Al (11,5 a 13%wt%Al), e $NbAl_3$ (46 a 47,5%wt%Al). (ASM HANDBOOK, 1992).

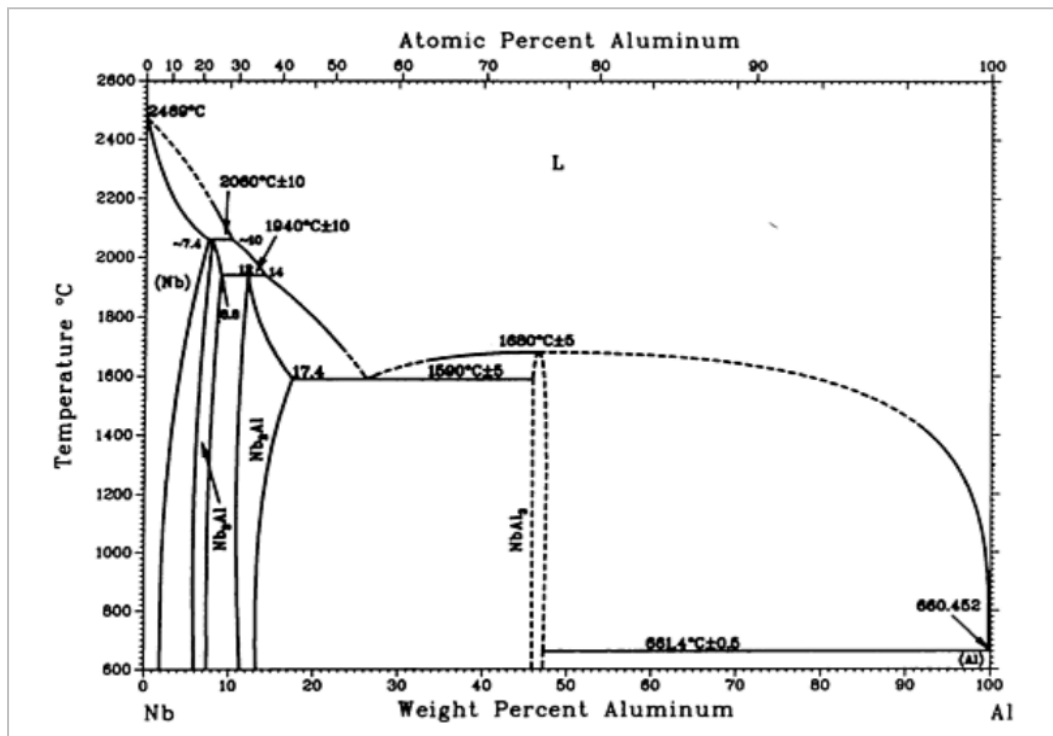


FIGURA 14 – DIAGRAMA DE FASES NBAL
 FONTE: ASM HANDBOOK (1992)

Os intermetálicos Nb₃Al apresentam estrutura com elevado ponto de fusão (2060°C), possuem maior tolerância à deformação mecânica, elevada dureza, boa ductilidade em relação à fase sigma Nb₂Al e a solução sólida β NbAl. Apresentam baixa solubilidade, isto é, estão presentes em faixas de composição muito próximas à estequiometria e pequenas variações nos teores de alumínio são suficientes para tornar a fase instável (BUTA; SUMPTION; COLLINGS, 2003). A solução sólida NbAl, adjacente à região na qual aparece o composto Nb₃Al, apresenta baixa ductilidade e baixa tenacidade a temperatura ambiente.

Esse comportamento deve-se, provavelmente, à alta temperatura de transição dúctil-frágil, que para o NbAl está em torno de 1000°C (SOLOMON, 1993).

O sistema NbAl atrai grande interesse dos pesquisadores devido às propriedades dos principais intermetálicos formados por este sistema: Nb₃Al e NbAl₃. As ligas do sistema NbAl mostram resistência à oxidação e ao desgaste, estabilidade a altas temperaturas (YOO; HWANG; LEE, 2000).

Os intermetálicos expõem estabilidade quando expostos às elevadas temperaturas (700°C até 1000°C), ou seja, mantêm sua estrutura ordenada de longo alcance inalterada, não apresentando sensibilidade a nenhum mecanismo de

difusão que possa provocar alterações de morfologia e/ou composição química das fases presentes, ou até mesmo, dissolução ou o aparecimento de fases. Essa característica confere a esses materiais elevada resistência mecânica (GRAF, 2009).

Os intermetálicos $NbAl_3$ (trialumineto de nióbio) dispõem ponto de fusão inferior aos intermetálicos Nb_3Al e Nb_2Al ($1650^\circ C$), baixa densidade ($4,54g/cm^3$) e excelente resistência à oxidação. Apresentam elevada resistência mecânica a altas temperaturas, que pode ser, segundo alguns autores (LEE *et al.*, 2000), inclusive superior aos aluminóides de níquel $NiAl$ e Ni_3Al . Essas características evidenciam o grande potencial desse composto para aplicações envolvendo ambientes oxidantes a altas temperaturas.

Os compostos do sistema binário $NbAl$ encontram-se entre os intermetálicos que têm sido considerados como prováveis substitutos de superligas em aplicações envolvendo altas temperaturas (BARTH; *et al.*, 1998).

Yoo, Hwang e Lee (2000) comprovaram que é possível obter compostos intermetálicos de Nb_3Al e outros intermetálicos, tais como Nb_2Al e $NbAl_3$, em temperaturas de recozimento de aproximadamente $825^\circ C$ por um período de exposição de até 2 horas.

Kachelmyer, Rogachev e Varma (1995) afirmam que, em virtude dessas características, o $NbAl_3$ era, antigamente, utilizado como camada resistente à oxidação em algumas ligas de nióbio, encontrando, atualmente, aplicações potenciais na indústria aeroespacial.

Entre os compostos intermetálicos, o $NbAl_3$ é considerado um candidato promissor e potencial para aplicações em temperaturas elevadas, decorrente de suas propriedades. (BARTH *et al.*, 1998). Entretanto, em razão a significativa diferença de ponto de fusão dos elementos constituintes, os métodos convencionais de obtenção desse composto (fusão a arco ou indução, metalurgia do pó associada à fusão, entre outros) revelam muitas dificuldades, demandando o uso de equipamentos caros e complexos, além de requerer longos tempos de processamento. (SCHACKELFORD; ALEXANDER, 2001).

Nesse contexto, a obtenção do processo $NbAl_3$ via síntese por reações químicas exotérmicas (conhecidas com reações de combustão), as quais dependem da entalpia de formação dos produtos, apresenta-se como um método alternativo de grande interesse por envolver equipamentos mas simples e baratos, menor tempo de processamento e economia de energia, possibilitando ainda maior flexibilidade no

controle da composição e microestruturas dos materiais obtidos mediante a manipulação das variáveis pertinentes ao processo. (PATIL; ARUNA; MIMANI, 2002).

Uma desvantagem apresentada por esses intermetálicos é a elevada fragilidade à temperatura ambiente. Contudo, a ductilidade desses materiais pode ser melhorada pela adição de um terceiro elemento de liga – como no caso do Ni_3Al policristalino descrito no item anterior –, resultando em uma substancial melhoria de suas propriedades mecânicas. (KACHELMYER; ROGACHEV; VARMA, 1995; LEAL; ROCHA, 2001).

Graf (2009) realizou um amplo estudo sobre desenvolvimento de revestimentos $NbAl$ por PTA, concluindo que após a exposição a elevadas temperaturas, o revestimento processado a partir da mistura de pós contendo 40%wtAl apresentou estabilidade de dureza, porém baixa resistência à oxidação, medida pela perda de espessura. Esse comportamento foi associado à maior área de contorno de fases que facilita a difusão do oxigênio na estrutura mais refinada do revestimento processado com a mistura de pós.

Chung *et al.* (2002) indica que compostos do sistema intermetálico $NbAl$ apresentam alto potencial para substituir o Ni e superligas.

Aluminetos de nióbio, particularmente, Nb_3Al e $NbAl_3$, recebem considerável atenção como materiais usados em alta temperatura, em virtude de seu alto ponto de fusão, densidade relativamente baixa, alta resistência, e oxidação e excelente resistência à fluência. (YEH; WANG, 2009). Os intermetálicos Nb_3Al e $NbAl_3$ do sistema $NbAl$, não apresentam tendência a reação ordem/desordem, vista em outros sistemas de intermetálicos. Dessa forma, intermetálicos do sistema $NbAl$ do tipo Nb_3Al e $NbAl_3$, demonstram enorme potencial na formação de revestimentos de elevada dureza estáveis a altas temperaturas.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Essa pesquisa procurou evidenciar, a partir de uma metodologia experimental, como misturas de NbAl depositados por aspersion térmica à chama podem contribuir para reduzir os problemas de corrosão sob tensão em tubulações da indústria petrolífera.

A metodologia compreende quatro etapas gerais. A primeira refere-se à preparação dos substratos a serem aspergidos. A preparação da superfície do aço inoxidável AISI 304L na forma de chapa e tubo, a qual deve ter limpeza adequada e de uma faixa de rugosidade que permita elevada aderência e coesão dos revestimentos depositados. Na segunda etapa, está a preparação das misturas, a qual consiste em atividades de secagem, peneiramento, mistura, visto que é importante a obtenção de uma granulometria adequada de ambos os materiais, para garantir uma adequada distribuição do Nb e do Al durante a deposição, para permitir um revestimento homogêneo com formação do intermetálico esperada.

A terceira etapa corresponde à deposição por meio do processo à chama das misturas preparadas. A importância dessa etapa está no fato de se obter um revestimento com procedimento qualificado, o que é validado a partir do ensaio de dobramento. Esse permite determinar se os parâmetros utilizados são adequados para a obtenção da aderência do revestimento depositado ao metal base.

A quarta etapa compreende os ensaios de laboratório, os quais serviram como critério para avaliação da corrosividade e identificação da composição da mistura; serviram, ainda, para compreender os mecanismos de corrosão e estabilidade térmica, permitindo eleger aquele revestimento com maior capacidade de proteção contra a corrosão em função dos critérios de avaliação discutidos na literatura.

4.1 ATIVIDADES EXPERIMENTAIS

Para que haja contribuição nos estudos, o trabalho proposto abrange as atividades descritas a seguir:

- i. definição da composição química do revestimento através do diagrama de NbAl;
- ii. determinação dos parâmetros de jateamento abrasivo para a obtenção de limpeza (Sa3) e rugosidade (Ra) do substrato de aço AISI 304L;
- iii. preparação das misturas com granulometria homogênea;
- iv. deposição das ligas com procedimento qualificado;
- v. codificação dos corpos de prova para o estudo dos parâmetros, aderência e porosidade, e fotografados para melhor identificação;
- vi. caracterização dos revestimentos produzidos pelos processos de aspersão térmica;
- vii. verificação da resistência à CST, em duas diferentes temperaturas;
- viii. definição e avaliação da influência da temperatura, do ensaio, no processo de corrosão;
- ix. análise dos dados.
- x. elaboração do relato, com discussão e conclusões.

4.1.1 Metal de base (substrato)

Para avaliar a susceptibilidade à corrosão sob tensão em altas temperaturas, foi utilizado o aço austenítico AISI 304L, por tratar-se de um dos materiais mais utilizados na fabricação de tubulações sujeitas à corrosão e que trabalham à quente.

Abaixo, estão relacionadas as propriedades mecânicas mais representativas para esse aço:

TABELA 5 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DO AÇO AISI 304L.

PROPRIEDADES	VALORES
Limite de escoamento	300 MPa
Limite de resistência	627 MPa
Alongamento em 2 in	51,0%

FONTE: O autor

Na Tabela 6, apresenta-se a composição química do aço AISI 304L, que foi utilizado:

TABELA 6 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% EM PESO) DO METAL AISI 304L

LIGA	ELEMENTO QUÍMICO PRESENTE (%)						
	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S
304L	0,029	1,79	0,44	18,17	8,08	0,025	0,004

4.1.2 Definição das misturas de nióbio e de alumínio.

As proporções de Nb50wt%Al e Nb30wt%Al foram determinadas, previamente, por meio do diagrama de NbAl. Essas proporções foram escolhidas, pois são propícias à formação do intermetálico NbAl₃.

4.1.3 Preparação das misturas

O processo de peneiramento automático foi realizado com equipamento, visto na (FIGURA 15), CT-025 da marca Vibrotech.



FIGURA 15 – EQUIPAMENTO PARA PENEIRAMENTO
 FONTE: O autor.

Os pós utilizados apresentaram granulometria entre 45 e 60 μm . Essa faixa granulométrica foi escolhida, já que a utilização de pós de menor granulometria, visto em Mariano (2008), obstruíram o sistema de alimentação do equipamento, e pós com faixa granulométrica maior não passaram por tal sistema.

Após o processo de peneiramento, as misturas foram obtidas por intermédio da pesagem com balança de precisão, com capacidade de 210 g e 0,0001 g de precisão.

Os mesmos foram secos em estufa a 120°C e, em seguida, misturados em um dispositivo metálico tipo Y, rotacionado em um torno mecânico a 50 rpm por 2 horas. Após esse procedimento, foram armazenados na estufa por pelo menos 48h, para ficarem completamente secos, para posterior utilização no processo de deposição.

4.1.4 Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova para as análises metalográficas, microscopia eletrônica, difratometria de raios-X e estabilidade térmica foram cortados com as dimensões de 20 x 20 x 1,25 mm. Já os corpos de prova para os ensaios de dobramento foram cortados com as dimensões de 75 x 50 x 1,25 mm (conforme a norma Petrobrás N2568), enquanto os corpos de prova para os ensaios de corrosão sob tensão foram cortados com as dimensões de \varnothing 50 x 10 x 3,05 mm.

A resistência mecânica de um revestimento efetuado por AT depende da aderência entre a camada e o substrato, bem como da coesão entre as partículas depositadas. É um requisito essencial para o bom desempenho do revestimento, pois não é suficiente ter uma camada com espessura ideal e livre de poros se a mesma não tem aderência adequada.

Assim, após a limpeza do substrato, foi realizado o jateamento abrasivo com óxido de Al branco (granulometria 30 / Alundum 38 A) em câmara de jateamento da marca CMV. O grau de limpeza Sa3 foi obtido por comparação com os padrões de qualidade superficial publicados pela norma NACE RMN – 0170, Petrobrás N2568 e ASTM C633-79.

A Tabela 7 apresenta as condições de operação de jateamento abrasivo utilizadas neste trabalho. Após o jateamento as peças foram acondicionadas em estufa a 60°C ($\pm 5^\circ\text{C}$) por pelo menos 24 horas e retiradas no momento da deposição.

TABELA 7 - CONDIÇÕES DE JATEAMENTO DOS CORPOS DE PROVA A SEREM REVESTIDOS

CONDIÇÃO	VALORES EMPREGADOS
Abrasivo	Óxido de alumínio branco #30 mesh
Tipo de jato empregado	Jato por pressão
Pressão de jateamento	80-90 psi
Distância de jateamento	120-150 mm
Rugosidade mínima a ser obtida	4,0 $\mu\text{m Ra}$

FONTE: O autor

Preaquecimento: do ponto de vista da limpeza, o pré-aquecimento visa a proporcionar a queima e volatilização das graxas, óleos e umidade retidos na superfície do metal. As temperaturas variam de 90°C à 150°C, porém, nesse trabalho, foi realizado na superfície jateada à temperatura 200°C, para favorecer a redução das tensões internas, permitir um maior tempo para que atue o mecanismo de molhamento das partículas aspergidas, o que por sua vez, influencia na aderência e coesão da camada aspergida.

Rugosidade: as medições de rugosidade do substrato após jateamento abrasivo foram realizadas por um rugosímetro portátil, com apalpador de contato mecânico, marca Mitutoyo, modelo SJ201, com capacidade de medição entre 0,05 e 15 $\mu\text{m Ra}$.

4.1.4.1 Identificação dos corpos de prova

Após a preparação, por meio do corte e jateamento, todas as amostras foram identificadas conforme as tabelas abaixo.

Legenda:

- A – Temperatura ambiente;

- PA – Pré-aquecimento;
- PPA – Pré e pós-aquecimento;
- Mistura Nb30wt%Al: 30/70;
- Mistura Nb50wt%Al: 50/50.

TABELA 8 - CONDIÇÕES DE TEMPERATURA DOS SUBSTRATOS A SEREM REVESTIDOS

TABELA COM AS CONDIÇÕES DE IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS: DOBRAMENTO - MICROSCOPIA - MEV/EDS – ESTABILIDADE TÉRMICA									
AMOSTRAS	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
CONDIÇÃO	A	A	A	PA	PA	PA	PPA	PPA	PPA
MISTURA	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70
AMOSTRAS	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16	A17	A18
CONDIÇÃO	A	A	A	PA	PA	PA	PPA	PPA	PPA
MISTURA	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50

FONTE: O autor

TABELA 9 - CONDIÇÕES DE TEMPERATURA DOS SUBSTRATOS A SEREM SUBMETIDOS AO ENSAIO DE CORROSÃO

TABELA COM IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS – CST – DRX – MEV/EDS									
AMOSTRAS	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
CONDIÇÃO	A	A	A	PA	PA	PA	PPA	PPA	PPA
MISTURA	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70
AMOSTRAS	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18
CONDIÇÃO	A	A	A	PA	PA	PA	PPA	PPA	PPA
MISTURA	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50
AMOSTRAS	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27
CONDIÇÃO	A	A	A	PA	PA	PA	PPA	PPA	PPA
MISTURA	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70
AMOSTRAS	C28	C29	C30	C31	C32	C33	C34	C35	C36
CONDIÇÃO	A	A	A	PA	PA	PA	PPA	PPA	PPA
MISTURA	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50

FONTE: O autor

4.1.5 Deposição do revestimento

A liga metálica foi aplicada pelo processo à chama oxiacetilênica. Equipamento utilizado: a pistola utilizada foi da marca da marca Sulzer Metco, com a

pistola modelo 6P-II. Esse equipamento está disponível no Laboratório de Aspersão Térmica da UFPR. A (FIGURA 16) mostra o equipamento utilizado.

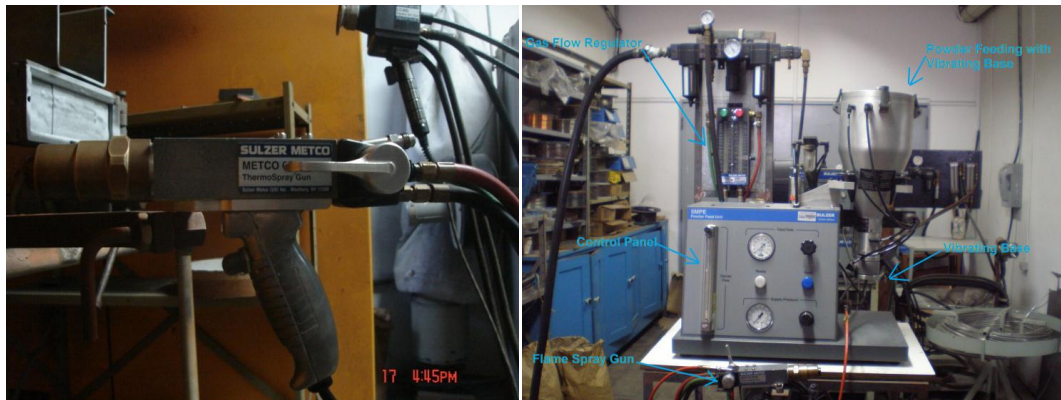


FIGURA 16 – EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA O PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DAS MISTURAS
FONTE: O autor

Conforme estudado por Paredes (1998), um dos parâmetros a ser observado foi o pré-aquecimento, em que foi realizado com o intuito de retardar o resfriamento das partículas para melhorar o contato substrato/partícula e promover maior adesão mecânica e melhora da coesão.

A temperatura dos corpos de prova ($200^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$) foi medida usando termômetro digital a laser marca RAYTEK, modelo MX-2 16 PT, variação de -32°C até 900°C .

A definição dos parâmetros de aplicação ocorreu a partir de recomendações do fabricante, Suzer Metco, com relação ao potencial máximo do equipamento e estudo preliminar estabelecido, conforme mostra a Tabela 10. Além de serem utilizadas referências bibliográficas e normas, tais como: Petrobrás N2568 e ASTM C633-79.

TABELA 10 - PARÂMETROS DO PROCESSO À 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	100 mm – 150 mm – 250 mm
Ambiente	25°C ±2°
Pré-aquecimento	200°C ±5°
Pós-aquecimento	200°C ±5°

Após a preparação das amostras, foi realizada a deposição do nióbio e alumínio com as duas misturas.

Visando a adequar e a aferir os parâmetros empregados; utilizou-se o recurso dos fatoriais fracionados, ou seja, frações de experimentos completos onde todos os fatores variam simultaneamente segundo um plano escolhido. Paredes (1998) relata que uma boa escolha resulta na possibilidade da determinação da influência de cada parâmetro e da combinação dos mesmos. Isso se traduz em um experimento mais eficiente. Por eficiente, nesse caso, entende-se como uma boa precisão dos resultados aliada a um número bem menor de observações ou ensaios.

4.2 ENSAIOS

O processo corrosivo depende da combinação entre propriedades do metal e do meio ao qual está exposto. Portanto, não existe um ensaio universal de corrosão para todos os propósitos. Os fatos associados tanto ao metal quanto ao meio devem ser considerados e controlados para que se estabeleçam as condições apropriadas de exposição durante os testes. Para avaliação da CST foram desenvolvidos ensaios em laboratório.

Os ensaios utilizados foram dobramento, estabilidade à alta temperatura e CST. A caracterização morfológica e as medidas de espessura de camada foram realizadas, respectivamente, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medição direta com paquímetro.

4.2.1 Ensaio de dobramento

A resistência mecânica de um revestimento efetuado por aspersão térmica depende da aderência entre a camada e o substrato, bem como da coesão entre as partículas depositadas. Como verificado na literatura (PAREDES, 1998), existem numerosos e diversificados testes para determinação da aderência de camadas depositadas por aspersão térmica. Nessa pesquisa, foi aplicado o ensaio padronizado de dobramento para determinar qualitativamente a aderência e a qualidade das camadas, seguindo o que a norma Petrobras N-2568 recomenda.

O ensaio foi realizado em 30 amostras revestidas com nióbio e alumínio. Foram realizados em cinco corpos (para cada parâmetro e liga) de prova de dimensões 1,25 x 50 x 75 mm, velocidade de avanço de 1,25 x 10⁻³ m/s, diâmetro de cutelo de 13 mm, diâmetro de apoios de 32 mm, distância entre apoios de 22 mm e ângulo de dobramento de 180°. (Petrobras N-2568).

O ensaio utilizou o equipamento montado no Laboratório de Aspersão térmica da UFPR, visto na (FIGURA 17), seguindo as recomendações da norma MIL 2138A e PETROBRAS N-2568.



FIGURA 17 – DISPOSITIVO UTILIZADO PARA O ENSAIO DE DOBRAMENTO
FONTE: O autor

4.2.2 Microscopia ótica

A caracterização por microscopia ótica foi realizada em um microscópio Olympus BX60, com aquisição de imagens pela câmera digital marca Evolution 5.0, com captura de imagens em 1280 x 1024 com formato de cores 24-bits. As imagens foram convertidas para o formato tons de cinza de 8-bits, sendo então calibradas e ajustadas com o software de análise de imagens "Image Express".

Para a realização das análises via microscopia ótica, as amostras foram preparadas a partir de lixas rotativas mesh #100 a #1200. Após o lixamento, as amostras foram polidas com pasta de diamante ou alumina 1,0 μm , seguido de polimento com pasta de diamante 0,5 μm . Os processos de lixamento e polimento realizados foram conduzidos de forma a não promover alargamento dos poros, minimizando distorções nas medidas de porosidade e fração em área de óxidos.

Após esses procedimentos, foram realizados os seguintes ensaios pela microscopia ótica: medições das espessuras das camadas aspergidas e fração de área de óxidos e poros nos revestimentos aspergidos.

4.2.3 Estabilidade térmica

Análise térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada.

Como o tempo e a temperatura estão relacionados de maneira inversa, o material foi submetido à temperatura mais alta para com isso diminuir o tempo de exposição. A etapa consistiu em submeter às amostras à temperatura de 850°C por um período de tempo de 6h. Após o ensaio, foram efetuadas as medições de massa nos revestimentos para verificar a presença de óxidos após o período de exposição. Em uma segunda etapa, foram realizadas as caracterizações por MEV. Em todos os

testes, cada um dos revestimentos permaneceu no forno, sem atmosfera controlada, pelo período determinado e foi resfriado no próprio forno.

A seguir, a (FIGURA 18) mostra o forno utilizado para os ensaios.

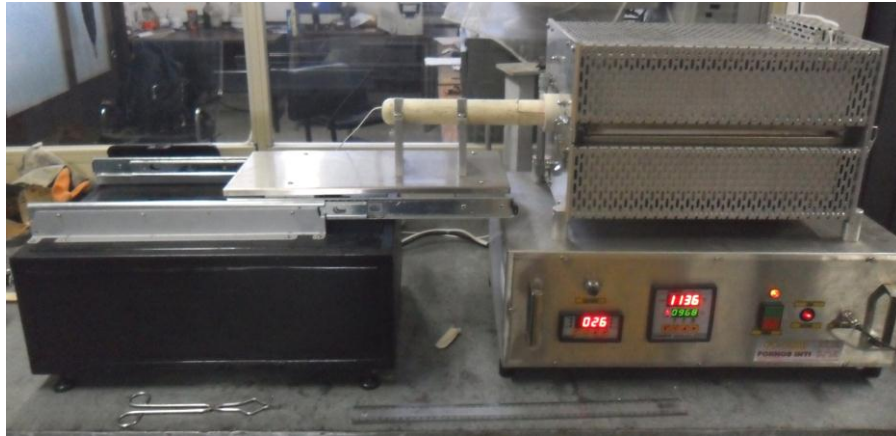


FIGURA 18 - FORNO DE CICLAGEM TÉRMICA
FONTE: O autor

4.2.4 Ensaio de CST

O ensaio consiste na simulação da corrosão do tubo com os corpos de prova, em forma de anéis, expostos em um ambiente corrosivo, usualmente em ambiente contendo cloretos, submetido a determinada temperatura, por até 700 horas, avaliando a influência das tensões na propagação de trincas. (ASTM G30, 1997).

O substrato foi confeccionado na forma tubular, conforme apresneta a (FIGURA 19), sendo o total de 36 amostras, com as dimensões já relatadas, e sendo 3 corpos de prova para cada parâmetro de processo.

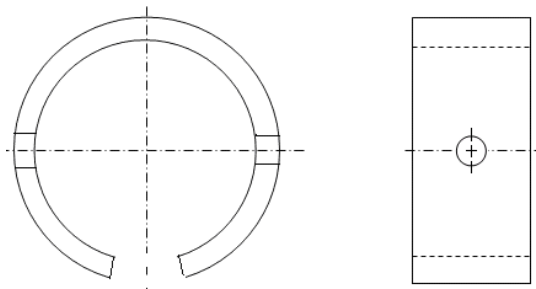


FIGURA 19 - ANEL SECCIONADO DE AISI 304L
FONTE: O autor

Para o cálculo e definição da tensão circunferencial com geometria simples foi utilizado o método de deflexão (BRASIL, 2003), a partir da equação abaixo:

$$\sigma = El * t_p \left(\frac{1}{D_o} - \frac{1}{D_f} \right)$$

em que:

σ = tensão residual (MPa);

El = módulo de elasticidade (193 GPa ou 28,0 x 1000000 psi, para o aço inoxidável);

t_p = espessura da parede do tubo;

D_o = diâmetro externo inicial;

D_f = diâmetro externo final.

Todos os corpos de prova foram tencionados com 240 MPa, por meio da redução do diâmetro externo do corpo de prova, medido com o paquímetro da marca Mitutoyo, com capacidade de 300 mm e resolução de 0,01 mm e fixados com parafuso e porca M6.

A etapa posterior foi a de submissão dos corpos de prova a uma condição de exposição ao ambiente corrosivo, em água do mar preparada conforme a norma ASTM D1141. Para a temperatura de 100°C, foi utilizado um selante do tipo epóxi nas regiões sem revestimento nas amostras de 1 a 18.

Após o isolamento das regiões sem revestimento, os corpos de provas foram submetidos à exposição em água do mar, por um período de 700 horas, à temperatura de 100°C em uma panela de pressão elétrica.

O motivo para a escolha da temperatura de 100°C; foi a limitação do equipamento e do selante, além de dados das literaturas que relatam o início do processo a partir de 60°C.

O aquecimento nas superfícies das amostras foi realizado, para as primeiras 18 amostras, por intermédio da panela elétrica, vista na (FIGURA 20), contendo 6 litros de água do mar. A temperatura foi estabilizada em 100°C. Os corpos de prova ficaram imersos na solução por um período de 700 horas. O controle de temperatura

é feito por termo-controlador e válvula de pressão, com variação de $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Nesse período, a água foi reposta duas vezes.

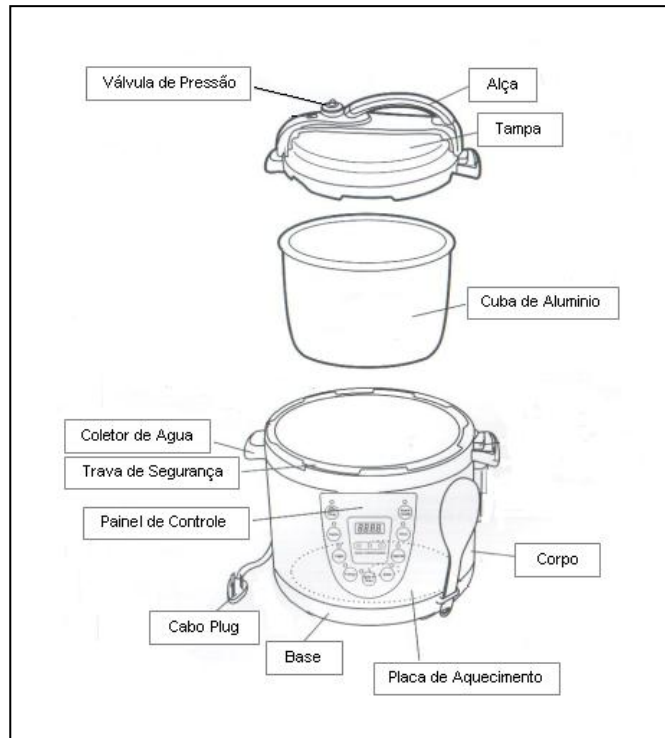


FIGURA 20 – PAINEL DE PRESSÃO ELÉTRICA UTILIZADA NO ENSAIO À TEMPERATURA DE 100°C
 FONTE: O autor

A partir da fixação do corpo de prova por meio de parafuso e porca, conforme mostra a (FIGURA 21), é gerada a redução do diâmetro e, conseqüentemente, um tensionamento na região “A” da amostra e, além disso, com o aquecimento os corpos de prova se dilatam de forma a aumentar o diâmetro externo. Essa dilatação gera um aumento no tensionamento, visto que a fixação esta restringindo o aumento.

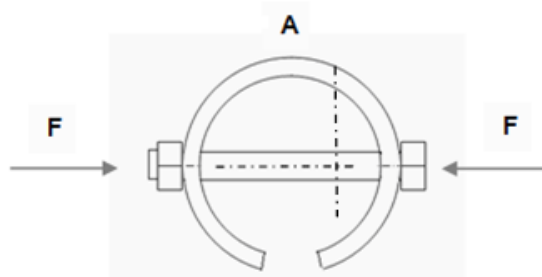


FIGURA 21 - ESQUEMA DE TENSIONAMENTO DO ANEL REVESTIDO
 FONTE: O autor

Já para as amostras de 19 a 36 o procedimento foi o aquecimento à temperatura de 250°C, em que foi utilizado como fonte de calor um forno, visto na (FIGURA 22), da marca Labstore, disponível no laboratório de aspensão térmica da UFPR. Os corpos de prova ficaram expostos por 15 horas e retirados a cada hora para a deposição da água do mar por meio de um dosador com 20 ml de água do mar. O controle de temperatura foi feito por termo-controlador, com variação de $\pm 1^\circ\text{C}$. A (FIGURA 23) mostra esquematicamente o processo.



FIGURA 22 – FORNO UTILIZADO PARA O AQUECIMENTO DOS CORPOS DE PROVA
FONTE: O autor

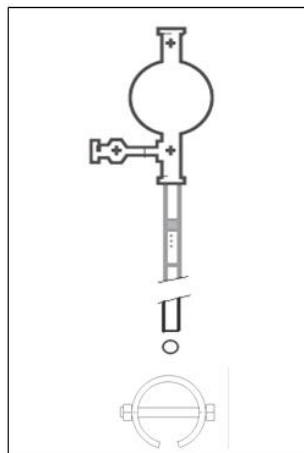


FIGURA 23 - ESQUEMA DE APLICAÇÃO DO MEIO CORROSIVO SOBRE O ANEL REVESTIDO E TENSIONADO
FONTE: O autor

Os corpos de prova, nesse segundo ensaio, foram aquecidos até atingir a temperatura de análise por um período de 1 hora e, em seguida, removidos um a um. Posteriormente, foi aplicada uma dosagem 20 ml/min, da solução de água do mar, com o auxílio de uma pipeta.

Após a dosagem da solução, os corpos de prova foram, novamente, posicionados no forno por um período de 1 hora. O procedimento foi repetido, para cada amostra por um período de 15 horas consecutivas.

4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura

Para identificar as características da morfologia dos revestimentos aspergidos pelo processo à chama oxiacetilênica foi utilizada a análise MEV em 18 amostras revestidas, antes do ensaio de corrosão e 24 amostras após o ensaio de corrosão. Os corpos de prova utilizados na análise de microscopia eletrônica foram apenas seccionados para obtenção de amostras com tamanho adequado. Foi feita a análise estrutural microestrutural do revestimento analisando os elementos da mistura, via EDS (espectroscopia de energia dispersiva). Não foi realizado lixamento ou polimento. As superfícies observadas não foram atacadas quimicamente e as imagens serão 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 imagens obtidas no microscópio e o software Clemex Version 3.5 foi utilizado para quantificar os poros e vazios. A melhor qualidade dos revestimentos foi verificada por intermédio da quantidade de poros existentes.

Os percentuais volumétricos da porosidade dos revestimentos foram quantificados a partir de contagem conforme os critérios estabelecidos na Norma ASTM E 502-02.

4.2.6 Difractometria de Raio X (DRX)

Para o DRX, o equipamento utilizado, observado na (FIGURA 24), foi da marca Shimadzu D700; com varredura de 30° a 90° , com escala de 2θ e velocidade de $1^\circ/\text{min}$; localizado no laboratório de Física da UFPR.

A análise por DRX visa a identificar os compostos cristalinos presentes nos copos de provas, comparando-os com o banco de dados contendo informações cristalográficas básicas e algumas propriedades físicas de compostos cristalinos.



FIGURA 24 – EQUIPAMENTO DE DRX
FONTE: O autor

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO

Os substratos sofreram o processo recomendado para obtenção da rugosidade superficial necessários à aderência do revestimento e limpeza por meio do jateamento de abrasivo, o qual garantiu a limpeza grau Sa3, norma NACE RMN – 01/70. O jateamento produziu uma superfície rugosa, isenta de carepas ou qualquer material que pudesse comprometer o desempenho do revestimento.

Foram feitas três medidas de rugosidade nas amostras em forma de chapa logo após o processo de jateamento. A Tabela 11 e o Gráfico 1 mostram a média, em $\mu\text{m Ra}$, das amostras.

TABELA 11 – RUGOSIDADE DOS CORPOS DE PROVA

RUGOSIDADE MEDIA ($\mu\text{m Ra}$)	IDENTIFICAÇÃO					
	1	2	3	4	5	6
	4,28	4,34	4,35	4,02	4,24	4,64
	7	8	9	10	11	12
	4,95	5,09	5,16	4,11	4,71	5,02
	13	14	15	16	17	18
	4,36	4,44	4,72	4,28	4,16	4,28

A média da rugosidade Ra é de $4,51 \mu\text{m}$, com desvio padrão médio de $0,31 \mu\text{m}$, comparável com a literatura (TERRES, 2006), que obteve rugosidade Ra $4,99 \mu\text{m}$.

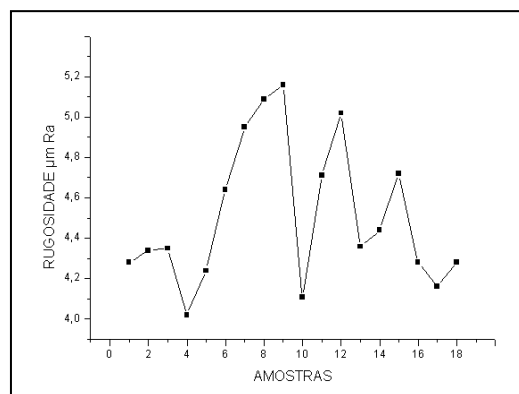


Gráfico 1 - Gráfico da variação da rugosidade dos substratos
 FONTE: O autor

5.2 MISTURA DE PÓS DE NbAl

A mistura de pós de Nb e Al, vistas na (FIGURA 26), apresenta dois tipos de partículas; as escuras, menos densas de Al, as quais apresentam dimensões menores e formas mais arredondadas e; as partículas mais claras e mais densas de Nb, que são maiores e apresentam formas poligonais com muitas arestas.

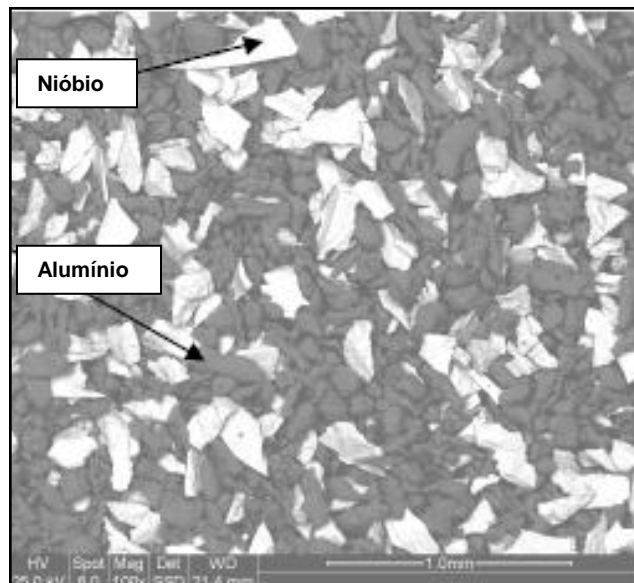


FIGURA 25 – MICROGRAFIA DA MISTURA DOS PÓS DE Nb E Al

FONTE: O autor

5.3 MEDIÇÃO DA ESPESSURA

Foram medidas todas as amostras aspergidas, e os resultados estão apresentados nas (TABELAS 12, 13 e 14). Como pôde ser verificado, os resultados são considerados ótimos, considerando que no processo de aspersão à chama, os passes são realizados manualmente e assim depende da habilidade do operador.

Por meio do arranjo ortogonal, utilizando o Método de Taguchi, considerou-se como escolha o L9, com 3 fatores e 4 níveis para 4 temperatura. Consebeu-se como referência o valor nominal de 0,35 mm para a espessura do revestimento.

Os valores superiores de espessura, obtidos, para a distância de 100 mm são decorrentes do número de passes estabelecido. Com uma distância menor da pistola até o substrato, o tempo de voo das partículas é menor, gerando, conseqüentemente, maior camada de material depositado. Porém, com a distância de 100 mm, o controle de pós-aquecimento fica comprometido; pois, após a deposição, os substratos atingiram uma temperatura média de 400°C.

Já para as distâncias de 150 e 250 mm não foram verificadas diferenças significativas nas variações das espessuras, considerando o valor nominal de 0,35 mm.

TABELA 12 - RESULTADO DAS ESPESSURAS DOS REVESTIMENTOS

ESPESSURA												
DISTÂNCIA (mm)	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

FONTE: O autor

TABELA 13 - RESULTADO DO DESVIO PADRÃO DAS ESPESSURAS DOS REVESTIMENTOS

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

FONTE: O autor

TABELA 14 – MÉDIA DO DESVIO PADRÃO DAS ESPESSURAS DOS REVESTIMENTOS

DESVIO PADRÃO			
DISTÂNCIA (mm)	AMBIENTE	PRÉ- AQUECIMENTO	PRÉ E PÓS- AQUECIMENTO
	σ	σ	σ
100	0,02	0,03	0,08

continua

TABELA 14 – MÉDIA DO DESVIO PADRÃO DAS ESPESSURAS DOS REVESTIMENTOS
continuação e/ou conclusão

DESVIO PADRÃO			
DISTÂNCIA (mm)	AMBIENTE	PRÉ-AQUECIMENTO	PRÉ E PÓS-AQUECIMENTO
150	0,03	0,04	0,05
250	0,02	0,02	0,03

FONTE: O autor

A (FIGURA 27) mostra as variações das espessuras nas três distâncias utilizadas.

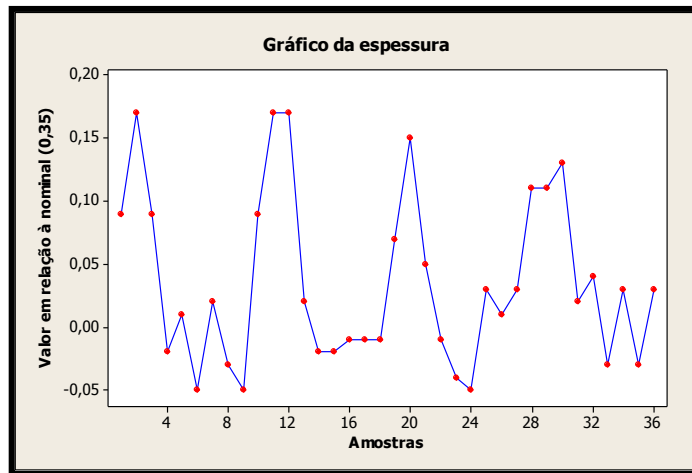
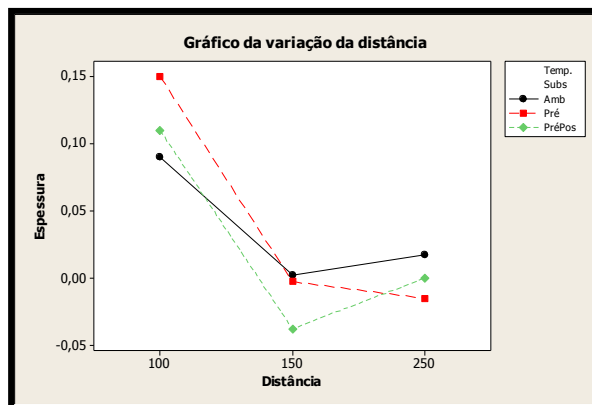
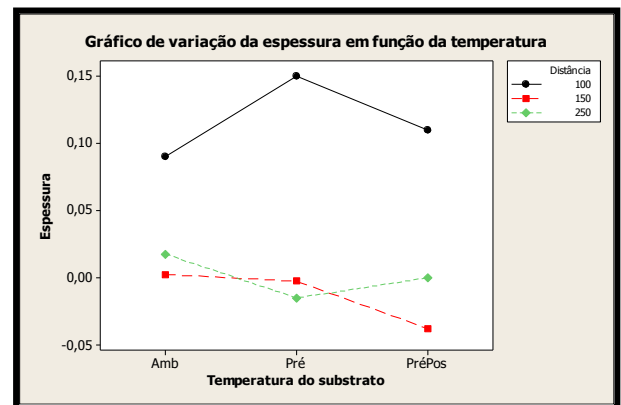


GRÁFICO 2 - VARIAÇÃO DA ESPESSURA DO REVESTIMENTO
FONTE: O autor

O (GRÁFICO 3) mostra o estudo, utilizando o método de Taguchi, para a análise da distância que mais se aproxima do valor nominal da espessura e melhor temperatura em função da espessura esperada de 0,35 mm.



a) Variação da distância



b) Variação da espessura

GRÁFICO 3 - VARIAÇÃO DA DISTÂNCIA E ESPESSURA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA
FONTE: O autor

Conforme foi verificado na figura acima, com as distâncias de 150 e 250 mm, foram obtidos valores mais próximos da espessura desejada; já que, de acordo com Paredes (1998), considera-se que camadas com mais de 0,30 mm de espessura evitam o contato do substrato com o meio corrosivo.

Entretanto, a partir dos resultados obtidos, embasados pelo que afirmam Paredes (1998), Guerrero *et al.* (2006) e Pawlowski (1995), a condição de molhabilidade em que as partículas aspergidas atingem o substrato é um fator importante para o controle da aderência e porosidade dos revestimentos. Assim, nesse estudo, a distância de 150 mm da pistola até o substrato; em função, principalmente, da grande diferença de temperatura de fusão dos pós de nióbio e de alumínio, foi considerada a mais adequada, pois permite que as partículas cheguem ao substrato ainda na condição fundida e semi-fundida.

5.4 ADERÊNCIA DO REVESTIMENTO AO SUBSTRATO

Esse ensaio de dobramento é considerado muito agressivo, uma vez que consiste em dobrar a chapa em um ângulo de 180°.

As amostras submetidas ao teste de dobramento mostraram que os revestimentos obtidos foram considerados ideais, não apresentando trincas a olho nu, nem com análise em lupa, com o aumento de 10 vezes, conforme os requisitos apontados por Lima e Trevisan (2010) e Norma Petrobrás N-2568 (1996).

As amostras com temperatura ambiente apresentaram pequena delaminação nas periferias dos corpos de prova, por serem regiões de maior energia, assim como o que ocorreu no estudo realizado por Mariano (2008). As (FIGURAS 29, 30 e 31) apresentam as aparências dos revestimentos, após o ensaio e obtidos com as 3 distâncias da pistola, respectivamente.

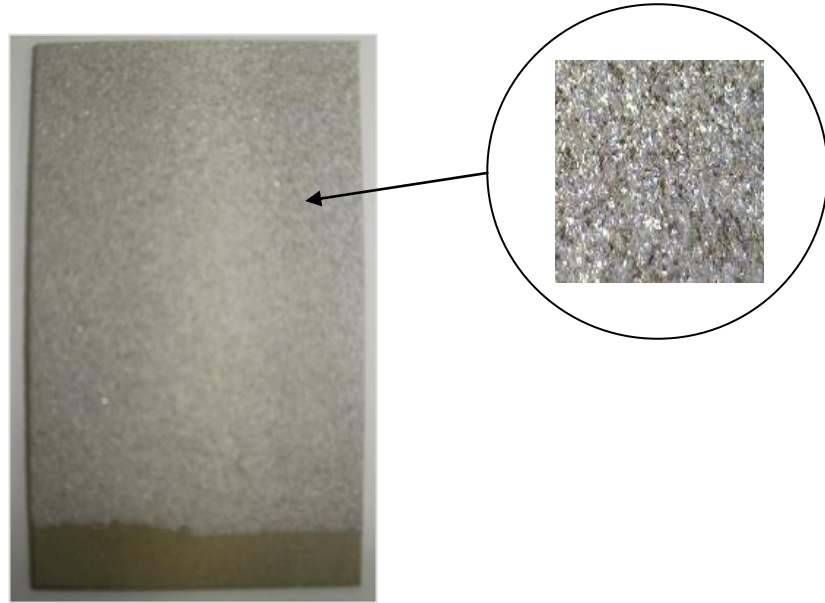


FIGURA 26 – CORPO DE PROVA, ANTES DO ENSAIO DE DOBRAMENTO
 FONTE: O Autor

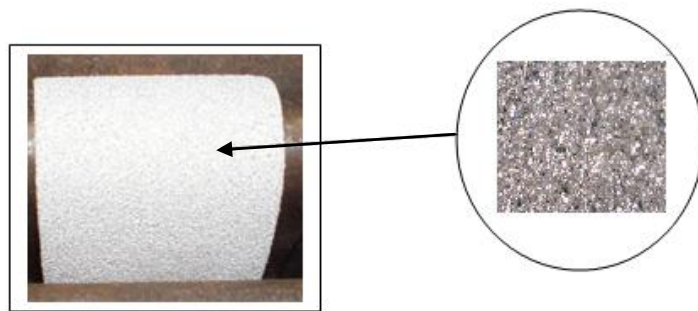


FIGURA 27 – CORPO DE PROVA, APÓS O ENSAIO DE DOBRAMENTO
 FONTE: O autor



FIGURA 28 - AMOSTRAS ASPERGIDAS COM DISTÂNCIAS DE 100 MM, 150 MM E 250 MM, RESPECTIVAMENTE, APÓS O ENSAIO DE DOBRAMENTO
 FONTE: O autor

5.5 MICROSCOPIA ÓTICA

Após a realização dos procedimentos metalográficos, foram realizadas as medições da fração de área de óxidos, vazios e poros nos revestimentos aspergidos, bem como identificação de lamelas de nióbio e alumínio.

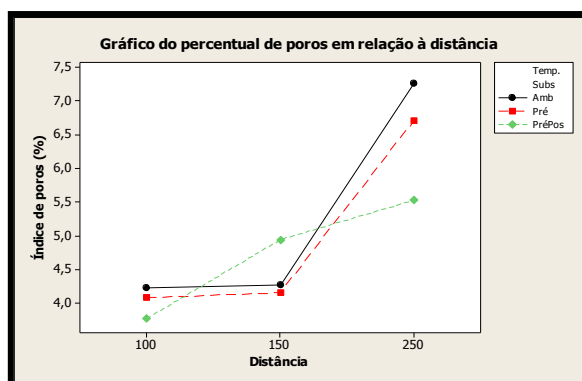
As microscopias demonstram as superfícies dos corpos de provas dos aços AISI 304L revestidas com NbAl, em que se observa a existência da estrutura das camadas de lamelas, vazio e poros. Nas lamelas, podem-se observar os elementos as quais constituem os revestimentos aspergidos.

A análise com o software Clemex apresentou os seguintes resultados à porosidade, vazios e quantidade de óxidos. Para cada amostra são apresentados os resultados de cada uma das três imagens analisadas.

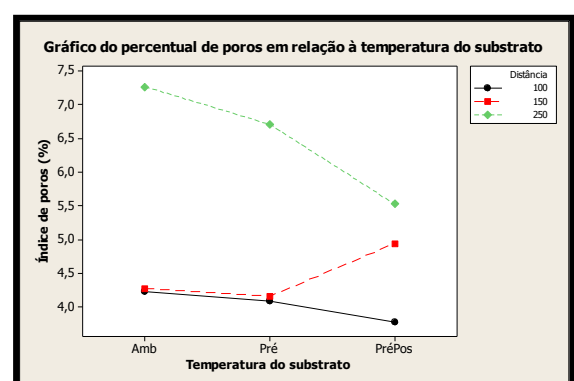
O (GRÁFICO 4) mostra o percentual de poros para as três condições de distância da pistola e temperatura.

A porosidade dos revestimentos para todos os parâmetros ficaram abaixo das relatadas por McPherson (1984) e Paredes (1998), com valores menores do que 7,5%. Isso está relacionado com o tamanho dos grãos dos pós de Nb e Al depositados, método de deposição e dos parâmetros de aspersão, corroborando assim ao que relata Dorfman (2002).

A condição mais favorável para minimizar a quantidade de poros está na distância de 150 milímetros da pistola e com pré-aquecimento do substrato.



a) Variação da distância.



b) Variação da espessura.

GRÁFICO 4 - ÍNDICES DE POROS EM RELAÇÃO ÀS DISTÂNCIAS E TEMPERATURAS
FONTE: O autor

As microestruturas dos revestimentos depositados estão formados por uma série de camadas de partículas lamelares, sobrepostas e intertravadas, tal como Pawlowski (1995) apontou em seu estudo.

A (FIGURA) 29 apresenta o aspecto morfológico, em que se observa a formação da estrutura típica de um revestimento aspergido termicamente, com a presença de camadas de lamelas, elevada rugosidade e óxidos, em que pode ser distinguidas as lamelas de nióbio e alumínio, bem como poros, vazios e salpicos. As lamelas são, facilmente, identificadas conforme foi verificado por Lima e Trevisan (2010) e se alongaram a partir do sentido de crescimento do grão, ou seja, do centro do corpo de prova para as periferias.

Inclusões de óxidos em revestimentos metálicos são vistas como fases escuras e alongadas que podem ser observadas na seção transversal do revestimento da (FIGURA 29). Pawlowski (1995) relatou em seu estudo que os óxidos são produzidos pelas interações da partícula aspergida, atmosfera e/ou pelo aquecimento da superfície do revestimento durante a deposição. O progressivo aumento da velocidade das partículas conduz a diferentes taxas de oxidação, em decorrência da interação entre as partículas quentes com o ambiente, geralmente ar, fazendo com que a superfície das partículas seja coberta por filmes de óxidos.

Na deposição do NbAl, quando as partículas espalham-se no impacto com o substrato ou com camadas já formadas de revestimento, a superfície do filme de óxido rompe e eles tornam-se parte do depósito como gotas solidificadas entre as camadas.

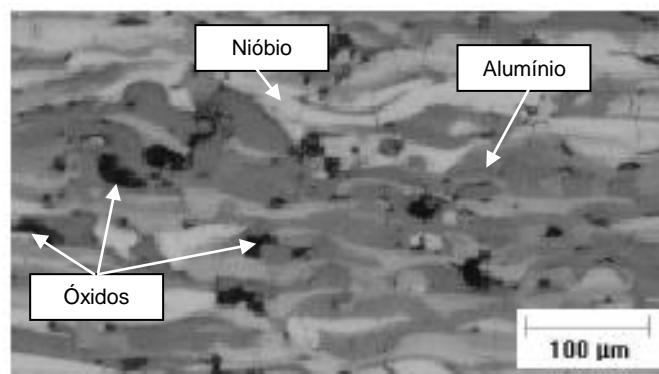


FIGURA 29 – MICROESTRUTURA DO REVESTIMENTO DA AMOSTRA A1
FONTE: O autor

Em algumas aplicações, inclusões de óxidos são desejadas, pois podem aumentar a resistência ao desgaste, a corrosão e diminuição da condutividade térmica, segundo visto em Regis (2011).

Verifica-se, nas figuras abaixo, que as distribuições dos constituintes do revestimento apresentam uma característica homogênea para os corpos de prova com Nb50wt%Al e, nos corpos de prova com Nb30wt%Al, ocorreu uma dispersão de nióbio, aleatoriamente, ao longo do substrato.

5.6 ENSAIO DE ESTABILIDADE TÉRMICA

Os ensaios foram realizados à temperatura de 850°C em forno a ar, sem atmosfera protetora por um período de 6 horas com as amostras acondicionadas em cadinhos. Para avaliar a estabilidade, as amostras foram pesadas antes e depois do ensaio com o auxílio de uma balança de precisão. A (TABELA 15) mostra os resultados.

TABELA 15 – RESULTADOS DO ENSAIO DE ESTABILIDADE

AMOSTRA	MISTURA	CONDIÇÃO	MASSA ANTES (g)	MASSA DEPOIS (g)	ÁREA (mm ²)	VAR (%)
A1	Nb30wt%Al	A	2,1503	2,1586	4,6416	0,0018
A2	Nb30wt%Al	A	2,2297	2,2339	4,9809	0,0008
A3	Nb30wt%Al	A	2,4969	2,5171	6,2849	0,0032
A4	Nb30wt%Al	PA	2,4655	2,4762	6,1051	0,0018
A5	Nb30wt%Al	PA	2,5211	2,5346	6,3900	0,0021
A6	Nb30wt%Al	PA	2,5574	2,5704	6,5735	0,0020
A7	Nb30wt%Al	PPA	1,9519	1,9641	3,8337	0,0032
A8	Nb30wt%Al	PPA	1,9800	1,9980	3,9560	0,0046
A9	Nb30wt%Al	PPA	2,1873	2,2152	4,8453	0,0058
A10	Nb50wt%Al	A	1,8936	1,8994	3,5967	0,0016
A11	Nb50wt%Al	A	1,9975	2,0055	4,0060	0,0020
A12	Nb50wt%Al	A	1,9316	1,9380	3,7434	0,0017
A13	Nb50wt%Al	PA	1,9972	2,0023	3,9990	0,0013
A14	Nb50wt%Al	PA	2,3196	2,3285	5,4012	0,0016
A15	Nb50wt%Al	PA	2,7951	2,8002	7,8268	0,0007

TABELA 15 – RESULTADOS DO ENSAIO DE ESTABILIDADE

continuação e/ou conclusão

AMOSTRA	MISTURA	CONDIÇÃO	MASSA ANTES (g)	MASSA DEPOIS (g)	ÁREA (mm ²)	VAR (%)
A16	Nb50wt%Al	PPA	1,8462	1,8494	3,4144	0,0009
A17	Nb50wt%Al	PPA	1,9104	1,9150	3,6584	0,0013
A18	Nb50wt%Al	PPA	1,8767	2,3552	4,4200	0,1083

FONTE: O autor

A = ambiente, PA = pré-aquecimento, PPA = pré e pós-aquecimento

Os revestimentos suportaram a temperatura superior á relatada por Souza (2004) para as condições operacionais de *risers*. Além disso, não sofreram alterações, decorrente do aumento da energia térmica, de acordo as exigências feitas por Graf e D'Oliveira (2007).

Conforme foi exposto na (TABELA 11), ocorreu formação de óxidos, porém com baixos percentuais, tal como o que foi relatado por Lee *et al.* (2000). Esses óxidos formam uma camada protetora sobre a superfície do revestimento e apareceram por meio da reação dos elementos do revestimento com a atmosfera oxidante, ratificado com o que foi visto em Porter (1992).

Os filmes de óxidos formados sobre o revestimento o protegem da corrosão, consoante ao que foi visto por Glesson (2004) e Isomoto, Mukai e Tsumura (2004).

As amostras com 50% de nióbio oxidaram em média 1,32%, enquanto as amostras com 30% de nióbio oxidaram em média 2,51%.

As amostras submetidas à temperatura de 850°C mantiveram a integridade de seus revestimentos, o que sugere que os revestimentos constituídos por nióbio e alumínio sofreram uma alteração microestrutural no momento da deposição sobre os substratos. Em conformidade com o estudo realizado por Graf (2009), os intermetálicos apresentam estabilidade quando expostos às elevadas temperaturas (700°C até 1000°C) ou até mesmo dissolução de constituintes, enquanto Westbrook e Fleicher (1994) relatam que intermetálicos, formados por dois ou mais metais em proporções bem definidas, com elevado ponto de fusão, o que explica porque o alumínio, que se funde à 660°C, não se diluiu.

Os revestimentos não se descolaram do substrato e não houve perda de massa. A partir da análise complementar com MEV, observou-se que o revestimento

permaneceu intacto e por meio da análise de EDS, observou-se que a temperatura utilizada não foi suficiente para a ocorrência de difusão do substrato para o revestimento e vice versa.

5.7 ENSAIO DE CST

Entre os diversos tipos de ensaio disponíveis para a avaliação das propriedades mecânicas dos materiais, o mais amplamente utilizado é o ensaio de tensionamento, por ser um tipo de ensaio relativamente simples e rápido. O ensaio, baseado na Norma ASTM G30, possibilitou a avaliação da resistência à tração, através do tensionamento estático dos corpos de prova advindo da redução do diâmetro externo do corpo de prova. Outro fator que gerou o tensionamento dos corpos de prova está relacionado à dilatação térmica do diâmetro (corpo de prova), gerada pela temperatura dos ensaios. Ao mesmo tempo em que os corpos de prova foram tensionados, também estavam sujeitos ao meio corrosivo.

A (FIGURA 30) exhibe o estado o corpo de prova tracionado à 240 MPa, de acordo com a Norma ASTM G30 (1997).



FIGURA 30 – CORPO DE PROVA APÓS O TENSIONAMENTO
FONTE: O autor

Na (FIGURA 31), verifica-se os resultados dos corpos de prova submetidos à CST à temperatura de 100°C, em que são observados pequenos pontos com coloração marron escura, com aparência de pites; tal como descrito por Gentil

(2003). Todavia, na análise com lupa, com aumento de 10 vezes e nas análises com MEV, não foram observadas trincas ou rupturas do revestimento. Além disso, após a limpeza com ultrassom os de pites foram removidos, deixando o revestimento com aparência íntegra.

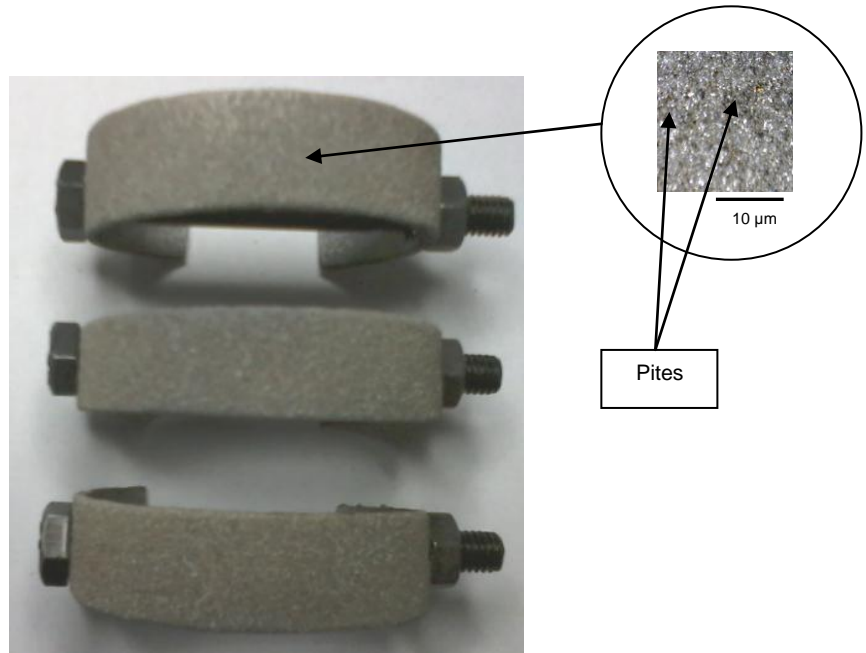


FIGURA 31 – CORPOS DE PROVA APÓS O ENSAIO DE CST, À TEMPERATURA DE 100°C
FONTE: O autor

A amostra C1, com pites na superfície do revestimento, teve seu revestimento removido por meio de esforço mecânico, com um alicate, expondo assim a superfície do substrato, como mostra a (FIGURA 32). O substrato apresentou superfície íntegra, ou seja, sem pontos de corrosão ou nucleação de trincas.

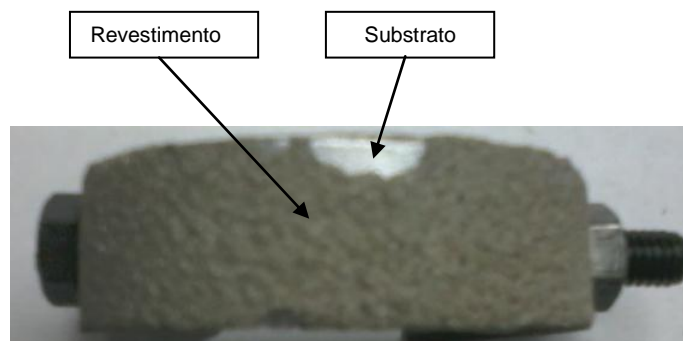


FIGURA 32 – REMOÇÃO DO REVESTIMENTO DO CORPO DE PROVA APÓS O ENSAIO DE CST
FONTE: O autor

Da mesma forma, os corpos de provas submetidos ao ensaio de CST à temperatura de 250°C não apresentaram trincas, porém mostraram formação de óxidos visíveis a olho nu. Na afirmação de Porter (1992), essa camada óxida é que vai ditar, de acordo com suas características, a possibilidade de evitar o processo de corrosão, através da passivação.

Como visto por Babakr e Al-Subai (2006), ambientes com temperaturas que chegam a aproximadamente 200°C, combinadas com um alto teor de cloretos, são condições que favorecem a CST, entretanto, após o ensaio com temperatura de 250°C, os corpos de prova não romperam e não apresentaram sinais de trincas ou nucleação de trincas.

A (FIGURA 38) mostra a bandeja contendo os corpos de prova ensaiados, ao passo que a (FIGURA 39) demonstra os óxidos formados após a exposição ao meio corrosivo e à temperatura de ensaio.

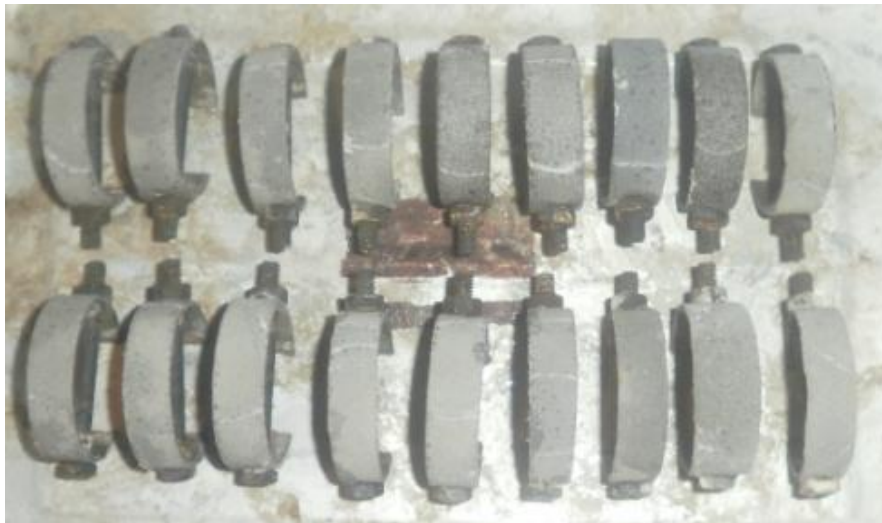


FIGURA 33 – CORPOS DE PROVA DURANTE O PROCEDIMENTO DE ENSAIO DE CST, À TEMPERATURA DE 250°C
FONTE: O autor

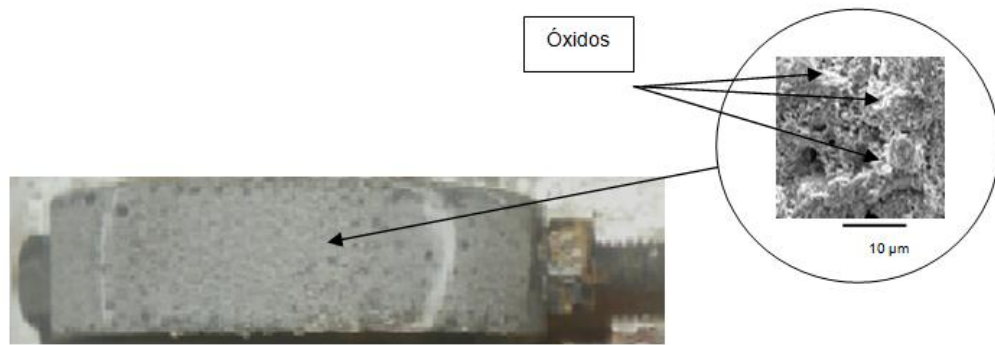


FIGURA 34 – CORPO DE PROVA APÓS O ENSAIO DE CST, À TEMPERATURA DE 250°C

FONTE: O autor

Os ensaios demonstraram-se conclusivos, já que a partir do que relatam Fernandes (2010), Candido (1987), Cardoso (2002) e Monte (2009), é preciso promover as condições necessárias para que ocorra a CST, ou seja, o material susceptível, o meio corrosivo e a tensão, o que ocorreu com sucesso. Já conforme o que afirma a Norma ASM (1989), o tempo para fratura, do AISI 304L, em meio contendo cloretos, com tensão de 240 MPa é de aproximadamente 1 hora, enquanto Nilsson, Karlsson e Andersson (1992), afirmam que são necessárias quantidades de cloretos a partir de 0,0001%. Portanto, os ensaios realizados desenvolveram condição de favorecimento da CST, o que não ocorreu em razão da barreira criada pelo revestimento de NbAl. Assim, os corpos de prova foram considerados aprovados nos ensaios de CST e possuem potencial para utilização em condições em que ocorra a exposição da tubulação em meio contendo cloretos, especialmente, a água do mar e em operações onde exista uma temperatura de processamento.

5.8 MEV – MICROSCOPIA ELETRÔNICA E EDS

A (FIGURA 35) mostra a superfície da amostra A1, revestida com NbAl. Observa-se que houve a formação da estrutura típica de um revestimento aspergido termicamente com a presença de camadas de lamelas, salpicos, poucos poros, vazios e elevada rugosidade. Caracterizam-se como vazios espaços entre as lamelas que formam estruturas semelhantes a túneis.

Consoante ao que foi estudado em Shaw e Moran (1985), os poros são pequenas erupções que ocorrem nas lamelas, causadas pela presença de gás entre duas lamelas. Os salpicos são partículas as quais resfriam-se antes de chegar à superfície que não adquire formato lamelar. A presença de vazios e poros, para a aplicação proposta nesse estudo, não são, necessariamente, prejudiciais ao revestimento, uma vez que a sua estrutura em camadas ajuda nesses vazios e que poros presentes não cheguem à superfície a ser protegida e podem promover um alívio de tensão, no caso de uma tensão de tração.

Em relação à análise da composição da superfície revestida, por intermédio do MEV e EDS, verificou-se que houve uma grande diluição do alumínio, estando relacionado com o ponto de fusão diferente do nióbio, tendo assim se diluído por uma grande área do substrato.

Identifica-se que no processo à chama temos a textura das panquecas com menor deformação gerando lamelas mais grossas, tal como visto por Lima e Trevisan (2001).

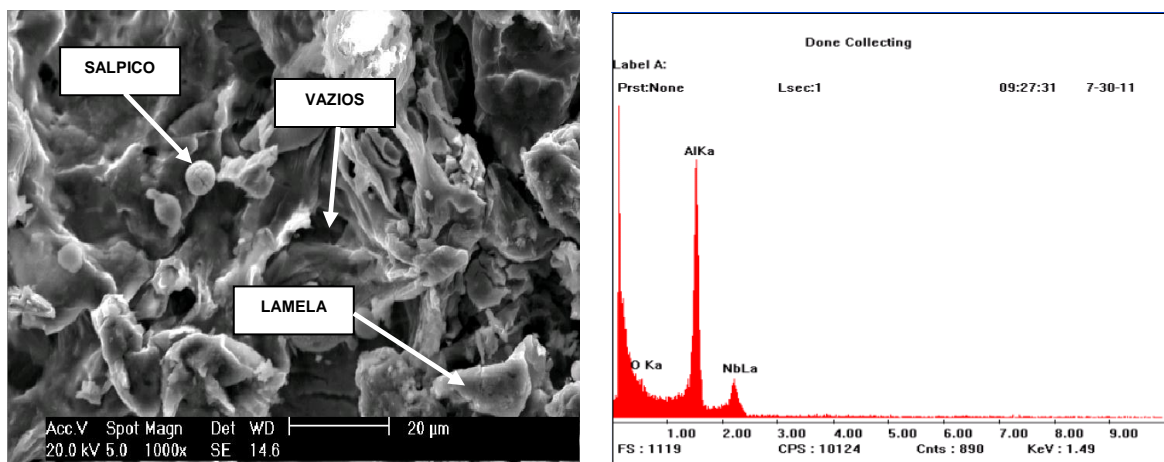


FIGURA 35 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA AMOSTRA A1
 FONTE: O autor

Nas (FIGURAS 36 e 37), verifica-se que há pouca diferença nas morfologias apresentadas das amostras A4 e A7, aspergidas com e sem pré-aquecimento. O aspecto da superfície apresenta-se de forma uniforme, porém nas imagens de EDS verifica-se grandes picos de óxidos nas superfícies. O teor de óxidos é provenientes da exposição ao ar do meio ambiente. Esse óxido envolve o alumínio líquido, como uma concha; assim, no momento do impacto, deverá romper-se e liberar alumínio líquido sob o substrato. Esse alumínio gerará mais óxido pelo contato com o ar

(oxigênio) ambiente. Nesse caso, há geração de mais óxidos nessa condição de aspersão a qual tende a diminuir em função de aspersão de mais camadas, as quais já encontrarão um substrato mais aquecido que a condição anterior.

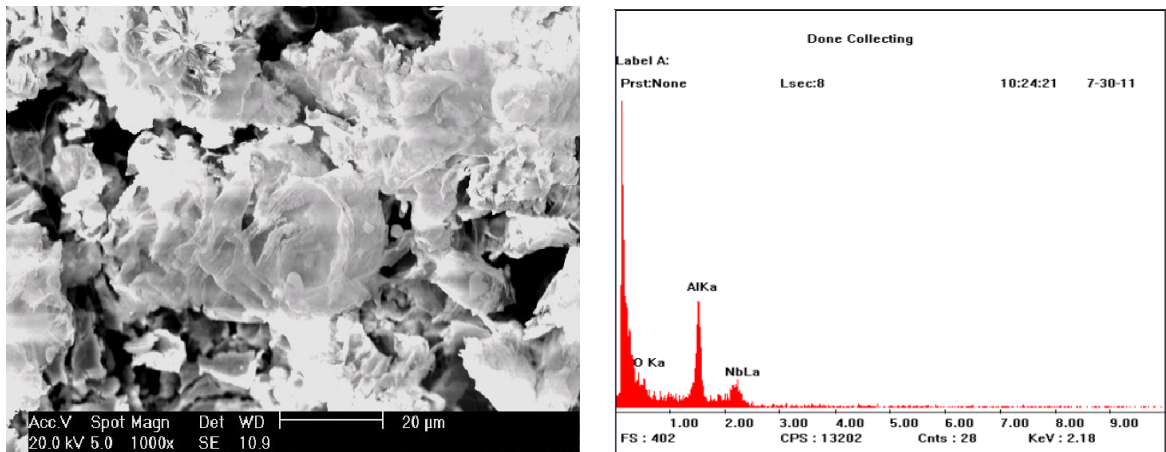


FIGURA 36 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA AMOSTRA A4
FONTE: O autor

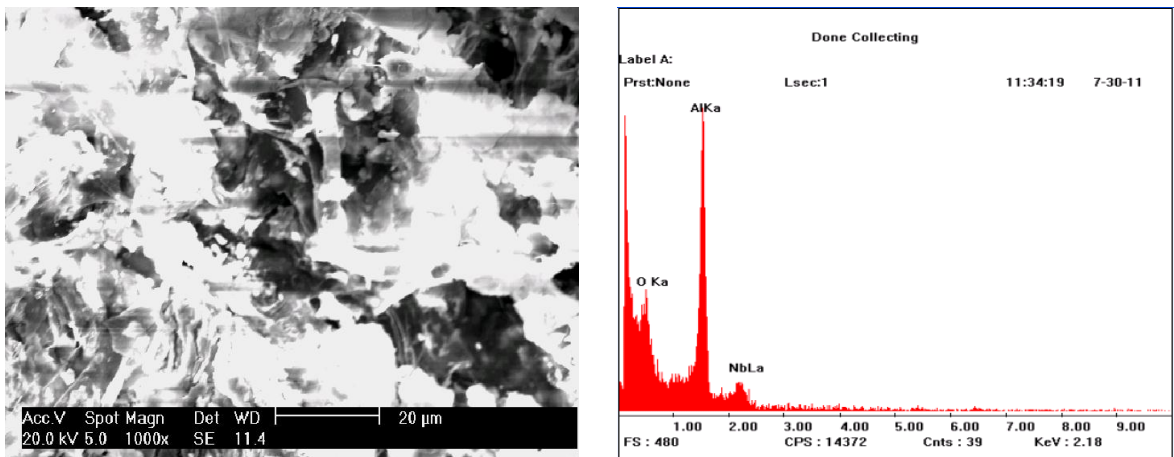


FIGURA 37 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA AMOSTRA A7
FONTE: O autor

Avaliando o revestimento da amostra A10, visto na (FIGURA 38), identifica-se maior quantidade de alumínio diluída na superfície do revestimento, resultante do processo de aspersão. A quantidade de óxidos está presente em quantidade percentual equivalente ao alumínio, podendo ser relacionado à menor temperatura do substrato no momento da deposição do revestimento.

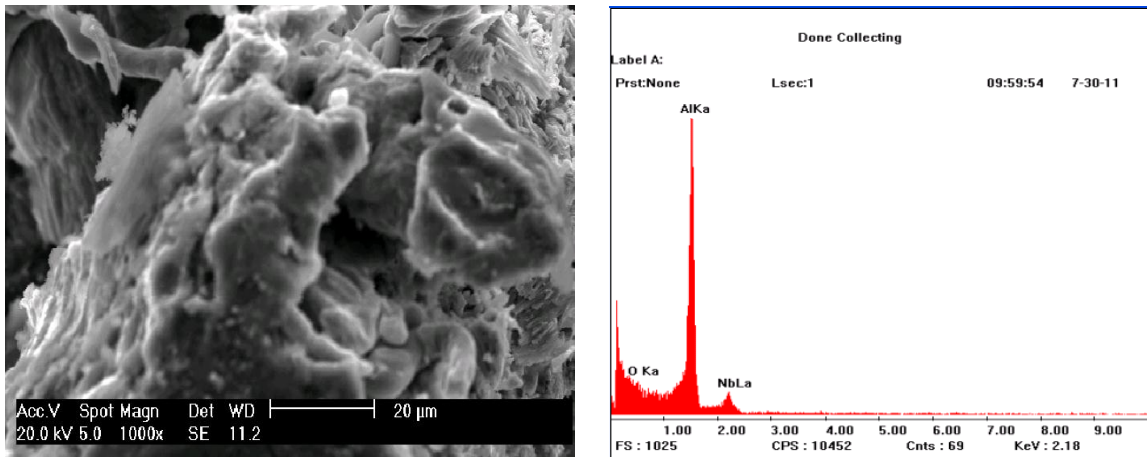


FIGURA 38 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA AMOSTRA A10
 FONTE: O autor

As amostras A13 e A16, vistas nas (FIGURAS 44 e 45) demonstram a mesma morfologia e percentual de óxidos, proporcionalmente, às amostras com maior percentual de alumínio na superfície.

Para a proteção contra a corrosão marinha o teor de óxido pode ser um fator determinante para a adequada proteção contra a corrosão, especialmente, em ambiente salino, porém os óxidos hidratados são menos protetores que os óxidos de alumínio desidratados. Essa película de óxido de alumínio é, geralmente, considerada com uma estrutura em camadas, uma camada de barreira amorfa anidra no contato com o metal e uma camada hidratada, resultando da hidrólise superficial do óxido anterior, tal como verificado em Reboult e Waener (1997).

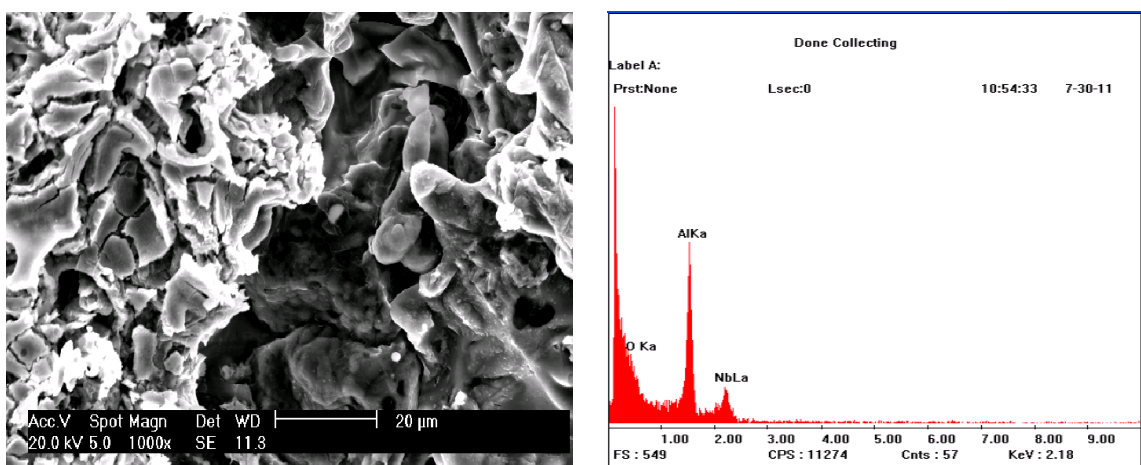


FIGURA 39 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA AMOSTRA A13
 FONTE: O autor

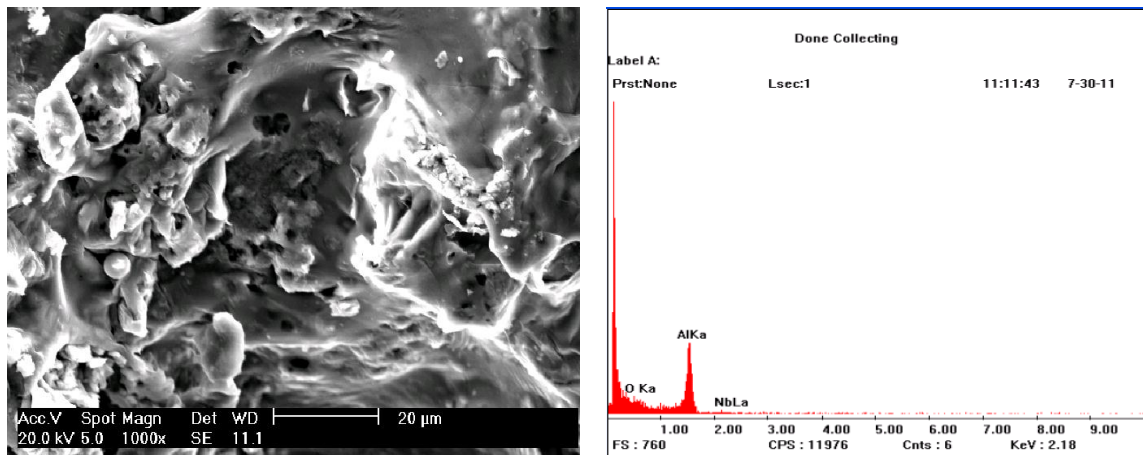


FIGURA 40 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA AMOSTRA A16
 FONTE: O autor

5.8.1 MEV – Microscopia eletrônica e EDS após ensaio de CST

Os resultados confirmam a grande afinidade do nióbio com o oxigênio mostrando que, na superfície, ocorrem apenas interações entre estes dois elementos, apesar da presença do Alumínio, o qual deveria reduzir a oxidação do Nb. As figuras abaixo mostram as superfícies das amostras de AISI 304L, após a exposição em ambiente corrosivo. Além da incidência de óxidos, tal como relatado em Glesson (2004) e Isomoto; Mukai; Tsumura (2004), provenientes do processo observaram-se também as formações de óxidos nas superfícies dos revestimentos após os ensaios de corrosão.

Nas amostras submetidas aos ensaios de corrosão, observou-se que o revestimento permaneceu intacto, com todos os componentes do revestimento apresentados antes do ensaio, entretanto, a partir do EDS, observou-se a presença de uma pequena quantidade de ferro. A identificação do ferro deve-se ao fato de a análise ter sido realizada em regiões com vazios e poros, o que facilitou a identificação de ferro, com valores de aproximadamente 2%, com exceção dos revestimentos obtidos com pré e pós-aquecimento do substrato, o qual isolou, completamente, o substrato do meio corrosivo. As amostras aspergidas à temperatura ambiente obtiveram valores de ferro de aproximadamente 5%, tal como

visto na (FIGURA 41), o que pode indicar a permeabilidade do meio corrosivo, atingindo o substrato.

As amostras numeradas de C1, C4, C7 e C13 mostram os corpos de prova submetidos à CST à temperatura de 100°C. Após a limpeza em ultrassom não apresentam sinais visíveis de trincas.

As (FIGURAS 41, 42, 43 e 44) revelaram a presença de grande quantidade de oxigênio. Esse fato deve-se aos mecanismos de oxidação, inerentes ao processo de aspersão térmica. A formação de óxidos também está relacionada com a condição de exposição, que no caso dessas amostras, é a água do mar, ocorrendo assim a hidratação. Nesse caso, o revestimento exposto a água do mar à temperatura de 100°C, formará um filme de óxido de Al, chamado de Bohemite, com composição $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Na prática, o comportamento da corrosão do revestimento está relacionado com o comportamento do filme de óxido, o qual nesse caso, conforme visto por Pourbaix (1966), apresenta alta resistência em meio contendo cloretos.

Porém, segundo visto no estudo de Uchi *et al.* (2001), quando o revestimento entra em contato com o meio corrosivo e, no caso desse estudo foi a água do mar, uma nova composição de óxidos hidratados ou hidróxidos é formada. O hidróxido forma uma película protetora que reduz a agressividade dos cloretos, em que os óxidos metálicos hidratados são, praticamente, insolúveis em água.

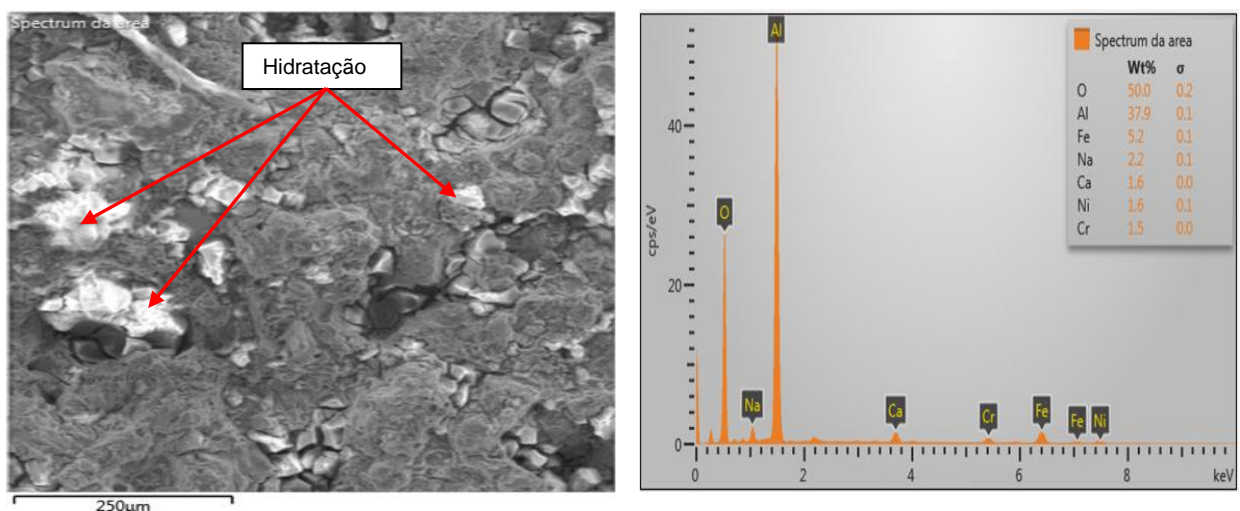


FIGURA 41 - AMOSTRA C1
FONTE: O autor

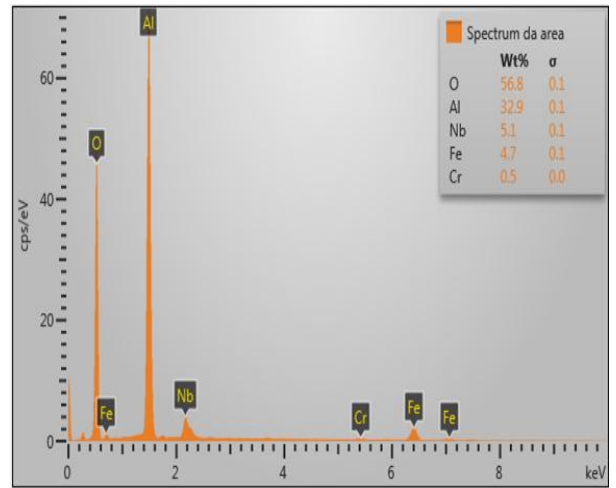
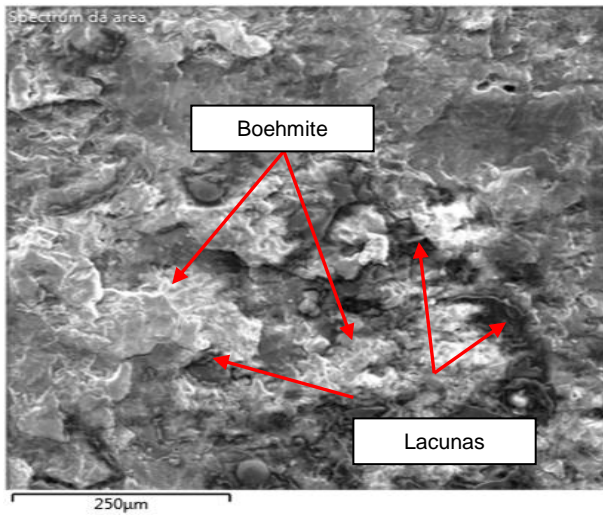


FIGURA 42 - AMOSTRA C4
 FONTE: O autor

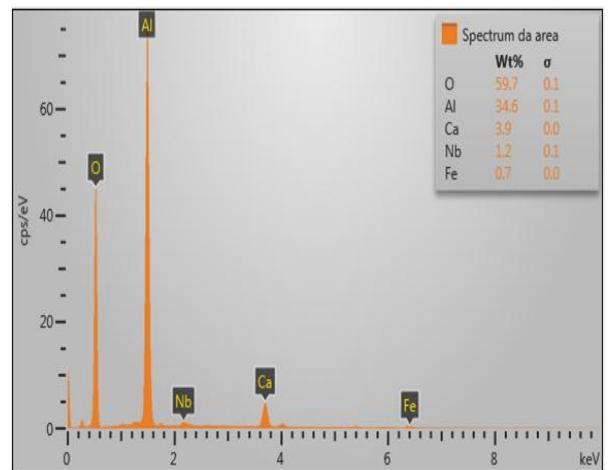
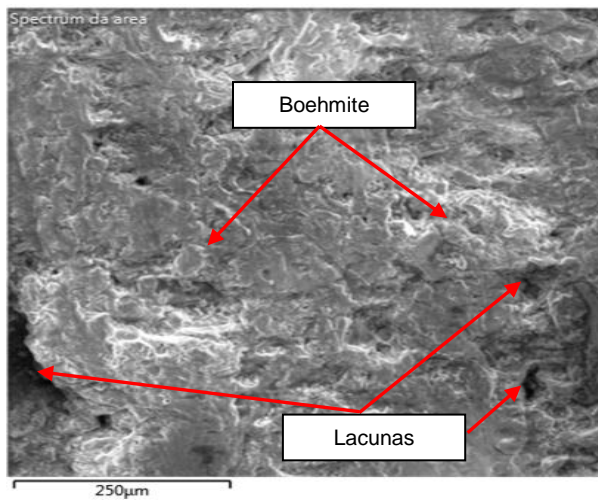


FIGURA 43 - AMOSTRA C7
 FONTE: O autor

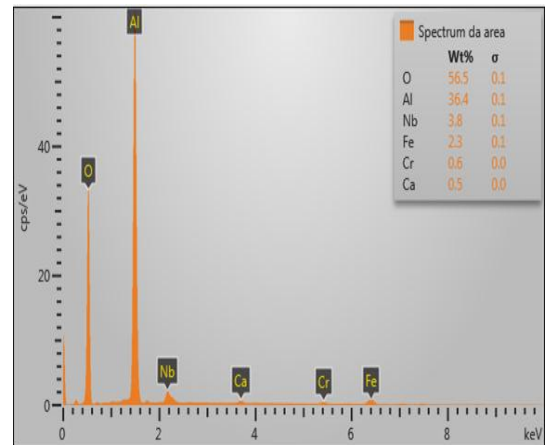
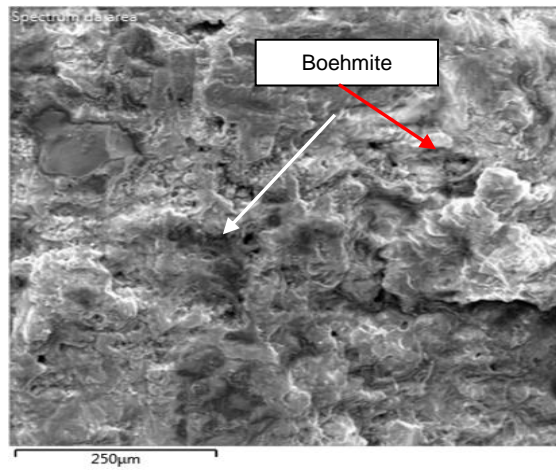


FIGURA 44 - AMOSTRA C13
 FONTE: O autor

O filme de Boehmite, em temperatura mais elevadas, é de 100 vezes mais espesso e pode atingir resistência química de 10 a 40 vezes superior ao óxido natural.

Assim, o mesmo ponto de análise, visto nas (FIGURAS 45, 46 e 47), no processo à temperatura de 250°C, pode ser interpretado de uma maneira simples, que é relacionar a espessura do óxido, considerando que a camada de óxido pode ser mais espessa nesse processo, pois há mais oxigênio livre e a temperatura é maior que no processo anterior. Isso facilita o seu crescimento, resultando na geração de mais óxidos.

As amostras C19, 22 e C34 mostram os corpos de prova submetidos à CST à temperatura de 250°C. Na fase de realização do ensaio, com a submissão ao meio corrosivo (água do mar), formaram-se óxidos visíveis à olho nu na superfície do revestimento.

Esses óxidos trincaram devido à sucessiva dilatação e contração dos corpos de prova durante o ensaio.

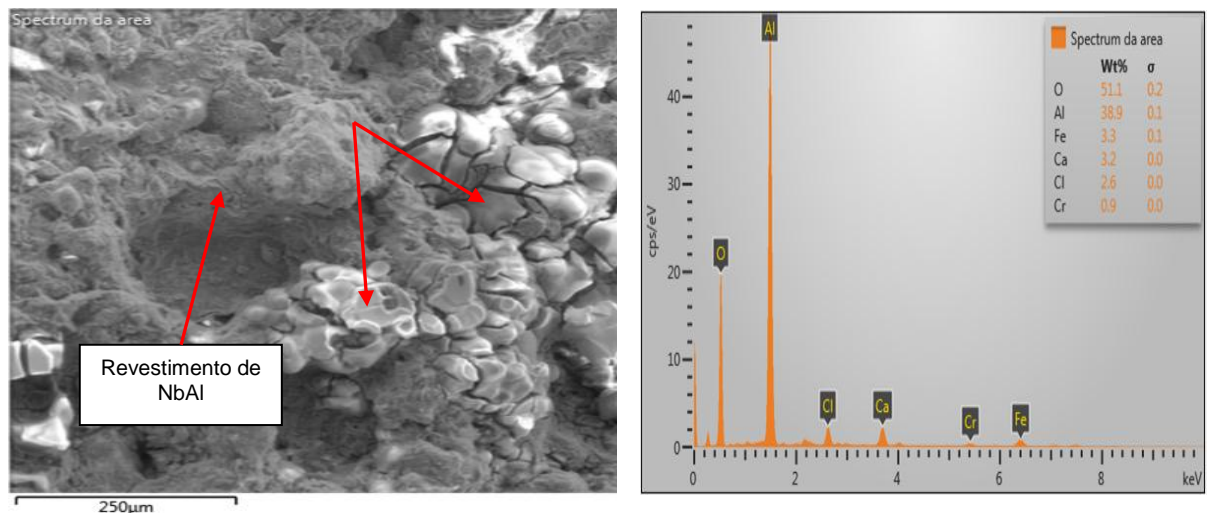


FIGURA 45 - AMOSTRA C19
FONTE: O autor

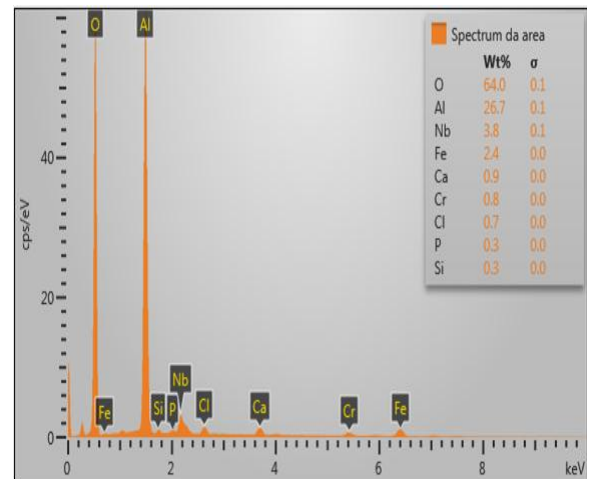
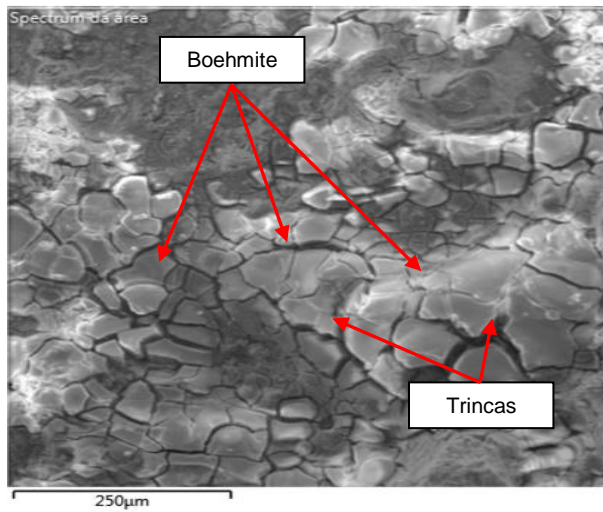


FIGURA 46- AMOSTRA C22
 FONTE: O autor

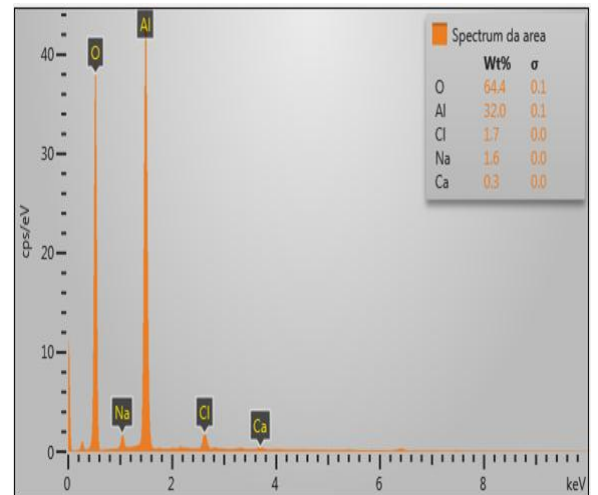
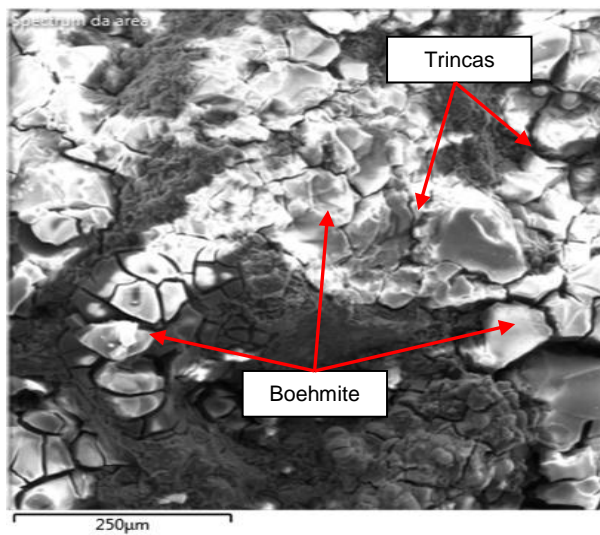


FIGURA 47 - AMOSTRA C34
 FONTE: O autor

Após a limpeza em aparelho de ultrassom, não se apresentam sinais visíveis de trincas, nem com aumento de 10x em lupa. Após a limpeza e expostos ao ar, voltaram a formar óxidos em temperatura ambiente.

5.9 DIFRATOMETRIA DE RAIO-X

Foram empregadas técnicas de difração de raios-X para identificação das fases presentes nos revestimentos formados pelas misturas de NbAl, após a limpeza das amostras com ultrassom.

Todas as análises de difração por raio-X foram realizadas com a amostra fixa durante a varredura 0-2 θ , não sendo possível, portanto, quantificar as fases presentes. Observa-se também que ainda restam alguns picos sem identificação, no entanto, a presença de três (3) a cinco (5) picos para cada fase é considerado suficiente para sua identificação.

O maior teor de Al disponível favoreceu o desenvolvimento do intermetálico de maior entalpia negativa de formação NbAl₃, como mostra a literatura para o intermetálico puro NbAl₃ (LEE *et al.*, 2000), (COLINET; PASTUREL, 1997), (MESCHEL; KLEPPA, 1993) e (SHILO *et al.*, 1982).

As proporções das misturas de nióbio e alumínio, determinadas a partir do diagrama binário NbAl, conforme a ASM Handbook (1992), comprovaram-se determinantes para a formação do intermetálico NbAl₃.

O NbAl₃ foi obtido por meio da reação de combustão, entretanto não foram verificados perfis de temperaturas experimentais, porém acredita-se que a temperatura de ignição foi de aproximadamente 800°C e temperatura máxima de 1680°C, ou seja, a temperatura de fusão desse intermetálico. Todavia, para temperaturas abaixo de 1000°C, a solubilidade de nióbio no alumínio líquido é relativamente baixa, o que leva à formação de uma camada fina de NbAl₃ na superfície do nióbio.

Os resultados obtidos são apresentados nos difratogramas abaixo. As (FIGURAS 48 e 49) são das amostras após a deposição dos revestimentos.

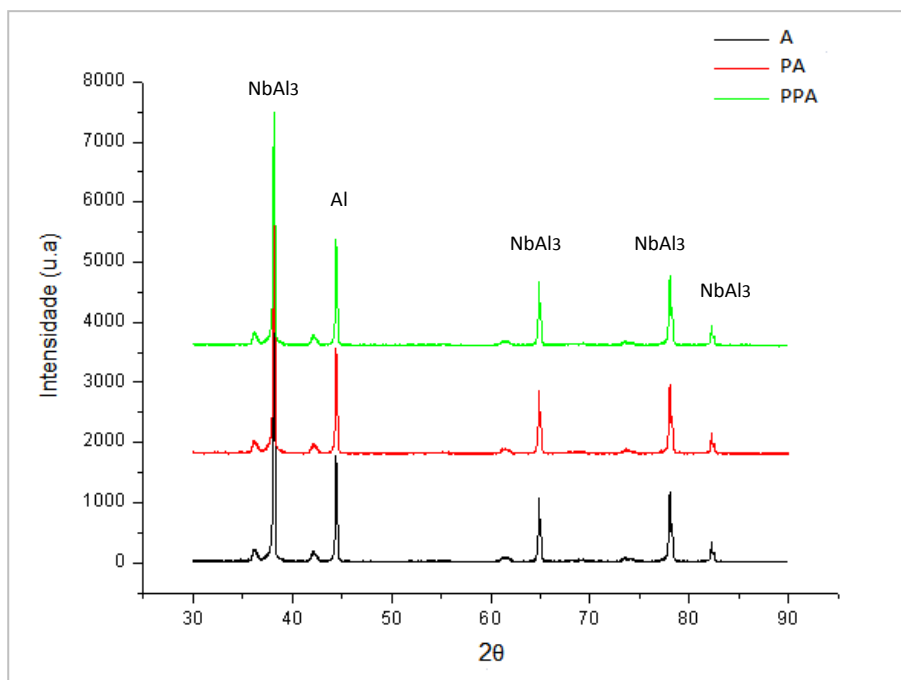


FIGURA 48 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS A1 – A4 – A7
FONTE: O autor

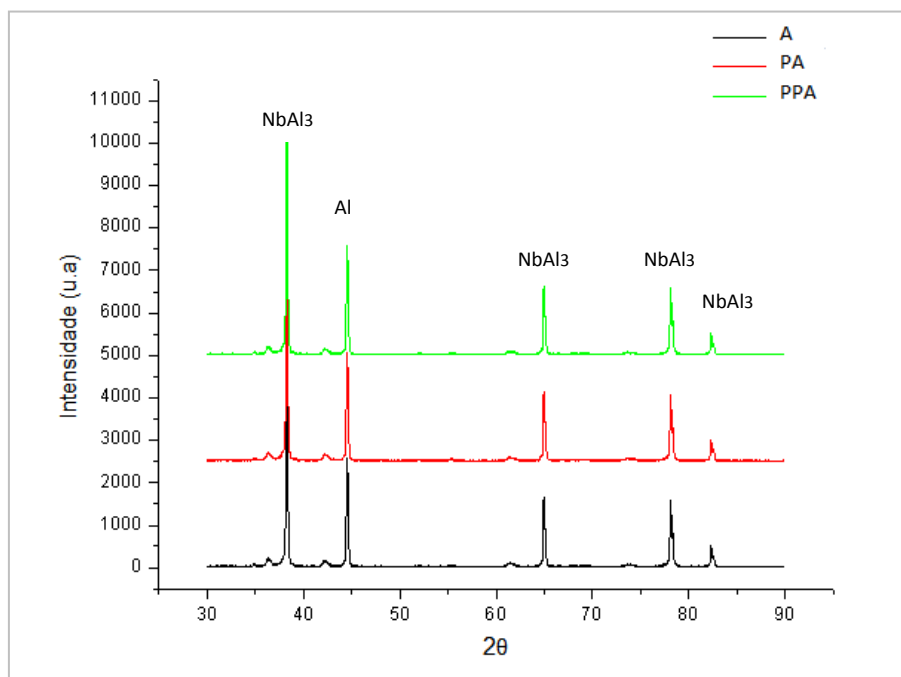


FIGURA 49 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS A10 – A13 – A16
FONTE: O autor

Certamente a formação do intermetálico NbAl₃ contribuiu para a resistência à oxidação e resistência mecânica, comprovadas nos ensaios de estabilidade térmica

e de dobramento; se alinhando ao que os autores Lee *et al.* (2000), verificaram em seus estudos.

Como pode ser verificado nos gráficos dos difratogramas, a fase que predominou foi a de Al, enquanto o Nb se sobressaiu na formação do intermetálico NbAl₃. Esse intermetálico demonstra que o revestimento pode ser utilizado para operações envolvendo altas temperaturas, em concordância com os relatos de Yeh e Wang (2009).

A (FIGURA 50) é referente ao ensaio cuja temperatura é de 100°C, enquanto as da (FIGURA 51) à temperatura de 250°C.

Os intermetálicos apresentam estabilidade quando expostos a ambas as temperaturas de ensaio, corroborando com os relatos de Graf (2009).

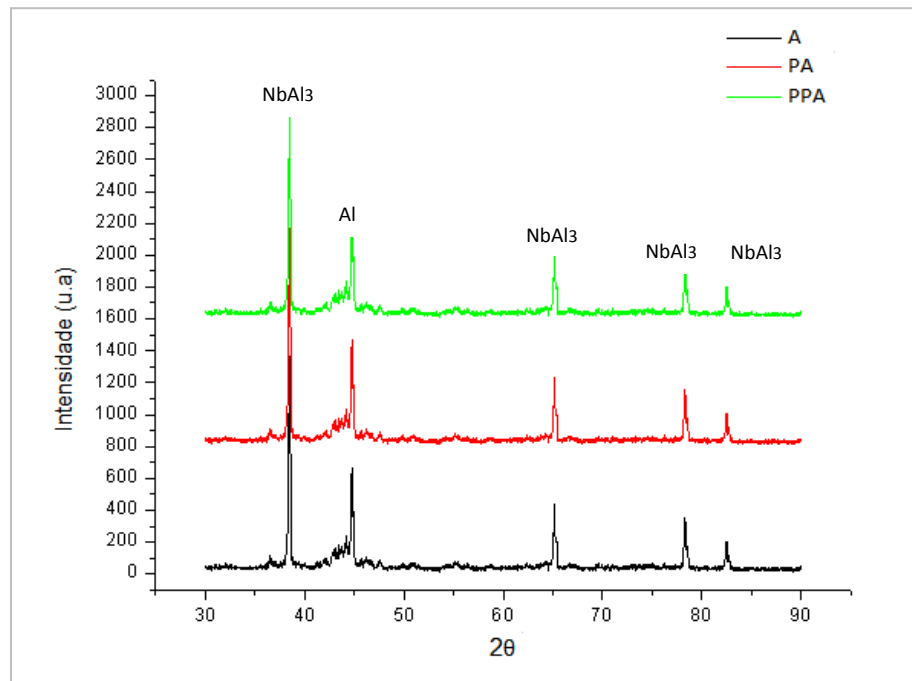


FIGURA 50 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS C19 - C22 - C25
 FONTE: O autor

Conforme demonstrado nos difratogramas, comprovadamente, os intermetálicos formaram-se durante o processo de deposição; contrariando o que Schackelford e Alexander (2001) afirmam, que as formações de intermetálicos demandam o uso de equipamentos caros e complexos, além de requerer longos tempos de processamento.

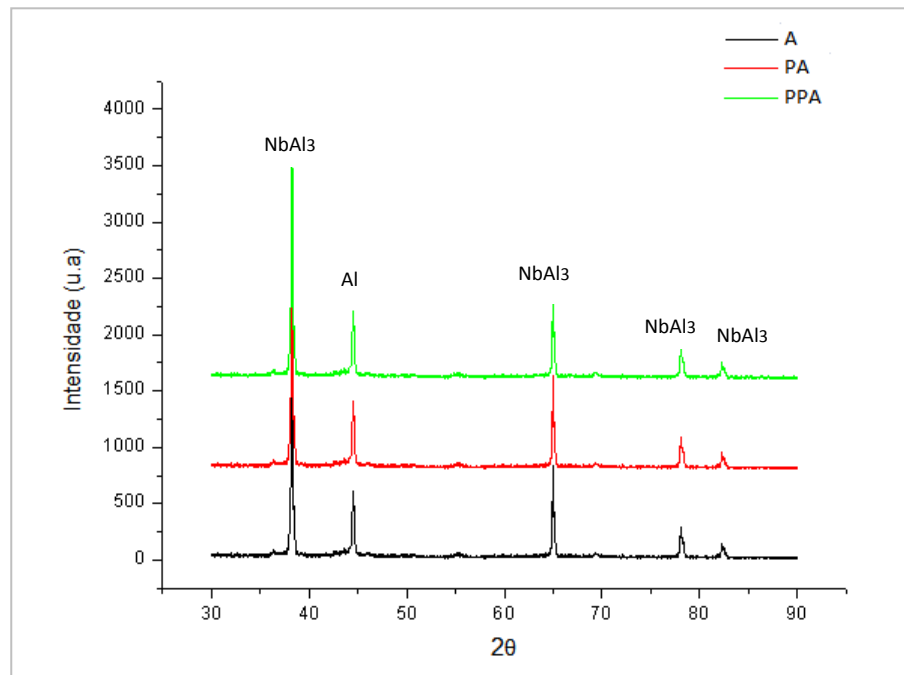


FIGURA 51 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS C28 - C31 - C34
 FONTE: O autor

Como foi visto por Fleischer (1989), Westbrook e Fleicher (1994), Lee *et al.* (2000), entre outros, os intermetálicos NbAl_3 do sistema NbAl não apresentam reação ordem/desordem e possuem elevada resistência mecânica, rigidez e resistência a corrosão.

A comprovação da existência do intermetálico NbAl_3 nos revestimentos desenvolvidos nesse trabalho, abre a possibilidade de se produzir tubulações utilizadas para processar o petróleo a temperaturas mais altas ou por tempos mais longos. O que poderá ter como consequência direta a diminuição nos custos de produção, no sentido de diminuir o consumo de energia e também aumentar a vida útil destas tubulações.

6 CONCLUSÃO

Para as condições testadas nesse trabalho, visando ao estudo do desenvolvimento de revestimentos de NbAl, com vistas a prevenção da CST, pela técnica de deposição com processo de aspersão térmica à chama oxiacetilênica, pode-se concluir:

- A técnica com o processo à chama oxiacetilênica mostrou ser eficiente no desenvolvimento de ligas de NbAl “in situ”, isto é, durante o processamento de misturas de pós para a obtenção de revestimentos com Nb50%wtAl e Nb30%wtAl;
- A comparação entre os revestimentos como depositados processados a partir da mistura de pós de Nb e Al, com as duas diferentes misturas, apresentou revestimentos com as mesmas fases.
- Após a exposição à elevada temperatura, no ensaio de estabilidade térmica, o revestimento processado a partir das misturas de pós, contendo Nb50%wtAl e Nb30%wtAl, ofereceram vista à estabilidade e boa resistência à oxidação, medida pelo acréscimo de massa. Esse comportamento foi associado à maior área de contorno de fases que facilita a difusão do oxigênio na estrutura mais refinada do revestimento processado com a mistura de pós e a mudança do ponto de fusão do alumínio, com a formação do intermetálico NbAl₃;
- A presença de pequena quantidade de pites, pode alterar as características dos revestimentos de NbAl, expostos ao meio corrosivo à temperatura de 100°C. O Fe pode indicar que existem pequenos pontos com permeabilidade, o que poderia promover o ataque de cloretos e seria prejudicial para a prevenção da CST;
- Durante a exposição às temperaturas testadas, todos os revestimentos sofreram oxidação, em que as mais severas foram à temperatura de 250°C.
- Todos os revestimentos analisados foram aprovados no ensaio de CST, visto que não romperam ou trincaram após a submissão à tensão de 240 MPa e expostos ao meio corrosivo por um tempo de 700 horas à

temperatura de 100°C e, por um tempo de 15 horas, à temperatura de 250°C;

- A formação de intermetálicos de NbAl_3 demonstra um grande potencial de utilização à elevada temperatura, o que pode ser um ponto importante nos processos de craqueamento catalítico.

7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realização de ensaio de polarização eletroquímica, para verificar o comportamento de corrosão dos revestimentos.
- Estudo do comportamento dos revestimentos em ambientes envolvendo desgaste às altas temperaturas.
- Estudo da estabilidade térmica para temperaturas acima de 850°C, para determinar o potencial de aplicação dos revestimentos.
- Tratamento de *shot peening* após a deposição do revestimento.
- Construção de equipamento para ensaio de CST em altas temperaturas.

REFERÊNCIAS

ABAL – Associação Brasileira de Alumínio. **Fundamentos e aplicações do alumínio**. São Paulo, 2011. Disponível em: <<http://www.abal.org.br>>. Acesso em 03/06/2011.

ABUD FILHO, S. E. A. *et al.* **Estudo das variações de pH nos ensaios de corrosão**. Congresso Brasileiro de Corrosão: INTERCORR, Recife, maio 2008.

ALI, H.; ROHANI, S. **Dynamic modeling and simulation of a riser type fluid catalytic cracking unit**. Chem. Eng. Technol., v.20, p.118-130, 1997.

ALMUBARAK, A. BELKHARCHOUCHE, M. HUSSAIN. Stress corrosion cracking of sensitized austenitic stainless steels in Kuwait petroleum refineries. **Journal Emerald Group Publishing**, v.57, n.2, p.58-64, · 2010.

ALYOUSIF, O. M.; NISHIMURA, R. On the stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement behavior of austenitic stainless steels in boiling saturated magnesium chloride solutions. **Hindawi Publishing Corporation, International Journal of Corrosion**, sep. 2011.

ALY, O. F. **Modelagem da fratura por corrosão sob tensão nos bocais do mecanismo de acionamento das barras de controle de reatores de água pressurizada**. 2006. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

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.

API. **A design of risers for floating production systems (FPSs) and tension-leg platforms (TLPs)**. American Petroleum Institute, Washington, 1998.

ASM HANDBOOK. **Properties and selection nonferrous alloys and special purpose materials**, v.2, p.2555-2585, ASM International, 1992.

ASM International. **Alloying: understanding the basics**. The Materials Informations Society, Ohio, 2001.

ASTM D1141. **Standard practice for the preparation of substitute ocean water.** West Conshohocken, ASTM International, 1999.

ASTM E8-79. **Standard Methods of Tension Testing of Metallic Materials.** Annual Book of ASTM Standards, American Society of Testing and Materials.

ASTM G30-97. **Standard practice for marketing and using “u”.** Bend Stress Corrosion Test Specimens, ASTM International, 1997.

ASTM G129-95. **Standard practice for slow strain rate testing to evaluate the susceptibility of metallic materials to environmentally assisted cracking.** ASTM International, 1995.

ASTM A262-02a. **Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels.** American Society for Testing and Materials, 2008.

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, 12-16/03/ 2006.

BARTH, E. P. *et al.* **High temperature strength of niobium aluminide intermetallics.** Mat. Sci. Eng. A., Texas, v.153, p.348-401, 28/10/1998.

BOLZON, L. B. **Nb₂O₅ como fotocatalisador para a degradação de índigo de carmina.** 2007. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

BOND, D. **Otimização de revestimentos para proteção de equipamentos.** 4^o PDPETRO, Campinas, 21-24 out. 2007.

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.

BROWN, B. F. **Stress corrosion cracking control measures.** 2. ed. Houston: University of Michigan Library, 1981, 96 p.

BUENO, A. H. S. **Avaliação integrada de mecanismos de falha por corrosão em dutos**. 2007. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

BUTA, F.; SUMPTION, M. D.; COLLINGS, E. W. Phase stability at high temperatures in the NbAl system. **IEE Transactions on Applied superconductivity**, v.13, n.2, jun. 2003.

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.

CARDOSO, R. J. C. **Corrosão de tubo de aço inoxidável (AISI 304) de alta pressão**. 6º COTEC – Conferencia Sobre Tecnologias de Equipamentos, Salvador, Bahia, 19-21/08/ 2002.

CARVALHO, P. R. **Estudo do comportamento ao desgaste e corrosão dos aços inoxidáveis AISI 306L e AISI 420 depositados pelo processo de aspersion térmica a arco elétrico**. 2007. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

CBMM. **Usos e usuários finais de nióbio**. Disponível em:
<<http://www.cbmm.com.br/portug/index.html>>. Acesso em: 01/10/2011.

CHAN, K. **Alloying effects on fracture mechanisms in Nb-based intermetallic in-situ composites**. Materials Science and Engineering A329-331, p. 513-522, 2002.

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.

COUTO, L. C. O. **Aspersion térmica na construção metálica ciência e arte**. CONSTRUMETAL 2006 – Congresso Latino-Americano da Construção Metálica, São Paulo, set. 2006.

CUNTO, J. C. D. **Estudo da resistência à corrosão de aços inoxidáveis para uso na parte fria dos sistemas de exaustão de veículos**. 2005. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

D' ALKAINÉ, C. V.; SOUZA, L.M.M.; NART, F. C. The anodic behavior of niobium – I. **The state of the art. Corrosion Science**, v.34, n.1, p.109-111, 1993.

DANKO, J. C. **Corrosion in the nuclear power industry**. Metals Handbook, 9 ed. v. 13, American Society for Metals, Colorado, 1992.

DANTAS, A. V.; GURGEL, A. **Curso de refino de petróleo e petroquímica**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

DIGGLE, J. W.; DOWNIE, T. C.; GOULDING, C.W. **Anodic oxide films on aluminum**. *Chem. Rev.* v. 63, n. 3, p. 365-405, 1969.

DORFMAN, M. R. **Thermal spray basics**. *Advanced Materials and Processes*, v.170, n.7, p. 7-50, jul. 2002.

ELIAZ, N. *et al.* **Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high-strength steels**. *Engineering Failure Analysis*, v.9, p.167-184, 2002.

EREMIAS, B.; MARICEV, V. V. **Eletromechanical aspects of stress corrosion crack growth in austenitic stainless steel**. *Corrosion Science*, Oxford, 20 (3): 307-29, 1980.

ERTHAL, R. H.; NEGRÃO, C. O. R.; ROSSI, F. S. **Modelagem matemática de reatores do tipo riser**. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Rio de Janeiro, 15-16 jun. 2003.

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.

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.

FERREIRA, J. C. **Avaliação da integridade estrutural de dutos corroídos**. Monografia. Centro Universitário Vila Velha, Vila Velha, 2008.

FERREIRA, L. A. *et. al.* **Curso de formação de operadores de refinaria: química aplicada, corrosão.** PETROBRAS: UnicenP, 2002.

FLEISCHER, R. L. High temperature ordered intermetallic alloys III. **Materials Research Society Symposium Proceedings, Materials Research Society, Pittsburgh, v.3, p.305, 1989.**

FOLEY, R. T. **Localized Corrosion of Aluminum Alloys – A Review.** Corrosion. v. 42, n. 5, p. 277-288, may 1986.

FONTANA, M. G. **Corrosion engineering.** 4. ed. USA: McGraw-Hill, Series in Materials Science and Engineering, 1986. 555p.

FORD, F. P. Stress corrosion cracking. In: PARKINS, R. N. **Corrosion processes.** London, Applied Science, cap. 6, p.271-309, 1982.

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.

GARTHAND, O. Cathodic protection of aluminum coated steel in seawater. **Materials Performance**, v.26, n. 6, p. 29-36, 1997.

GALVELE, J. R. **Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking.** The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, Pennsylvania, 85p, 1992.

GENTIL, V. **Corrosão.** 4. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2003, 345 p.

GIL, A.C. **Métodos e técnicas de pesquisa.** 5. ed. São Paulo, Atlas, 1999.

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.

GHOSH, D. **Wet H₂S cracking problem in oil refining processes-material selection and operation control issues.** Paper presented at Tri-Service Corrosion Conference, Department of Defense, Washington, 2007.

GRAF, K.; D'OLIVEIRA, A. S. C. M. **Revestimentos Nb/Al para altas temperaturas**. 4º PDPETRO, Campinas, 2007.

GRAHAM, R. A.; SUTHERLIN, R. C. **Niobium and niobium alloys in corrosive applications**. Niobium Science and Technology, p.337-355.TMS, 2006.

GRAHAM, R. A.; SUTHERLIN, R. C. **Niobium science & technology proceedings of the international symposium niobium: niobium and niobium alloys in corrosive applications**. Florida, TMS, p.337-354, dez. 2001.

GRILL, R. **Niobium for coins tic tantalum**. Niobium International Study Center, Bulletin, Bruxelas, n.129, p.6-8, 2007.

GUEDES, F. M. F. **Aplicação de técnicas fotoeletroquímicas e eletroquímicas ao estudo do processo de permeação de hidrogênio em um aço ASTM A516 Gr. 60 em meios contendo H₂S**. 2003. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

GUIMARÃES, E. M. **Causas e formas de corrosão na unidade de recuperação de enxofre da Refinaria Gabriel Passos**. 2006. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

GUTZ, A. E. *et al.* **Estudo da suscetibilidade à corrosão sob tensão de aço inoxidável ferrítico soldado com aço inoxidável austenítico em meios contendo cloretos**. 61º Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, 24-27/07/ 2006.

IRONS, G. *et al.* **Thermal spray alternatives for electroplated chromium**. In: National Thermals Spray Conference, Cincinnati, Proceedings... Materials Park: ASM International, p.39-47, 1996.

ISOMOTO, Y; MUKAI, Y; TSUMURA, T. Investigation of mechanical properties of properties of oxide films formed on carbon steel in high-temperature corrosive environments. **Corrosion Engineering**, v.53, p.93-104, 2004.

JAMBO, H. C. M. *et al.* **Corrosão: fundamentos, monitoração e controle**. Rio de Janeiro: Ciência Moderna, 2008, 342 p.

JONES, R. H. **Corrosion: fundamentals, testing, and protection**. ASM Handbook, ASM International, v. 13A, p.879-936, 2003.

KACHELMYER, C. R.; ROGACHEV, S.; VARMA, A. **Mechanistic and processing studies in combustion synthesis of niobium aluminides**. 24° Annual Conference on Composites, advanced Ceramics, J. Mater. Res., v.10, n.9, p.2260-2270, 1995.

KOFSTAD, P. **High temperature corrosion**. Londres: Elsevier, 1988.

LANCASTER, J. F. **Metallurgy of welding**. 6. ed. Cambridge: Editor Abington, 1999.

LEAL NETO, R. M.; ROCHA, C.J. Effect of the high-energy ball milling on the combustion synthesis of NbAl₃. **Key Eng. Mat.**, v.189, 2001.

LEE, K. M. *et al.* Effect of thermal treatment on the atomic ordering of mechanically alloyed Al₃Nb. **Journal of Alloys and Compounds** 313, p.214-217, ago. 2000.

LIMA, C. C.; TREVISAN, R. **Aspersão Térmica: fundamentos e aplicação**. 2. ed. São Paulo: Editora Artliber, 2010, 152 p.

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.

LIMA, SOBRINHO, L. **Desenvolvimento de tubos compósitos visando aplicação como risers**. 2009. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

LIPPOLD, J. C., KOTECKI, D. J. **Welding metallurgy and weldability of stainless steels**. Nova Jersey: Wiley-Interscience, 2005, 376 p.

LOGAN, H. L. **Stress corrosion**. NACE Basic Corrosion Course, Houston, ed. 11, cha.10, jun. 1990.

LUPPO, M. I.; HAZARABEDIAN, A.; OVEJERO-GARCIA, J. **Effects of delta ferrite on hydrogen embrittlement of austenitic stainless steel welds**. Corrosion Science, v.41, p.87-103, 1999.

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

MARCHIS, L. K. **Correlação dos mecanismos de oxidação com parâmetros de aspersão térmica a arco elétrico na deposição de alumínio**. 2008. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

MARIANO, C.; PAREDES, R. S. C; FREIRE, A. F. **Desenvolvimento de revestimentos de nióbio resistentes a elevadas temperaturas depositados por aspersão térmica**. 4º PDPETRO, Campinas, 21-24/10/2007.

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.

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.

MEUSINGER, J., CORMA, A. **Influence of zeolite composition and structure on hydrogen transfer reactions from hydrocarbons and from hydrogen**. Journal of Catalysis, Elsevier, v.159, n.1, p.356-360, 1996.

MODENESI, P. J. **Soldabilidade dos aços inoxidáveis austeníticos**. Coleção tecnologia da Soldagem. Osasco: Editora SENAI, 2001.

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.

MORETO, J. A. **Avaliação do desempenho de aços inoxidáveis ferríticos com relação a propriedades mecânicas e oxidação em altas temperaturas**. 2008. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

MOSTAAN, H.; KARIMZADEH, F.; ABBASI, M. H. Investigation of in-situ synthesis of NbAl₃/Al₂O₃ nanocomposite by mechanical alloying and its formation mechanism. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, 503, p. 294-298, 2010.

MUNGER, C. G. Marine an offshore corrosion, past, present and future. **Surfaces Adhesion Coatings, Materials Performance**, v.32, n.9, p.37-41, 1993.

NACE. **Method-SSRT**: Method for screening corrosion resistant alloys (CRAs) for stress corrosion cracking in sour oilfield service. TMO198-2004, National Association of Corrosion Engineers - The National Association of Corrosion Engineers, 2004.

NILSSON, J. O.; KARLSSON, L. ANDERSSON, J. O. Secondary austenite formation and its relation to pitting corrosion in duplex stainless steel weld metal. **Journal of Materials Science and Technology**, v.11, p.276-83, mar. 1995.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. **Niobium compounds**: Preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. *Journal Weekly New, Chemical Review*, n.99, p.3603-3624, feb. 2000.

OLIVEIRA, A. M. C. **O efeito do hidrogênio nos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304L revestidos com alumínio**. 2006. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. **Aços inoxidáveis austeníticos: microestrutura e Propriedades**. São Paulo: Hemus, 1994.

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.

PARK, I. *et al.* Caustic stress corrosion cracking of alloys 600 and 690 with NaOH concentrations. **Journal of Metals and Materials International**, Springer Link, v.11, n.5, p.401-409, 2005.

PATIL, K. C.; ARUNA, S. T.; MIMANI, T. Combustion synthesis: an updata. **Journal Solid State and Materials Science**, Elsevier, v.6, p.507-512, 2002.

PAWLOWSKI, L. **The science and engineering of thermal spray coatings**. 2. ed. London: Wiley Publishing, 1995, 590 p.

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.

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^o CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, 15-19 nov. 2006.

POURBAIX, M. **Lecciones de Corrosion Electroquímica.** Editada: Instituto Español de corrosión y Protección. p. 139-140. 1987.

PRASAD, S.; SANTANA, F. S. M; MARINHO, F. A. **Control and optimization of baths for electrodeposition of Co-Mo-B amorphous alloys.** Brazilian Journal of Chemical Engineering, v.17, n.4-7, p.423-432, dec. 2000.

PRONSATO, M. E.; BRIZUELA, G., JUAN, A. The electronic structure and location of H pairs in bcc Fe edge dislocation. **Journal Applied Surface Science**, Elsevier, v.173, p.378-379, 2000.

QUELHAS, K. A. S. **Estudo da corrosão do nióbio em meio metanólico.** 2007. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

RAGHU, D.; WU, J. B. C. Recent developments in wear and corrosion-resistant alloys for oil industry. **Journal of Engineering Materials and Technology, Materials Performance**, NACE International, v.129, ed. 3-4, p. 529-530, 2007.

REBOULT M.C.; WARNER, H.M.; BAROUX, B. A tem step mechanism for pitting corrosion of aluminum alloys. **Corrosion Reviews**. v.15, n. 3,4, p.471-493, 1997.

REGIS, O. **Viabilidade dos revestimentos anticorrosivos com Nb₂O₅/ Cu, Nb₂O₅/ Ni e Nb₂O₅/ Al aplicados por aspersão térmica para estruturas enterradas de linhas de transmissão.** 2011. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

RHODES, P. R. **Corrosion: understanding the basics.** Ohio: ASM International, The Materials Information Society, 2000, 563 p.

RIBEIRO, A. *et al.* **Craqueamento catalítico de polímeros utilizando catalisadores comerciais de FCC para a produção de frações combustíveis.** Revista Universitária, Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, v.23, n.1-2, p. 120-128, jan.- dez. 2004.

SADEGHBEIGI, R. **Fluid catalytic cracking handbook: Design, operation, and troubleshooting of FCC facilities.** 2. ed., Houston: Gulf Publishing, 2000.

SAMPSON, E. R. **Thermal spray coatings for corrosion protection: an overview.** Materials Performance, v.36, n.12, p.27-30, 1997.

SANTOS, F. O.; MEDRONHO, R. A. **Simulação numérica da fluidodinâmica de um riser de craqueamento catalítico.** In: Anais do Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo (IV PDPetro), Campinas, p. 1-2, 2007.

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.

SCHÜTZE, M. Corrosion resistance at elevated temperatures in highly aggressive environments. vol. 63, n. 1. London: Woodhead Publishing, 2007, 648p.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steel.** 2.ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1996, 464p.

SILVA, A. G. S.; PONTE H. A.; PASHCHUK, A. **Estudo da influência do hidrogênio permeado nas propriedades eletroquímicas do Nb/Nb₂O₅ para o desenvolvimento de um sensor.** 4° PDPETRO, Campinas, 21-24 out. 2007.

SILVA, J. M. *et al.* **Uso do pentóxido de nióbio como revestimento metálico por aspersão térmica sobre aço carbono em estruturas enterradas.** XIII Eriac Décimo Tercer Encuentro Regional Iberoamericano de Cigré, Puerto Iguazú, 24-28 mai. 2009.

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.

SILVA, P. R.; PONTE, H. A. **Proposta de ferramenta auxiliar para monitoração de corrosão em unidades de FCC – estudos comparativos.** 3° Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, 2-5/10/2005.

SOLOMON, H. D. **Fundamentals of weld solidification.** 10. ed. Ohio: ASM Handbook – Welding, 1993.

SOUZA, A. J. *et al.* **Estudo comparativo dos aços AISI 316L e duplex submetidos à faixa de temperatura de 380°C a 480°C usado em trocador de calor.** Congresso CONAMET/SAM Simpósio Material, Santiago, 12-15 nov. 2002.

SOUZA, J. A. **Simulação numérica e otimização termodinâmica de risers de craqueamento catalítico em leito fluidizado para a máxima produção de combustíveis**. 2004. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

SPEIDEL, M. O. **Metals**, Trans. 12 A; p.779; 1981.

STAEHLE, R.W. **Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of iron base alloys**. NACE –5. National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1973.

SUESS, S. J. Case histories involving stress corrosion cracking of various alloys. **Journal of Science and Engineering**, Nace International, v.64, n.5, p. 401-419, may 2008.

SUMAN, R. **Estudo da corrosão do aço inoxidável 316 em meio de água de refrigeração**. 2010. Trabalho de Conclusão de Curso, Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, Rio de Janeiro, 2010.

TASSI, F. *et al.* **Avaliação da difusão do carbono em revestimento de alumínio depositado para proteção contra a precipitação de coque**. 4º PDPETRO, Campinas, 21-24/10/2007.

THOMAS, J. E. (org.). **Fundamentos de engenharia de petróleo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.

UENO, S. I. N. **Orientações preferenciais em nióbio determinadas por difração de nêutrons**. 1979. Tese de Doutorado, Instituto de Energia Atômica, São Paulo, 1979.

VIVACQUA, C. A. **Uma apresentação e crítica aos métodos de Taguchi em planejamento de experimentos**. 1995. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campina, Campinas, 1995.

WAH, C. **Niobium**. Chang an Allegheny Technologies. Disponível em: <<http://www.alleghenytechnologies.com/wahchang/pages/products/data/niobium/Niobium.pdf>>. Acesso em: 10/08/2011.

WESTBROOK, J. H.; FLEICHER, R. L. **Intermetallic compounds: principles and practice**. Chichester: John Wiley & Sons, 1994.

YEH, C. L.; WANG, H. J. Effects of sample stoichiometry of thermite-based SHS reactions on formation of Nb–Al intermetallics. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, ed.485, p.280-284, 2009.

YOO, D.; HWANG, S.; LEE, S. Phase formation in mechanically alloyed Nb-Al powders. **Journal of Materials Science Letters**, n.19, p.1327-1329, 2000.

YSHII, L. N.; CHIOTO, M.S. G. **Aplicação de aços de alta resistência em dutos de transporte de óleo e gás: implicações sobre o projeto e construção**. Disponível em: <http://www.poli.usp.br/d/pme2599/2007/Artigos/Art_TCC_040_2009.pdf>. Acesso em: 16/10/2011.

ZANETIC, S. **Estudo da susceptibilidade, à corrosão, sob tensão fraturante dos aços inoxidáveis austeníticos, ABNT 304 e 304L em solução de cloreto de magnésio pelo método do corpo de prova dobrado em “u”**. 1997. Dissertação de Mestrado, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 1997.

ZEEMANN, A. **Corrosão em juntas soldadas**. Infosolda, 2003. Disponível em: <<http://www.infosolda.com.br/artigos/mealsol08.pdf>>. Acesso em: 11/12/2011.