

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Departamento de Metalurgia

ESTUDO DE REVESTIMENTOS DE NÍQUEL OBTIDOS POR ASPERSÃO
TÉRMICA HVOF SOBRE O AÇO API 5CT P110

Leandro Brunholi Ramos

Trabalho de Diplomação

Orientador: Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Porto Alegre

2014

AGRADECIMENTOS

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

Ao Dr. Roberto Moreira Schroeder, pelo aconselhamento e pelo conhecimento transmitido.

À minha companheira Jéssica Franceschini Bomzanini que sempre esteve ao meu lado me motivando e me dando muito força para seguir em frente.

À minha família, em especial aos meus pais, Rui Guilherme Sousa Ramos e Gisele Brunholi Ramos, e a minha irmã Bruna Brunholi Ramos, pelo incentivo, pelo amor, pelos valores e pela educação que sempre puderam me proporcionar. Assim como aos meus avos, tios, tias, primos e primas.

Ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) e a todos colegas, em especial ao Leonardo Simoni e Rafael Gomes Mielczarski pelo auxílio e aconselhamento na realização dos ensaios.

Aos meus amigos de longas datas que sempre me deram força e me apoiaram com muita alegria, bom humor e companheirismo.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----|
| LISTA DE FIGURAS..... | V |
| LISTA DE TABELAS..... | IX |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS..... | X |
| RESUMO..... | XI |
| ABSTRACT..... | XII |
| | |
| 1.0 INTRODUÇÃO..... | 1 |
| | |
| 2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 3 |
| 2.1 Aço API 5CT P110..... | 3 |
| 2.2 Aspersão térmica..... | 5 |
| 2.2.1 Parâmetros..... | 7 |
| 2.2.2 Tipo HVOF..... | 10 |
| 2.3 Níquel..... | 12 |
| 2.3.1 Aplicação do níquel..... | 13 |
| 2.3.2 Revestimentos de níquel..... | 13 |
| | |
| 3.0 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 16 |
| 3.1 Substrato..... | 16 |
| 3.2 Pó de níquel..... | 17 |
| 3.3 Aspersão térmica..... | 17 |
| 3.4 Caracterização do revestimento..... | 19 |
| 3.4.1 Espessura de camada..... | 19 |
| 3.4.2 Microestrutura..... | 20 |
| 3.4.3 Dureza..... | 21 |
| 3.4.4 Morfologia e composição química..... | 21 |

| | | |
|-------|---------------------------------------|----|
| 3.4.5 | Tensões residuais..... | 22 |
| 3.5 | Caracterização eletroquímica..... | 23 |
| 3.6 | Desgaste..... | 24 |
| 3.6.1 | A seco..... | 24 |
| 3.6.2 | Úmido..... | 24 |
| 4.0 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 26 |
| 4.1 | Substrato..... | 26 |
| 4.2 | Pó de níquel..... | 27 |
| 4.3 | Aspersão térmica..... | 28 |
| 4.4 | Caracterização do revestimento..... | 29 |
| 4.4.1 | Espessura da camada..... | 29 |
| 4.4.2 | Microestrutura..... | 31 |
| 4.4.3 | Dureza..... | 34 |
| 4.4.4 | Tensões residuais..... | 36 |
| 4.4.5 | Morfologia e composição química..... | 38 |
| 4.5 | Caracterização eletroquímica..... | 41 |
| 4.6 | Desgaste..... | 45 |
| 4.6.1 | A seco..... | 45 |
| 4.6.2 | Úmido..... | 48 |
| 5.0 | CONCLUSÕES..... | 52 |
| 6.0 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 53 |
| 7.0 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 54 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 2.1 | Representação de revestimentos de poços de petróleo..... | 4 |
| Figura 2.2 | Participação no mercado Norte-Americano de tecnologia de alta performance em revestimento cerâmico, 2008-2014 (%total do mercado)..... | 5 |
| Figura 2.3 | Estrutura típica de um revestimento produzido por aspersão térmica..... | 6 |
| Figura 2.4 | Fluxograma com a classificação dos processos de AT segundo sua fonte de calor..... | 9 |
| Figura 2.5 | Comparação entre os tipos de processo de aspersão térmica..... | 9 |
| Figura 2.6 | Esquema do processo de aspersão térmica tipo HVOF..... | 10 |
| Figura 2.7 | Esquema da pistola do processo de aspersão térmica tipo HVOF.... | 11 |
| Figura 2.8 | Distribuição do consumo mundial de níquel produzido..... | 13 |
| Figura 2.9 | Esquema da ação dos revestimentos; a) poros passantes e b) poros não passantes..... | 14 |
| Figura 2.10 | Revestimentos obtidos por HVOF em aço API 5CT P110. (a) Revestimento de níquel (Ni); (b) Revestimento de nióbio (Nb)..... | 15 |

| | | |
|------------|--|----|
| Figura 3.1 | Foto do aço API 5CT P110. a) vista frontal, b) vista superior e c) corpos de provas para os ensaios..... | 16 |
| Figura 3.2 | Fluxograma do pré-tratamento realizado nas amostras para a obtenção do revestimento de níquel por aspersão térmica tipoHVOF..... | 18 |
| Figura 4.1 | Curva de Tensão vs. Deformação do aço API 5CT P110 ensaiado ao ar..... | 26 |
| Figura 4.2 | Imagem do pó de níquel obtida por microscopia eletrônica de varredura..... | 28 |
| Figura 4.3 | Revestimento de níquel sob o aço API 5CT P110 pelo processo de aspersão térmica HVOF..... | 28 |
| Figura 4.4 | Valores da espessura do revestimento de níquel sob o aço API 5CT P110..... | 29 |
| Figura 4.5 | Microestrutura do aço API 5CT P110..... | 31 |
| Figura 4.6 | Microestrutura do aço API 5CT P110 jateada com óxido de alumínio..... | 32 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 4.7 | Microestrutura do aço API 5CT P110 que recebeu um revestimento de níquel pelo processo de aspersão térmica HVOF..... | 33 |
| Figura 4.8 | Perfil de microdureza Vickers do substrato de aço para cada amostra. 0,3Kgf por 10 segundos..... | 34 |
| Figura 4.9 | Esquema de como foram realizadas as medições de tensões residuais..... | 36 |
| Figura 4.10 | Imagem de topo do revestimento de níquel obtida por microscopia eletrônica de varredura..... | 38 |
| Figura 4.11 | Imagem transversal do revestimento de níquel obtida por microscopia eletrônica..... | 39 |
| Figura 4.12 | Imagens de seções transversais do revestimento de níquel: a) imagem obtida por elétrons secundários, b) imagem de mapeamento do elemento O, c) imagem de mapeamento do elemento Fe e d) imagem de mapeamento do elemento Ni..... | 40 |
| Figura 4.13 | Monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) por 1h em água do mar sintética..... | 41 |
| Figura 4.14 | Curvas de polarização potenciodinâmica obtida pelas amostras em água do mar sintética..... | 42 |
| Figura 4.15 | Gráfico de coeficiente de atrito pelo tempo do desgaste ao ar..... | 45 |
| Figura 4.16 | Trilhas de desgaste ao ar. a) amostra jateada (aço); b) amostra aspergida (revestimento)..... | 46 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura 4.17 | Gráfico de coeficiente de atrito pelo tempo do desgaste em meio de água do mar sintética..... | 48 |
| Figura 4.18 | Trilhas de desgaste em meio corrosivo. a) amostra jateada (aço); b) amostra aspergida (revestimento)..... | 49 |
| Figura 4.19 | Monitoramento do OCP antes, durante e após o desgaste realizado em água do mar..... | 50 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|------------|---|----|
| Tabela 2.1 | Especificações do aço API 5CT P110..... | 3 |
| Tabela 3.1 | Parâmetros da aspersão térmica na obtenção do revestimento de níquel sob o aço API 5CT..... | 18 |
| Tabela 3.2 | Parâmetros de medição da técnica de Difração de Raios-X..... | 22 |
| Tabela 4.1 | Valores da espessura do revestimento de níquel sob o aço API 5CT P110..... | 30 |
| Tabela 4.2 | Valores de microdureza Vickers para o aço API 5CT P110 e para a camada de níquel aspergida. 0,3Kgf por 10 segundos. Ambas as amostras em foram analisadas transversalmente..... | 35 |
| Tabela 4.3 | Análise de tensões residuais no aço API 5CT P110 e no revestimento de níquel obtido por aspersão Térmica HVOF..... | 37 |
| Tabela 4.4 | Dados obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel nas curvas de polarização potenciodinâmica das amostras jateada e aspergida... | 43 |
| Tabela 4.5 | Medidas de área superficial desgastada..... | 47 |
| Tabela 4.6 | Medidas de área superficial desgastada para o desgaste em meio corrosivo..... | 49 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

| | |
|---|--|
| ANP: Agência Nacional de Petróleo | OCP: Open Circuit Potential – Potencial de circuito aberto |
| API: American Petroleum Institute | Rp: Resistência à polarização |
| ARBL: Alta resistência e Baixa Liga | T: Temperatura |
| ASTM: American Society for Testing and Materials | μm : Micrometro |
| AT: Aspersão Térmica | V_{ECS} : Volts em relação ao eletrodo de calomelano saturado |
| CFC: Cúbico de face centrada | |
| E: Potencial | |
| Ecor: Potencial de corrosão | |
| ECS: Eletrodo de Calomelano Saturado | |
| EDS: Espectroscopia de Energia Dispersiva | |
| HV: Dureza Vickers | |
| HVOF: High Velocity Oxygen Fuel | |
| Icorr: Densidade de corrosão | |
| kgf: Kilograma força | |
| Log: Logaritmo | |
| MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura | |
| mm: Milímetro | |
| MO: Microscopia Óptica | |
| MPa: Megapascal | |
| mV: milivolts | |
| mV_{ECS} : milivolts em relação ao eletrodo de calomelano saturado | |
| Nb: Nióbio | |
| Ni: Níquel | |

RESUMO

Com a descoberta do pré-sal, novos desafios surgem no setor de petróleo e gás, tornando necessário o desenvolvimento de novas tecnologias resistentes aos ambientes agressivos que os materiais serão expostos. O aço API 5 CT P110 é amplamente utilizado, nesse setor no Brasil, como tubo de revestimento de tubulação de perfuração de poços de petróleo, devido sua elevada resistência mecânica, contudo ele não possui uma boa resistência à corrosão. Estudos estão sendo desenvolvidos para a proteção deste aço, na qual se destaca a obtenção de revestimentos protetores pela técnica de aspersão térmica HVOF. A utilização de níquel como matéria-prima deste processo se destaca pela ótima resistência à corrosão, intrinsecamente, e por formar um revestimento com baixa porosidade. Logo, o presente trabalho tem por objetivo caracterizar o revestimento de níquel obtido por aspersão térmica sobre o aço API 5CT P110 e avaliar se houve alguma alteração microestrutural e, conseqüentemente, alterações nas propriedades mecânicas. O revestimento foi caracterizado quanto à morfologia da camada, a resistência à corrosão frente a água do mar sintética, a dureza, as tensões residuais, resistência ao desgaste e a desgaste em meio corrosivo, enquanto o aço foi avaliado quanto a sua microestrutura.

Palavras-chave: Aço API 5CT P110. Aspersão térmica HVOF. Corrosão. Desgaste. Microestrutura.

ABSTRACT

The pre-salt discovery has encouraged new challenges in oil & gas sector and the development of new technologies resistant to harsh environments where the materials are going to be exposed. The API 5 CT P110 steel has been utilized in Brazil for casing and tubing because to its high mechanic resistance, but it has low corrosion resistance. Studies have been developed to protect this steel and thermal spray by HVOF stands out for making coatings against corrosion. The nickel can be used as raw material for excellent corrosion resistance and making coatings with low porosity. So, the main object of this work is to get and to characterize nickel coatings made for thermal spray HVOF in API 5 CT P110 steel and to evaluate any possible changes in microstructure and mechanical properties. The coating was characterized with respect to its morphology, corrosion resistance using sea water synthetic, hardness, residual stresses, dry wear resistance, corrosion wear resistance and microstructural changes.

Keywords: API 5CT P110 steel. Thermal spray HVOF. Corrosion.Wear. Microstructure.

1.0 INTRODUÇÃO

Com a descoberta do pré-sal, o Brasil deve dobrar a produção de petróleo até 2020. A expectativa de crescimento é que até 2020 sejam alcançados 4,4 milhões de barris ao ano e que se tenha uma reserva de 30 bilhões de barris (Pinheiro, 2014). Contudo, devido as condições de exploração de petróleo nestas áreas profundas, há uma grande preocupação quanto aos materiais utilizados para tais operações, já que são submetidos a grandes esforços e a ambientes agressivos. Um aço que é comumente usado na indústria do petróleo e gás, sendo submetidos àquelas condições, é o aço API 5CT P110, pois é um aço baixo liga de alta resistência com boa tenacidade, além de boa soldabilidade (API, 2011) (TOTTEN, 2006). Esse aço é utilizado no setor petrolífero como tubo de revestimento de tubulação de perfuração de poços de petróleo. Entretanto, essa liga não apresenta boa resistência à corrosão, o que serve de fonte inspiradora para a busca de novas tecnologias para a proteção, frente à corrosão, desse material.

O processo de aspersão térmica é uma técnica utilizada pelas indústrias para aumentar a resistência ao desgaste e para proteger o material contra a corrosão, se mostrando uma alternativa para ser aplicada nos aços API. Essa técnica consiste em alimentar uma pistola com pó de algum elemento químico desejável e, devido às reações de combustão, jatear esse pó sobre uma superfície, obtendo assim um revestimento protetor, tendo um aumento à resistência ao desgaste e à corrosão de certos componentes. Dentre as técnicas de aspersão térmica, se destaca a High Velocity Oxygen Fuel (HVOH), pois apresenta revestimentos de baixa porosidade e elevada aderência, que são características necessárias para se opor à corrosão e à resistência ao desgaste (PAREDES, 2009), já que as partículas podem atingir velocidade hipersônicas e aderindo-se de forma lamelar e coesa sobre o substrato.

Com o objetivo de se obter um revestimento protetor contra corrosão, o níquel foi o elemento a ser jateado no aço pelo processo de aspersão térmica HVOF, porque ele apresenta baixo ponto de fusão, quando comparado com a temperatura do processo, e apresenta resistência intrínseca à corrosão, sendo um promissor elemento para se obter uma camada protetora.

Sendo assim, este presente trabalho tem como objetivo caracterizar o revestimento de níquel obtidos por aspersão térmica sobre o aço API 5CT P110 e avaliar se houve alguma alteração microestrutural e, conseqüentemente, alterações nas propriedades mecânicas. O revestimento foi caracterizado quanto à morfologia da camada, à resistência à corrosão frente água do mar sintética, à dureza, a tensões residuais, à resistência ao desgaste e a desgaste em meio corrosivo, enquanto o aço foi avaliado quanto a sua microestrutura.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aço API 5CT P110

O aço API 5CT P110 está especificado conforme a American Petroleum Institute, por meio da norma API 5CT (API, 2011). Esses aços são conhecidos como aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) e possuem graus de classificação de acordo com sua resistência ao escoamento e não pela composição química. Sem a adição de grandes teores de elementos de ligas como os aços inoxidáveis e ligas a base de níquel, tornam-se atrativos do ponto de vista econômico, aliando boa soldabilidade, excelente tenacidade e ótima relação resistência-peso (COHEN, 1979), o que os torna ideais às indústrias de petróleo e gás.

Tabela 2.1 Especificações do aço API 5CT P110.

Fonte: Adaptado (API, 2011).

| Propriedades mecânica | | | | | | Composição química | | | | |
|-----------------------|----------------------------|-------------------------------|--------|----------------------|-------------------------------|--------------------|--------|--------|-------|-------|
| Alongamento [%] | Limite de escoamento [Mpa] | Limite de tensão máxima [Mpa] | Dureza | Espessura específica | Varição da dureza permissível | C [%] | Si [%] | Mn [%] | P [%] | S [%] |
| 0,6 | Minima: 758 Máxima: 965 | 862 | - | - | - | - | - | - | <0.03 | <0,03 |

Nas indústrias petrolíferas, os aços API 5CT vêm sendo amplamente utilizados como tubos, sendo algumas classes destinadas à perfuração de poços. Os de grau 5CT tipo P110 são mais especificamente utilizados como coluna de revestimento de poços de petróleo (Brandolt, 2014) (Thomas, 2001)

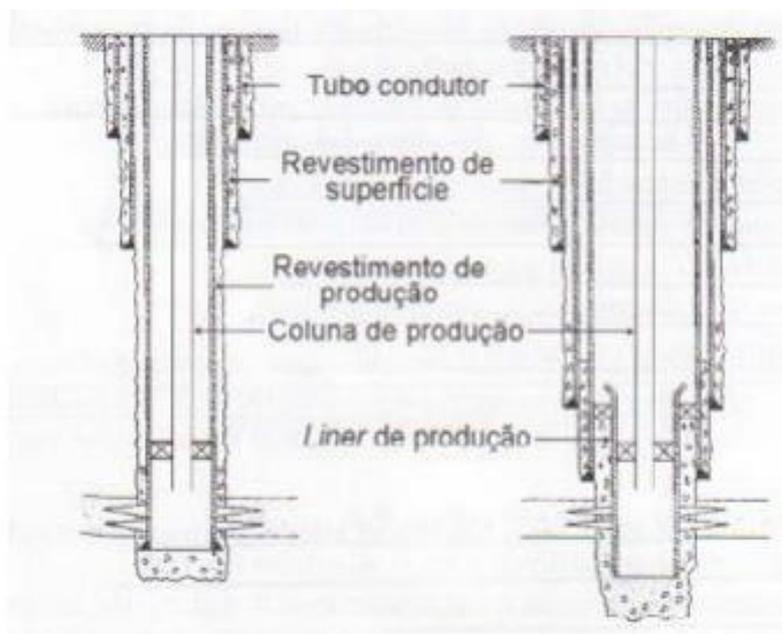


Figura 2.1 Representação de revestimentos de poços de petróleo.

Fonte: (Thomas, 2001)

As colunas de revestimentos representam uma parcela de 15 a 20% do custo de produção no mar, podendo chegar a 50% em terra, do valor da perfuração de um poço de petróleo. Essa parcela significativa se dá porque as funções destas colunas são de extrema importância. Dentre essas funções, destacam-se as seguintes: proteger as paredes do poço contra desabamento durante a perfuração, assim como evitar a contaminação da água potável dos lençóis freáticos, permitir o retorno de fluido de perfuração à superfície, prover meios de controle de pressões de fluido, impedir a migração de fluidos das formações, sustentar equipamentos de segurança de cabeça de poço e sustentar outra coluna de revestimento (Thomas, 2001). Este material, porém, não apresenta boa resistência à corrosão, sendo suscetível a esse processo de deterioração.

Com isso, a devida seleção do material destas colunas é de significativa importância para o processo de perfuração de poços de petróleo, assim como, para o desenvolvimento de novas tecnologias para aperfeiçoar e otimizar ainda mais seu uso.

2.2 Aspersão térmica

O emprego de materiais com alta resistência à corrosão, como a família de aços inoxidáveis e ligas a base de níquel, como revestimento de uma tubulação, esbarra na questão do alto custo em razão dos elevados percentuais de elementos de ligas adicionados para conferir esta propriedade, tais como o níquel, o cromo e o molibdênio. Uma alternativa crescente é a aplicação de revestimentos metálicos em aços carbono de alta resistência e baixa liga (ARBL), capaz de conferir resistência à corrosão simultaneamente com propriedades mecânicas adequadas, sendo de interesse para a indústria petroquímica (JONES, 1996) (CAPRA, 2005) (MOTTA, 2011).

O processo de aspersão térmica consiste em obter um revestimento denso que melhore as propriedades de resistência ao desgaste e resistência à corrosão de certos componente, ou ainda, podendo ser usada como processo de manutenção de peças que sofreram desgaste. Essa técnica consiste em um grupo de processos, por meio dos quais se deposita sobre uma superfície previamente preparada, camadas de materiais metálicos ou não metálicos (TOTTEN, 2006) (ASTM, 2004) (PAREDES, 2009).

O desenvolvimento da técnica de aspersão térmica vem crescendo com a necessidade de se aumentar a vida útil de sistemas e peças, em face do elevado custo de componentes de reposição aliado as melhoras nas propriedades mecânicas deste componente (PAREDES, 2009). Dentre as vantagens do processo, destaca-se a capacidade de se obter revestimentos sem que ocorra aquecimento em excesso do material base, ou seja, sem alterar as propriedades da peça e sem distorção térmica excessiva do componente (ASTM, 2004). Além disso, se comparado com outros processos, implica menor impacto ambiental, aliado a baixo custo e a alta taxa de produção (BERNDT et al, 2004).

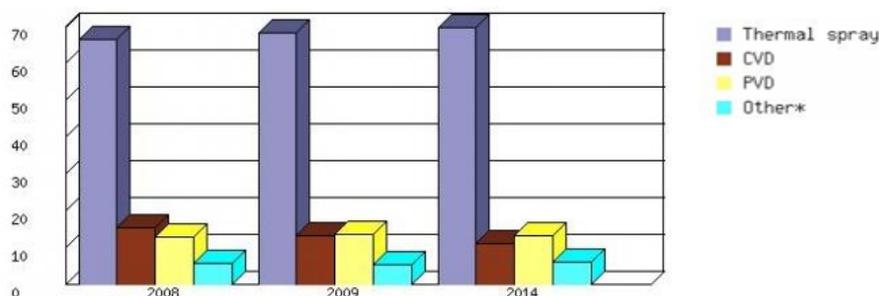


Figura 2.2 Participação no mercado norte-americano de tecnologia de alta performance em revestimento cerâmico, 2008-2014 (%total do mercado). Thermal Spray: aspersão térmica; CVD: deposição química de vapor; PVD: deposição física de vapor; Other: outros

Fonte: Adaptado (PAREDES, 2009) e (BCCResearch, 2014)

A aspersão térmica pode ser classificada como o grupo de processos de aplicação de revestimentos protetores que envolve somente fusão do material de aporte. Neste processo, o material de revestimento, na forma de pó ou arame, é fundido ou semi fundido por alguma fonte de calor e, em seguida, é projetado contra a superfície a ser revestida através de uma pistola apropriada. Com a colisão contra a superfície, as partículas deformam-se e aderem ao material base e, na sequência, sobre as partículas já depositadas, formando camadas. Elas são constituídas por pequenas partículas deformadas na forma de “panquecas” em direção paralela ao substrato, formando lamelas, contendo, também, inclusões de óxidos, vazios e porosidades. (ASTM, 2004) (Handbook, 1992) (PAREDES, 2009).

A ligação entre o substrato e o revestimento pode ocorrer pelo ancoramento entre as cavidades de uma superfície rugosa e as partículas depositadas, promovendo uma ligação mecânica. A difusão de átomos e a consequente formação de fases intermetálicas quando ocorre fusão e diluição do substrato, proporciona que soluções sólidas e precipitados estabeleçam ligações de caráter metalúrgico, as quais estabelecem propriedades mecânicas e corrosivas (ASTM, 2004) (PAREDES, 2009) (AWS, 1985).

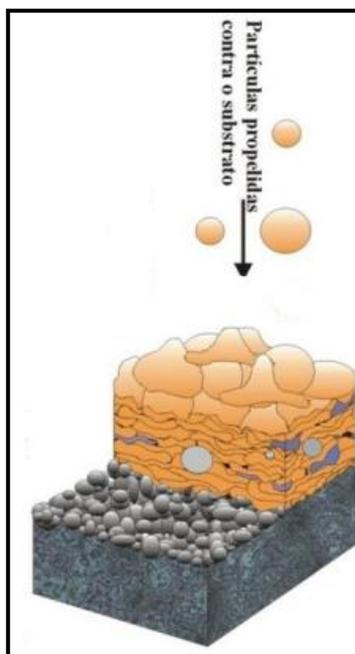


Figura 2.3 Estrutura típica de um revestimento produzido por aspersão térmica.

Fonte: (LIMA, et al., 2001).

2.2.1 Parâmetros

Para que o revestimento obtido por aspersão térmica seja satisfatório, devem ser levados em consideração quatro principais aspectos:

- Escolha do material a ser aspergido;
- Preparação da superfície que receberá o revestimento;
- Pré-aquecimento;
- Escolha do devido processo de aspersão térmica.

Escolha do material a ser aspergido

Devem ser bem definidos os objetivos do revestimento, assim o material a ser escolhido deve proporcionar tais metas, observando as propriedades desta matéria prima, não devendo se decompor quando exposto ao calor do processo.

Os materiais utilizados na aspersão térmica são principalmente pós, varetas e fios, e podem ser materiais metálicos, poliméricos ou compósitos. Para as varetas e fios, as principais propriedades a serem consideradas são a composição química dos materiais e as propriedades térmicas, já para os pós de aspersão, também deve ser levado em consideração a granulometria e a geometria dos pós utilizados (PAWLOWSKI, 2008).

Preparação superficial

Nesta etapa, o principal objetivo é garantir que o revestimento adira ao substrato. Para tal, a peça deve passar por uma série de etapas de limpeza e de obtenção de rugosidade superficial, as quais garantirão a total retirada de impurezas que impeçam a aderência e determinada rugosidade que facilite a coesão ideal do revestimento.

A limpeza inicial da peça tem como objetivo a retirada de tinta, de óleo, de graxa e outros elementos que a possam contaminar. São usados solventes à base de hidrocarbonetos, cloretos e alcoóis, entre outros, mas sempre se devem observar riscos à saúde e a compatibilidade entre o solvente e o substrato (AWS, 1985).

Para a obtenção da rugosidade superficial, o jateamento abrasivo é a técnica mais utilizada, além de promover, também, uma limpeza da superfície. O jateamento consiste no choque de partículas abrasivas na direção do substrato em velocidades altas. Dos abrasivos que proporcionam uma rugosidade adequada pode-se citar os que são à base de Al_2O_3 (óxido de alumínio) (PANOSSIAN et al, 2001).

Pré aquecimento

O pré-aquecimento da superfície atua reduzindo o efeito do gradiente de temperatura (“choque térmico”). Pois as partículas aquecidas se chocarão com o substrato não aquecido, ocasionando uma contração do material depositado e uma possível dilatação no material base, gerando tensões contrárias no substrato e revestimento (MARANHO, 2006).

Escolha do processo

Neste aspecto deve ser levado em consideração não só os parâmetros técnicos de qualidade do revestimento, o nível de porosidade, a aderência, como também os custos, a produtividade, a portabilidade de equipamento e a metodologia aplicada.

A principal diferença entre os processos de aspersão é em relação a fonte de energia, sendo divididas em duas classificações: combustão que é por chama e energia elétrica. Ainda são subdivididas no que tange ao material a ser aplicado, ao método de aquecimento e ao modo como as partículas são aceleradas contra o substrato (MARQUES, 2003). A Figura 2.4 mostra um fluxograma com os processos de aspersão térmica.

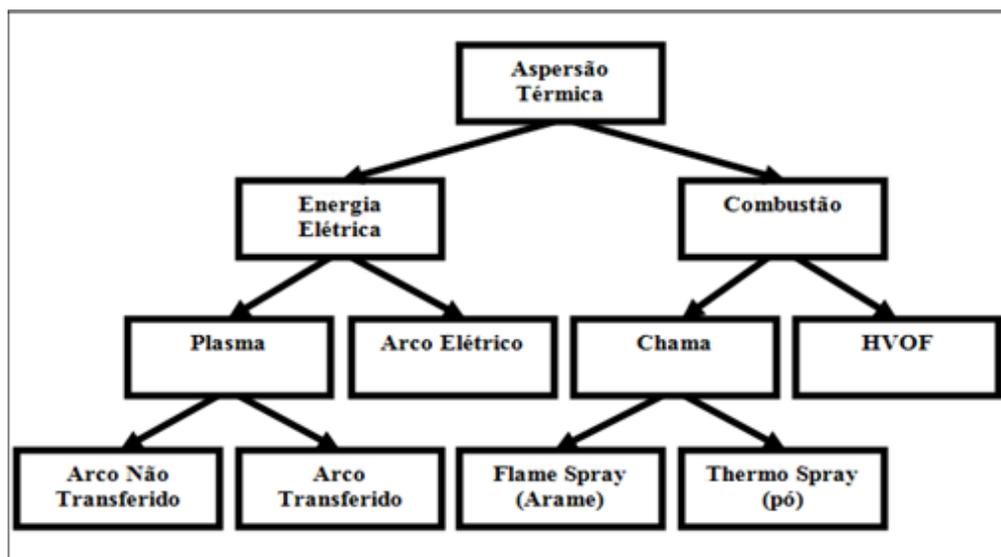


Figura 2.4 Fluxograma com a classificação dos processos de AT segundo sua fonte de calor.

Fonte: Adaptado de (PAREDES, 2009) e (MOTTA, 2011)

Cada processo de aspersão térmica apresenta características específicas quanto ao revestimento formado. Dentre estes, os que apresentam menores teores de óxidos e maior adesão ao substrato são os do tipo HVOF e Plasma. Podendo ser este fato associado à temperatura do processo e à velocidade na qual as partículas são aceleradas (Brandolt, 2014) (ASTM, 2004) (Ramos et al, 2014).

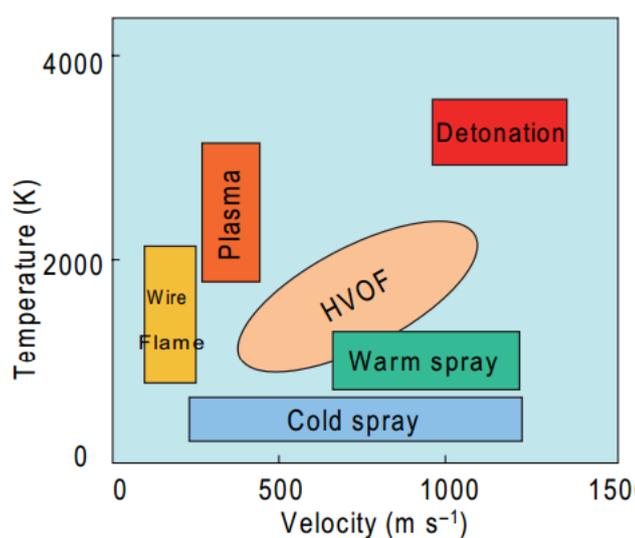


Figura 2.5 Comparação entre os tipos de processo de aspersão térmica. Detonation: detonação; Plasmas: plasma; Wire Flame: Arame a fogo; HVOF: chama hipersônica; Warm Spray: aspersão a quente; Cold Spray: aspersão a frio.

Fonte: (KURODA, 2008).

2.2.2 Tipo HVOF

Estudos anteriores Cristiane Brandolt e Felipe Motta (Brandolt, 2014) (MOTTA, 2011) (Ramos et al, 2014) demonstraram que os revestimentos obtidos por aspersão térmica tipo HVOF (high-velocity oxygen-fuel) apresentam baixa porosidade e, conseqüentemente, aumentam a resistência à corrosão do substrato, já que não há, supostamente, contato do eletrólito com o metal base. Este fato se deve às altas velocidades de impacto neste processo.



Figura 2.6 Esquema do processo de aspersão térmica tipo HVOF.

Fonte: <http://www.rijeza.com.br>, visitado em 26/09/2014.

Durante os anos 80, a classe de aspersão térmica que utiliza oxigênio como combustível e projeta as partículas em altas velocidades (HVOF) foi desenvolvida e, a partir deste marco, começaram os estudos sobre esta técnica. Neste processo ocorre a mistura do gás combustível com o oxigênio dentro de uma câmara de combustão e, por um sistema de ignição, a reação de combustão é iniciada. O resultado desta combustão é um gás aquecido com pressão próxima de 1 MPa. Este é despressurizado por uma área de secção transversal menor, o que promove um aumento na velocidade de vazão, atingindo velocidades elevadíssimas (chamado por alguns autores de jato de transferência) passando pelo cano da pistola até ser expelido da mesma. Ao lado da câmara de combustão, o elemento que será aspergido, que deve ser em forma de pó, é inserido no jato de transferência e estes são projetados juntos pelo cano até o substrato que será recoberto. Há no processo um sistema de resfriamento que utiliza água (KURODA, 2008).

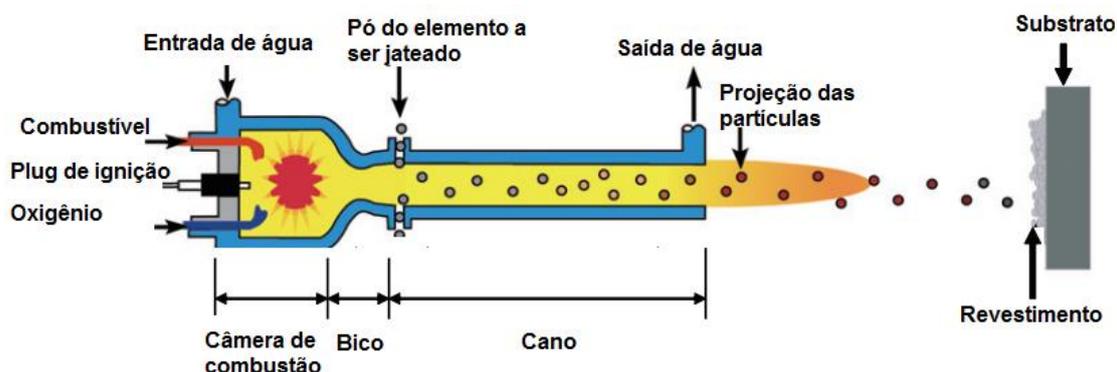


Figura 2.7 Esquema da pistola do processo de aspersão térmica tipo HVOF.

Fonte: Adaptado de (KURODA, 2008).

Os gases combustíveis podem ser hidrogênio, metano, propano, propileno, acetileno, gás natural ou querosene. Na saída da pistola, a velocidade que a chama sai é na ordem de 1500ms^{-1} , por isso são chamadas de chamas hipersônicas; e como as partículas de pó estão presentes nesta chama, elas se chocam ao substrato de maneira bruta, gerando uma cama aderente e com pouca porosidade (KURODA, 2008).

A tabela 2.2 mostra as principais características para o processo de aspersão térmica HVOF, assim como as propriedades objetivadas na obtenção do revestimento.

Tabela 2.2 Principais características para o processo tipo HVOF.

Fonte: Adaptado (THORPE, 1993).

| | Vazão de gases (m^3/h) | T ($^{\circ}\text{C}$) média | V (m/s) impacto | Aderência (1 a 10) | Coesão | Teor de óxidos (%) |
|------|--|--------------------------------|-----------------|--------------------|------------|--------------------|
| HVOF | 28-57 | 3100 | 610-1060 | 8 | muito alta | 0,2 |

Dentre alguns outros parâmetros técnicos deste processo, destacam-se a distância entre a pistola e o substrato, o tamanho das partículas, a taxa de alimentação do pó, o fluxo de combustível e o fluxo de oxigênio (LIMA, et al., 2001).

2.3 Níquel

O níquel é encontrado em minerais de sulfetos, silicatos, arsenetos e oxidados. A concentração desse metal em uma área bem definida é relativamente pequena na crosta terrestre. Os depósitos minerais que são explorados de acordo com suas reservas constituem fontes de suprimento das demandas existentes. A Rússia é o maior produtor, seguido pela Indonésia, Austrália, Canadá e Filipinas (FERREIRA, 2008).

O níquel é um elemento químico de simbologia Ni e número atômico 28. Seu peso atômico é 58,69 u.m.a. e sua massa específica a 20°C é 8,90 g/cm³. A estrutura cristalina deste elemento é cúbica de face centrada (CFC), e ele apresenta raio atômico de 0,125 nm e raio iônico de 0,069 nm, sendo +2 a valência mais comum. O ponto de fusão do níquel é aproximadamente 1455°C (CALLISTER).

Além de melhorar a resistência mecânica dos aços na forma de elemento de liga, o níquel apresenta, intrinsecamente, boa resistência à corrosão em ambiente atmosférico, em águas naturais, em ácidos não oxidantes e em meios alcalinos. Devido a estas propriedades, este elemento apresenta possibilidades diversas de aplicação tanto na sua forma pura quanto como elemento de liga (AZIZ, 1992).

2.3.1 Aplicação do níquel

Devido as suas propriedades variadas, o níquel tem diversas aplicações, como pode ser vista na figura 3. Sendo amplamente utilizado como elemento de liga em aços inoxidáveis, já que são estabilizadores da fase austenita.

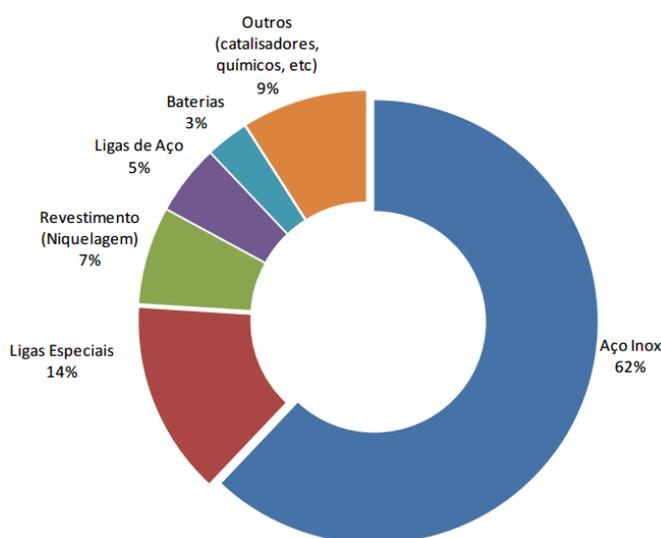


Figura 2.8 Distribuição do consumo mundial de níquel produzido.

Fonte: <http://www.mme.gov.br>, visitado em 02/09/2014.

2.3.2 Revestimentos de níquel

Aproximadamente 7% do níquel, como mostra a figura 2.8, é consumido para niquelagem, técnica de revestimento para a proteção contra à corrosão e acabamento superficial. Outra técnica desenvolvida para aumentar a resistência à abrasão e à corrosão e que não requer corrente elétrica, retificadores ou ânodos para que ocorra a deposição do metal é a deposição de Níquel Químico ou auto-catalítico (Hidrautonica).

Devido à propriedade de resistência contra corrosão do elemento níquel motivada por estudos que mostram a eficiência desses revestimentos protetores, abrem-se margens para estudos mais aprofundados na obtenção de revestimentos protetores contra a corrosão, utilizando o níquel como matéria prima de outros processos.

Recentemente, o níquel foi estudado pela Cristiane Brandolt (Brandolt, 2014) como revestimento protetor, utilizando a técnica de aspersão térmica tipo HVOF sobre o aço API 5CT P110. Essa técnica é interessante por depositar revestimentos com baixos teores de óxidos, com alta coesão ao substrato e com boa aderência, mostrando-se promissora na obtenção de revestimentos protetores contra corrosão, já que para tal feito é necessário um revestimento com poros não passantes, bloqueando a permeação do eletrólito ao substrato (Brandolt, 2014) (CARDOSO, 2006).

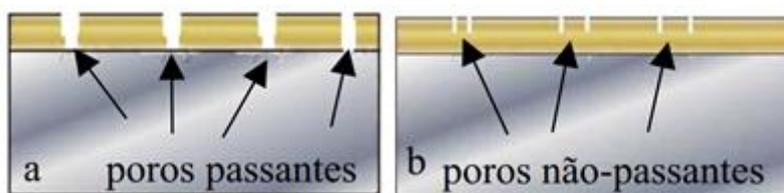


Figura 2.9 Esquema da ação dos revestimentos; a) poros passantes e b) poros não passantes.

Fonte: (CARDOSO, 2006)

Leandro Noronha (NORONHA, 2014), em seu trabalho, realizou um revestimento de nióbio (Nb) também no aço API 5CT P110, porém não obteve resultados satisfatórios contra a corrosão e este fato pode estar associado à presença de poros em suas camadas. A Figura 2.10 mostra que o revestimento de níquel obteve menos poros que o revestimento de nióbio e isso está associado aos parâmetros do processo de aspersão e a propriedade de ponto de fusão dos materiais Ni e Nb, 1455°C e 2468°C, respectivamente. Devido ao fato de que o ponto de fusão do elemento níquel é relativamente baixo em comparação à temperatura do processo de aspersão térmica, acredita-se que suas partículas chegassem a uma melhor fusão ou amolecimento, quando utilizado como matéria-prima (pó) do processo de aspersão térmica HVOF, resultando em um revestimento mais compactado e de melhor qualidade metalúrgica, promovendo uma efetiva proteção contra corrosão (Brandolt, 2014) (Ramos et al, 2014).

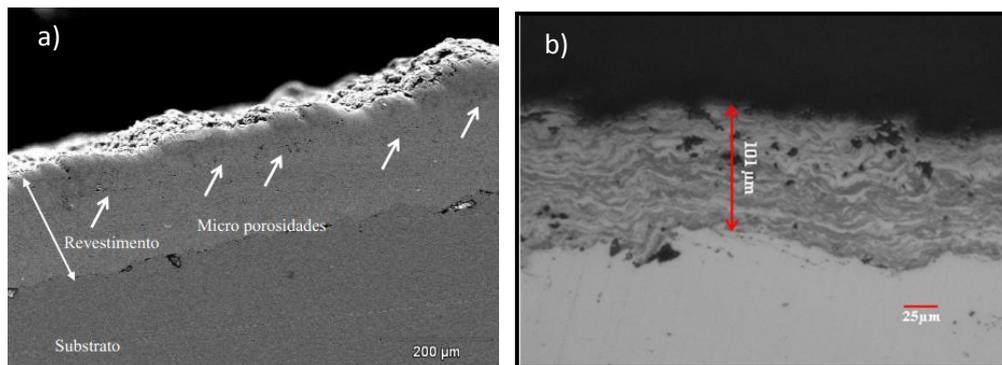


Figura 2.10 Revestimentos obtidos por HVOF em aço API 5CT P110. (a) Revestimento de níquel (Ni); (b) Revestimento de nióbio (Nb).

Fonte: (Brandolt, 2014) (NORONHA, 2014).

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Substrato

O aço API 5CT P110 será o substrato estudado neste trabalho. Como ele é comumente utilizado nas indústrias de petróleo e gás como coluna de revestimento de poços de petróleo, obteve-se em formato de tubo com diâmetro externo de 170 mm e espessura de 12,7 mm, como mostra Figura 9 a) e b). O tubo foi submetido a corte com lubrificação e à usinagem de corpos de prova retangulares com dimensões de 90 mm x 14 mm x 8 mm, para realização dos ensaios, conforme Figura 9 c).

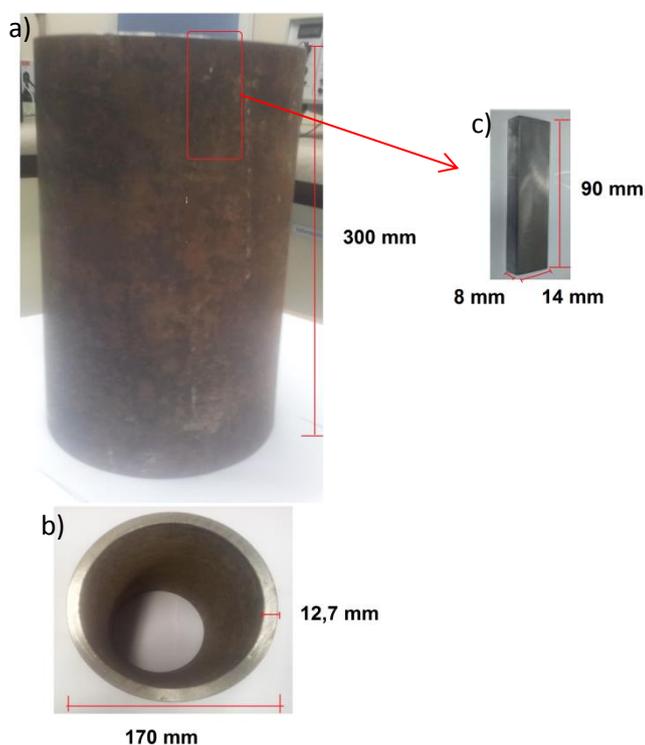


Figura 3.1 Foto do aço API 5CT P110. a) vista frontal, b) vista superior e c) corpos de provas para os ensaios.

Conforme a norma API 5CT (API, 2011), este aço possui grau de classificação de acordo com sua resistência ao escoamento e não pela composição química, logo foram usinados corpos de provas com dimensões conforme norma NACE TM 177-90 e submetidos a ensaios de tração para obtenção da tensão de escoamento e limite de tensão máxima do material. Os ensaios foram realizados em uma máquina de ensaios EMIC modelo DL 2000, no Laboratório de Pesquisa em Corrosão da UFRGS (LAPEC – UFRGS).

3.2 Pó de níquel

A matéria-prima para o processo de aspersão térmica tipo HVOF, a qual é o objetivo de estudo deste trabalho, deve ser em forma de pó. Para tal, foi obtido pó metálico do elemento níquel com pureza de 99,9425% e densidade de 3,8 g/cm³, conforme indicado pelo fornecedor Pós Metálicos Especiais Ltda (P/M) localizada no estado de São Paulo, Brasil.

A caracterização de pó de níquel é uma etapa importante para o processo de aspersão, já que a morfologia, o tamanho das partículas e as fases presentes influenciam no revestimento obtido, assim como, no andamento do processo. Essas devidas caracterizações foram realizadas em trabalhos anteriores por Cristiane Brandolt (Brandolt, 2014) em sua dissertação de mestrado realizada no Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC – UFRGS).

3.3 Aspersão térmica

O processo de aspersão térmica tipo HVOF para a obtenção do revestimento de níquel sob o aço API 5CT P110 foi realizado na Rijeza Indústria Metalúrgica LTDA, situada no município de São Leopoldo-RS. Foi utilizado um equipamento TAFAs JP 5000 HP/HVOF System Modelo 5120, da fabricante PRAXAIR e uma pistola TAFAs GUN Model 5220.

As amostras de aço passaram por um pré-tratamento antes da aspersão térmica, conforme a Figura 3.2.

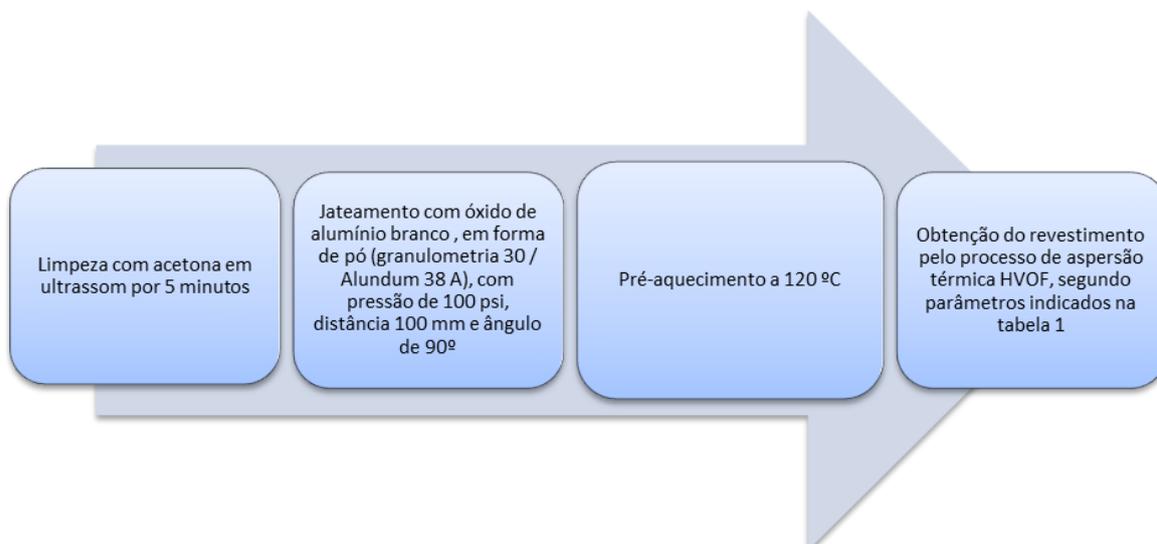


Figura 3.2 Fluxograma do pré-tratamento realizado nas amostras para a obtenção do revestimento de níquel por aspersão térmica tipo HVOF.

Fonte: (Ramos et al, 2014).

Os parâmetros de aspersão térmica utilizados na obtenção do revestimento de níquel seguem conforme Tabela 4.

Tabela 3.1 Parâmetros da aspersão térmica na obtenção do revestimento de níquel sob o aço API 5CT.

Fonte: (Ramos et al, 2014) e (Brandolt, 2014).

| | |
|--|---------------|
| Taxa de alimentação | 76 g/min |
| Canhão | 6" |
| Pressão de oxigênio | 140 +/- 5 psi |
| Vazão de oxigênio | 2055 scfh |
| Pressão de combustível | 133 +/-5 psi |
| Vazão de combustível | 5,2 gph |
| Pressão de nitrogênio - gás de arraste | 50 psi |
| Vazão de nitrogênio - gás de arraste | 10 +/- 1 scfh |
| Pressão de ar comprimido | 116 psi |
| Velocidade do disco alimentador | 5,5 rpm |

| | |
|---------------------------------------|------------|
| Distância da pistola | 300 mm |
| Inclinação da pistola | 0° |
| Velocidade de deslocamento da pistola | 19000 mm/s |
| Distância entre passes | 5 mm |
| Camada esperada | 0,2 mm |
| Número de Passes | 4 |

3.4 Caracterização do revestimento

3.4.1 Espessura de camada

Para a avaliação da espessura de camada de níquel sob o aço API 5CT P110 foi realizada a análise de metalografia. É importante ressaltar que o corte transversal foi realizado de maneira perfeitamente perpendicular à superfície para se medir as espessuras corretas das camadas, sem acrescentar erros na medida.

Para que a preparação superficial das amostras fosse homogênea, as amostras foram embutidas em resina acrílica. As amostras foram lixadas em carvão de silício da granulometria #220 a #2400 de forma gradual e padrão, sendo rotacionadas em 90° a medida que era trocada a lixa, para aumentar a eficiência na retirada dos sulcos oriundos das granulometrias inferiores. Por fim, as mesmas foram polidas em alumina 1µm em uma politriz automatizada.

Após o término da preparação superficial, as amostras foram atacadas com Nital 2% (2 ml de ácido nítrico e 98 ml de álcool etílico absoluto) durante 20 segundos com o objetivo escurecer o aço API 5CT P110 e revelar o revestimento de níquel, facilitando assim a distinção do substrato e da camada. Após o ataque foi utilizado o Microscópio Óptico CX31 do Laboratório de Pesquisa em Corrosão da UFRGS (LAPEC - UFRGS), para obtenção das imagens e para mensurar a espessura de camada através do software ImageJ (modelo).

3.4.2 Microestrutura

Foi realizada a análise metalográfica a fim de que a microestrutura do substrato fosse revelada e, assim, discutir se houve ou não uma possível alteração microestrutural devido ao processo de aspersão térmica tipo HVOF e em qual etapa isso ocorreu. Para tal, foram utilizadas três amostras, denominadas de aço, jateada e aspergida.

- ✓ Aço: seria a amostra simplesmente cortada e usinada a partir do tubo;
- ✓ Jateada: foi uma amostra cortada e usinada a partir do tubo e que sofreu o processo de jateamento com óxido de alumínio branco (processo trivial de ajuste da rugosidade e limpeza da amostra);
- ✓ Aspergida: é uma amostra que foi cortada e usinada a partir do tubo, passou pela etapa de jateamento com óxido de alumínio e foi submetida à técnica de aspersão térmica HVOF para receber o revestimento de níquel.

Todas as amostras foram submetidas rigorosamente ao mesmo processo de preparação. Todas foram embutidas em resina acrílica e lixadas em carbetos de silício de granulometria #220 a #2400 de forma gradual e padrão, sendo rotacionadas em 90° a medida que era trocada a lixa, para aumentar a eficiência na retirada dos sulcos oriundos das granulometrias inferiores. Por fim, as mesmas foram polidas em alumina 1µm em uma politriz automatizada.

Para revelar a microestrutura, foi utilizado o reagente Nital a 2% (2 ml de ácido nítrico e 98 ml de álcool etílico absoluto) entre 7-10 segundos. Em seguida, as amostras foram analisadas e as imagens registradas utilizando o Microscópio Óptico CX31 do Laboratório de Pesquisa em Corrosão da UFRGS (LAPEC - UFRGS).

3.4.3 Dureza

Os ensaios de dureza foram realizados no Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS (LAMEF – UFRGS) utilizando o equipamento Durômetro Instron modelo Tukon 2100B. Com este equipamento foi possível realizar o perfil de microdureza Vickers automaticamente ao longo da secção transversal das três amostras (aço, jateada e aspergida), sendo que foram registradas as durezas do substrato de aço API em cada amostra, para que pudesse ser analisado se houve alguma alteração dessa propriedade, devido ao processo de aspersão térmica HVOF e identificar em qual etapa isso ocorreu. Também foram realizadas medições ao longo do revestimento de níquel, com a diagonal maior da endentação paralela à camada e garantiu-se, também, um intervalo de duas vezes a dimensão da marcação, para que não houvesse interferências nas medições.

Para as medições de microdureza foi utilizado um endentador Vickers com força de 0,3 kgf por 10 segundos. A distância entre as endentações foi de 0,2 mm, partindo-se da superfície ao centro das amostras.

É importante ressaltar que o corte transversal foi realizado de maneira perfeitamente perpendicular à superfície para se medir as impressões corretas nas amostras, sem acrescentar erros na medida.

3.4.4 Morfologia e composição química

A caracterização da morfologia da camada de níquel é muito importante para o estudo do processo de aspersão, sendo que por meio desta discussão que se pode tirar muitas conclusões, como: irregularidades, trincas, microtrincas, porosidade, uniformidade, dentre outras, podendo ser discutido os parâmetros de aspersão e o elemento escolhido como revestimento. Essa devida caracterização foi realizada em trabalhos anteriores no Laboratório de Pesquisa em Corrosão da UFRGS por Cristiane Brandolt (Brandolt, 2014) e (Ramos et al, 2014).

3.4.5 Tensões residuais

A técnica de Difração de Raios-x é aplicada com o objetivo de medir as distâncias interplanares e, a partir disto, calcular as tensões residuais presentes. Este cálculo é realizado com base na técnica conhecida como $\text{sen}^2(\gamma)$. Os resultados gerados são curvas de forma linear e elíptica, caracterizando a amostra sem tensão de cisalhamento e com tensão de cisalhamento presente, respectivamente (LU, 2005).

As tensões residuais foram medidas em três amostras: aço, jateada e aspergida, para que se possa observar a efeito do processo de aspensão térmica HVOF no aço API 5CT P110.

Para tal análise, foi utilizada a técnica de Difração de Raios-x, modo de inclinação lateral $\text{sen}^2(\gamma)$ do Laboratório de Metalurgia Física da UFRGS (LAMEF – UFRGS). Os parâmetros para esta análise seguem na Tabela 3.2.

As amostras para este ensaio foram igualmente tratadas, pois qualquer etapa adicional pode introduzir ou aliviar tensões, mascarando os resultados. Todas as amostras foram cortadas e usinadas pelo mesmo processo e têm as mesmas dimensões, como já visto na Figura 9 c), sendo que a amostra jateada passou pela etapa de preparação superficial com o jateamento de óxido de alumínio anteriormente ao processo de aspensão e a amostra aspergida obteve o revestimento de níquel pelo processo HVOF.

Tabela 3.2 Parâmetros de medição da técnica de Difração de Raios-X.

| Parâmetro de Medição | Aço / Jateada | Aspergida |
|--|---|---|
| Elemento do tubo de raios-X | Cr-kalfa | Cr-kalfa |
| Comprimento de onda K-a | 2,2897 Å | 2,2897 Å |
| Voltagem do tubo | 30 KV | 30 KV |
| Corrente | 50 mA | 50 mA |
| Detector usado | Meteor 1D | Meteor 1D |
| Ângulos de inclinação utilizados | [-60° até +60°], Psi (γ)=11 | [-60° até +60°], Psi (γ)=11 |
| Tempo de passo | 10s | 10s |
| Passo | 0,1° | 0,1° |
| Pico de difração utilizado | {2 1 1} {h k l} 2-Ângulo teta [156,08°] | {2 2 0} {h k l} 2-Ângulo teta [133,52°] |
| Varição do ângulo de difração | [147° - 166°] | [123° - 144°] |
| Colimador (abertura do feixe de raios-X) | 2 mm | 2 mm |
| Contante elástica 1/2S2 | 5,810 E-6 Mpa ⁻¹ | 5,590 E-6 Mpa ⁻¹ |
| Contante elástica -S1 | 1,270 E-6 Mpa ⁻¹ | 1,260 E-6 Mpa ⁻¹ |
| Módulo de Young | 220,264 E+3 Mpa | 230,947 E+3 Mpa |
| Coefficiente de Poison | 0,280 | 0,291 |

3.5 Caracterização eletroquímica

Para a caracterização quanto à corrosão do revestimento de níquel obtido por aspersão térmica tipo HVOF sob o aço API 5CT P110, foram realizadas polarizações potenciodinâmica em um AUTOLAB no Laboratório de Pesquisa em Corrosão da UFRGS (LAPEC – UFRGS). Para este estudo, foram utilizadas duas amostras: jateada e aspergida, já que nos ensaios eletroquímicos a superfície exposta ao ensaio influencia no resultado, eliminando possíveis erros quanto à diferença da área exposta, sendo possível, então, estudar o benefício, ou não, do revestimento obtido.

Foi utilizada uma célula de vidro com três eletrodos: um eletrodo de trabalho (amostra jateada ou aspergida), um eletrodo de referência (calomelano saturado) e um contra eletrodo (platina). Os ensaios foram realizados em meio naturalmente aerado, sem agitação e à temperatura ambiente, com o eletrólito de água do mar sintética conforme norma ASTM D1141-90 (ASTM, 1996).

A caracterização eletroquímica foi realizada em duas etapas:

- Monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) por 1 hora;
- Polarização potenciodinâmica:
 - Intervalo de varredura de -200 mV até +700 mV acima do potencial de circuito aberto;
 - Velocidade de varredura de 1 mV.s⁻¹

Os dados obtidos das medidas de polarização potenciodinâmica foram tratados com o software NOVA para a obtenção do potencial de corrosão (E_{corr}), da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e da resistência de polarização (R_p) obtidos por simulação de extrapolação das retas de Tafel. A extrapolação da reta de Tafel foi obtida considerando-se o trecho linear entre 20 mV e 30 mV acima do potencial de corrosão (E_{corr}).

3.6 Desgaste

Para esta análise foram usadas duas amostras: jateada e aspergida, já que no desgaste o acabamento superficial influencia no resultado, eliminando possíveis erros quanto à diferença na rugosidade na área desgastada, sendo possível, então, estudar o benefício, ou não, do revestimento obtido.

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Pesquisa em corrosão da UFRGS (LAPEC – UFRGS), utilizando o equipamento tribômetro da marca CETR–Test Equipment Tribology, controlado computacionalmente, com a configuração do tipo “ball on plate”. Foram realizados dois tipos de ensaios: ao ar e a úmido.

3.6.1 Ao ar

Para o ensaio a seco foram usados os seguintes parâmetros:

- Esfera: Alumina (cerâmica) de 4,76 cm de diâmetro;
- Força Normal aplicada: 8N;
- Frequência: 2 Hz
- Tamanho da trilha: 2 mm;
- Tempo total de desgaste: 1h.

3.6.2 Úmido

Para realizar este ensaio, foi acoplado ao tribômetro um potenciostato EG&G Princeton Applied Research (PAR) Modelo 273, para que pudesse ser monitorado o potencial de circuito aberto (OCP) antes, durante e após o desgaste.

O ensaio em meio aquoso utilizou os seguintes parâmetros:

- Esfera: Alumina (cerâmica) de 4,76 cm de diâmetro;
- Força Normal aplicada: 8N;
- Frequência: 2 Hz
- Tamanho da trilha: 2 mm;
- Tempo total de desgaste: 1h;
- Eletrólito: Água do mar sintética;
- Eletrodo de Referência: Ag/ AgCl;
- Monitoramento do OCP antes do desgaste: 30 min;
- Monitoramento do OCP após o desgaste: 30 min.

Após todos os ensaios de desgaste, as trilhas formadas nas amostras foram analisadas e as imagens foram registradas utilizando o Microscópio Óptico CX31 do Laboratório de Pesquisa em Corrosão da UFRGS (LAPEC - UFRGS). E suas larguras foram medidas com o auxílio do software ImageJ.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Substrato

Conforme a norma API 5CT (API, 2011) estipula, os aços API possuem graus de classificação de acordo com sua resistência ao escoamento e não pela composição química, que exige um tensão de escoamento mínima de 758 e máxima de 965 MPa. A Figura 4.1 mostra o ensaio de tração do material usado como substrato neste trabalho.

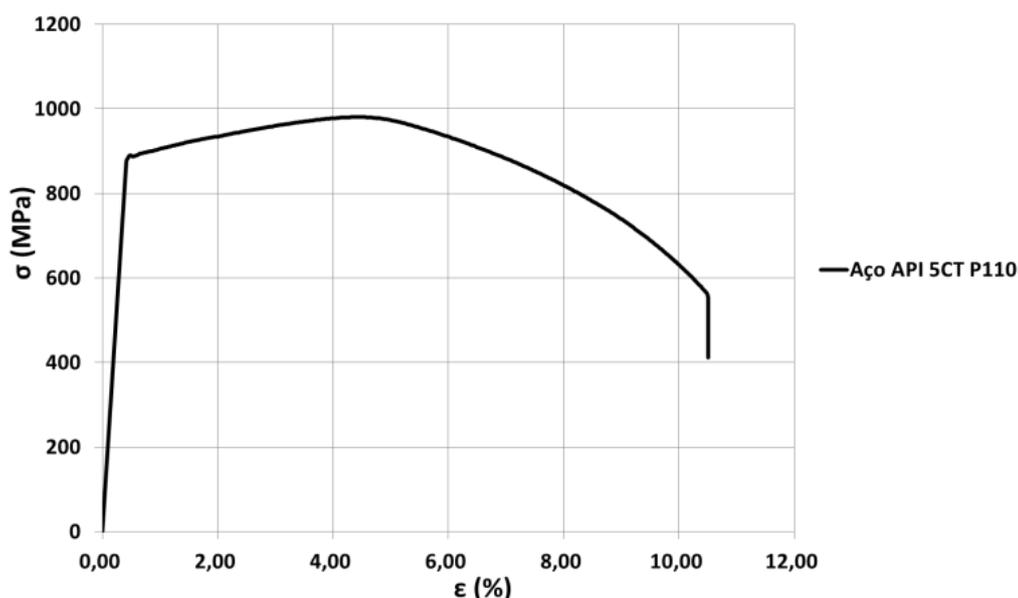


Figura 4.1 Curva de Tensão Vs. Deformação do aço API 5CT P110 ensaiado ao ar.

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

Como pode ser observado, o material usado como substrato neste trabalho é um aço API 5CT P110, já que a tensão de escoamento está certamente entre 800 e 950 MPa, estando dentro do limite exigido pela norma API 5CT.

Este material atinge esses valores de limite de escoamento e de limite de tensão máxima elevadas por sofrerem tratamentos térmicos e conformação mecânica ideais que lhes concedem uma microestrutura de alta resistência mecânica, formada por martensita revenida. Um fato importante a ser levado em consideração neste trabalho é a respeito de possíveis alterações nas propriedades mecânicas deste aço ao passar pelo processo de aspersão térmica HVOF, já que ele é normatizado justamente por estas propriedades.

Em trabalhos anteriores realizados no Laboratório de Pesquisa em Corrosão da UFRGS (LAPEC – UFRGS) de Leandro Noronha (NORONHA, 2014), verificou-se que este aço, mesmo passando pelo processo de aspersão térmica HVOF para receber um revestimento de nióbio (Nb), não teve alterada as propriedades de limite de escoamento e limite de tensão máxima, continuando atendendo as especificações da norma API 5CT.

4.2 Pó de níquel

O pó de níquel utilizado como matéria-prima para a obtenção do revestimento de níquel, estudado neste trabalho foi, também foi o objetivo de estudo pela colega Cristiane Brandolt (Brandolt, 2014) em sua dissertação de Mestrado realizada no Laboratório de Pesquisa em Corrosão da UFRGS (LAPEC – UFRGS). Em sua análise, Brandolt se baseia no fato que o tamanho de partícula médio ideal é entre 5 e 45 μm , garantindo assim um bom escoamento das partículas dentro da pistola, e afirma:

Apesar de existir alguma heterogeneidade na distribuição dos pós, ainda assim o diâmetro médio de ambos os pós está dentro desta faixa, o que não deve trazer comprometimento da fluidez dos pós.

A autora utiliza a expressão “ambos os pós” pois em seu trabalho ela estudou dois diferentes pós: pó de níquel e pó de cobalto.

Não só o tamanho das partículas do pó de níquel é importante para o bom escoamento das partículas, mas também sua morfologia. Na Figura 4.2, pode-se observar a morfologia do pó de níquel usado como matéria prima para obtenção do revestimento estudado neste trabalho.

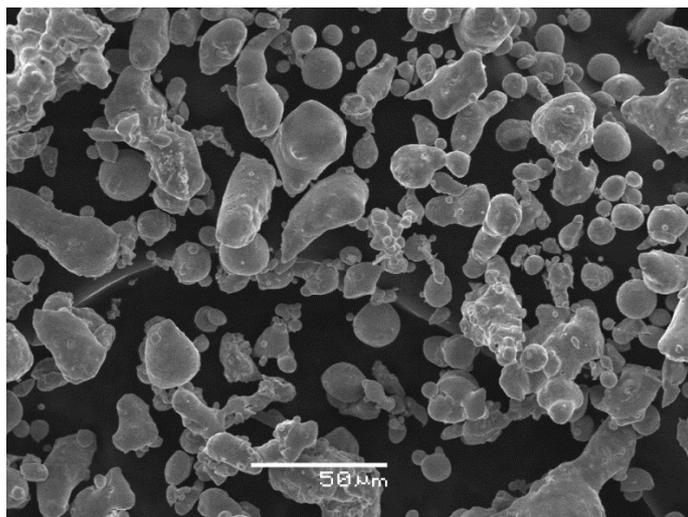


Figura 4.2 Imagem do pó de níquel obtida por microscopia eletrônica de varredura.

Fonte: (Ramos et al, 2014) e (Brandolt, 2014)

Como mostra a Figura 4.2 do aspecto do pó de níquel obtido por MEV, a morfologia do pó é irregular, mas aparenta ter forma aproximadamente esférica, que é desejável para o processo, já que permite um bom escoamento do pó na pistola, e assim um fluxo contínuo do processo. Este fato tem influência nos demais resultados obtidos neste trabalho.

4.3 Aspersão térmica

A obtenção do revestimento de níquel sob o aço API 5CT P110 foi satisfatória, como mostra a Figura 4.3.



Figura 4.3 Revestimento de níquel sob o aço API 5CT P110 pelo processo de aspersão térmica HVOF.

Este resultado satisfatório está diretamente relacionado a combinação de fatores, tais como: escolha da matéria prima (Ni), escolha da técnica (HVOF) e escolha dos parâmetros de aspersão térmica (Tabela 3.1).

4.4 Caracterização do revestimento

4.4.1 Espessura de camada

A Figura 4.4 mostra seis valores da espessura do revestimento de níquel obtidos por aspersão térmica HVOF sob o aço API 5CT P110.

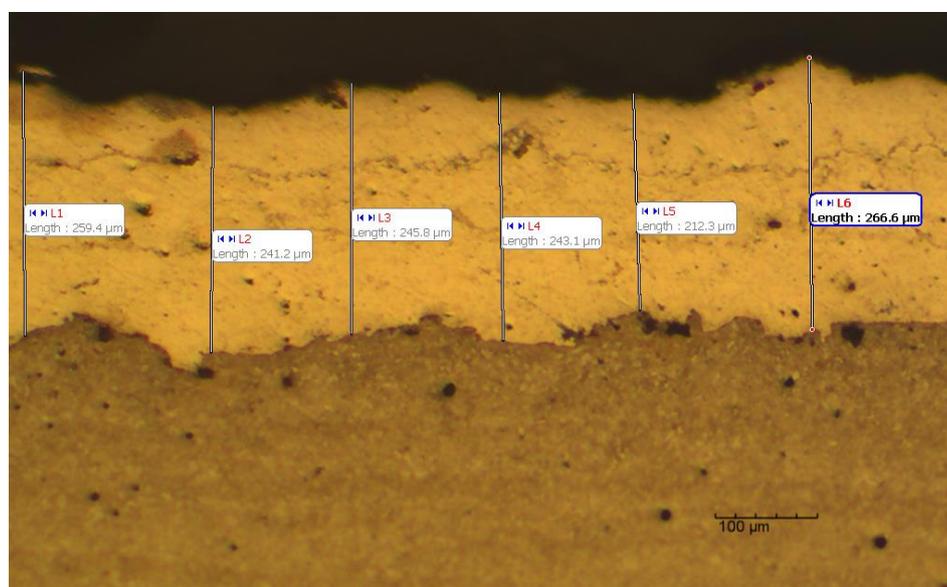


Figura 4.4 Valores da espessura do revestimento de níquel sob o aço API 5CT P110.

Foram registrados dezoito valores de espessura ao longo do revestimento, sendo seis na extremidade esquerda da amostra, seis na região central da amostra e seis na extremidade direita da amostra. A Tabela 4.1 mostra os valores medidos, a média e o desvio padrão.

Tabela 4.1 Valores da espessura do revestimento de níquel sob o aço API 5CT P110.

| Medição | Espessura da camada de níquel [μm] | | | |
|---------------|---|----------------|---------------------|------------|
| | Extremidade esquerda | Região central | Extremidade direita | |
| 1 | 259,4 | 232,2 | 255,7 | |
| 2 | 241,2 | 228,6 | 241,0 | |
| 3 | 245,8 | 230,4 | 251,6 | |
| 4 | 243,1 | 231,9 | 221,7 | |
| 5 | 212,3 | 221,3 | 241,5 | |
| 6 | 266,6 | 240,2 | 243,9 | Total |
| Média | 244,7 | 230,8 | 242,6 | 239,4 |
| Desvio Padrão | $\pm 17,1$ | $\pm 5,6$ | $\pm 10,8$ | $\pm 13,6$ |

Observa-se que a espessura média da camada é de 239,4 μm tendo 13,6 μm de desvio padrão. A espessura da camada é função dos parâmetros utilizado na técnica de aspersão, dentre os quais se destacam a taxa de deposição e o número de passes, que foram respectivamente 76 g/min e 4 passes no presente trabalho. Outro fator importante para este resultado foi a morfologia aparentemente esférica apresentada pelo pó de níquel (Figura 4.2), garantindo assim um bom escoamento pela pistola e, conseqüentemente, um projeção contínua de pó ao substrato de aço API.

4.4.2 Microestrutura

Com o objetivo de estudar alguma possível alteração microestrutural e definir em que etapa isto possivelmente aconteceu, foram preparadas três diferentes amostras, denominadas: aço, jateada e aspergida.

A Figura 4.5 mostra a microestrutura ao aço API 5CT P110 em aumento de 1000x obtido por microscopia óptica.

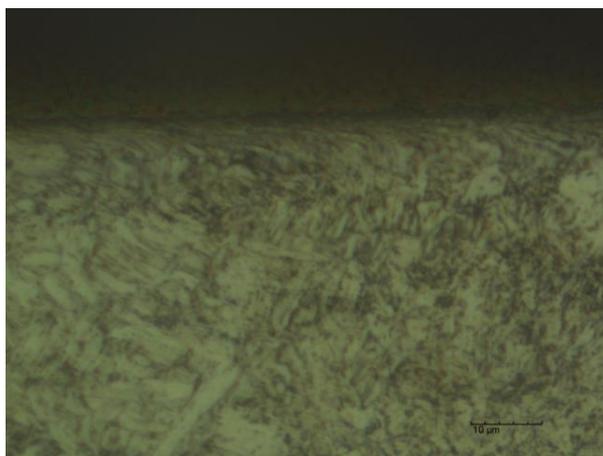


Figura 4.5 Microestrutura do aço API 5CT P110. Aumento de 1000x.

Como pode ser observado, o aço API 5CT P110 apresenta microestrutura predominante martensítica (martensita revenida) sem presença de carbonetos. O que já era esperado, pois é um aço de baixa liga e alta resistência temperado e revenido. A presença de alta quantidade de martensita explica a alta tensão de escoamento apresentado por este aço. Esta microestrutura, que é metaestável, é suscetível a transformações. O aumento da temperatura é uma força motriz para o carbono se difundir pela matriz, aliviando as tensões existentes e ocorrendo transformação para uma microestrutura estável, ocasionando possíveis mudanças nas propriedades mecânicas.

Como o processo de aspersão térmica tipo HVOF envolve aquecimento da peça pela etapa de pré-aquecimento na preparação da amostra antes da aspersão propriamente dita e há, também, gradientes de temperatura a medida que as partículas quentes entram em contato com a amostra, pode-se gerar uma possível força motriz para alteração

microestrutural e, conseqüentemente, alterando as propriedades mecânicas do API 5CT P110.

A Figura 4.6 mostra a micrografia (aumento de 1000x) da amostra aço jateada, o qual sofreu o processo de jateamento com óxido de alumínio para limpeza superficial e aumento da rugosidade superficial, o que aumenta a aderência das partículas aspergidas.

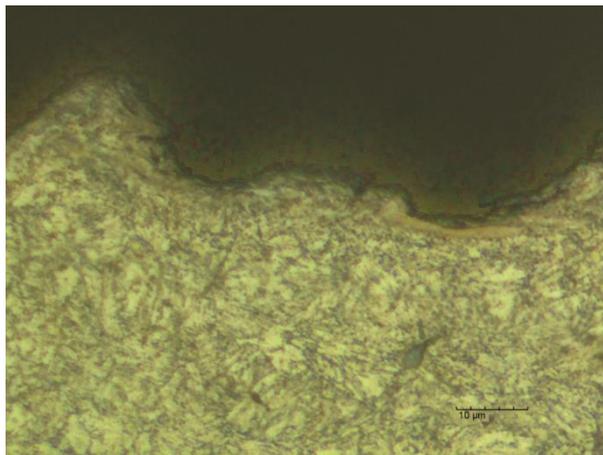


Figura 4.6 Microestrutura do aço API 5CT P110 jateada com óxido de alumínio. Aumento de 1000x.

Como pode ser analisada, a microestrutura do aço, mesmo jateado, continua sendo predominantemente martensita revenida, o que evidencia que este processo de preparação superficial possivelmente não alterou a microestrutura do aço API 5CT P110.

Também se observa que este processo de preparação altera a rugosidade superficial, pois se observa, na Figura 4.5, que a borda superior da amostra é praticamente paralela a borda inferior da imagem, caracterizando uma certa regularidade da amostra; já na Figura 4.6, não se pode dizer que a borda superior da amostra é paralela a borda inferior da imagem, caracterizando uma superfície irregular. Entretanto, este é um dos objetivos desta preparação, já que quanto maior é a irregularidade da amostra, mais aderente ficará o pó projetado na peça e, conseqüentemente, mais coeso ficará o revestimento.

E a Figura 4.7 mostra a microestrutura do aço API 5CT P110 que recebeu o revestimento de níquel pela técnica de aspersão térmica HVOF.

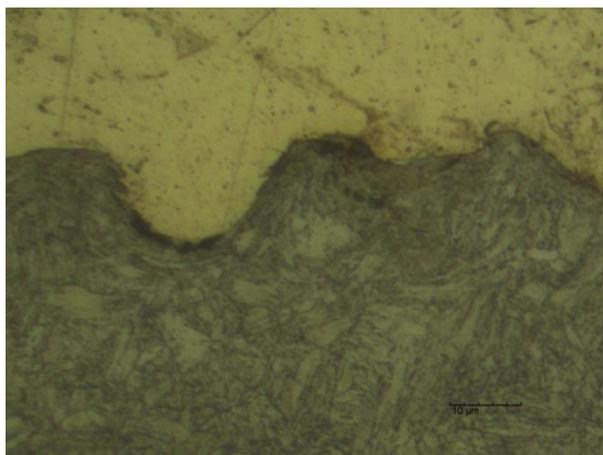


Figura 4.7 Microestrutura do aço API 5CT P110 que recebeu um revestimento de níquel pelo processo de aspersão térmica HVOF. Aumento de 1000x.

Analisando a microestrutura desta peça de aço API revestida com níquel, pode-se concluir que possivelmente o processo de aspersão térmica HOVF do presente trabalho não alterou a microestrutura do aço API 5CT P110, já que a microestrutura permaneceu predominantemente martensita revenida.

Mesmo que o processo de aspersão térmica HVOF envolva aquecimento da peça pela etapa de pré-aquecimento, na preparação da amostra antes da aspersão propriamente dita, e pelo aquecimento sofrido pela amostra quando em contato com as partículas de níquel aquecidas, este gradiente de temperatura não foi o suficiente para que promovesse uma alteração microestrutural, permanecendo uma microestrutura metaestável de martensita.

4.4.3 Dureza

Foi realizado um perfil transversal de microdureza Vickers no substrato de aço em cada amostra analisada (aço, jateada e aspergida), usando 0,3 kgf por 10 segundos. A Figura 4.8 mostra os perfis de dureza.

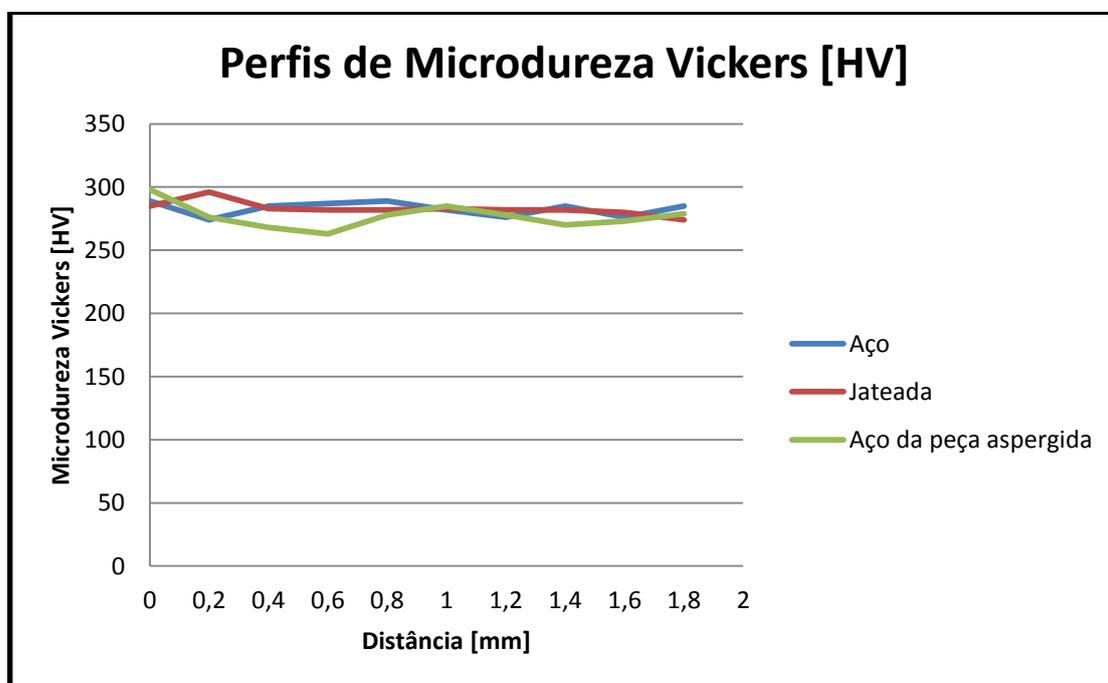


Figura 4.8 Perfil de microdureza Vickers do substrato de aço para cada amostra. Utilizou-se 0,3 kgf por 10 segundos.

Nota-se que não há um perfil de dureza característica nas amostras, sendo os valores bem próximos, o que caracteriza, possivelmente, a não alteração na propriedade de dureza pelos processos de jateamento com óxido de alumínio e de aspersão térmica HVOF.

Já a Tabela 4.2 mostra dez medidas realizadas na secção transversal do substrato de aço API 5CT P110 e cinco ao longo do revestimento obtido por aspersão térmica HVOF (também em corte transversal), usando 0,3 kgf por 10 segundos.

Tabela 4.2 Valores de microdureza Vickers para o aço API 5CT P110 e para a camada de níquel aspergida. Utilizou-se 0,3 kgf por 10 segundos. Ambas as amostras em foram analisadas transversalmente.

| Medição | API 5CT P110 [HV] | Camada de níquel [HV] |
|---------------|-------------------|-----------------------|
| 1 | 285 | 233 |
| 2 | 296 | 226 |
| 3 | 283 | 265 |
| 4 | 282 | 263 |
| 5 | 282 | 256 |
| 6 | 283 | - |
| 7 | 282 | - |
| 8 | 282 | - |
| 9 | 280 | - |
| 10 | 274 | - |
| | | |
| Média | 283 | 249 |
| Desvio | ± 5 | ± 16 |

Observa-se que o substrato de aço tem maiores valores de microdureza Vickers que o revestimento de níquel, o que demonstra que a camada de níquel é menos dura que o material base. Isso pode estar associado ao fato que o níquel puro tem menor valor de dureza que o aço temperado e revenido.

Nota-se, também, que o valor de desvio padrão do revestimento de níquel é maior que o do aço e isso pode ser explicado pelo fato do revestimento ter mais irregularidades (poros, defeitos, óxidos) do que o aço, logo a variação nas medidas é maior.

4.4.4 Tensões residuais

Foram realizadas medições de tensões residuais nas superfícies (topo) das amostras aço, jateada e aspergida, com o intuito de caracterizar o efeito do processo, no que diz respeito às tensões superficiais, sobre o aço API 5CT P110 e sobre o revestimento de níquel obtido por aspersão térmica tipo HVOF. Foram realizadas três medidas ao longo das amostras de topo e três medias transversais das amostras de topo (90° de rotação em relação a medida longitudinal), como mostra a Figura 4.9. Os resultados são mostrados na Tabela 4.3.

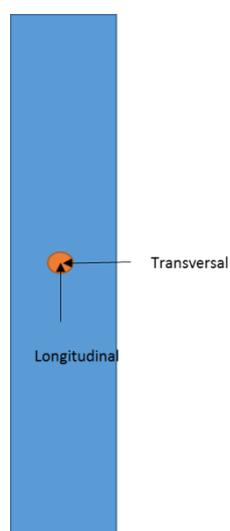


Figura 4.9 Esquema de como foram realizadas as medições de tensões residuais.

Tabela 4.3 Análise de tensões residuais no aço API 5CT P110 e no revestimento de níquel obtido por aspersione Térmica HVOF.

| Tensões Residuais superficiais [MPa] | | | | | | |
|--------------------------------------|--------------------------------|---------|-----------|-------------------------------|---------|-----------|
| Ponto | Longitudinal (análise de topo) | | | Transversal (análise de topo) | | |
| | Aço | Jateada | Aspergida | Aço | Jateada | Aspergida |
| 1 | 289,9 | -310,5 | 33,7 | 207,9 | -308,9 | 43,2 |
| 2 | 269,5 | -313,9 | 42,1 | 85,3 | -313,7 | 40,7 |
| 3 | 247,6 | -293,7 | 36,6 | 100,5 | -304,5 | 43,9 |
| Média | 269,0 | -306,0 | 37,5 | 131,2 | -309,0 | 42,6 |
| Desvio | ± 17,3 | ± 8,8 | ± 3,5 | ± 54,6 | ± 3,8 | ± 1,4 |

Os valores positivos expressam tensões trativas; já os negativos, compressivas. E como se pode observar, o aço API 5CT P110 apresenta, em sua superfície, tensões residuais trativas. Por se tratar de um material usado como tubo para coluna de revestimento de poços de petróleo, esse resultado pode ser contraditório, contudo a análise não foi realizada no tubo e sim em uma amostra que foi cortada e usinada no formato de corpo de prova (Figura 3.1 c)), logo essas etapas podem ter introduzidos tais tensões na superfície do aço. Outro indício para essa hipótese é que os resultados longitudinais foram diferentes dos transversais, caracterizando que a direção de usinagem pode ter tido influência neste resultado (CEGLIAS, 2012).

Já na amostra jateada, há tensões residuais compressivas em sua superfície, caracterizando que o processo de preparação superficial de jateamento com óxido de alumínio introduz grandes tensões compressivas à superfície, já que a única diferença entre as amostras “aço” e “jateada” é o processo de jateamento. Ele consiste no choque de partículas abrasivas (Al_2O_3) na direção do substrato em velocidades altas para a obtenção da rugosidade superficial e promover uma limpeza da superfície (PANOSSIAN et al, 2001). E como já discutido, essa técnica modificou a superfície da amostra, observado na Figura 4.6.

E na amostra aspergida, foram constatadas tensões residuais levemente trativas, o que mostra que o revestimento de níquel obtido por aspersão térmica HVOF sobre o aço API 5CT P110 está levemente tracionado, não sendo, possivelmente, um eficiente bloqueador para nucleação de trincas, quando submetido a esforço oscilantes, por exemplo. Entretanto, a grandeza dos resultados é pequena, sendo necessários maiores estudos para afirmações sobre o comportamento desse revestimento quanto aos resultados de fadiga, tração, corrosão sob tensão e outros.

4.4.5 Morfologia e composição química

Para a discussão da morfologia do revestimento de níquel obtido por aspersão térmica HVOF sobre o aço API 5CT P110, foram utilizadas as imagens realizadas pela colega Brandolt em sua dissertação de Mestrado realizada no Laboratório de Pesquisa em Corrosão da UFRGS (LAPEC – UFRGS).

A Figura 4.10 mostra uma micrografia de topo obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do revestimento de níquel.

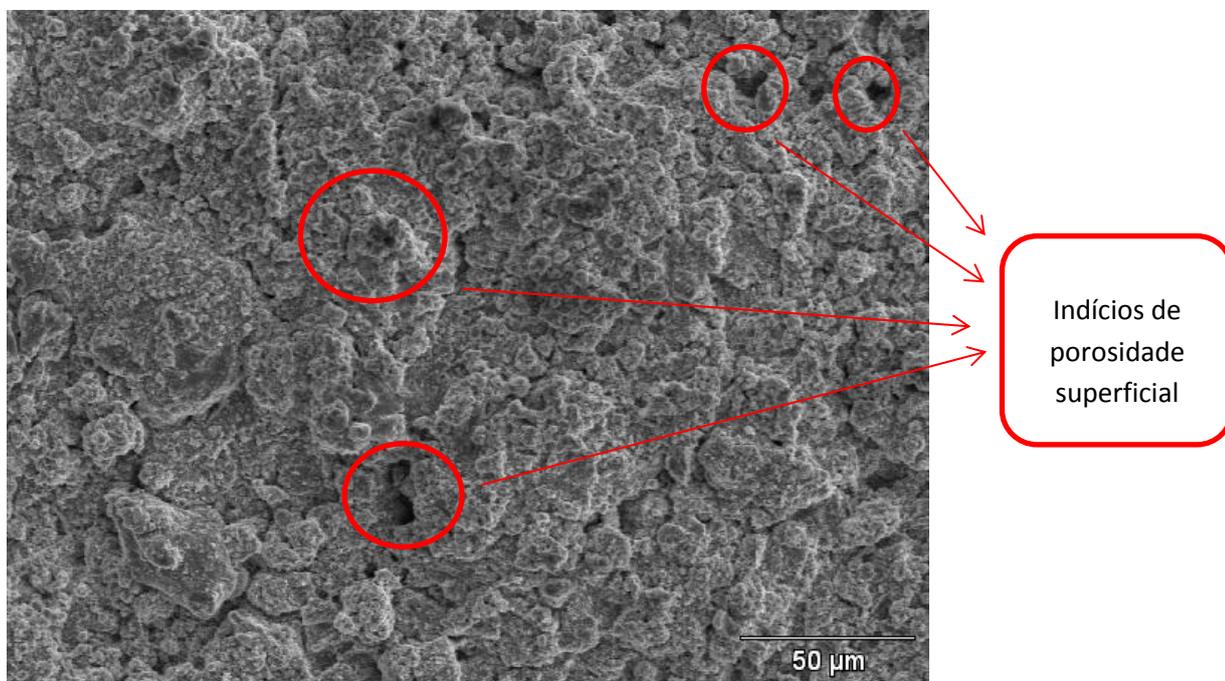


Figura 4.10 Imagem de topo do revestimento de níquel obtida por microscopia eletrônica de varredura.

Fonte: (Ramos et al, 2014) e (Brandolt, 2014)

O revestimento de níquel é aparentemente irregular e possui poros em sua superfície, como destacam os círculos vermelhos, mas não é possível afirmar que estes poros se estendem até o substrato. Contudo, não apresenta indícios de outros defeitos, como trincas e/ou microtrincas ou até mesmo falta de preenchimento.

A Figura 4.11 mostra a secção transversal da amostra aspergida, destacando a camada de níquel obtido e o substrato de aço API 5CT P110.

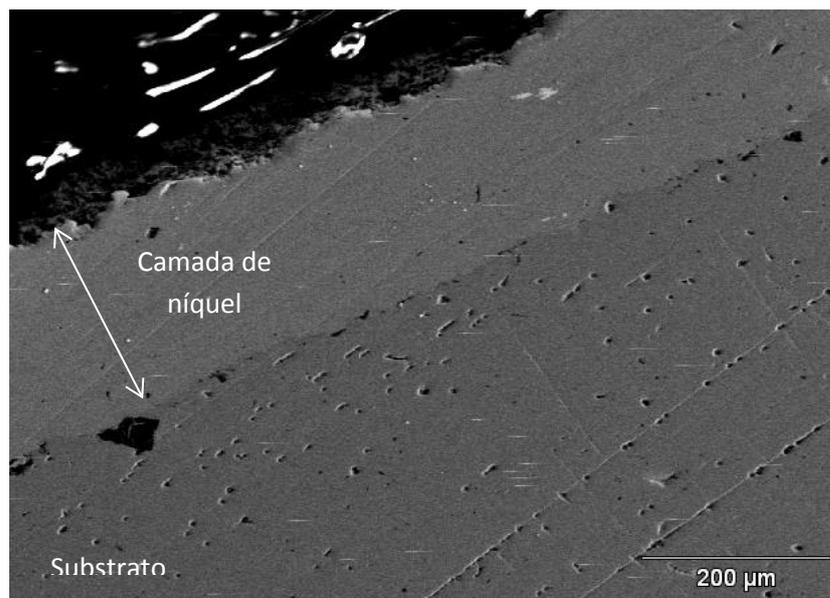


Figura 4.11 Imagem transversal do revestimento de níquel obtida por microscopia eletrônica.

Fonte: Adaptado de (Ramos et al, 2014) e (Brandolt, 2014)

Sobre a região da amostra apresentada na imagem, pode-se dizer que o revestimento aparenta ser denso, compacto e sem presença de trincas e/ou microtrincas. Observa-se, porém, poros na interface revestimento/ substrato, o que prejudica a aderência deste revestimento ao aço API. Contudo, não apresentou regiões onde houvesse grande quantidade de poros, como encontrado por Leandro Noronha e Jair Junior (JUNIOR, 2011) (JUNIOR, 2011)

Essas características do revestimento apresentadas no presente trabalho se deve a escolha do material como revestimento (Ni) aliada a técnica de chama hipersônica (HVOF), assim como os parâmetros do processo.

A Figura 4.12 apresenta o mapeamento dos elementos químicos oxigênio, ferro e níquel na amostra aspergida realizado no microscópio eletrônico de varredura (MEV) por elétrons secundários.

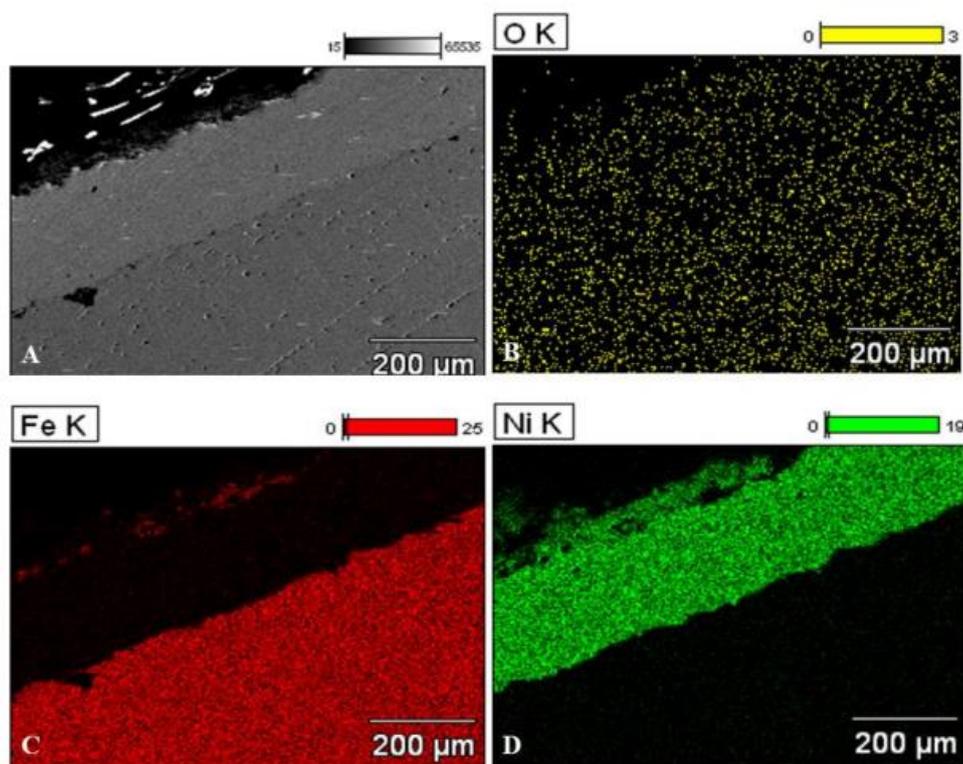


Figura 4.12 Imagens de seções transversais do revestimento de níquel: a) imagem obtida por elétrons secundários, b) imagem de mapeamento do elemento O, c) imagem de mapeamento do elemento Fe e d) imagem de mapeamento do elemento Ni.

Fonte: (Brandolt, 2014).

A Figura 4.12 destaca que a presença do elemento ferro se concentra na região do substrato de aço API 5CT P110 e que o revestimento é composto por níquel, não havendo uma variação de concentração, o que caracterizaria diluição. Esse fato está associado a técnica de aspersão, já que não se atinge temperatura suficiente para fundir o substrato, diferentemente da técnica de soldagem (TOTTEN, 2006).

Nota-se que o elemento oxigênio se encontra diluído por toda amostra, porém com essa análise, não se pode afirmar que há presença de óxidos. E por fim, observa-se que as colorações vermelha (ferro) e verde (níquel) são intensas, caracterizando que, possivelmente, não há defeitos ou outros elementos químicos presentes.

4.5 Caracterização eletroquímica

Foram utilizadas duas técnicas eletroquímicas para caracterizar o revestimento de níquel obtido no presente trabalho frente à corrosão: monitoramento do potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica. Foram ensaiadas as amostras denominadas jateada e aspergida pelo motivo eletroquímico que a área (morfologia) exposta ao ensaio de corrosão pode influenciar nas medidas.

A Figura 4.13 mostra o potencial de circuito aberto desenvolvido pelas amostras jateada e aspergida durante uma hora de imersão antes do ensaio de polarização potenciodinâmica.

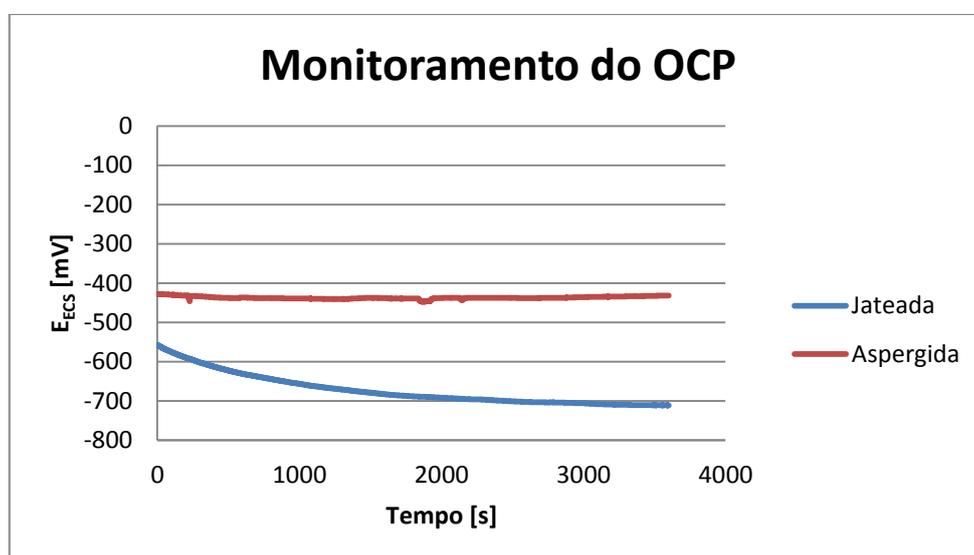


Figura 4.13 Monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) por 1h em água do mar sintética.

Como se observa, a amostra jateada, a qual é aço API 5CT P110 que sofreu o processo de jateamento com óxido de alumínio, demonstrou ser mais susceptível à corrosão que a amostra aspergida, a qual tem o revestimento de níquel sobre o substrato de aço. Isso porque potenciais mais negativos (mais abaixo no gráfico) indica que a amostra é mais ativa neste eletrólito, o qual simula água do mar, e potenciais menos negativos (mais acima no gráfico) indicam que o sistema é mais nobre (menos reativo ao meio).

Este resultado também comprova a qualidade do revestimento de níquel aspergido sobre o aço API, pois ele bloqueou a permeação do eletrólito até o substrato, agindo como uma camada barreira. Isso então comprova que não há, possivelmente, poros passantes e que os defeitos observados na imagem de microscopia eletrônica do topo da amostra aspergida (Figura 4.10) são defeitos superficiais e não prejudicam o efeito barreira que os revestimentos contra a corrosão devem ter.

Já a Figura 4.14 apresenta a curva de polarização potenciodinâmica obtida pela amostra jateada e aspergida com níquel.

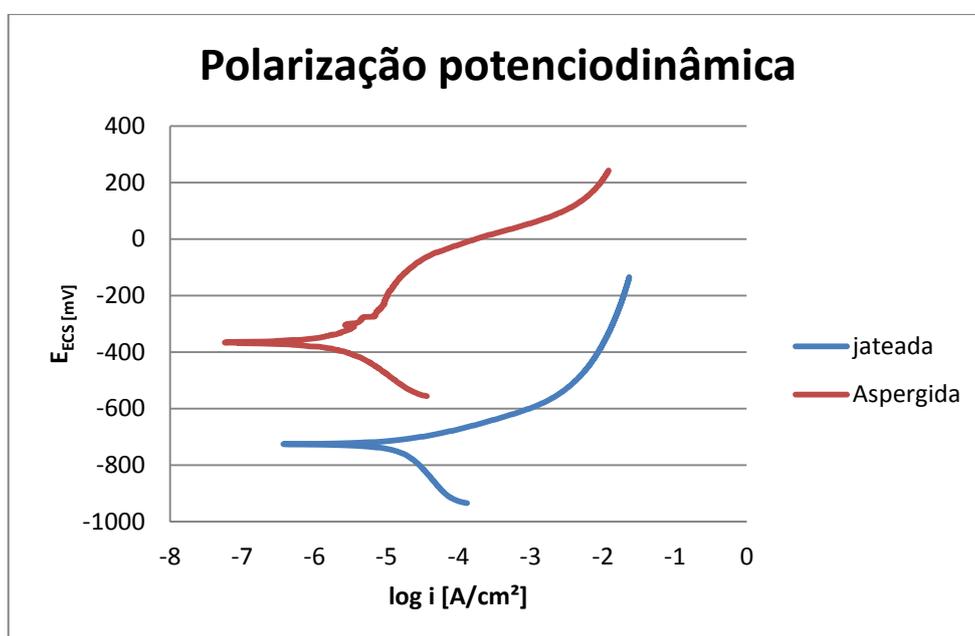


Figura 4.14 Curvas de polarização potenciodinâmica obtida pelas amostras em água do mar sintética.

Assim como no monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP), a amostra aspergida que contém revestimento de níquel sobre o aço obteve melhor desempenho frente à corrosão.

A Tabela 4.4 mostra os valores obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel nas curvas de polarização potenciodinâmica.

Tabela 4.4 Dados obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel nas curvas de polarização potenciodinâmica das amostras jateada e aspergida.

| Amostra | E _{corr} [mV] | i _{corr} [A/cm ²] | R _p [Ω/cm ²] |
|-----------|------------------------|--|-------------------------------------|
| Jateada | -725,2 | 1,92 E-5 | 2085 |
| Aspergida | -360,3 | 6,8 E-7 | 25069 |

A amostra aspergida com níquel tem o potencial de corrosão (E_{corr}) menor que a amostra jateada, indicando ser mais nobre (menos reativo) que o aço, como já observado na Figura 4.13. O revestimento de níquel possibilitou que a amostra desenvolvesse uma densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) menor que o aço jateado, indicando que a corrosão na peça com revestimento será retardada em relação a peça jateada (sem proteção); e a resistência a polarização (R_p) da amostra com revestimento de níquel é, aproximadamente, dez vezes maior do que na amostra jateada, podendo ser concluído que já vinha sendo observado: a amostra de aço com revestimento de níquel é menos susceptível à corrosão do que a amostra de aço que foi jateada.

O revestimento de níquel obtido por aspersão térmica HVOF sob o aço API 5CT P110 se mostrou eficiente contra a corrosão em ambiente marítimo, sendo possível a sua aplicação na prevenção da deterioração por oxidação.

O níquel, intrinsicamente, tem boa resistência à corrosão, e o aço API não. Entretanto, essa satisfatória melhora frente à corrosão não está somente associado a esse fato. Isso porque, em trabalhos realizados em aços API utilizando revestimento de nióbio (Nb) e ferro nióbio, como no caso do Felipe Motta, Jair Junior e Leandro Noronha (MOTTA, 2011), (JUNIOR, 2011) e (NORONHA, 2014) não foi obtida a mesma melhora frente à corrosão do que a deste trabalho, mesmo o nióbio (Nb) apresentando melhor resistência à corrosão que os aços API usado nos respectivos trabalhos.

A observada melhora, também encontra por (Brandolt, 2014), se deve a uma combinação de fatos que levaram a obter um revestimento homogêneo, compacto, livre de defeitos, com baixo número de poros e, possivelmente, sem poros passantes, o que bloqueia a permeação do eletrólito até o substrato. Entre eles se destacam:

- Elemento níquel, por ter baixo ponto de fusão comparado a temperatura do processo, ocorrendo maior amolecimento das partículas e, conseqüentemente, maior espalhamento ao se chocarem com o substrato, permitindo maior preenchimento e aderência;
- Morfologia do pó, que garantiu um bom escoamento pela pistola;
- Tipo de aspersão térmica escolhida, que foi o HVOF, na qual as partículas de níquel foram projetadas com velocidades hipersônicas, que garante mais a aderência ao substrato;
- Combinação dos parâmetros de aspersão térmica escolhido, que possibilitaram um fluxo contínuo das partículas até o substrato e à formação de uma camada densa e rígida, com pouca porosidade.

Com isso, conclui-se que a melhora frente à corrosão, observada na amostra com revestimento (aspergida), deve-se a qualidade morfológica do revestimento obtido e a escolha do elemento níquel, que é, intrinsecamente, menos suscetível à corrosão e apresenta um baixo ponto de fusão comparado à temperatura do processo de aspersão térmica tipo HVOF e aos parâmetros do processo.

4.6 Desgaste

O aço API 5CT PP110 que foi jateada com óxido de alumínio (amostra jateada) e o revestimento de níquel obtido por aspersion térmica HVOF (amostra aspergida) foram caracterizadas frente a ensaios de desgaste.

Tal análise foi realizada em dois meios distintos: ao ar e em meio úmido na presença do mesmo eletrólito usado na caracterização eletroquímica do presente estudo, água do mar sintética conforme norma ASTM da água do mar sintética (ASTM, 1996).

4.6.1 Ao ar

Este ensaio simula o desgaste que acontece ao ar, sem a presença que qualquer meio. Ocorre a fricção entre a esfera de alumina e a amostra jateada ou aspergida tendo como resposta o coeficiente de atrito desenvolvido por tal sistema. A Figura 4.15 mostra o coeficiente de atrito pelo tempo de ensaio para ambos sistemas.

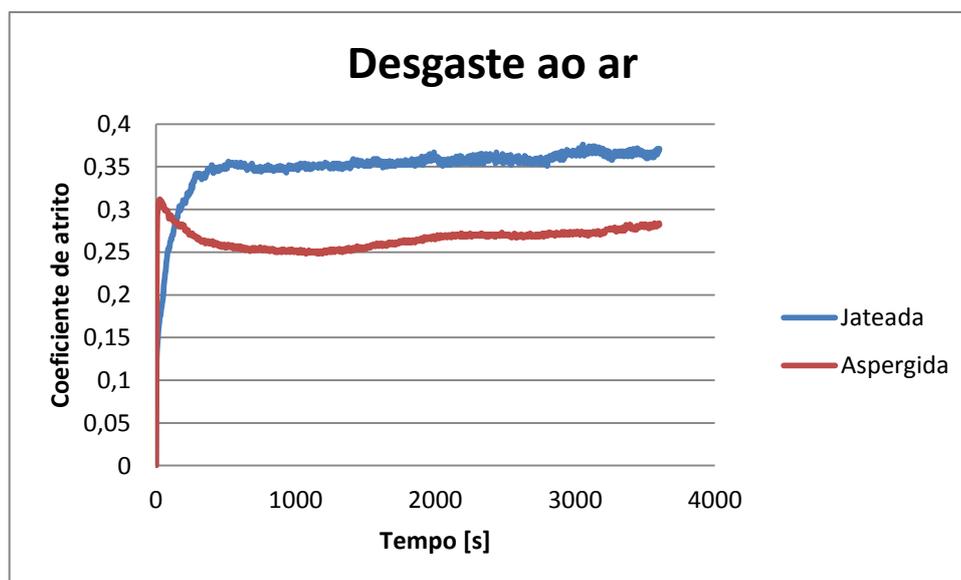


Figura 4.15 Gráfico de coeficiente de atrito pelo tempo do desgaste ao ar.

Observa-se que ambas as amostras atingiram um certo patamar no valor de coeficiente de atrito, caracterizando que o ensaio foi estável. Nota-se, também, que o coeficiente de atrito para esses dois sistemas são relativamente baixo. Isso acontece devido à irregularidade apresentada pelas amostras ensaiadas e a dureza superficial apresentada por elas como mostrado nas tabelas do site www.tribology-abc.com.

O coeficiente de atrito da amostra aspergida, o qual tem o revestimento de níquel, apresentou menor coeficiente de atrito, quando comparado com a amostra jateada. A diferença entre os coeficiente de atrito foi de aproximadamente 0,1.

Em seguida, foram registradas as trilhas formadas pelo desgaste, e foram medidas as larguras obtidas, podendo avaliar qual amostra teve mais perda de massa com o desgaste realizado, segundo a metodologia usada por (AZZI et al, 2009). A Figura 4.16 mostra as trilhas formadas.

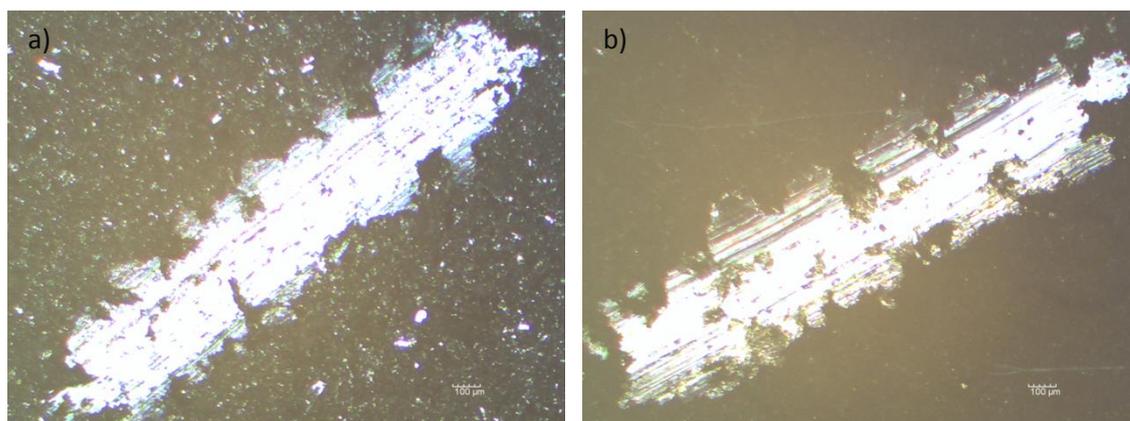


Figura 4.16 Trilhas de desgaste ao ar. a) amostra jateada (aço); b) amostra aspergida (revestimento).

Com o auxílio do software Image J, pode ser medida a largura da trilha e estimado a área superficial desgastada, como mostra a Tabela 4.5.

É importante salientar que esse procedimento foi padronizado e utilizado em todas as medidas de largura, para que não houvesse interferência nas medidas.

Tabela 4.5 Medidas de área superficial desgastada.

| | Jateada | Aspergida |
|--|---------|-----------|
| Área superficial desgastada [mm ²] | 0,87 | 0,99 |

Foi verificado que a amostra aspergida, que tem o revestimento de níquel obtida por aspersão térmica HVOF sob o aço API 5CT P110, teve maior área superficial desgastada, indicando que a massa perdida devido ao desgaste foi maior que a massa perdida pela amostra de aço jateada.

Para a resistência ao desgaste, uma propriedade importante é a dureza superficial. Ela influencia diretamente nos resultados obtidos de desgaste. Logo esse resultado vai ao encontro aos resultados de dureza, já que a dureza do aço foi maior do que a dureza da camada de níquel, como já observado na Tabela 4.2.

Entretanto, essas trilhas características só foram possíveis com a utilização de parâmetros elevados (8N de força normal aplicada e 1h de ensaio), quase chegando ao máximo do equipamento tribômetro usado. Com isso, pode-se pensar que ambos os sistemas têm boa resistência ao desgaste.

4.6.2 Úmido

Com este ensaio, foi possível analisar como o material se comporta em desgaste associado a um meio agressivo. Obteve-se o coeficiente de atrito para o sistema e foi monitorado o potencial de circuito aberto (OCP) antes, durante e após o desgaste. As curvas de coeficiente de atrito são exibidas na Figura 4.17.

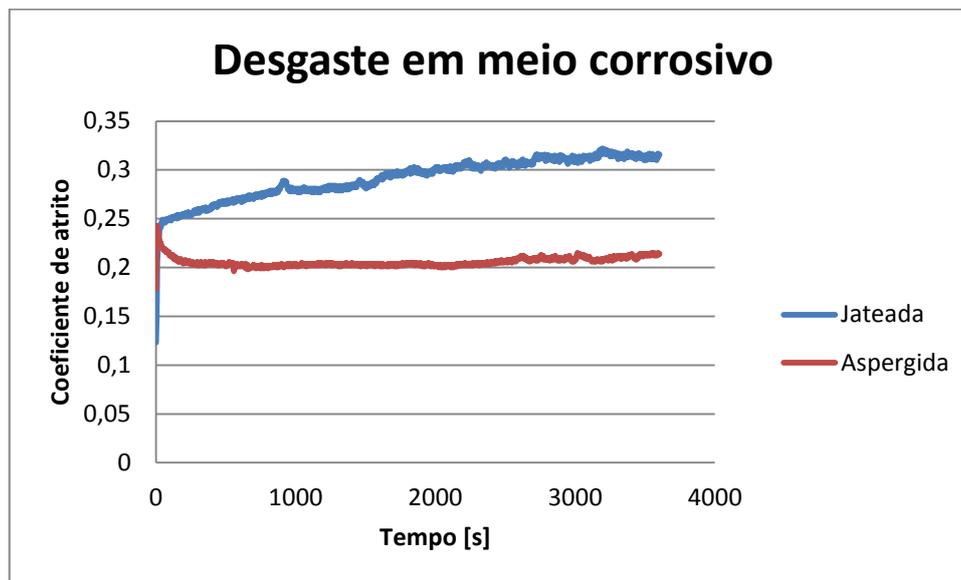


Figura 4.17 Gráfico de coeficiente de atrito pelo tempo do desgaste em meio de água do mar sintética.

Assim como no desgaste a seco, ambas as amostras atingiram um patamar estável de coeficiente de atrito e, novamente, a amostra jateada obteve coeficiente de atrito maior que amostra aspergida, sendo a diferença entre os coeficientes aproximadamente iguais a diferença observada no desgaste a seco, de 0,1. Esta diferença, como já discutido, pode estar associada a diferença entre as durezas apresentadas pelas amostras.

Nota-se também que, ao comparar o desgaste a seco ao úmido, o coeficiente de atrito de cada sistema teve uma certa redução no valor. Isso está associado ao fato que, mesmo sendo um meio corrosivo e agressivo, a água do mar sintética atua como lubrificante, diminuindo o atrito entre os corpos.

As trilhas formadas podem ser observadas na Figura 4.18. Por estarem associadas ao meio corrosivo, as imagens obtidas apresentam pontos escuros, o que caracteriza pequenas áreas de corrosão, dificultando ainda mais as medidas das larguras das trilhas.

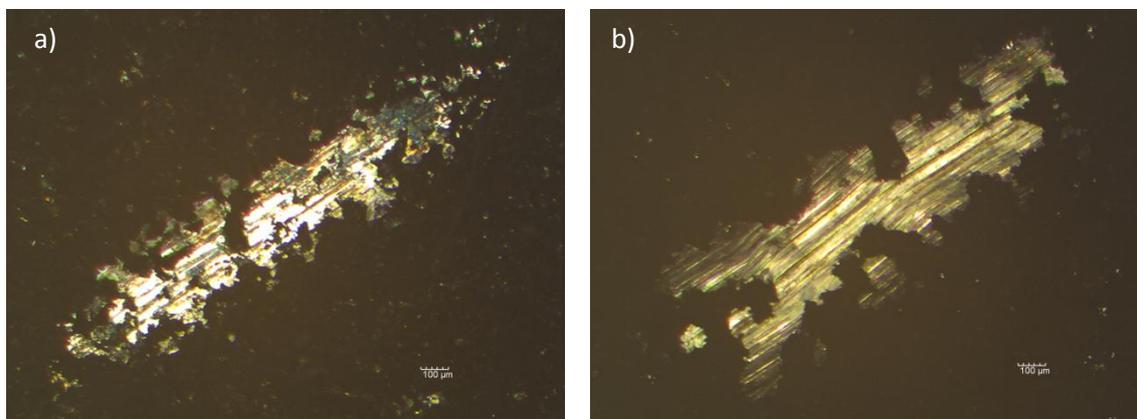


Figura 4.18 Trilhas de desgaste em meio corrosivo. a) amostra jateada (aço); b) amostra aspergida (revestimento).

Como já comentado, houve uma dificuldade na medida da largura da trilha, porém foram obtidas, com o auxílio das ferramentas do programa ImageJ, as medidas das áreas superficiais desgastada, como pode ser visto pela Tabela 4.6.

Tabela 4.6 Medidas de área superficial desgastada para o desgaste em meio corrosivo.

| | Jateada | Aspergida |
|--|---------|-----------|
| Área superficial desgastada [mm ²] | 0,79 | 0,96 |

O intrigante é observar que em meio agressivo os coeficientes de atrito e as áreas superficiais desgastadas, para cada amostra, são menores que em meio natural ao ar. Mas isso ocorre porque o meio, mesmo sendo corrosivo, atua como lubrificante ao sistema, diminuindo a fricção entre a esfera de alumina e a amostra analisada. E, assim, como nos resultados de coeficiente de atrito, a lubrificação realizada pela solução de água do mar levou a obtermos um desgaste superficial, em ambas as amostras, menor quando comparado ao desgaste a seco. Contudo, foi mantida a tendência de se ter menor desgaste na amostra jateada, que é o aço API 5CT P110 jateado com óxido de alumínio.

Mesmo estando associado a um meio agressivo, os resultados de desgaste foram influenciados pela dureza superficial das amostras, caracterizando novamente a influência dessa propriedade nos ensaios de desgaste. Entretanto, ressalta-se que o meio tem forte influência nos resultados, já que, quando se compara a mesma amostra nos diferentes meios, há uma redução de coeficiente de atrito e redução da área superficial desgastada, pois há a ação de lubrificação.

Neste ensaio também foi monitorado o potencial de circuito aberto (OCP) antes, durante e após o ensaio. O resultado é mostrado na Figura 4.18.

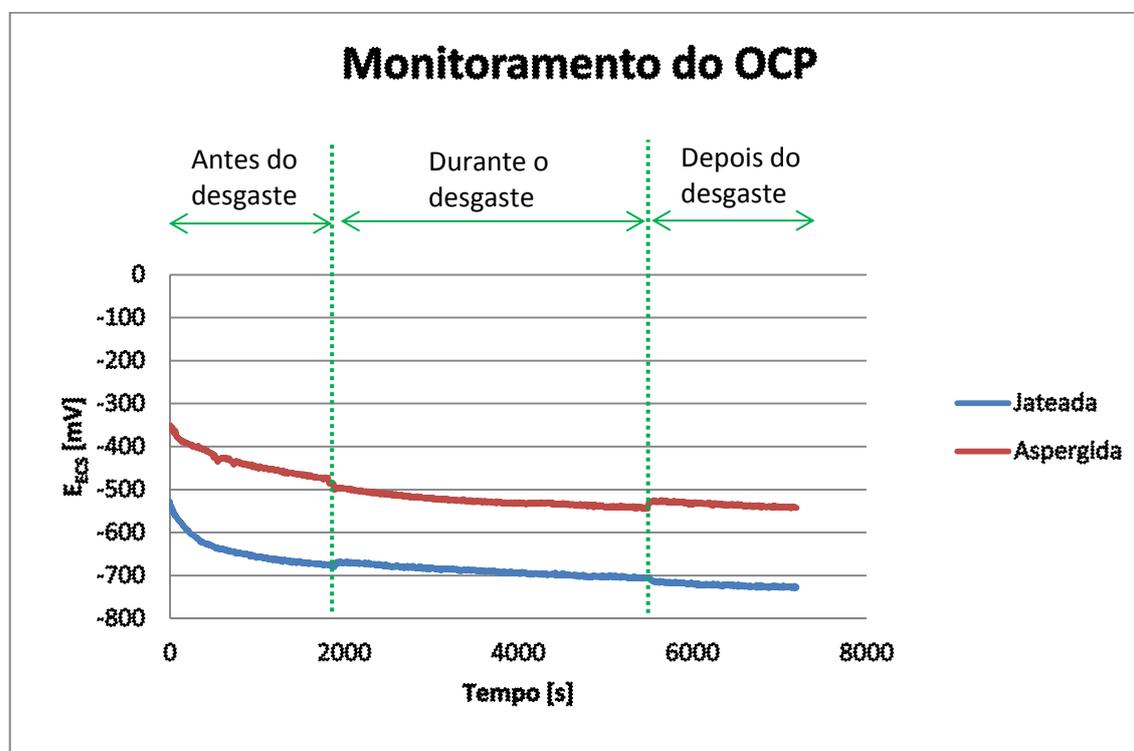


Figura 4.19 Monitoramento do OCP antes, durante e após o desgaste realizado em água do mar.

O comportamento do potencial de circuito aberto para ambas as amostras foi similar ao mostrado pelos ensaios eletroquímicos. Portanto, o desgaste não alterou os resultados de corrosão. Para os ensaios eletroquímicos, foi utilizado calomelano (Hg/HgCl) como eletrodo de referência, enquanto para os ensaios de desgaste, utilizou-se prata cloreto de prata (Ag/AgCl), assim houve a necessidade de conversão para o mesmo referencial. Para isso, foi medido com o auxílio de um voltímetro a diferença entre os potenciais dos dois eletrodos de referência usado nos ensaios. Essa diferença foi de + 27 mV e foi subtraída dos valores obtidos nos ensaios tribológicos.

Ao término do desgaste, o potencial de circuito aberto se reestabeleceu acima do que havia durante o desgaste. Esse fato indica que não houve ruptura do revestimento de níquel com o desgaste, pois o revestimento permaneceu bloqueando à permeação do eletrólito até o substrato de aço antes, durante e após o atrito. Assim, mesmo a amostra jateada tendo um melhor comportamento frente ao desgaste, o revestimento de níquel mostrou-se eficiente nos ensaios de desgaste em meio corrosivo.

5.0 CONCLUSÕES

Tendo em vista os ensaios realizados e os resultados apresentados neste trabalho, podem-se chegar às seguintes conclusões:

- Foi possível o estudo do revestimento de níquel sobre o aço API 5CT P110 pela técnica de aspersão térmica HVOF;
- O revestimento obtido apresenta morfologia irregular, porém sem presença de defeitos como trincas ou microtrincas e sem a presença, possivelmente, de poros passantes;
- A camada de níquel obtida tem, aproximadamente, 239,4 μm de espessura.
- O processo de aspersão térmica HVOF não modificou a microestrutura predominante do aço nem a propriedade de dureza.
- O aço API 5CT P110 apresentou 283 HV0,3, enquanto a camada de níquel apresentou 249 HV0,3.
- O processo de jateamento para limpeza da peça introduz tensões compressivas na ordem de 500 MPa, enquanto o revestimento obtido é levemente trativo na superfície;
- Frente a corrosão, o revestimento de níquel promoveu uma melhora no comportamento eletroquímico. A resistência a polarização (R_p) aumentou cerca de dez vezes.
- Em relação ao desgaste, o revestimento de níquel não foi eficaz, tendo 0,99 mm^2 de área superficial desgastada no desgaste ao ar e 0,96 mm^2 no desgaste em meio corrosivo. Enquanto o aço desgastou 0,87 mm^2 de área superficial e em meio corrosivo 0,79 mm^2 .

6.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão, este estudo pode ser aprofundado e complementado com a realização dos seguintes trabalhos futuros:

- Analisar se houve alteração microestrutura usando a microscopia eletrônica de varredura, para que se possa ser avaliado em maiores aumentos;
- Avaliar o perfil de tensões residuais em cada amostra, para verificar se houve alteração em nível de tensões ao longo da amostra;
- Explorar mais os ensaios de tribocorrosão, usando outras metodologias aplicáveis;
- Realização de testes de pressão com autoclave e teste hidrostáticos em tubulações revestidas, a fim de se avaliar o comportamento dos revestimentos em uma situação de aplicação prática (solicitações de tração e compressão geralmente encontradas em colunas de revestimento).

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- API, A. P. I. **Specification for Pipe Line 5CT (9^a ed.)**. Washington. 2011.
- ASTM. 1996. **Standard for substitute ocean water**. 1996, ASTM D1141-90, pp. 27-28.
- ASTM. 2004. **Handbook of Thermal Spray Technology**. 2004.
- AZIZ, I. 1992. **Corrosion of Nickel-Base Alloys**. In: ASM Handbook; Corrosion. 1992.
- AZZI, M., 2009. M. Paquette b, J.A. Szpunar a, J.E. Klemberg-Sapieha b, L. Martinu b,. **Tribocorrosion behaviour of DLC-coated 316L stainless steel**. *Wear* 267 (2009) 860–866
- BCC Research. 2014. bcc research. [Online] 2014. [Citado em: 12 de 10 de 2014.] <http://www.bccresearch.com/market-research/advanced-materials/ceramic-coatings-technologies-avm015e.html%20visto%2026/09/2014>.
- BERNDT et al, C. C. et al. 2004. **Handbook of Thermal Spray Technology**. ASM International, Materials Park. Ohio, OH : s.n., 2004.
- Brandolt, C.S. 2014. **Revestimentos de Níquel e Cobalto Aplicados por Aspersão Térmica por Chama Hipersônica (HVOF) em Aço API 5CT P110**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia dos materiais do PPGEM 3M da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil : s.n., 2014.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais** – Uma introdução; 7^o edição. s.l. : gen LTC.
- CAPRA, A.R. 2005. **Desenvolvimento de intermetálicos Fe/Al através de Aspersão Térmica e tratamento posterior**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. 2005.
- CARDOSO, Cristiano. 2006. **REVESTIMENTO DE NÍQUEL QUÍMICO PARA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO**. Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo : s.n., 2006.

CEGLIAS, RODRIGO BRAGA . 2012. **ANÁLISE DE TENSÃO RESIDUAL EM TUBO DE AÇO API 5L X70**. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia (IME). Rio de Janeiro : s.n., 2012.

Coefficient of friction. **Coefficient of friction for a range of material combinations**. [Online] [Citado em: 12 de 11 de 2014.] www.tribology-abc.com.

COHEN, MORRIS and HANSEN. 1979. **Microstrutural control in micro alloyed steels**. Optimization of processing, proprieties and service performance trough microstrutural control. 1979, pp. 34-52.

FERREIRA, Diego. 2008. **NIQUEL** . www.ufpa.br. [Online] 2008. [Citado em: 28 de 10 de 2014.] http://www.ufpa.br/getsolda/docs_graduacao/trab_niquel.pdfA.

Handbook, Metals. 1992. **Power Metals Technologies and Applications**. 1992. p. Volume 7.

Hidrautronica. **Revestimento Níquel Químico**. <http://www.hidrautronica.com.br>. [Online] [Citado em: 03 de 11 de 2014.] http://www.hidrautronica.com.br/novosite/pdfprodutos/08-SEEP-385-Revestimento_Niquel_Quimico.pdf.

JONES, D.A. 1996. **Principles and prevention of corrosion** . Prentice Hall Upper Saddlle River. s.l. : Second Editions, 1996.

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

KURODA, Siji. 2008. **Warm sprauing - a novel coating process based on high-velocity impact of solid particles**. SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ADVANCED MATERIALS. 2008, p. 17.

LIMA, C.C. e TREVISAN, R. 2001. **Aspersão térmica: fundamentos e aplicações**. São Paulo : Artiber, 2001, p. 198.

LU, J. 2005. **Handbook of Measurements of Residual Stress**, Vol. 2. s.l. : SEM, 2ed, 2005.

MARANHO, O. 2006. **Aspersão térmica de ferro fundido branco multicomponente**. Tese de mestrado da Universidade de São Paulo. São Paulo, Brasil : s.n., 2006.

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

MOTTA, Felipe Piccinini. 2011. **PROPRIEDADES DE REVESTIMENTOS DE NÍÓBIO OBTIDOS POR ASPERSÃO TÉRMICA A PLASMA SOBRE AÇO API 5L X65**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia dos materiais do PPGEM 3M da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Rio Grande do Sul : s.n., 2011.

NORONHA, Leandro Câmara. 2014. **REVESTIMENTOS DE NIÓBIO OBTIDOS POR ASPERSÃO TÉRMICA HIPERSÔNICA (HVOF) SOBRE AÇO API 5CT P110**. Dissertação para obtenção do Título de Mestre em engenharia no PPGEM 3M da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Rio Grande do Sul : s.n., 2014.

PANOSSIAN et al, Z. 2001. **Revestimentos metálicos para proteção contra a corrosão**. ABM. 2001, p. 94.

PAREDES, R. S. C. 2009. **Apostila de Aspersão Térmica**. Universidade Federal do Paraná : s.n., 2009.

PAWLOWSKI, L. 2008. **The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings**. s.l. : John Wiley & Sons, 2008.

Pinheiro, Marcelo. 2014. **Dobro da produção de petróleo, até 2020**. brasileiros.com.br. [Online] 11 de 02 de 2014. [Citado em: 01 de 12 de 2014.] <http://brasileiros.com.br/2013/06/dobro-da-producao-de-petroleo-ate-2020/>.

Ramos et al, Leandro Brunholi. 2014. **CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE NÍQUEL OBTIDOS POR ASPERSÃO TÉRMICA HVOF NO AÇO API 5CT P110** . 69º Congresso da ABM. 07 de 2014.

RIJEZA. <http://www.rijeza.com.br>. [Online] [Citado em: 26 de 09 de 2014.] <http://www.rijeza.com.br>.

SIMONI, Leonardo . 2014. **COMPORTAMENTO MECÂNICO E ELETROQUÍMICO DO AÇO API 5CT P110 EM ÁGUA DO MAR SINTÉTICA COM E SEM A ADIÇÃO DE Na₂S₂O₃** . Trabalho de Diplomacao em Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Em fase de elaboracao. Porto Alegre : s.n., 2014.

Thomas, J. E. 2001. **Fundamentos da Engenharia de Petróleo**. [ed.] Petrobras. Rio de Janeiro : Editora Interciência, 2001.

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

TOTTEN, George E. 2006. **Steel heat treatment handbook**. Oregon : Portland, 2006.