



Avaliação da influência do aumento da espessura
de revestimento de Óxido de Nióbio aplicado por
aspersão térmica na corrosão de aço-carbono em
ambiente de alta salinidade

Arthur Ribeiro de Souza

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Simone Louise Delarue Cezar Brasil, D.Sc.

Ladimir José de Carvalho, D.Sc.

Leila Yone Reznik, D.Sc.

Julho de 2017

Avaliação da influência do aumento da espessura de revestimento de Óxido de Nióbio aplicado por aspersão térmica na corrosão de aço-carbono em ambiente de alta salinidade

Arthur Ribeiro de Souza

Projeto de Final de Curso submetido ao corpo docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção de grau de Bacharel em Química Industrial.

Aprovado por:

Armando L. C. da Cunha, D.Sc.

Rene Pfeifer, D.Sc.

Gabriel Batalha Leoni, MSc.

Orientado por:

Simone L. D. C. Brasil, D.Sc.

Ladimir J. de Carvalho, D.Sc.

Leila Y. Reznik, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Julho de 2017

Souza, Arthur Ribeiro de.

Avaliação da influência do aumento da espessura de revestimento de Óxido de Nióbio aplicado por aspersão térmica na corrosão de aço-carbono em ambiente de alta salinidade./Arthur Ribeiro de Souza. Rio de Janeiro:UFRJ/EQ, 2017.

ix, 49p.

Projeto Final – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2017.

Orientadores: Simone Louise Delarue Cezar Brasil e Ladimir José de Carvalho.

1. Aspersão Térmica. 2. Nióbio. 3. Corrosão. 4. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Simone Louise Delarue Cezar Brasil, Ladimir José de Carvalho, Leila Yone Reznik.

AGRADECIMENTOS

À Rita e João, meus pais, por todo o amor, apoio, paciência e compreensão desde sempre.

Às minhas avós Marina e Bárbara (in memoriam) e toda a família, por todo o carinho desde a primeira infância.

Aos meus orientadores, professores Simone Brasil, Ladimir Carvalho e Leila Reznik, pela confiança e apoio, que vão além da expertise em corrosão e por terem tornado este trabalho possível.

Aos amigos do LabCP, Vilma, José Victor, Gabriel e Idalba, por terem sido os melhores colegas de trabalho que alguém poderia ter.

À Mariana, a mais grata surpresa que a UFRJ me reservou.

Aos amigos mais musicais, Ricardo, Roberto, Fantuzzi e Fellipe, por elevarem o conceito de diversão a outro patamar.

Ao André Guimarães, da Metrohm, por todos os ensinamentos sobre o Autolab e suporte em eletroquímica.

Ao Ivan Cairrão, por todo o conhecimento teórico e prático sobre aspensão térmica, além de ter preparado os corpos de prova.

Ao Rene, entusiasta da eletroquímica, que além de ser um bom amigo, possibilitou as análises de MEV e EDS.

À empresa Tecmetal Consultoria em Materiais Ltda., pela análise de composição química dos corpos de prova em aço-carbono.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial

Avaliação da influência do aumento da espessura de revestimento de Óxido de Nióbio aplicado por aspersão térmica na corrosão de aço-carbono em ambiente de alta salinidade

Arthur Ribeiro de Souza

Julho, 2017

Orientadores: Prof. Simone Louise Delarue Cezar Brasil, D.Sc.

Prof. Ladimir José de Carvalho, D.Sc.

Prof. Leila Yone Reznik, D.Sc.

A corrosão é um fenômeno bastante conhecido e estudado no mundo. Analogamente, é o processo inverso ao da metalurgia, transformando metais e ligas metálicas em seus óxidos. A sua ocorrência é, sem dúvida, bastante preocupante, tanto do ponto de vista operacional dos equipamentos e estruturas, quanto do ponto de vista da segurança, podendo levar à paradas de produção ou, em casos mais extremos, em acidentes graves, dessa forma, deve sempre ser minimizada. Para reduzir os custos de manutenção e prolongar a vida útil dos ativos das indústrias, são utilizados métodos preventivos contra a corrosão, dentre os mais conhecidos, estão a pintura, a eletrodeposição e a aspersão térmica. O Nióbio é um elemento com propriedades bastante interessantes. E do ponto de vista da corrosão, seus óxidos não apresentam faixa de potencial e de pH capaz de convertê-lo em espécie iônica, ou seja, é inerte na maioria dos meios. Este trabalho apresenta um estudo da eficiência de proteção anticorrosiva dos revestimentos de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e da sua camada de ligante de Ni-Al, aplicados por aspersão térmica em aço-carbono e imersos em solução contendo alta concentração de cloreto, visando simular condições aproximadas daquelas encontradas em equipamentos, tubulações e estruturas que entrem em contato com a água produzida oriundas dos reservatórios de petróleo do pré-sal. Foram empregados métodos laboratoriais para avaliar a eficiência do revestimento: Acompanhamento de potencial em circuito aberto (OCP), impedância eletroquímica, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), além de medidas de rugosidade e ensaios de aderência. Os resultados mostraram que há uma melhora limitada na proteção contra a corrosão de acordo com o aumento da espessura do revestimento. Para os CPs com espessura maior que $175\mu m$, a velocidade da corrosão é diminuída devido ao bloqueio parcial dos poros sob a camada do revestimento cerâmico. Os ensaios de OCP revelaram que a corrosão prosseguia mesmo em espessuras maiores, no entanto, a formação de óxidos de ferro era um fator atenuante para este fenômeno. As análises de MEV e EDS evidenciaram as porosidades e difusão do óxidos por baixo do revestimento.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – OBJETIVOS	1
1.1 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS	1
CAPÍTULO 2 – INTRODUÇÃO	2
CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. CORROSÃO.....	4
3.1.1. FORMAS DE CORROSÃO	6
3.1.2. MEIOS CORROSIVOS	8
□ CORROSÃO EM ÁGUA DO MAR.....	8
□ ÁGUA PRODUZIDA EM RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO	9
□ ÁGUA PRODUZIDA EM RESERVATÓRIOS DO PRÉ-SAL	9
3.2. REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS.....	10
3.2.1. ASPERSÃO TÉRMICA	11
□ ASPERSÃO TÉRMICA VIA CHAMA A PÓ (POWDER FLAME SPRAY)	12
3.3. PENTÓXIDO DE NIÓBIO – Nb ₂ O ₅	14
CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	15
4.1. PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	15
4.1.1. MEDIDAS DE RUGOSIDADE	16
4.1.2. APLICAÇÃO DO REVESTIMENTO	16
4.1.3. MEDIDAS DE ESPESSURA	18
4.2. PREPARAÇÃO DO MEIO PARA IMERSÃO	19
4.3. ACOMPANHAMENTO DE POTENCIAL EM CIRCUITO ABERTO	20
4.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	20
4.5. ENSAIO DE ADERÊNCIA (PULL-OFF TEST)	21
4.6. MICROSCOPIA ÓPTICA.....	23
4.7. ANÁLISE POR MEV E EDS.....	23

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
5.1. MEDIDAS DE RUGOSIDADE	25
5.2. MEDIDAS DE ESPESSURA	26
5.3. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	26
5.3.1. ACOMPANHAMENTO DE POTENCIAL EM CIRCUITO ABERTO	27
5.3.2. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	28
5.4. TESTE DE ADERÊNCIA	35
5.5. MICROSCOPIAS	37
5.5.1. MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)	37
5.5.2. MEV E EDS	40
CAPÍTULO 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	45
CAPÍTULO 7 – PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	46
REFERÊNCIAS	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de Potencial x pH do sistema Fe-H ₂ O/EPH (POURBAIX, 1963).....	5
Figura 2 - Representação esquemática de uma célula galvânica (MATTSSON, 2001).....	6
Figura 3 - Tipos de corrosão de acordo com a morfologia do dano (GENTIL, 2011).....	7
Figura 4 - Fluxograma dos tipos de revestimentos usados contra a corrosão (NUNES, 2007).	11
Figura 5 - Esquema de funcionamento da pistola de aspersão térmica por chama a pó. (PAWLOWSKI, 2008)	12
Figura 6 - Morfologia de um revestimento aplicado por aspersão térmica a pó (DAVIS, 2004).	13
Figura 7 - Diagrama de Pourbaix do sistema Nb-H ₂ O a 25°C.	14
Figura 8 - Processo de aspersão térmica através de chama a pó.	17
Figura 9 - Esquema de aplicação de 1 passe do bonder e do revestimento de Nb ₂ O ₅ nos CPs de aço carbono.	18
Figura 10 - Medição da espessura do revestimento utilizando equipamento ETEC CM-8822.	18
Figura 11 - Células galvânicas confeccionadas para ensaios eletroquímicos utilizando os próprios CPs.	19
Figura 12 - Célula galvânica utilizada para medição de potencial em circuito aberto e impedância eletroquímica.	20
Figura 13 - Potenciostato/galvanostato Metrohm® AUTOLAB PGSTAT 302N, utilizado para análise de OCP e impedância eletroquímica.	21
Figura 14 – (a) Imagem ilustrativa de ensaio de aderência utilizando o Positest AT-A e (b) Desenho esquemático exemplificando as possíveis falhas detectáveis pelo Positest AT-A. ...	22
Figura 15 - Microscópio Smartzoom 5, para realização das micrografias.	23
Figura 16 - (a) Corpo do equipamento utilizado nas análises de MEV e EDS e seu respectivo (b) porta-amostra.	24
Figura 17 - Gráfico Potencial x tempo ao longo do tempo de 168 horas de imersão em solução NaCl 109g/L.	27
Figura 18 - Diagrama de Nyquist para os CPs no início da imersão em solução salina.	29
Figura 19 - Diagrama de Nyquist passadas 168 horas de imersão.	29
Figura 20 - Diagrama de Bode Módulo no início da imersão.	30

Figura 21 - Diagrama de Bode Módulo após 168 horas de imersão.	30
Figura 22 - Diagrama de Bode Fase no início da imersão em solução salina.	31
Figura 23 - Diagrama de Bode Fase após 168 horas de imersão em solução salina.	31
Figura 24 - Célula de Randles (Bard, A.J.; Faulkner, L. R. 2001).	32
Figura 25 - Imagens resultantes dos testes de aderência.	36
Figura 26 – Revestimento do CP1 antes (a), (b) e depois (c), (d) do ensaio de imersão.....	38
Figura 27 – Revestimento do CP2 antes (a), (b) e depois (c), (d) do ensaio de imersão.....	38
Figura 28 – Revestimento do CP3 antes (a), (b) e depois (c), (d) do ensaio de imersão.....	39
Figura 29 – Revestimento do CP4 antes (a), (b) e depois (c), (d) do ensaio de imersão.....	39
Figura 30 - Revestimento do CP1 (a) Imagem obtida pelo MEV e (b) Análise química superficial via EDS.	40
Figura 31 - Revestimento do CP2 (a) Imagem obtida pelo MEV e (b) Análise química superficial via EDS.	41
Figura 32 - Revestimento do CP3 (a) Imagem obtida pelo MEV e (b) Análise química superficial via EDS.	42
Figura 33 - Revestimento do CP4 (a) Imagem obtida pelo MEV e (b) Análise química superficial via EDS.	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Elementos constituintes de uma célula galvânica.	6
Tabela 2 - Concentração de sais na água do mar (GENTIL, 2011).....	9
Tabela 3 - Constituintes e concentrações dos eletrólitos presentes na água do pré-sal retirado de Macaé (Quaresma et al.).	10
Tabela 4 - Análise química dos elementos do aço-carbono (análise realizada pela empresa Tecmetal).	16
Tabela 5 - Rugosidade média obtida após jateamento abrasivo.	25
Tabela 6 - Espessuras médias do ligante e do revestimento cerâmico.	26
Tabela 7 - Resultado dos testes de aderência para todos os CPs.	35

CAPÍTULO 1 – OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo principal investigar a influência do aumento da espessura de revestimento de pentóxido de nióbio sobre aço-carbono aplicado por aspersão térmica via chama a pó e avaliar seu comportamento frente ao ataque corrosivo de uma solução contendo alto teor de cloreto. Foi utilizada uma solução com concentração de 109g/L de NaCl para simular o meio corrosivo.

1.1 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar se há um mínimo de espessura dentre os CPs revestidos com Nb_2O_5 capaz de bloquear o processo corrosivo;
- Investigar, através de ensaios eletroquímicos, o comportamento do substrato e do revestimento ao longo de todo o tempo de imersão;
- Determinar a morfologia da superfície após a aplicação e após o tempo 168 horas de imersão, bem como o tipo de corrosão (se houver).

CAPÍTULO 2 – INTRODUÇÃO

A corrosão é um grande problema enfrentado em todos os segmentos das indústrias, afetando diversas classes de materiais, metálicos e não-metálicos, causando a diminuição da vida útil e transformando-os de tal maneira que não sejam mais úteis aos fins para os quais foram destinados. (GENTIL,2011)

O controle do processo corrosivo é de grande importância industrial e está diretamente ligado à confiabilidade operacional, por tratar-se de um processo deletério, espontâneo e irreversível, que afeta equipamentos e instalações, devendo ser constantemente monitorado e mitigado. Qualquer parada de operação para reparo ou substituição de algum equipamento ou componente afetado por este fenômeno envolve tempo inoperante e, conseqüentemente, aumento dos custos, os quais devem ser sempre minimizados. (NUNES, 2007)

A compreensão do fenômeno da corrosão, bem como os métodos de prevenção do seu aparecimento, são de fundamental importância em diversas áreas da indústria, como automobilística, naval, aeronáutica, biomédica, química e petroquímica. Saber como contornar o aparecimento e progressão deste fenômeno destrutivo contribui favoravelmente sob alguns aspectos. Dentre as vantagens apresentadas estão:

- Economia financeira, ao diminuir o número de paradas de operação em uma fábrica para substituição de peças deterioradas, perdas de carga por falha nos revestimentos de troca térmica, devido à incrustação em tubulações e redução nas perdas por vazamentos em equipamentos e dutos danificados;
- Mitigação da poluição ambiental, visto que estruturas e tubos que transportam ou armazenam líquidos ácidos, tóxicos e/ou contaminantes, se feitos por materiais deteriorados podem gerar vazamentos e poluir rios, águas subterrâneas e solos, afetando negativamente o bioma;
- Prevenção de acidentes devido ao desgaste causado pela deterioração dos materiais quanto em contato com atmosferas agressivas por longos períodos, como é o caso de pontes, aeronaves, partes de automóveis e navios. A fratura repentina de peças de sustentação é catastrófica e pode causar perda de vidas humanas. (MATTSSON, 2001)

Existem diversos tipos de mecanismos de prevenção à corrosão, que podem ser utilizados de maneira isolada ou podem ser combinados, para aumentar a eficiência da proteção. Os mais utilizados em campo são a pintura, proteção catódica e a aspersão térmica. A pintura consiste na aplicação de um filme orgânico, contendo pigmento óxido inorgânico disperso, podendo ou não ser diluído em solvente e que, ao ser aplicado sobre o substrato, pode proteger a superfície tanto por barreira quanto catodicamente (nos casos dos pigmentos de Zinco). A proteção catódica pode atuar tanto através do uso de um anodo consumível, transformando em catodo a estrutura que se quer proteger, quanto por corrente impressa, utilizando um anodo que não é consumido e um retificador de corrente, que supre a diferença de potencial entre o catodo e o anodo. A aspersão térmica fundamenta-se na fusão de um material, seguida de projeção deste sobre um substrato. Comercialmente, são utilizados polímeros, ligas e óxidos metálicos para recobrir diversas estruturas, dependendo da técnica de aplicação, da finalidade e do meio agressivo o qual o substrato estará exposto (PALOWSKI, 2008).

Existem alguns materiais empregados na proteção contra a corrosão que se destacam por suas características tecnológicas. É o caso das ligas de Ni, Cu-Sn e Cr, por exemplo, também apresentam efeito anódico em relação ao metal base. E ligas mais nobres, contendo Y, Mo e Zr mostram notáveis propriedades anticorrosivas em altas temperaturas. Dos mais estudados desde 1990, destaca-se o Nb, por se mostrar inerte em ampla faixa de pH e de potencial.

O Nióbio é um material de notáveis características. Muitas pesquisas foram publicadas sobre este metal e seus derivados, evidenciando boas aplicações em diversos setores industriais, desde o uso em revestimentos até a o emprego como catalisadores químicos. (KOBAYASHI *et alii.*).

A aplicação do Nióbio por aspersão térmica de componentes contendo este elemento apresenta algumas vantagens, como alta resistência à corrosão e alta aderência. De acordo com Carvalho (2004) o aço carbono revestido com pentóxido de Nióbio resiste à elevada acidez de óleos naftênicos com altos teores de enxofre, mesmo em condições extremas de pressão e temperatura. Dessa forma, o seu emprego como anticorrosivo tem elevada eficiência em áreas de prospecção, transporte e refino de petróleo.

O intuito deste estudo foi avaliar o comportamento do revestimento cerâmico de pentóxido de nióbio sobre o aço-carbono em um meio bastante agressivo contendo elevada salinidade. O fundamento deste trabalho é a necessidade de elucidar o comportamento do revestimento, que age por barreira, em águas contendo elevados teores de sais e verificar a eficiência da sua proteção anticorrosiva, através da utilização de métodos analíticos. Os

utilizados para este estudo foram a microscopia óptica e eletrônica de varredura, polarização potenciodinâmica, medida de potencial em circuito aberto – OCP – e impedância eletroquímica e métodos físicos utilizados rotineiramente em inspeção de revestimentos, tais como medição de rugosidade, espessura e teste de resistência a tração (*pull-off test*), seguindo normas específicas.

CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. CORROSÃO

A corrosão é um fenômeno espontâneo e é definida como o processo de deterioração, geralmente de materiais metálicos, devido à ação química ou eletroquímica do ambiente, podendo estar aliada a esforços mecânicos. Ocorre constantemente, transformando os metais ou ligas metálicas de modo que sua estrutura seja alterada e, conseqüentemente, seu desempenho seja afetado negativamente. Essa interação físico-química dos materiais com o meio agressivo leva à modificação das suas características fundamentais, tornando os equipamentos ou estruturas inadequados ao uso, devido à queda de desempenho e durabilidade. (GENTIL, 2011)

A corrosão é o processo de degradação do metal e ocorre devido a mudança de estrutura química, forçada pelo contato do metal com atmosferas ou soluções que levem à formação de íons. A oxidação das ligas ferrosas por exemplo, é causada pela conversão do Fe em Fe^{2+} , seja pela alteração de potencial ou de pH, conforme a Figura 1. Em sistemas aquosos, alguns parâmetros físico-químicos e eletroquímicos influenciam as reações, tais como potencial redox, pH da solução e temperatura. O domínio desses parâmetros possibilita a predição do estado do sistema metal-meio e quais espécies químicas prevalecerão naquela condição. (MATTSSON, 2001)

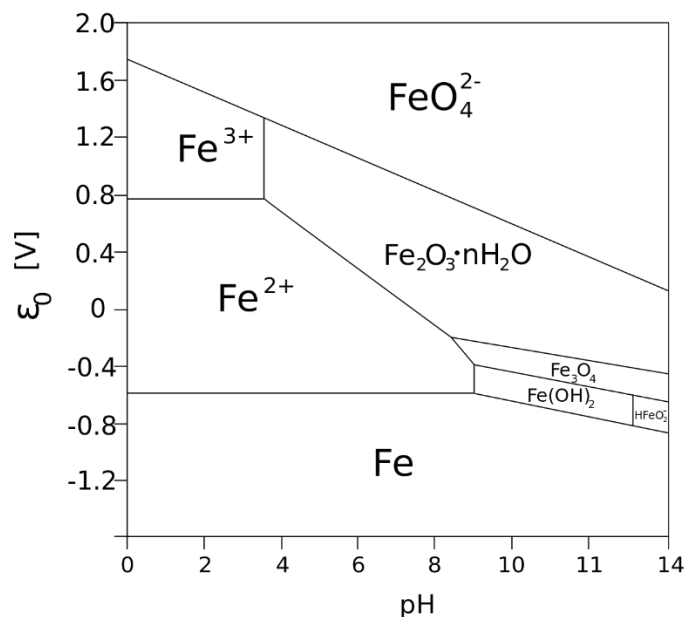


Figura 1 – Diagrama de Potencial x pH do sistema Fe-H₂O/EPH (POURBAIX, 1963)

Existem basicamente duas formas de corrosão, dependendo do ambiente no qual o material está exposto, são elas corrosão eletroquímica e corrosão química:

- Corrosão Eletroquímica: Trata-se da corrosão envolvendo troca de elétrons entre os eletrodos em atmosfera úmida ou em solução aquosa;
- Corrosão Química: Trata-se do processo corrosivo que ocorre sob influência de altas temperaturas, altas pressões, envolvendo gases ácidos. (GENTIL, 2011)

A corrosão eletroquímica ocorre de maneira análoga a uma pilha, em que há conversão de energia proveniente de uma reação química em energia elétrica. Uma pilha, também conhecida como célula galvânica, é constituída de quatro elementos básicos, são eles: catodo, anodo, contato elétrico e eletrólito, conforme a Figura 2. (NUNES, 2007)

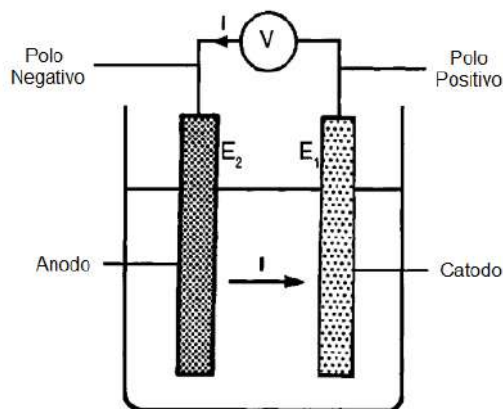


Figura 2 - Representação esquemática de uma célula galvânica (MATTSSON, 2001)

Cada elemento de uma célula galvânica é fundamental para a transferência de elétrons e espécies químicas, conforme a Tabela 1. A ausência de quaisquer dos elementos implica na não ocorrência das reações de oxirredução e, conseqüentemente, na inexistência de potencial eletroquímico (NUNES, 2007).

Tabela 1 - Elementos constituintes de uma célula galvânica.

Elemento da célula galvânica	Função
Catodo	Local onde ocorre reação de redução
Anodo	Local onde ocorre reação de oxidação
Contato elétrico	Transfere elétrons entre os eletrodos
Eletrólito	Transfere e movimenta íons entre metal e meio

As reações dentro de uma célula galvânica sempre ocorrem aos pares, conhecidas como par redox ou semi-reações (MATTSSON, 2001). Assim, não existem elétrons livres em solução, ou seja, sempre que uma espécie química se oxidar, outra, obrigatoriamente, deve se reduzir, conforme as equações abaixo:



em que, M e N são materiais hipotéticos componentes de uma célula galvânica, M^{2+} e N^{2+} são os cátions bivalentes desses materiais e $2e^{-}$ significa 2 elétrons envolvidos na reação de oxirredução.

Na reação (1) temos o exemplo genérico de uma reação de oxidação e na reação (2), uma reação de redução.

3.1.1. FORMAS DE CORROSÃO

A localização do ataque ao material, a morfologia da superfície, as causas e o meio corrosivo são fatores preponderantes para que ocorra um tipo de reação. Estes fatores

determinam o aparecimento de um tipo de corrosão diferente e auxiliam na escolha do tipo adequado de proteção anticorrosiva, como ilustra a Figura 3:



Figura 3 - Tipos de corrosão de acordo com a morfologia do dano (GENTIL, 2011)

- Corrosão uniforme: É a corrosão que se processa em toda a extensão da superfície;
- Corrosão em placas: Se processa em determinadas áreas, formando placas com escavações;
- Corrosão alveolar: Sua forma se assemelha a alvéolos, de forma arredondada, com profundidade menor do que o diâmetro;
- Corrosão puntiforme (pite): Ocorre em áreas muito pequenas da superfície do material, produzindo cavidades muito profundas e pouco aparentes;
- Corrosão intergranular: Ocorre entre os grãos da rede cristalina do metal, fraturando-o devido a solicitação de esforços mecânicos;
- Corrosão transgranular: Também ocorre devido a solicitação de esforços mecânicos, porém, aparece nos grãos da estrutura cristalina;
- Corrosão filiforme: Se processa sob forma de filamentos, que se propagam em diferentes direções. Ocorrem em superfícies revestidas com tinta ou metais;
- Corrosão por esfoliação: Este tipo de corrosão ocorre, geralmente, em ligas de alumínio, os quais tiveram seus grãos alongados por extrusão ou laminação, possibilitando inclusões ou segregações quando forem exigidos esforços mecânicos;

- Corrosão gráfrica: Esse tipo de corrosão ocorre no ferro fundido, onde o ferro metálico é convertido em produtos de corrosão;
- Dezincificação: É a dissolução preferencial do zinco em ligas de Cu-Zn (latões);
- Empolamento pelo hidrogênio: São deformações formadas pela expansão de hidrogênio molecular, devido a permeação de hidrogênio atômico pelo interior do metal;
- Corrosão em torno do cordão de solda: Ocorre devido à alteração da estrutura do metal, causada pela alta temperatura dos equipamentos de soldagem. Aparece em aços inoxidáveis com teores de carbono maiores que 0,03% ou não estabilizados (GENTIL, 2011)

3.1.2. MEIOS CORROSIVOS

Vários são os meios corrosivos aos materiais metálicos, dentre os quais destacam-se águas, solos e atmosfera. O escopo desse trabalho envolve a proteção de metais expostos a ambientes salinos. Desta forma, a seguir são discutidos alguns fatores que influenciam a corrosão em água do mar e água de produção, tendo em vista a variedade de equipamentos expostos a esses ambientes agressivos.

▪ CORROSÃO EM ÁGUA DO MAR

A salinidade é o principal fator para explicar a corrosão que ocorre na água do mar. O mar aberto apresenta vários sais dissolvidos, os quais tem composição distinta, dependendo a região e da distância ao continente. Apesar de haver ligeira variação na proporção de sais dissolvidos, a concentração total é aproximadamente constante, em torno de 3,5% em peso e parâmetros como o pH se situam em torno de 8,1. (MATTSSON, 2001; CRAMER, 2005)

De todos os componentes solúveis da água do mar, o que se destaca, em maior proporção é, indubitavelmente, o cloreto de sódio, NaCl, conforme a tabela 2.

Tabela 2 - Concentração de sais na água do mar (GENTIL, 2011)

Sal	Proporção (%)
NaCl	77,8
MgCl ₂	10,9
MgSO ₄	4,7
CaSO ₄	3,6
K ₂ SO ₄	2,5
CaCO ₃	0,3
MgBr ₂	0,2

▪ **ÁGUA PRODUZIDA EM RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO**

A água produzida é uma mistura complexa de particulados, compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos. As propriedades físico-químicas da água de produção variam de acordo com a localização, era geológica, profundidade, da formação geoquímica e da proporção entre as fases gás e óleo no reservatório (LEE; NEFF *et alii.* 2007).

Os mesmos sais encontrados na água do mar também são encontrados na água produzida, porém, em concentrações muito mais elevadas. Tanto em águas de mar aberto quanto em águas profundas, os eletrólitos mais presentes são, em ordem de abundância relativa, sódio, cloreto, cálcio, magnésio, potássio, sulfato, brometo, bicarbonato e iodetos, cujas concentrações contribuem para a enorme toxicidade da água produzida. (LEE, apud Pillard *et al.* 1996)

▪ **ÁGUA PRODUZIDA EM RESERVATÓRIOS DO PRÉ-SAL**

Quaresma *et alii* (2014) verificaram a perda de massa em corpos de prova de aço-carbono em água do mar sintética, do pós-sal e do pré-sal de uma unidade exploradora localizada em Macaé, comparando suas taxas de corrosão. A água continha teor de cloreto muito acima do encontrado na água do mar, como demonstra a tabela 3. Foram encontradas taxas de corrosão moderadas, considerando a variada quantidade de eletrólitos e prévia esterilização do meio, impedindo a corrosão microbiológica.

Tabela 3 - Constituintes e concentrações dos eletrólitos presentes na água do pré-sal retirado de Macaé
(Quaresma et al.).

Pré-Sal	
Constituinte	Concentração (g/L)
Boro	0,216
Bicarbonato	0,303
Bário	0,041
Brometo	0,46
Cálcio	3,37
Cloreto	109,257
Estrôncio	2,31
Lítio	0,047
Ferro Total	<0,001
Magnésio	0,276
Potássio	2,44
Salinidade	180,282
Sódio	6,669
Sulfato	0,09

3.2. REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS

Visando preservar a integridade dos equipamentos e instalações *onshore* e *offshore*, alguns métodos de proteção anticorrosiva são empregados. Os revestimentos constituem-se em películas interpostas entre o metal e o meio corrosivo, ampliando a resistência à corrosão do material metálico. Esta película pode dar ao material um comportamento mais nobre, como é o caso das películas metálicas mais catódicas que o metal de base. Podem também protegê-lo por ação galvânica, ou ainda, se constituem numa barreira entre o metal e o meio, desta forma aumentando a resistência de contato das áreas anódicas e catódicas das pilhas de corrosão (NUNES, 2007.). Dos diversos tipo de revestimentos, podemos citar alguns mais aplicados industrialmente, conforme o Figura 4:

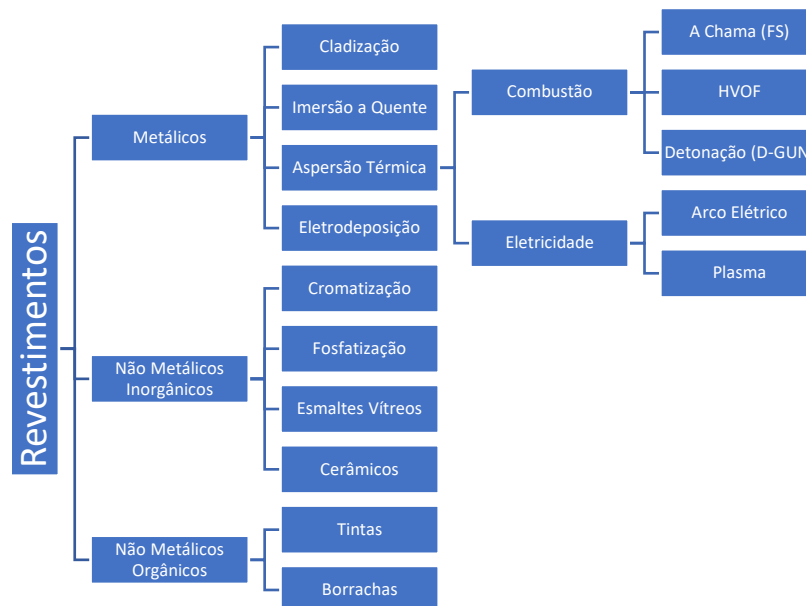


Figura 4 - Fluxograma dos tipos de revestimentos usados contra a corrosão (NUNES, 2007).

3.2.1. ASPERSÃO TÉRMICA

Aspersão térmica é o nome genérico para uma série de processos de aplicação de revestimentos sobre materiais metálicos e não metálicos. Os processos se diferenciam de acordo com a fonte de energia necessária à fusão o material a ser depositado. Os processos mais utilizados industrialmente são: via arco elétrico, chama e arco plasma. Os processos de revestimentos via aspersão térmica fundamentam-se na deposição de um material polimérico, cerâmico, ou metálico em forma de pó, arame ou vareta fundido ou semifundido, seguidos de atomização e projeção sobre um substrato metálico, por meio de ar comprimido (DAVIS *et alli.* 2004).

A principal vantagem dos revestimentos aplicados por aspersão térmica é o largo espectro de materiais possíveis de serem usados. Além disso, Brito (2010) elencou outras vantagens da técnica, tais como:

- Não há necessidade de tempo de cura. A superfície estará pronta para contato com o meio corrosivo após resfriamento;
- Boa adesão, inclusive para aplicação de selantes ou sistemas de pintura;
- Baixa emissão de compostos orgânicos voláteis (COV) para atmosfera;
- Aplicação independentemente da temperatura ambiente ou da umidade relativa do ar;

- Resistência elevada em áreas de solda que sofreram metalização;
- Equipamentos que operam por chama ou arco elétrico são portáteis, podendo ser utilizados fora da fábrica;
- Baixo risco de degradação do substrato, se forem mantidos os controles adequados.

Entretanto, algumas desvantagens podem ser citadas:

- Exigência de mão de obra qualificada;
- Melhor preparo de superfície do que os exigidos para os sistemas de pintura convencionais pode aumentar o custo de aplicação dos revestimentos;
- Risco de explosão pelo uso do alumínio e zinco.

Os processos de aspersão térmica são utilizados em estruturas que sofrerão desgaste ou atrito constante. Apesar de existirem muitas formas de aplicação utilizando esta técnica, a mais utilizada em manutenção de estruturas é a via chama a pó, devido a portabilidade e facilidade de manuseio dos equipamentos.

▪ **ASPERSÃO TÉRMICA VIA CHAMA A PÓ (*POWDER FLAME SPRAY*)**

O sistema de aspersão térmica por chama a pó consiste na formação de uma tocha devido à geração de energia vinda da combustão de gases (geralmente, mistura de oxigênio e acetileno), com alimentação do material a ser arpergido perpendicularmente, conforme a Figura 5:

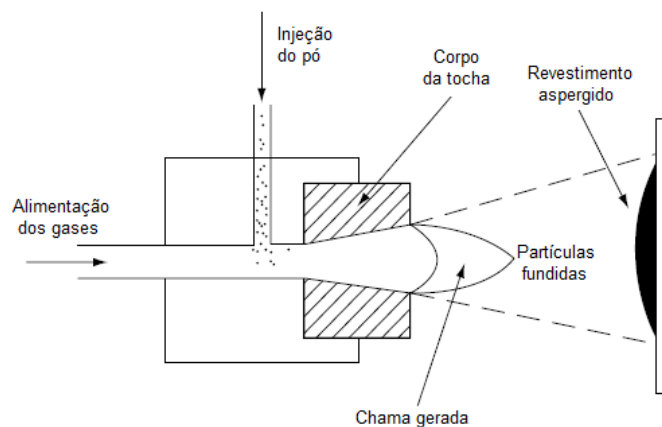


Figura 5 - Esquema de funcionamento da pistola de aspersão térmica por chama a pó. (PAWLOWSKI, 2008)

Acetileno e oxigênio armazenados em cilindros são misturados no bocal de uma pistola acoplada a uma fonte de ar comprimido. Os gases, ao sofrerem ignição, criam uma chama, que pode ser regulada em oxidante, redutora ou neutra, de acordo com o tipo de revestimento a ser depositado no substrato. O pó, com granulometria previamente classificada, é alimentado na pistola de forma perpendicular à pistola e arrastado pela pressão do oxigênio. Ao entrar em contato com a chama, o pó é fundido e projetado no substrato devido à pressão do ar comprimido, que resfria rapidamente, formando um revestimento sólido. (DAVIS *et alii*, 2004)

A Figura 6 ilustra a morfologia heterogênea dos revestimentos aplicados via chama a pó, contendo inclusões, partículas não fundidas, porosidade (vazios), lamelas e óxidos entre as camadas, inerentes à técnica. A combinação com outros tipos de aplicação de revestimentos pode aumentar uma ou outra, mas não é possível eliminá-las totalmente.

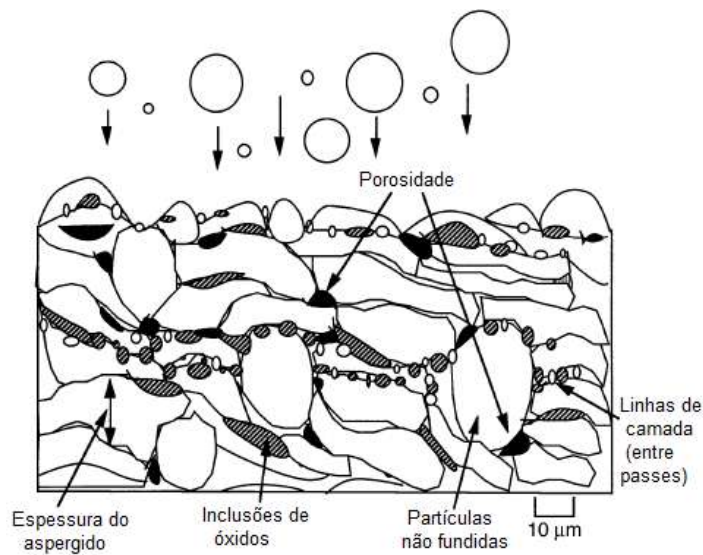


Figura 6 - Morfologia de um revestimento aplicado por aspersão térmica a pó (DAVIS, 2004).

Os revestimentos cerâmicos apresentam boa proteção contra a corrosão, por serem compostos por óxidos e/ou silicatos, que possuem elevada estabilidade química. Em alguns casos, a adição de óxidos refratários, tais como o ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 e Al_2O_3 podem aumentar a resistência em altas temperaturas (FONTANA *et al.* 1976). Ultimamente, o Nióbio e seus óxidos têm sido objeto de estudo em pesquisas, devido, devido ao seu comportamento inerte frente ao ataque de diversos meios corrosivos, revelando interessantes propriedades como revestimento protetor.

3.3. PENTÓXIDO DE NIÓBIO – Nb₂O₅

De acordo com Schweitzer (2006, p. 645), “o Nióbio é um metal de transição, macio, dútil, que pode ser trabalhado a frio em boa parte do tempo antes que o recozimento se faça necessário. É semelhante ao aço inoxidável visualmente, tem moderada densidade (8,57 g/cm³) se comparado aos metais de alto ponto de fusão, como o Molibdênio e o Tântalo.” [tradução livre]

Este metal tem excelentes propriedades anticorrosivas, como mostra o diagrama de Pourbaix, Figura 7, em que não há, em nenhuma faixa de pH e potencial a possibilidade de formação de íons, caracterizando uma região de corrosão. Normalmente, o Nióbio é utilizado como elemento de liga na produção de aços inoxidáveis austeníticos e duplex, a fim de melhorar as propriedades anticorrosivas do metal. No entanto, algumas técnicas são utilizadas a fim de prolongar a vida útil de metais menos nobres, como o aço-carbono e os 304, recobrando sua superfície com Nióbio ou seus óxidos. (CRAMER, 2005)

Hsie *et alii* (1991), em suas pesquisas, conseguiram notáveis resultados ao utilizar Nb no recobrimento do aço inoxidável 316L por meio de deposição física de vapor (PVD) em solução de NaCl 3%. O ânion cloreto é extremamente agressivo aos aços inoxidáveis, mesmo àqueles com baixo teor de carbono. Os autores expuseram o aço inoxidável ao ataque da solução de cloreto e verificou-se uma redução significativa no aparecimento de pites, mesmo com uma espessura de 2,5 µm de revestimento.

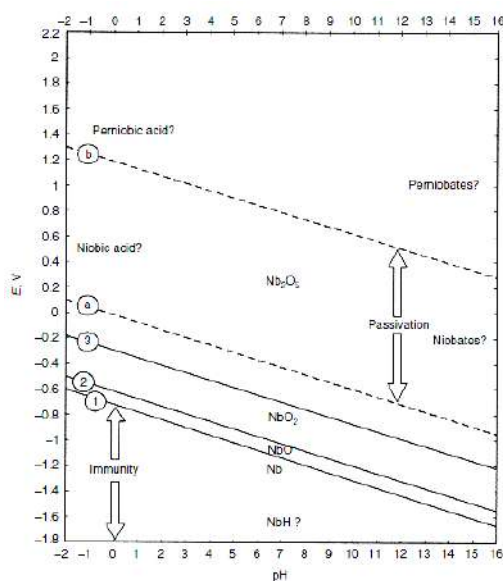


Figura 7 - Diagrama de Pourbaix do sistema Nb-H₂O a 25°C.

Carvalho (2004) evidenciou a proteção anticorrosiva do Nb₂O₅ aspergido a chama em aço carbono em presença de petróleo de elevada acidez naftênica e alto teor de enxofre em ambiente de elevada temperatura e pressão. O revestimento apresentou boa resistência quando em contato com a atmosfera agressiva.

CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho foi avaliada a proteção anticorrosiva do pentóxido de nióbio aplicado sobre o aço-carbono por aspersão térmica em diferentes espessuras. Para o aumento de espessura da camada aplicada sobre a superfície metálica, aumenta-se o número de passes do jato aspergido. Com isso, pretende-se avaliar a influência desse parâmetro sobre a capacidade de proteção por barreira.

Foram testados quatro corpos de prova (CP) de aço-carbono, os quais foram submetidos a limpeza e preparação prévia de superfície. Todos os CPs entraram em contato com a solução de trabalho simulando água de produção do pré-sal com concentração de cloreto de 109 g/L, (QUARESMA *et alii*, 2014) durante um período de 186 horas. Ao final do ensaio, foram empregados métodos analíticos a fim de analisar e caracterizar o revestimento.

A capacidade de proteção do revestimento em função de sua espessura será avaliada através de um conjunto de análises: impedância eletroquímica, acompanhamento do potencial em circuito aberto, microscopias ópticas (MO) e eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Esses ensaios estão aliados ao teste de aderência, utilizado para avaliar o tensão necessária para retirar o revestimento e o tipo de falha gerada pelo seu arrancamento.

4.1. PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Para a preparação dos corpos de prova para o ensaio, foram utilizadas placas confeccionadas em aço-carbono de dimensões (50x100x6) mm, cuja composição química foi fornecida pela empresa Tecmetal, conforme tabela 3.

Tabela 4 - Análise química dos elementos do aço-carbono (análise realizada pela empresa Tecmetal).

Composição química do aço-carbono (%)								
Fe	C	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Ca
98,7	0,133	0,63	0,011	0,015	0,022	0,037	0,05	0,0004
Si	W	Al	B	Sn	Zn	As	Cu	Co
0,213	0,043	0,045	0,0018	0,0042	0,0086	0,011	0,01	0,0079

De acordo com a tabela de classificação da AISI, o material fornecido é aço carbono 1016. Foram selecionados 04 (quatro) corpos de prova, os quais submeteram-se à preparação de superfície através de limpeza físico-química por desengraxe, utilizando água e detergente, seguida de limpeza utilizando acetona P.A. Posteriormente, realizou-se jateamento abrasivo com óxido de alumínio sinterizado angular até atingir o grau de limpeza Sa3, conforme a norma ISO 8501-1, além de obter rugosidade mínima à adesão do revestimento.

4.1.1. MEDIDAS DE RUGOSIDADE

A rugosidade dos corpos de prova foi medida ao final do jateamento, com rugosímetro digital MITUTOYO SJ-210. Realizaram-se três medidas ao longo da placa e utilizou-se a média aritmética do parâmetro Rz obtido do software do próprio rugosímetro.

4.1.2. APLICAÇÃO DO REVESTIMENTO

A técnica de aspersão térmica a chama obedece a alguns requisitos operacionais. Esses requisitos levam à perfeita fusão e projeção das partículas levam a uma melhor cobertura do substrato. Por se tratar de uma técnica envolvendo combustão de gases, deve-se ajustar a pressão de operação do oxigênio e acetileno, pressão do ar comprimido, distância de aplicação e granulometria do pós aspergidos. Todos esses parâmetros são fornecidos pelo fabricante do sistema de aspersão e estão dispostos abaixo:

Equipamento: Eutectic CastoDyn DS 8000.

- Pressão de operação do oxigênio: 4 bar;
- Pressão de operação do acetileno: 0,7 bar;
- Pressão de operação do ar comprimido: 0-1 bar;
- Bico da tocha: SSM10;
- Tipo de chama: Neutra;
- Granulometria do bonder e do Nb₂O₅: Entre 20 e 40 μm;
- Distância da tocha à peça: 15 cm.

Antes de cada aplicação, a peça foi aquecida com a tocha da própria pistola, para eliminar contaminantes, como gorduras, graxas e outros resíduos que porventura tenham permanecido na superfície após a sua preparação.



Figura 8 - Processo de aspersão térmica através de chama a pó.

Feitas as medidas de rugosidade nos CPs jateados, aplicou-se um passe de ligante (*bonder*) comercial Eutectic Proxon 21021, composto de liga de Ni-Al, e, após o resfriamento, aspergiu-se o revestimento de Nb₂O₅. Tanto a camada do ligante quanto do revestimento cerâmico foram aplicadas em passes cruzados. Cada passe é obtido pela passagem na horizontal e na vertical do pó fundido (Figura 9). Findo os procedimentos, os corpos de prova foram resfriados até a temperatura ambiente.

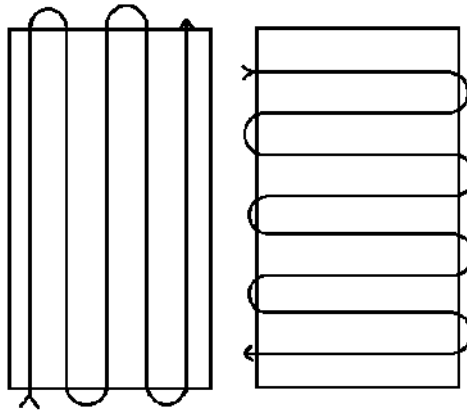


Figura 9 - Esquema de aplicação de 1 passe do bonder e do revestimento de Nb₂O₅ nos CPs de aço carbono.

4.1.3. MEDIDAS DE ESPESSURA

As medidas de espessura são parte crucial deste trabalho. Após o resfriamento dos CPs, mediu-se a espessura total do revestimento utilizando o medidor de espessura ETEC[®] CM-8822, utilizando sonda ferrosa. Dessa forma, foram realizadas 12 medições, de forma a abranger toda a área dos CPs. A espessura da camada foi calculada por meio da média aritmética de 10 valores, excluindo-se as medidas de menor e maior valor. A Figura 10 ilustra o procedimento experimental de medição de espessura dos CPs.

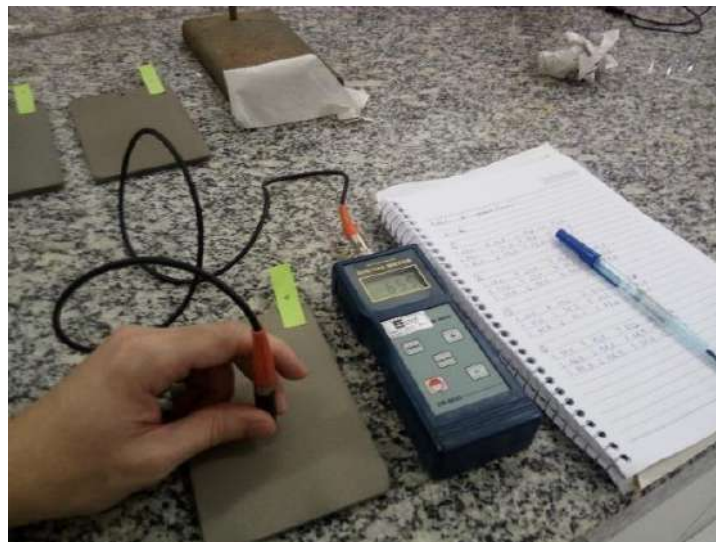


Figura 10 - Medição da espessura do revestimento utilizando equipamento ETEC CM-8822.

A fim de monitorar o potencial eletroquímico em circuito aberto e proceder à análise por espectroscopia impedância eletroquímica, tubos de PVC de 9 cm de comprimento e 3,77 cm de diâmetro foram unidos aos CPs com massa epóxi bicomponente (Tubolit®) e as laterais das chapas metálicas foram lixadas e nelas soldaram-se fios, conforme a Figura 11. Com essa montagem, o fundo da célula é o eletrodo de trabalho e pode-se incluir a solução e os demais eletrodos necessários, pelo tubo de PVC.

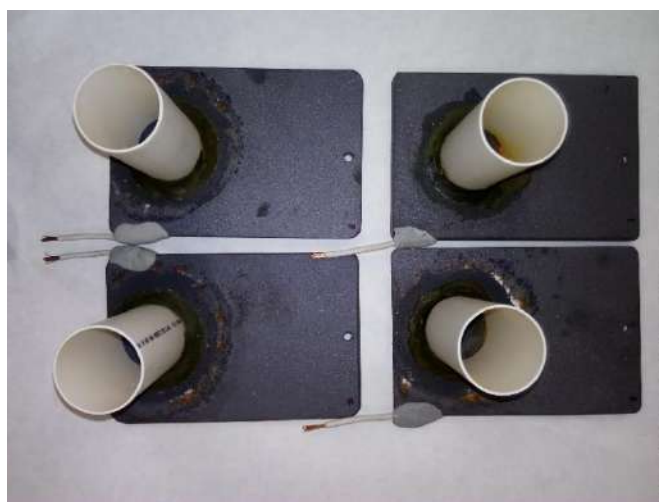


Figura 11 - Células galvânicas confeccionadas para ensaios eletroquímicos utilizando os próprios CPs.

4.2. PREPARAÇÃO DO MEIO PARA IMERSÃO

Para o meio no qual os corpos de prova ficariam imersos, preparou-se uma solução pela dissolução de 109 gramas de NaCl em 1 litro de água deionizada, cujo pH medido estava em 6,00. A solução foi vertida dentro dos tubos de PVC acoplados às placas de aço carbono revestidas. A solução foi substituída a cada 24 horas, para evitar equilíbrio dos produtos de corrosão com a substrato metálico e formação de microorganismos que pudessem interferir nos resultados.

4.3. ACOMPANHAMENTO DE POTENCIAL EM CIRCUITO ABERTO

Para verificar o comportamento eletroquímico do substrato em meio corrosivo, foi realizado o acompanhamento da variação do potencial eletroquímico dos corpos de prova. Essa avaliação é realizada ao longo do tempo de imersão, tanto para averiguar a estabilização do potencial no início da imersão, quanto para verificar o início da corrosão do aço-carbono, caso ocorra. Para esta análise, foi utilizado a função de acompanhamento de potencial do potenciostato AUTOLAB® PGSTAT 302N com os CPs e o eletrodo de referência de calomelano 3,0 mol/L, conforme Figura 12.

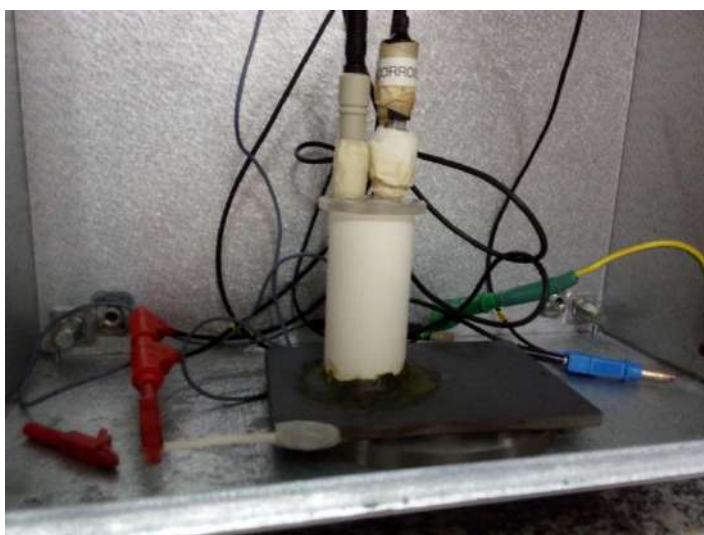


Figura 12 - Célula galvânica utilizada para medição de potencial em circuito aberto e impedância eletroquímica.

4.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Foi usado um potenciostato/galvanostato Metrohm AUTOLAB® PGSTAT 302N acoplado a um computador para realizar as análises de espectroscopia de impedância eletroquímica, conforme Figura 13.

Esse ensaio utilizou esquema de três eletrodos: de trabalho, de referência e o contraeletrodo, sendo estes o aço-carbono revestido com Nb_2O_5 , calomelano 3,0 mol/L e platina, respectivamente.

O método potenciostático de aquisição de dados foi selecionado, com intervalo de frequência de 10 kHz a 0,01 Hz e obtenção de 10 pontos por década, precedido de análise de potencial em circuito aberto.



Figura 13 - Potenciostato/galvanostato Metrohm® AUTOLAB PGSTAT 302N, utilizado para análise de OCP e impedância eletroquímica.

4.5. ENSAIO DE ADERÊNCIA (*PULL-OFF TEST*)

Para determinar a adesão do revestimento ao substrato, bem como o tipo de falha predominante após o arrancamento, foi realizado o teste de aderência nos corpos de prova, seguindo a norma ASTM – D4541. O ensaio foi realizado no Laboratório de Corrosão do CEPEL com o equipamento de pull-off Defelsko® Positest AT-A.

Para realização do ensaio, primeiramente, dois pinos (também conhecidos como “dollies” ou “carretéis”) foram unidos aos revestimentos de cada CP, utilizando o adesivo epóxi bicomponente 3M DP 460 e deixado em processo de cura por 48 horas. O equipamento permite aplicar uma força progressiva perpendicular ao CP pela injeção de ar, produzido no interior da sua central eletrônica e pneumática, conforme a Figura 14a.

Ao finalizar a análise, a quantidade de força aplicada na retirada dos pinos é registrada no dial. Então é feita uma análise visual da interface dos pinos, a fim de verificar o tipo de falha alcançada em relação ao substrato metálico, se adesiva ou coesiva, e a proporção de cada falha,

em relação à área de contato do pino. De acordo com a norma ASTM – D4541, os tipos de falhas possíveis nos testes de aderência são:

- Falha adesiva: Ocorre a fratura entre uma camada de revestimento e a camada subsequente, ou seja, o pino, ao ser removido, apresenta uma parte do revestimento na face do pino e a camada inferior no CP;
- Falha coesiva: A fratura ocorre na mesma camada, ou seja, uma parte do revestimento é detectada na face do pino e outra parte da mesma camada, conforme a figura 14b.

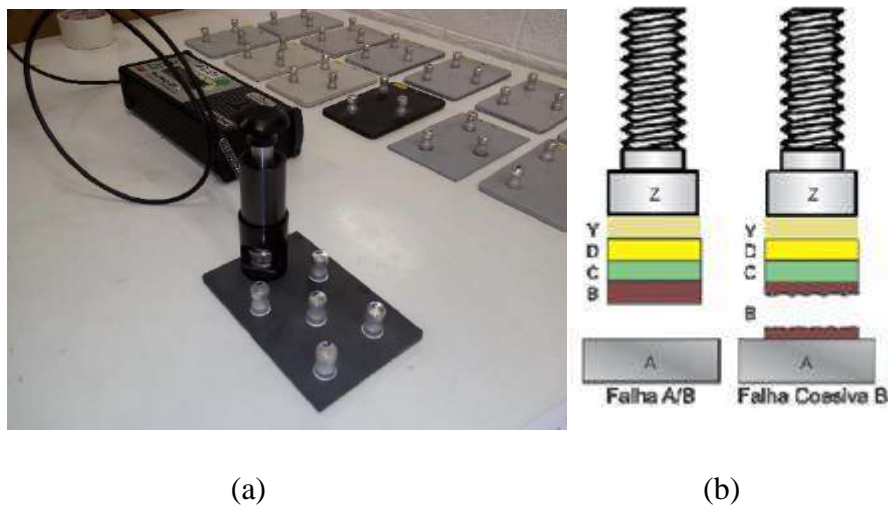


Figura 14 – (a) Imagem ilustrativa de ensaio de aderência utilizando o Positest AT-A e (b) Desenho esquemático exemplificando as possíveis falhas detectáveis pelo Positest AT-A.

Sendo assim, a referida norma distingue cada camada dentro de todo o esquema de recobrimento do aço através da utilização de letras, sendo A o substrato, B o primeiro revestimento, C a camada subsequente e assim consecutivamente até a camada do adesivo epóxi utilizada no ensaio (Y) e o próprio pino utilizado no ensaio (Z). Dessa forma, temos para este trabalho:

- A: Aço- carbono;
- B: Ligante de Ni-Al;
- C: Revestimento de Nb_2O_5 ;

4.6. MICROSCOPIA ÓPTICA

Foi realizada uma análise de microscopia óptica do revestimento antes e depois de 168 horas de imersão, para verificar a integridade do revestimento e se haveria o aparecimento de produtos de corrosão na superfície ou deslocamento da película cerâmica.

O equipamento utilizado foi o microscópio óptico Zeiss Smartzoom 5 (Figura 15) do Laboratório de Corrosão Professor Vicente Gentil da Escola de Química da UFRJ, com aumento de até 1011x. O aparelho está acoplado a um computador, cujo software é capaz de analisar perfis de superfície e o aparecimento de óxidos, em cores.



Figura 15 - Microscópio Smartzoom 5, para realização das micrografias.

4.7. ANÁLISE POR MEV E EDS

A análise por MEV foi empregada de forma a determinar a estrutura microscópica do ligante e do revestimento antes do ensaio de imersão e do revestimento após o contato com a solução eletrolítica. Este equipamento está acoplado ao EDS, que permite fazer uma análise qualitativa e quantitativa dos elementos químicos presentes em determinados pontos da superfície, escolhidos pelo usuário.

Para este procedimento, foi utilizado o MEV de bancada Phenom Pro X, como mostra a Figura 16, com aumento de até 130.000x. Após a aquisição das imagens, algumas foram selecionadas, para análise no EDS, com o objetivo de detectar falhas e inclusões que não seriam possíveis de observar apenas com o microscópio óptico.

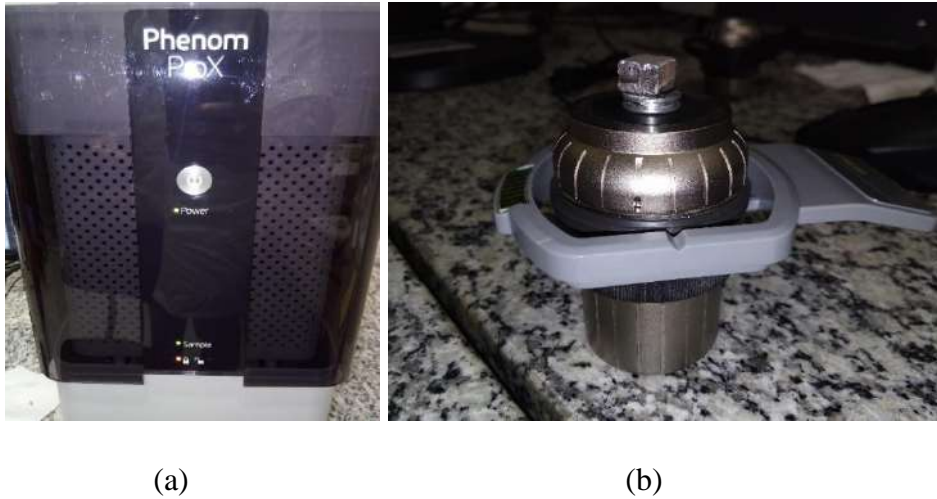


Figura 16 - (a) Corpo do equipamento utilizado nas análises de MEV e EDS e seu respectivo (b) porta-amostra.

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. MEDIDAS DE RUGOSIDADE

Após a preparação de superfície dos CPs, a rugosidade foi medida, cujos valores médios estão na Tabela 5. O parâmetro Rz foi utilizado por se tratar do parâmetro que fornece valores de rugosidade mais próximos aos obtidos em campo com rugosímetro analógico.

Tabela 5 - Rugosidade média obtida após jateamento abrasivo.

Rugosidade média do substrato Rz (μm) ¹			
CP1	CP2	CP3	CP4
54,4	47,6	61,6	46,8

A medição da rugosidade é sempre a avaliação que precede a aplicação de qualquer revestimento, não importando o tipo de técnica. A faixa de valores aceitáveis de rugosidade varia de acordo com o tipo de revestimento a ser aplicado e com a espessura da camada de revestimento desejável a ser depositada sobre o substrato.

Os valores de rugosidade obtidos ficaram limitados à granulometria e ao tipo de abrasivo utilizado. A cabine de jateamento usada nesse estudo, por ser de pequeno porte e operar por sucção, utiliza óxido de alumínio sinterizado da classe N-40, uma granalha de menor densidade e menor tamanho de partícula. Esta condição é diferente das observadas industrialmente, que operam com granalha de aço de maior granulometria e em equipamentos de maior potência pneumática. Sendo assim, essa condição pode afetar a aderência do revestimento.

¹ O uso do rugosímetro digital fornece alguns parâmetros com relação a rugosidade da superfície. Esses parâmetros são calculados de maneiras diferentes, dependendo da finalidade da aplicação. São estes:

Ra: Média aritmética do valor de rugosidade. É a média dos valores absolutos das ordenadas, em relação à linha média, medidos aos longo do comprimentos de análise;

Rz: Média aritmética das 5 rugosidades parciais, definidas entre os pontos de maior afastamento (maior pico e menor vale), existentes ao longo do comprimento de amostragem;

Rmáx: É a distância entre o ponto mais alto e o mais baixo, medido ao longo do comprimento de análise.

5.2. MEDIDAS DE ESPESSURA

Após a aplicação do *bonder* e do revestimento cerâmico, realizaram-se medidas, de modo a estabelecer a relação entre o número de passes e o aumento da espessura da camada de Nb₂O₅, como exposto na Tabela 6.

Tabela 6 - Espessuras médias do ligante e do revestimento cerâmico.

Espessura média do revestimento total (µm)				
	CP1	CP2	CP3	CP4
Ligante	64,4	56,5	54,9	48,1
Esp. Total	103,4	168,0	175,5	197,5

O ligante foi aplicado em apenas um passe, pois sua função é compatibilizar o substrato metálico ao revestimento cerâmico. Ainda que se queira aumentar o número de passes desta camada, não existe correlação entre o aumento da espessura do ligante e a eficiência de proteção anticorrosiva por aspersão a chama.

É possível observar que ao aumentar o número de passes do revestimento de Nb₂O₅, não há um aumento da espessura de forma linear, sendo esta uma característica inerente à técnica, já constatada na literatura (CONDE, 2014). Por se tratar de um processo manual, é compreensível que haja este efeito, pois a deposição do revestimento depende fundamentalmente da velocidade de aplicação do operador, visto que as demais grandezas do processo são fixas.

5.3. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Os ensaios de acompanhamento de potencial em circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica são aplicados com o objetivo de avaliar o comportamento do substrato e do revestimento, respectivamente. Os gráficos das figuras 17 a 23 mostram a diferença na proteção anticorrosiva em relação ao número de passes no início do contato com

a solução salina e ao final de 168 horas de imersão e a eficiência de bloqueio do eletrólito pela barreira física proporcionada pelo Nb₂O₅.

5.3.1. ACOMPANHAMENTO DE POTENCIAL EM CIRCUITO ABERTO

O ensaio de potencial em circuito aberto é uma maneira prática de avaliar o comportamento do substrato em relação ao meio corrosivo. Com o uso de um multímetro, o polo positivo é conectado à placa metálica e o eletrodo de referência, imerso na solução, é conectado ao terra do aparelho. Os valores são medidos ao longo de todo o período de ensaio e, a parti diagrama de Pourbaix, convertidos os valores do eletrodo de referência. Os valores obtidos estão na figura 17.

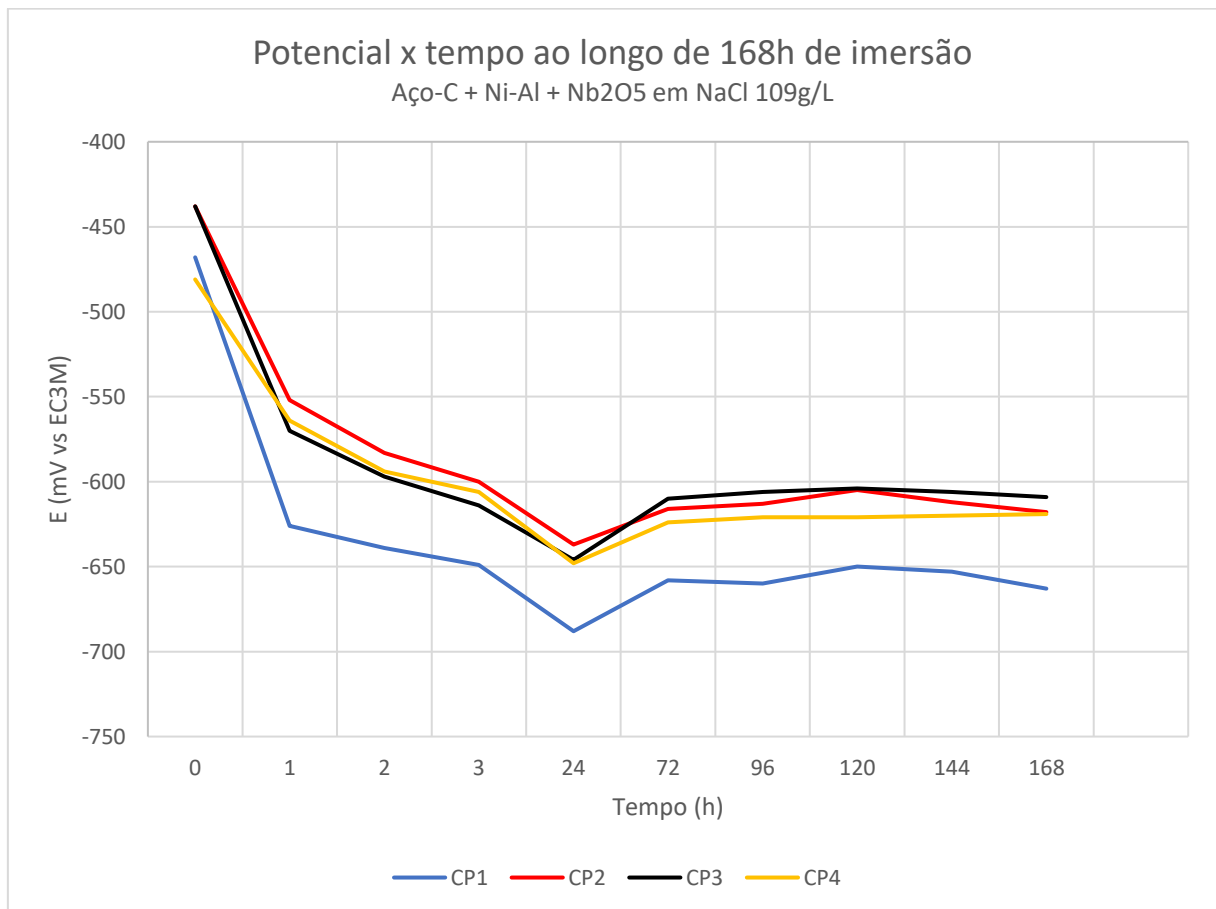


Figura 17 - Gráfico Potencial x tempo ao longo do tempo de 168 horas de imersão em solução NaCl 109g/L.

Pode-se perceber que o perfil das curvas dos quatro corpos de prova foram bastante próximos, bem como a faixa de potencial medida. Após 24 horas de imersão, o aço-carbono manteve seu potencial estável entre -600 e -650mV, perdurando assim até o fim do experimento.

De acordo com o diagrama de Pourbaix, para que as ligas ferrosas se mantenham na região de imunidade em uma solução com pH 6,0 (a utilizada no experimento), seu potencial deveria estar abaixo de -530 mV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, EPH. Este eletrodo possui uma diferença característica de -250 mV em relação ao eletrodo de calomelano 3,0M, utilizado nas aquisições de dados. Dessa forma, o potencial necessário à imunidade do aço seria igual ou menor que -780 mV. (POURBAIX, 1963; BARD, FAULKNER, 2001)

Sendo assim, o potencial medido indica que os CPs se situam na região de formação de íons Fe^{2+} do diagrama E-pH e, portanto, sofrendo corrosão. Apesar disso, verifica-se através do decaimento dos potenciais principalmente na primeira hora de imersão, acompanhado de estabilização a partir de 96 horas, que os valores médios de OCP para o CP2 e CP3 são mais altos do que os do CP4, sendo os três últimos mais elevados que os do CP1. Isso mostra a sensibilidade da medida de potencial que pôde indicar que, embora todos os CPs estejam sofrendo corrosão, há uma maior proteção do substrato em espessuras maiores de revestimento.

5.3.2. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A importância da análise de espectroscopia de impedância eletroquímica se dá pelo fato de inferir a evolução do comportamento do revestimento aplicado ao longo do tempo de imersão. Podem ser observados diferentes eventos: processos corrosivos e difusivos, formação de filmes protetores, além da proteção por barreira através da dupla camada elétrica, os quais podem prever o que ocorrerá ao revestimento antes do aparecimento de qualquer efeito observável a olho nu (LOVEDAY et alii, 2005).

As Figuras 18 a 23 representam os gráficos de Nyquist, Bode Fase e Bode Módulo no momento imediato ao da imersão e após o tempo do experimento.

- Diagramas de Nyquist

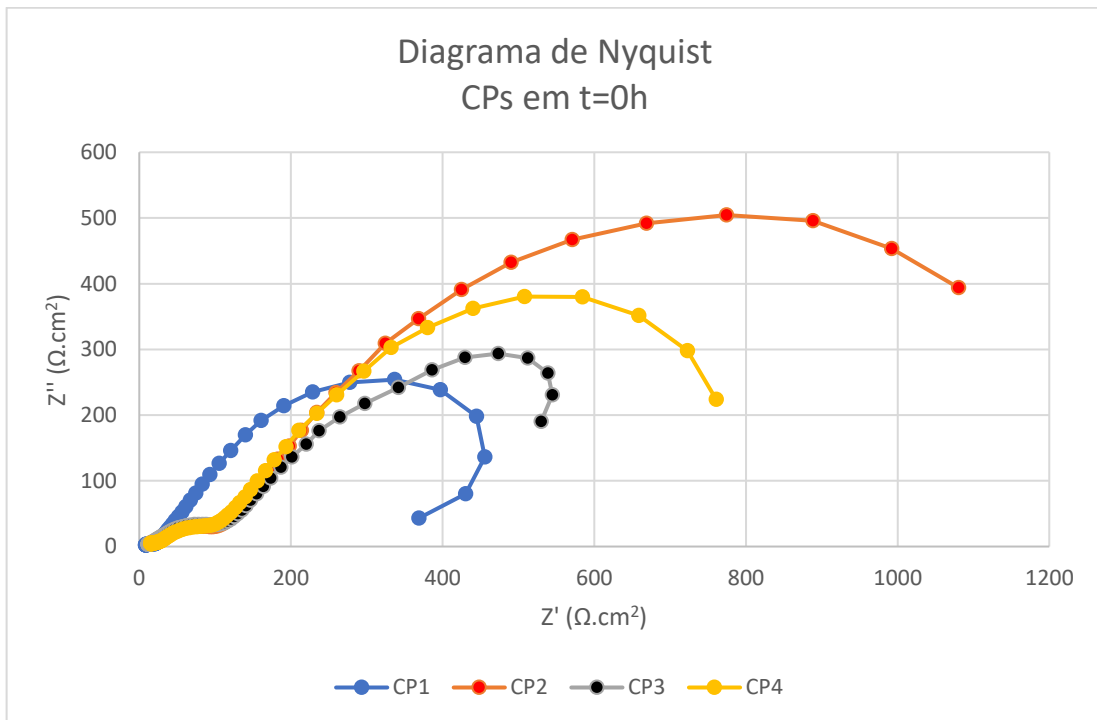


Figura 18 - Diagrama de Nyquist para os CPs no início da imersão em solução salina.

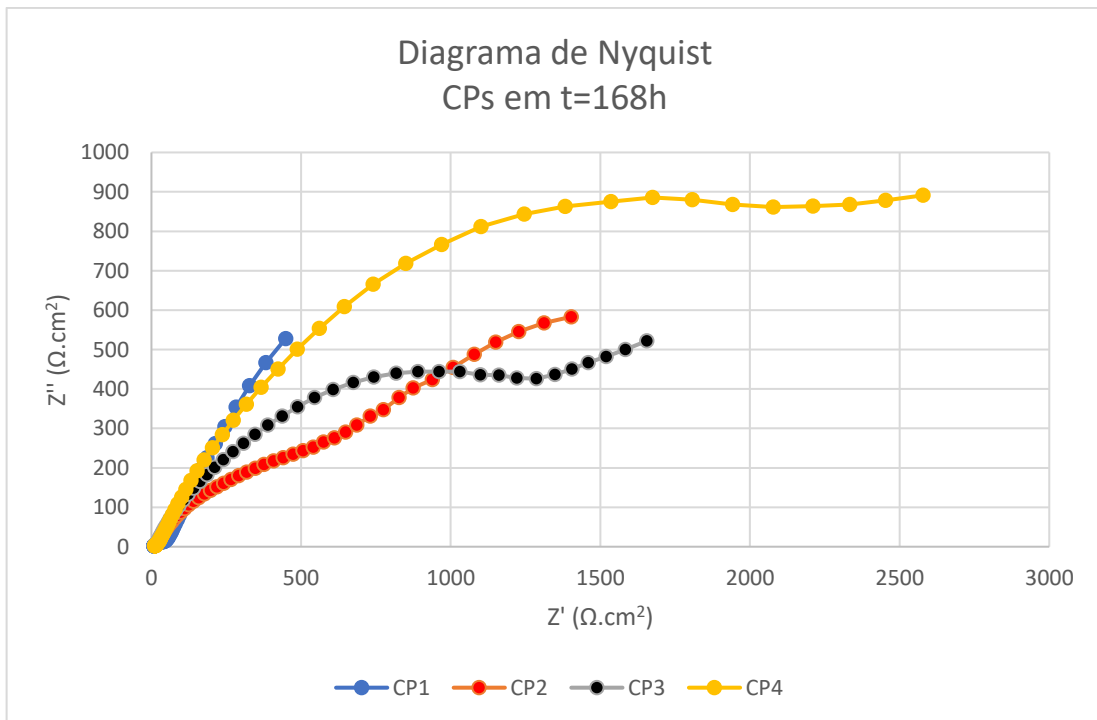


Figura 19 - Diagrama de Nyquist passadas 168 horas de imersão.

- Diagramas de Bode Módulo

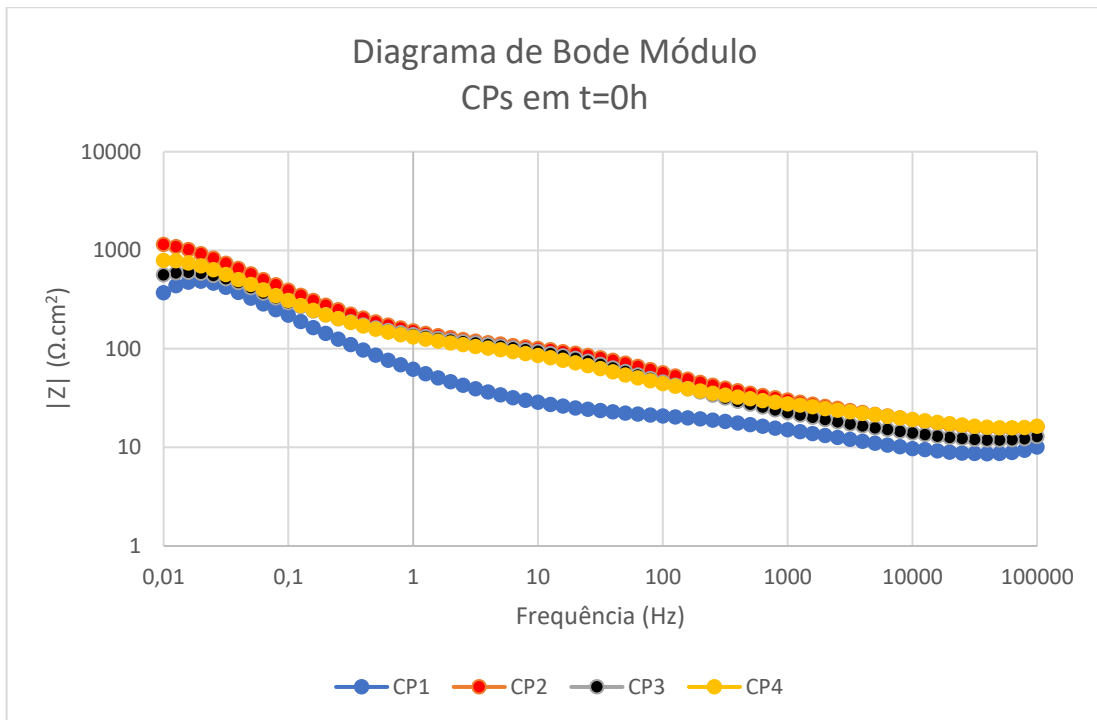


Figura 20 - Diagrama de Bode Módulo no início da imersão.

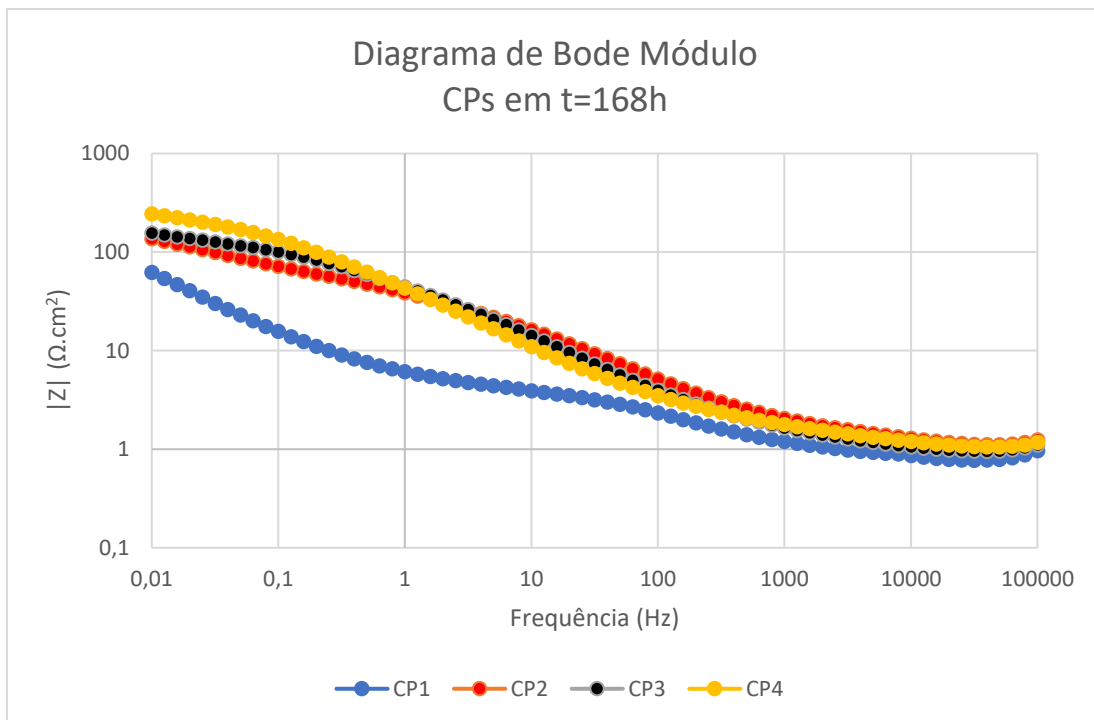


Figura 21 - Diagrama de Bode Módulo após 168 horas de imersão.

- Diagramas de Bode Fase

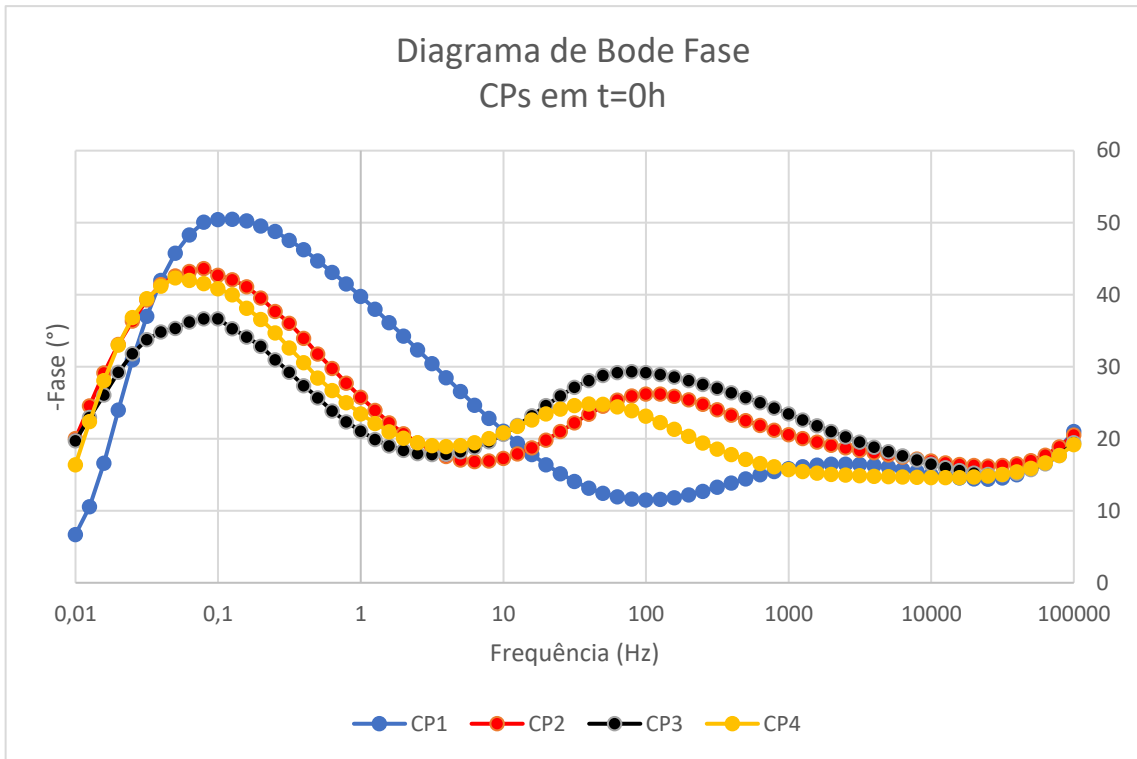


Figura 22 - Diagrama de Bode Fase no início da imersão em solução salina.

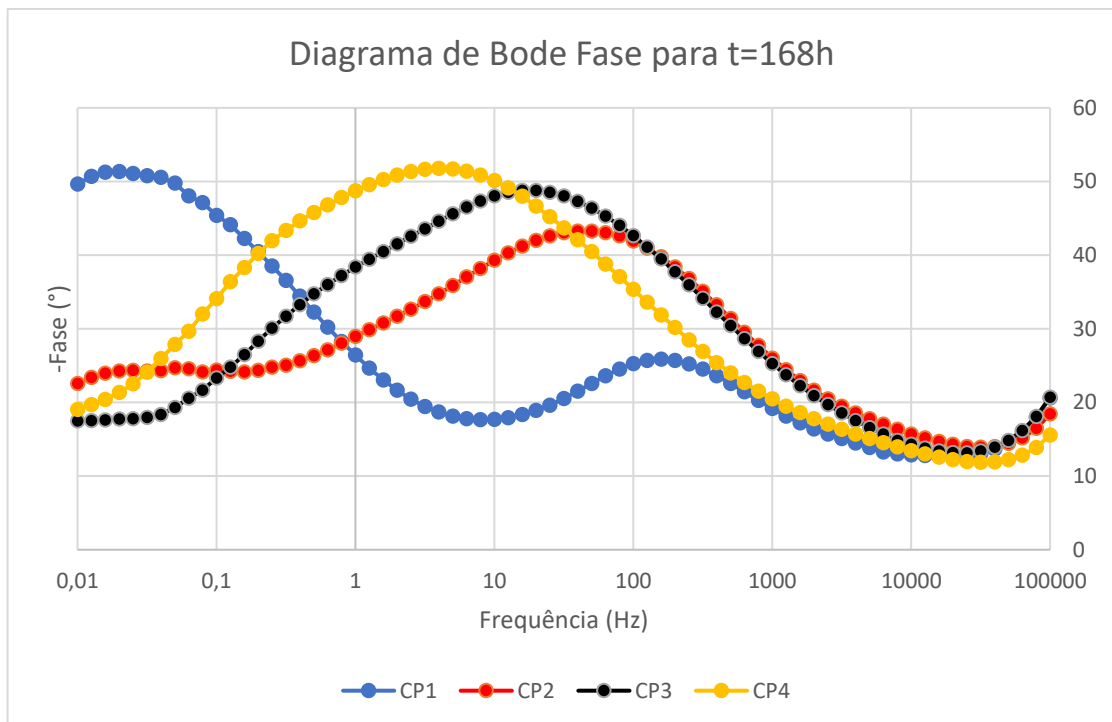


Figura 23 - Diagrama de Bode Fase após 168 horas de imersão em solução salina.

Geralmente, os pesquisadores utilizam a impedância eletroquímica na compreensão dos revestimentos anticorrosivos e tentam relacionar os sistemas estudados a circuitos elétricos que melhor descrevam os diversos processos que ocorrem entre a solução, o revestimento e o substrato. Tais circuitos podem conter resistores, capacitores, indutores e outros elementos, os quais poderiam representar de forma análoga a resistividade da solução, a formação de dupla camada elétrica, transferência de carga e massa entre o metal e o meio corrosivo.

O circuito equivalente de Randles é um esquema simples para o entendimento da eficiência de revestimentos através da analogia a um circuitos elétrico básico, como mostrado na Figura 24.

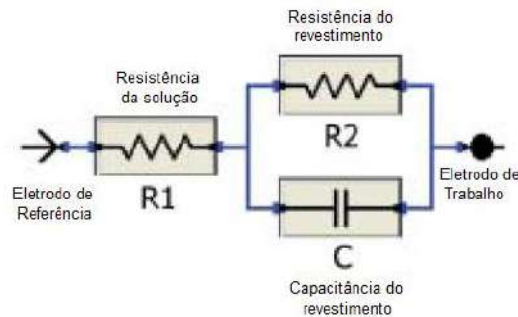


Figura 24 - Célula de Randles (Bard, A.J.; Faulkner, L. R. 2001).

A impedância eletroquímica, pode ser representada de acordo com a equação (3):

$$Z = Z_{Real} + Z_{imaginário} \quad (3)$$

Para um resistor e um capacitor, temos as impedâncias desmembradas na equação (4), (5), (6) e (7), (8) e (9), respectivamente:

$$Z_{res} = Z_{real} + iZ_{imaginário} \quad (4)$$

$$Z_{res} = R + i0 \quad (5)$$

$$Z_{res} = R \quad (6)$$

$$Z_{cap} = Z_{real} + iZ_{imaginário} \quad (7)$$

$$Z_{cap} = 0 + i \left[\frac{-1}{(2\pi fC)} \right] \quad (8)$$

$$Z_{cap} = i \left[\frac{-1}{(2\pi fC)} \right] \quad (9)$$

Dessa forma, como a impedância do resistor não depende da frequência, seu valor é referente ao valor do resistor, em ohms. Dessa forma, nos diagramas de Bode, a impedância referente aos comportamentos resistivos é apresentada sob a forma de uma linha reta paralela ao eixo de frequências. Por outro lado, a impedância do capacitor varia com o inverso da frequência, ou seja, em valores de f muito pequenos, a magnitude da impedância do capacitor é muito grande. Graficamente, a curva descreve-se como uma linha reta com inclinação -1 (LOVEDAY, D. 2004; LVOVICH, V. F. 2012).

Entretanto, este esquema é muito simples para descrever comportamentos difusivos, transferências massa e porosidades, demandando demonstrações matemáticas mais complexas, além do conhecimento de todos os possíveis circuitos. Devido a complexidade da construção e simulação de circuitos equivalentes, essa abordagem não será vista nesse trabalho com maior profundidade.

O diagrama de Nyquist representa a variação da impedância em suas componentes real e imaginária, de acordo com a variação da frequência aplicada. Este gráfico e os de Bode Módulo e Bode Fase são complementares, pois possibilitam a análise do comportamento dos efeitos protetores e corrosivos em termos de resistência a polarização e os efeitos resistivos e capacitivos, respectivamente.

Poderia-se esperar que os diagramas de Nyquist em 0 h de imersão (Figura 18) mostrassem aumentos consecutivos nos valores de R_p em função do aumento da espessura do revestimento, porém isso não foi observado. Pode-se associar esse comportamento à porosidade diferenciada resultante da aplicação do revestimento sobre o metal. O CP2, aparentemente, apresenta menor porosidade seguido por CP4, CP3 e por último CP1. Esse comportamento pode ser melhor compreendido através dos resultados de Nyquist em 168 horas de imersão (Figura 19): o aumento de valores de R_p em revestimentos curados após imersão não é comum, apenas no caso onde ocorram mudanças químicas estruturais da camada devido a reações com o meio corrosivo. A elevação de valores de R_p ao longo do tempo de imersão de revestimentos pode estar associada à variação da resistência dos poros deste revestimento com possível oclusão dos mesmos quando preenchidos por produtos de corrosão. Isto foi realmente observado, principalmente para CP4.

Os diagramas de Bode (Figuras 20 e 21) revelam o aumento dos valores do módulo de impedância em baixas frequências: após 168 horas de imersão, o CP1, com menor espessura de Nb₂O₅, apresentou diminuição da impedância entre 0,01 a 1 Hz, aumento da inclinação da

curva e o aparecimento de um segundo ângulo de fase, indicando um segundo comportamento capacitivo, pelo aparecimento uma segunda camada sobre o revestimento. Demonstrando, dessa forma, a diminuição da proteção do substrato, devido ao aparecimento de um óxido sobre o CP.

Conforme a espessura do revestimento aumenta, os efeitos resistivos, observados em baixa frequência, são minimizados e tem-se um ângulo de fase em médias frequências (Figuras 22 e 23), evidenciando o comportamento capacitivo da cobertura cerâmica. Este fenômeno é aumentado de acordo com o aumento da espessura.

Contudo, apesar de a análise de impedância revelar uma melhora na proteção anticorrosiva, tanto os efeitos capacitivos quanto os resistivos são percebidos concomitantemente e podem ser demonstrados pelos diagramas de Nyquist e Bode. Isso significa que mesmo com o aumento do número de passes do Nb₂O₅, ainda percebe-se o andamento do processo corrosivo, provavelmente pela porosidade do revestimento, devido às características da aspersão térmica via chama. De fato, a técnica de impedância revelou valores muito baixos de módulo em baixas frequências para todos os CPs já em 0 hora de imersão, valores esses muito aquém do que é esperado para o bom comportamento protetivo de um revestimento anticorrosivo.

5.4. TESTE DE ADERÊNCIA

Os ensaios de aderência (ou de resistência a tração) são muito empregados tanto em laboratório quanto em campo, para verificar a capacidade do revestimento ligar-se ao substrato. Nesse teste, são avaliadas a quantidade de força necessária para retirar o revestimento e as características das falhas. Para cada os CP foram realizados 3 teste e os resultados estão na Tabela 7:

Tabela 7 - Resultado dos testes de aderência para todos os CPs.

CPs	Dolly	Tensão de Ruptura (MPa)	Tensão média de Ruptura (MPa)	Natureza da Falha
CP1	1	16,4	13,8	Coesiva B
	2	12,0		50% B/C / 50% A/B
	3	13,0		50% B/C / 50% A/B
CP2	1	10,1	9,9	Coesiva B
	2	10,6		Coesiva B (B/C<10%)
	3	8,9		Coesiva B
CP3	1	6,8	8,1	Coesiva B (B/C<10%)
	2	8,5		Coesiva B (B/C<10%)
	3	8,9		Coesiva B
CP4	1	10,6	8,9	Coesiva B (B/C<10%)
	2	8,5		Coesiva B
	3	7,5		Coesiva B

Analisando a Tabela 8, percebe-se que apesar de o CP1 ter valores levemente maiores do que os CPs 2, 3 e 4, todos os corpos de prova estão na mesma faixa de tensão. Para o CP1 foi encontrada falha adesiva entre o substrato e a camada de ligante de Ni-Al. Isso significa que, caso houvesse algum dano no revestimento, haveria a exposição do aço-carbono ao meio corrosivo. Este é um efeito indesejável, também encontrado nos estudos de CONDE (2014).

Os CPs 2, 3 e 4, ainda que apresentem valores de tensão de arrancamento menores dos que os do CP1, apresentaram apenas falha coesiva entre a camada de ligante. Os CP3 e CP4,

de maior espessura de Nb_2O_5 , mostraram percentual de falha adesiva entre o ligante e o revestimento cerâmico menor do que 10% da área total do pino, como mostrado na Figura 25. Dessa forma, mesmo que o houvesse alguma avaria provocada por agente externo, não haveria exposição do aço, que estaria protegido (mesmo que minimamente) por uma cobertura mais anódica que o aço em questão.

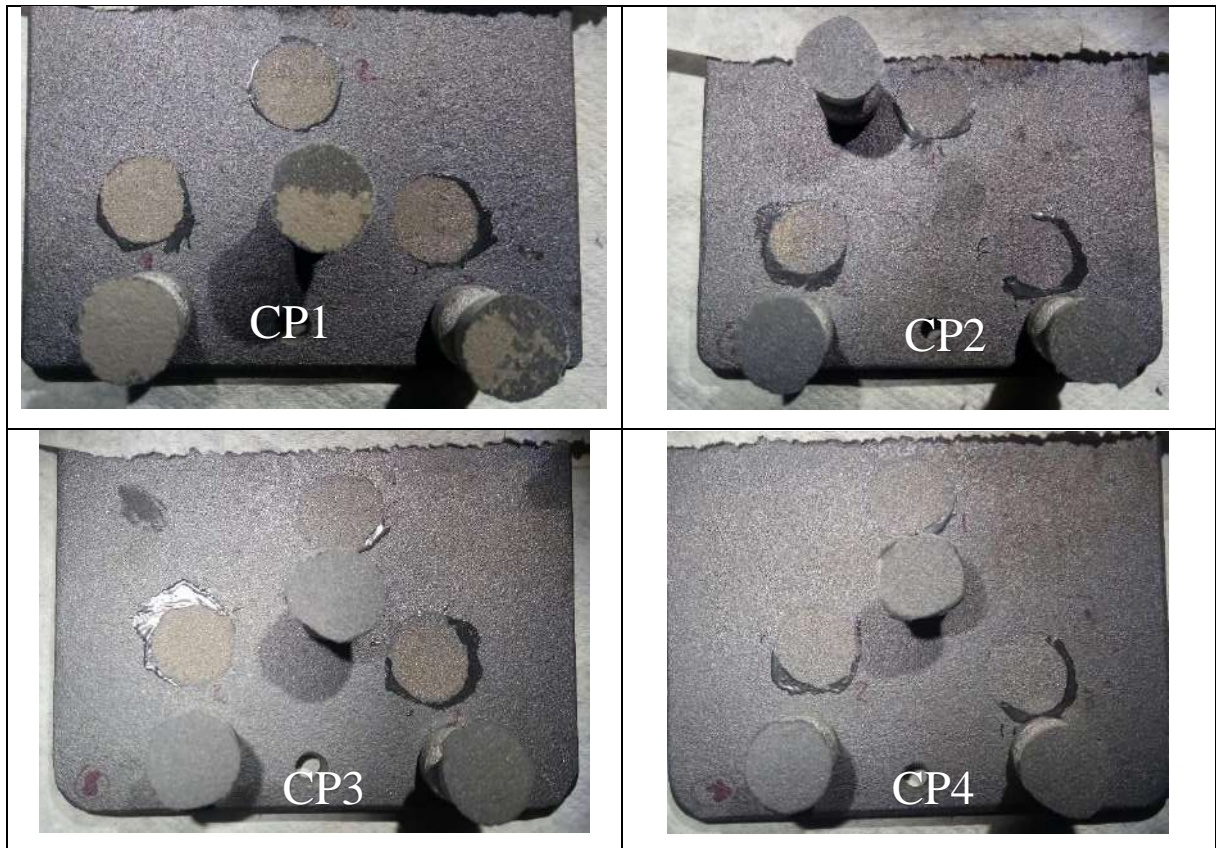


Figura 25 - Imagens resultantes dos testes de aderência.

5.5. MICROSCOPIAS

As análises de MO e MEV são importantes ferramentas no auxílio dos estudos sobre a corrosão, pois fornecem dados visuais, de fácil entendimento e associação para a compreensão dos fenômenos eletroquímicos e seus efeitos sobre os substratos metálicos, em diferentes níveis de aumento.

O acoplamento ao EDS significa a possibilidade de fazer uso de uma ferramenta capaz de mapear e detectar pontualmente de forma quantitativa e qualitativa os elementos contidos na superfície do revestimento. Mesmo que não seja possível observar a presença de óxido de ferro utilizando o MO, este equipamento é capaz de revelar elementos com notável sensibilidade.

5.5.1. MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)

As imagens de microscopia óptica foram obtidas com diferentes níveis de aumento, antes e depois da imersão na solução salina, mostradas nas figuras 26 a 29:

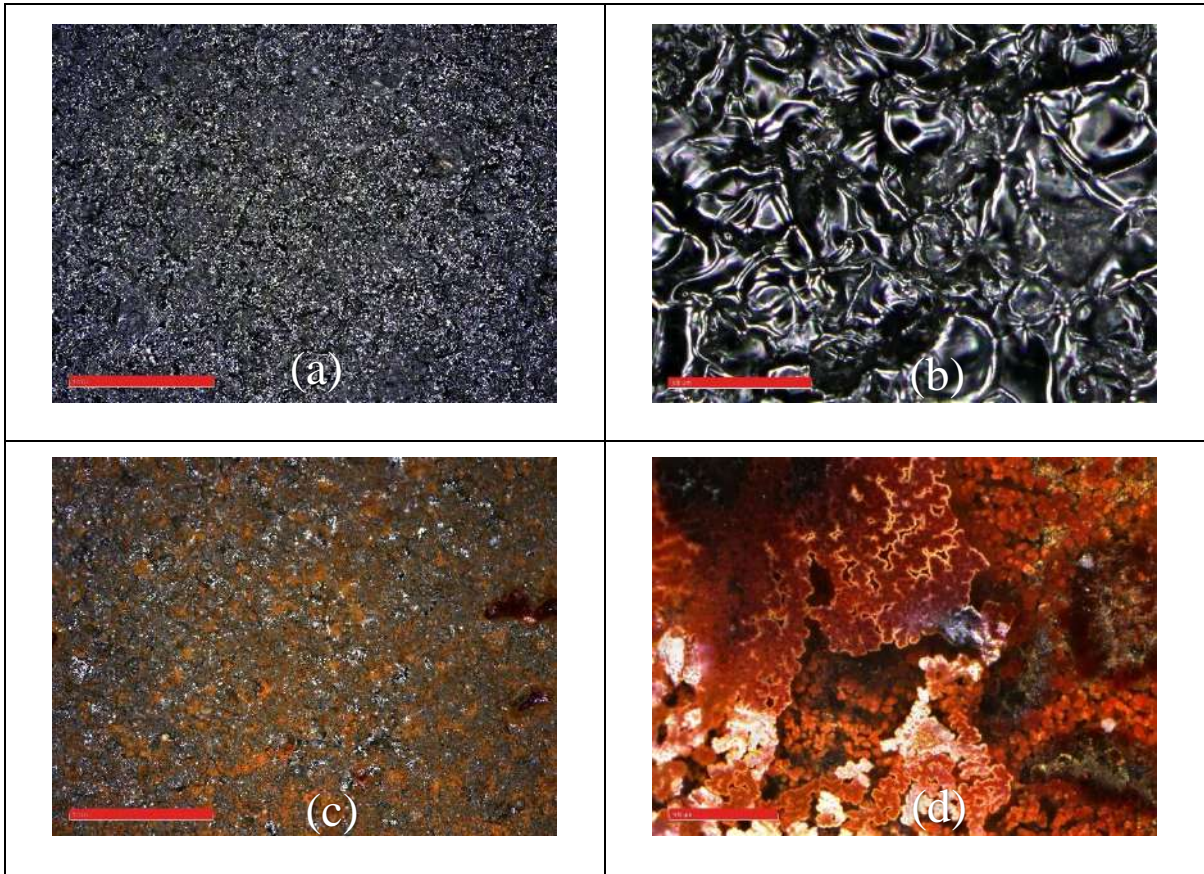


Figura 26 – Revestimento do CP1 antes (a), (b) e depois (c), (d) do ensaio de imersão.

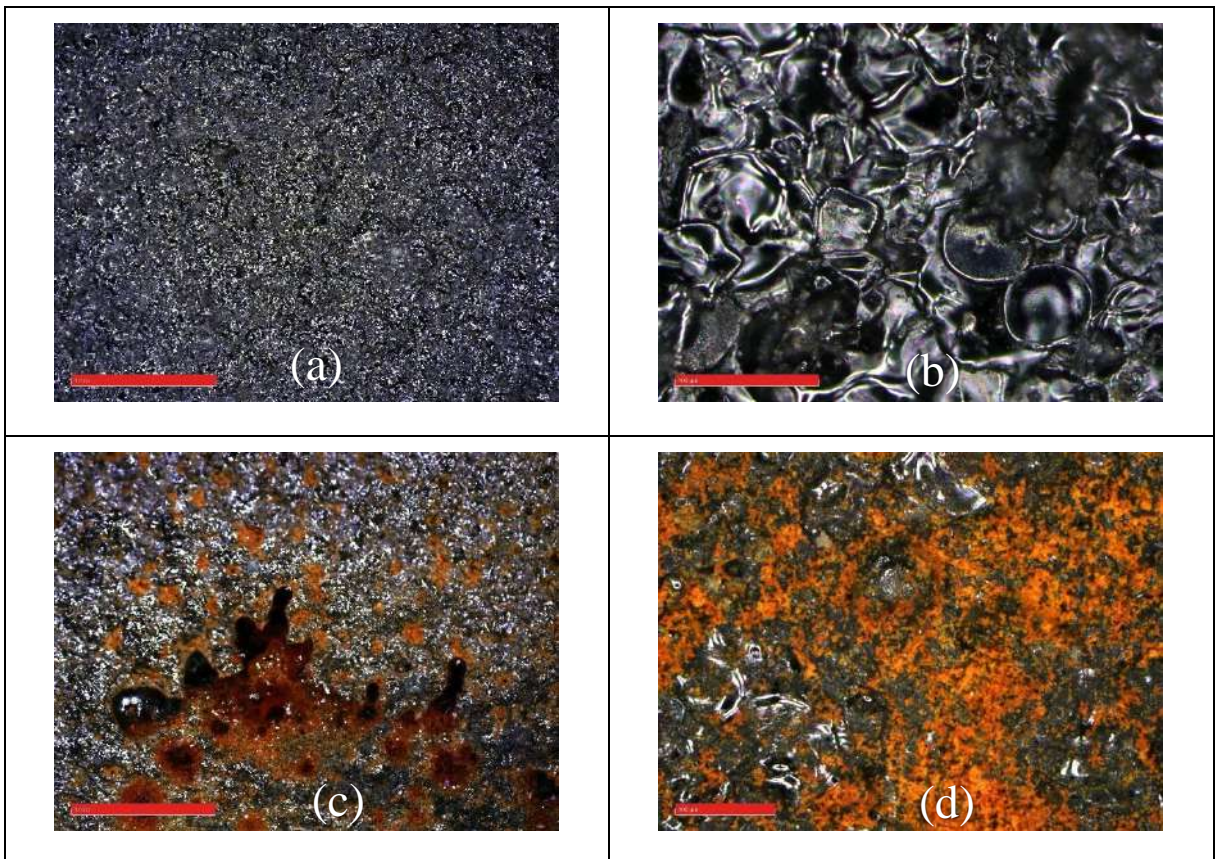


Figura 27 – Revestimento do CP2 antes (a), (b) e depois (c), (d) do ensaio de imersão.

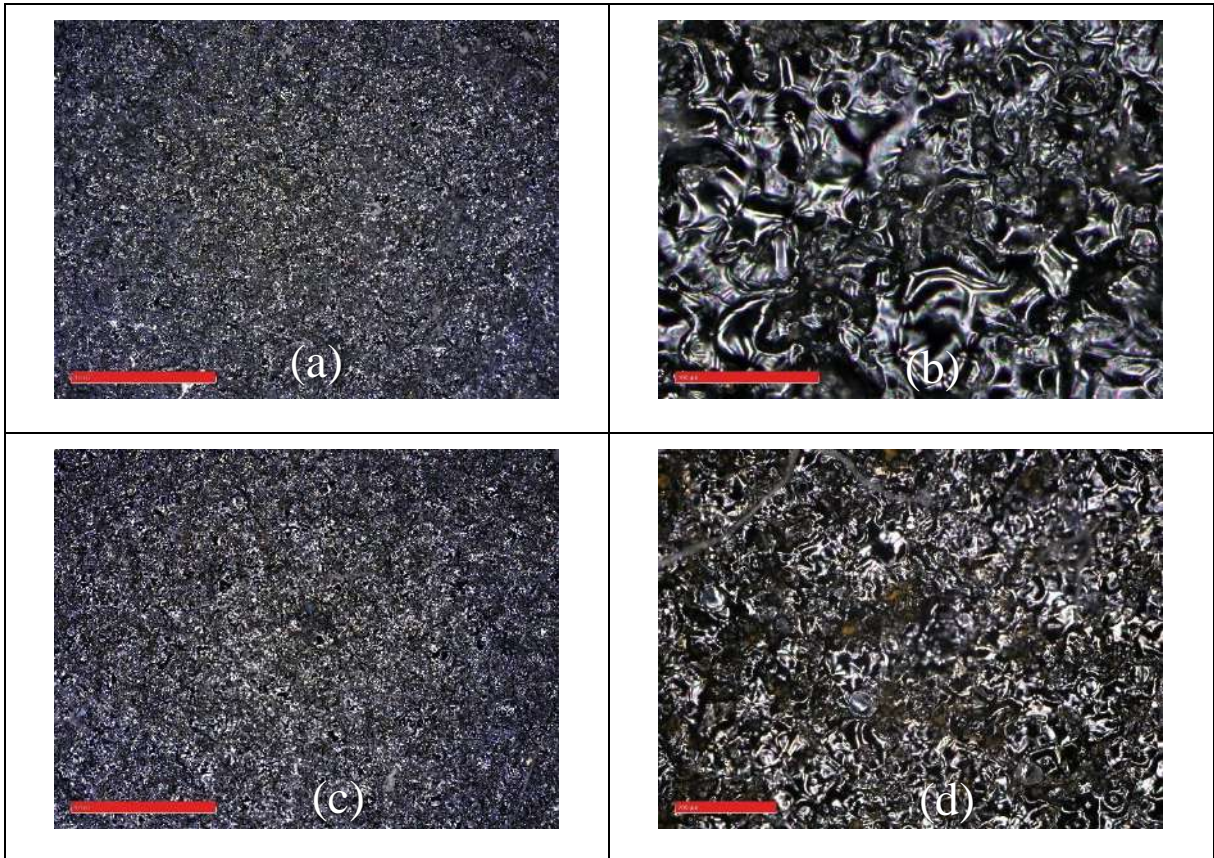


Figura 28 – Revestimento do CP3 antes (a), (b) e depois (c), (d) do ensaio de imersão.

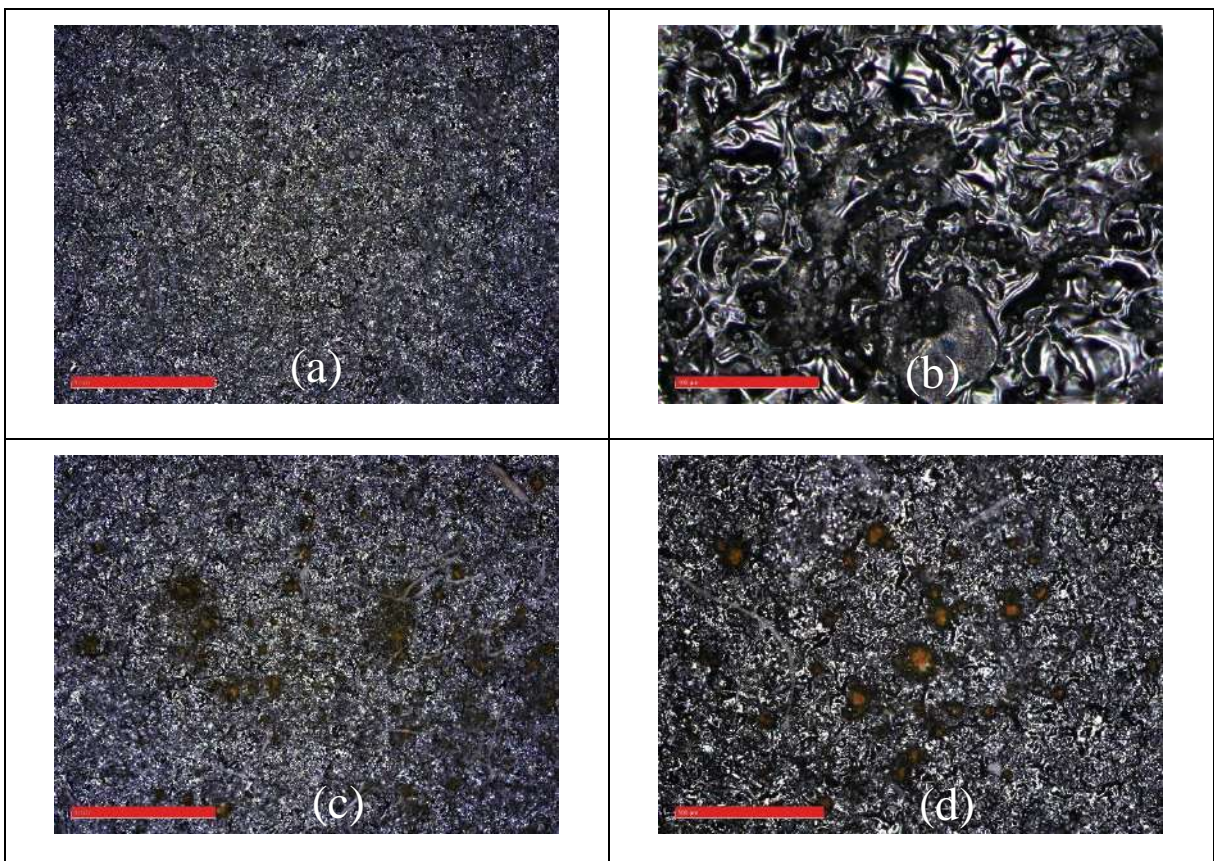


Figura 29 – Revestimento do CP4 antes (a), (b) e depois (c), (d) do ensaio de imersão.

5.5.2. MEV E EDS

As Figuras 30 a 33 da análise por MEV de antes e depois do ensaio confirmam o prosseguimento do processo corrosivo, previsto pelos ensaios anteriores:

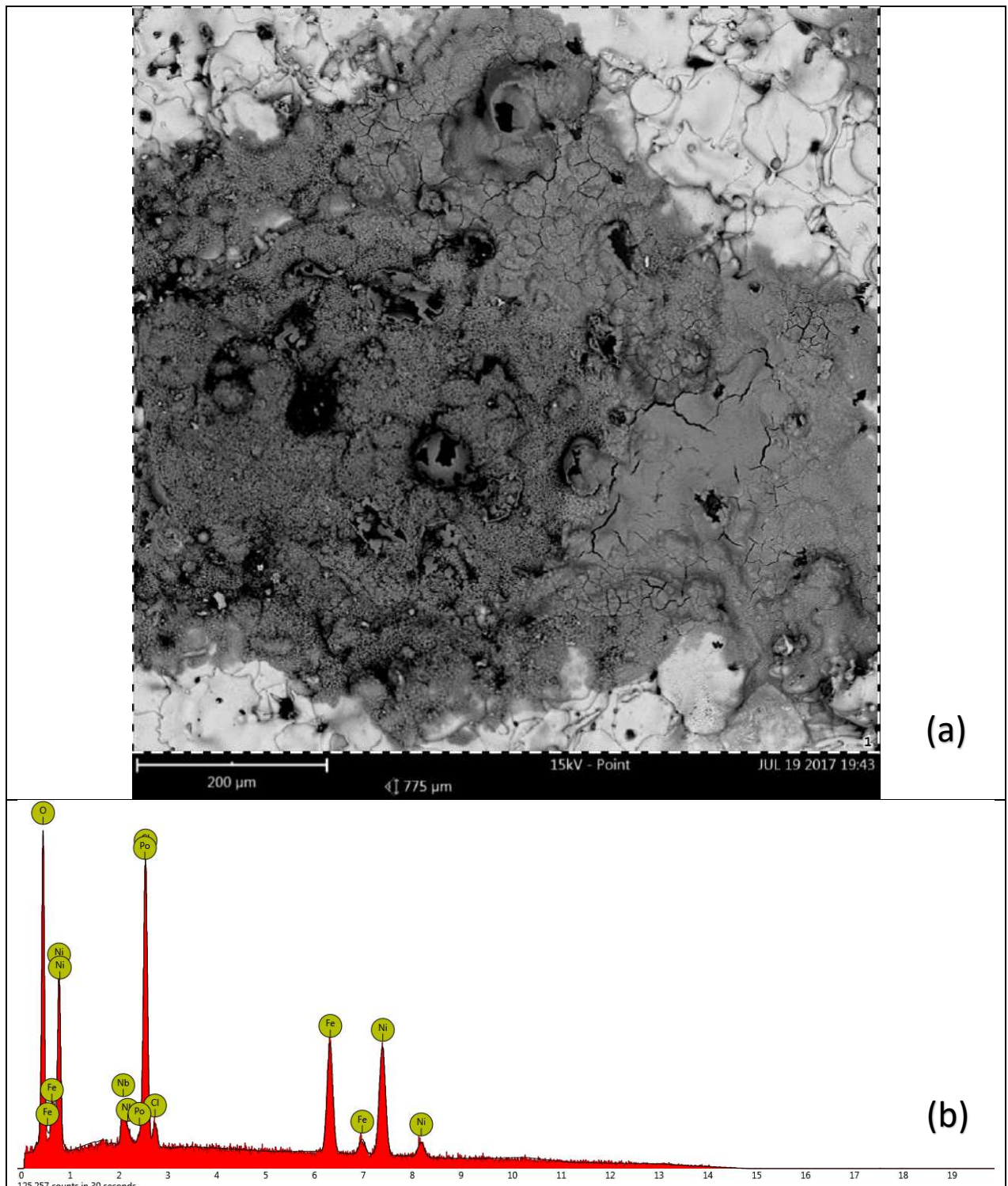


Figura 30 - Revestimento do CP1 (a) Imagem obtida pelo MEV e (b) Análise química superficial via EDS.

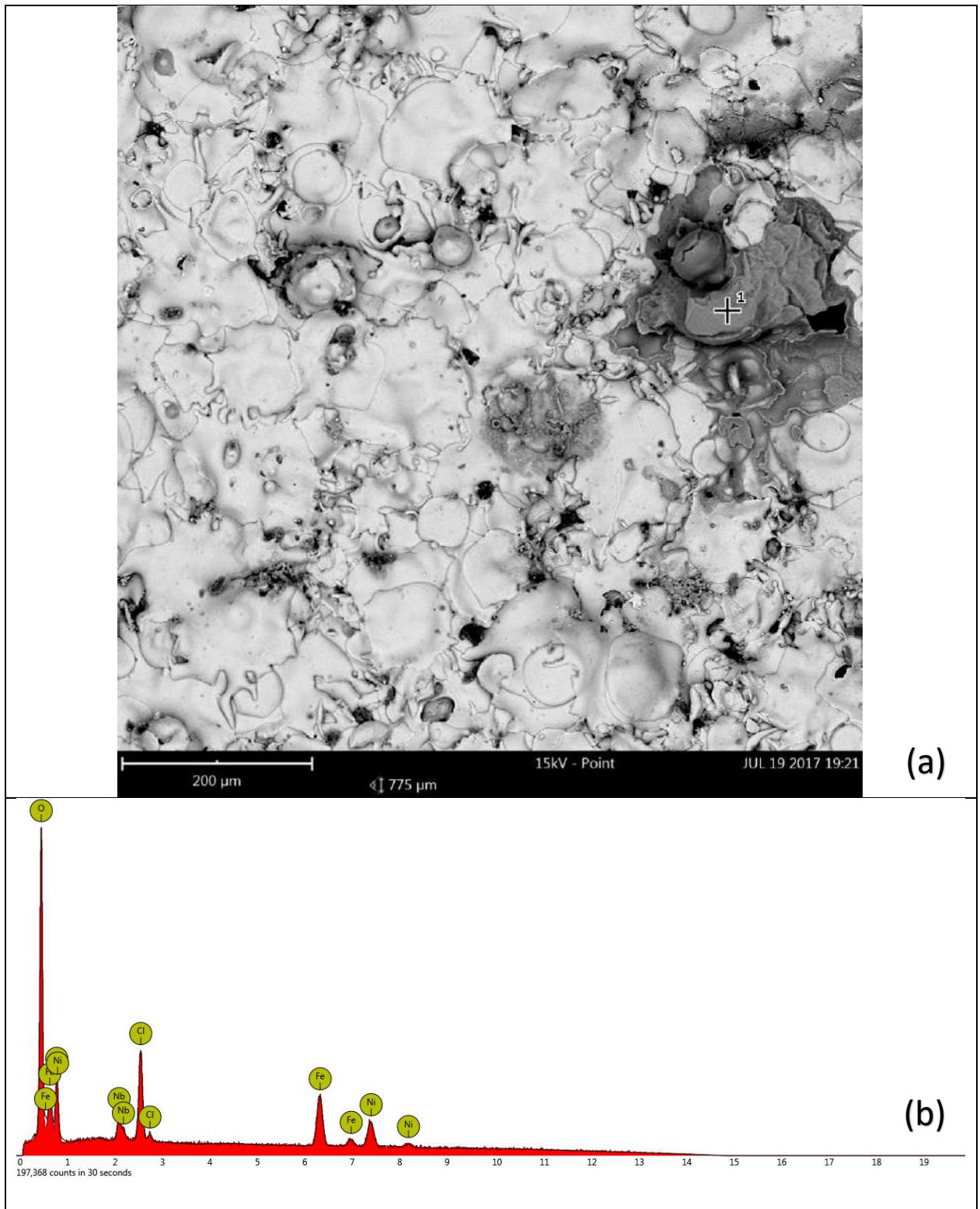


Figura 31 - Revestimento do CP2 (a) Imagem obtida pelo MEV e (b) Análise química superficial via EDS.

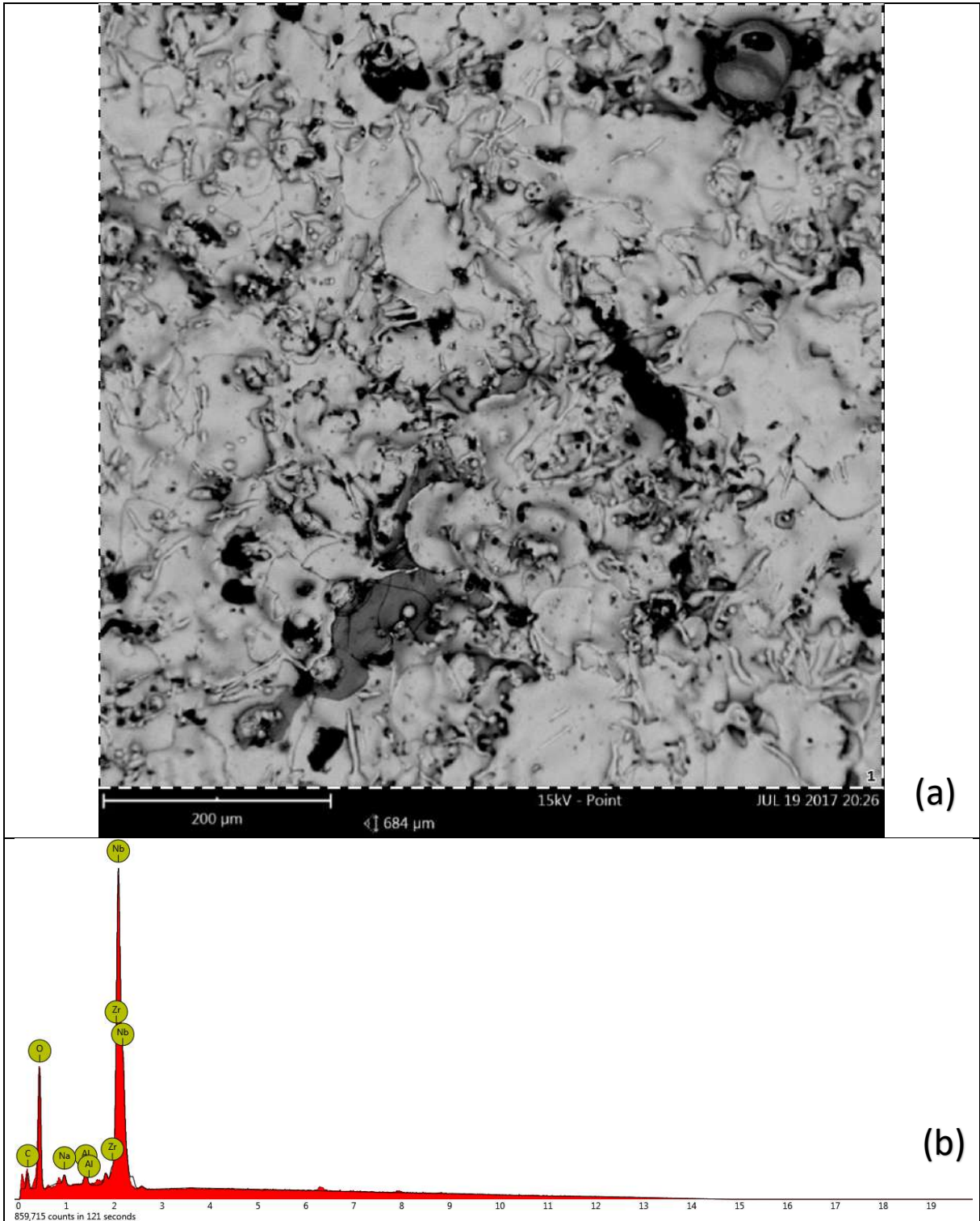


Figura 32 - Revestimento do CP3 (a) Imagem obtida pelo MEV e (b) Análise química superficial via EDS.

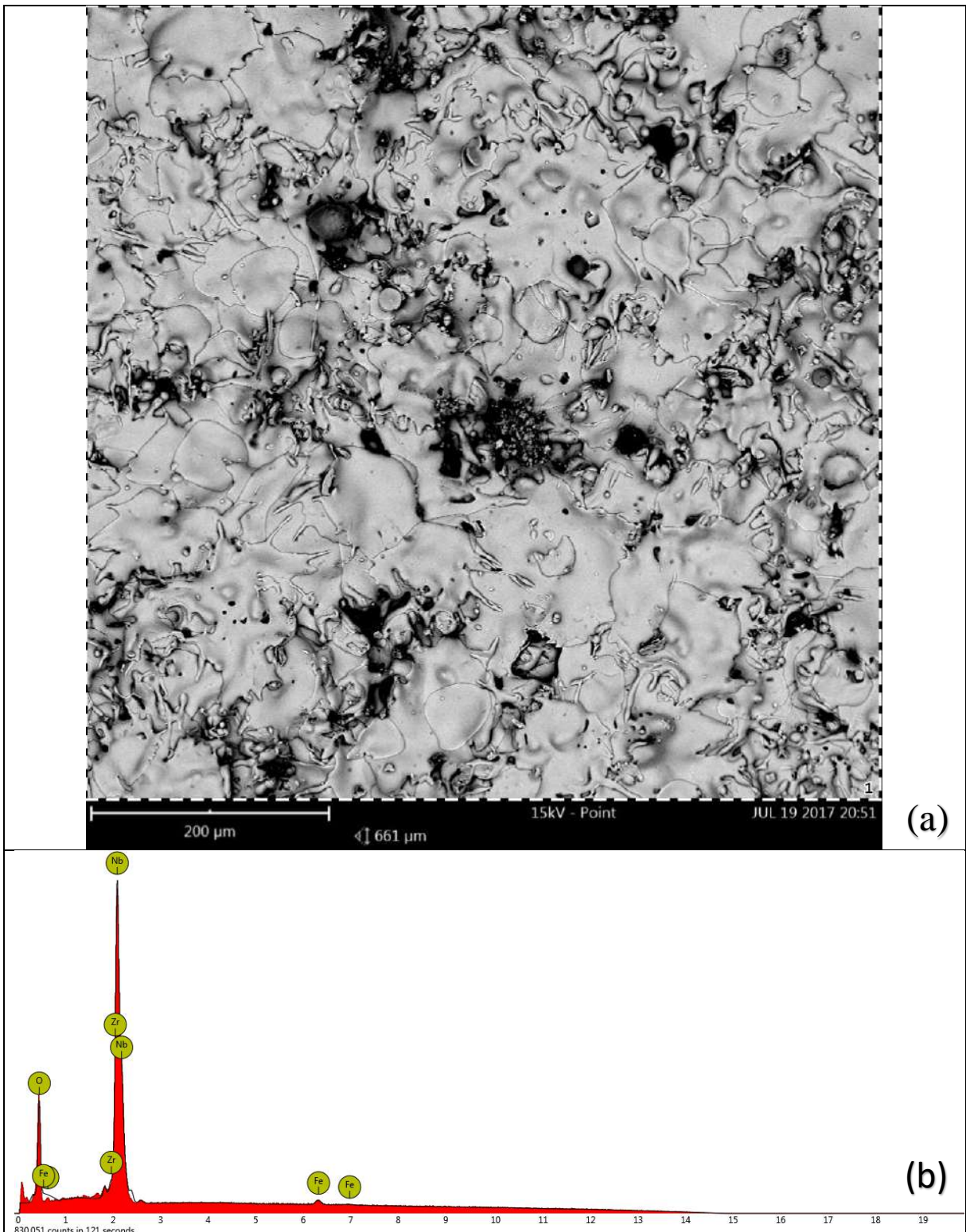


Figura 33 - Revestimento do CP4 (a) Imagem obtida pelo MEV e (b) Análise química superficial via EDS.

As imagens obtidas por MO, em conjunto com as obtidas pelo MEV e a análise qualitativa e quantitativa por EDS confirmam que há a progressão da corrosão mesmo com o aumento da espessura do revestimento de Nb₂O₅. A microscopia eletrônica revelou a presença de porosidades no filme cerâmico. Mesmo com o aumento do número de passes e consequente aumento de espessura, tais poros permaneceram no revestimento, apontando sua vulnerabilidade frente ao ataque da solução.

O mapeamento da superfície pelo EDS demonstrou o aparecimento do ferro sobre o camada de Nb₂O₅ após 186 horas de imersão, sendo que houve redução quantitativa da presença deste elemento com o aumento da espessura. No entanto, para este trabalho, a espessura máxima apresentada não foi suficiente para bloquear o ataque corrosivo.

CAPÍTULO 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

A técnica de aspersão térmica via chama a pó, apesar de de pouco utilizada, se comparada à pintura industrial e proteção catódica, ainda é aplicada em obras de engenharia, devido à praticidade e menor quantidade de requisitos operacionais para o seu uso.

Através do emprego do ensaio de OCP foi possível verificar que após 24 horas de imersão, houve estabilização de todos os corpos de prova em torno da mesma faixa de potencial, de -600 a -650mV em relação ao eletrodo de calomelano 3,0M. Essa análise evidenciou que mesmo com o aumento da espessura do revestimento, houve continuidade do processo corrosivo, reafirmando a percolação dos íons da solução pelos poros pelo revestimento.

Os ensaios eletroquímicos revelaram que nos corpos de prova com maiores espessuras houve um aumento da resistência à polarização. Esse aumento não foi correspondente à melhora da proteção anticorrosiva, visto o aparecimento do óxido de ferro sobre a superfície. O CP de maior espessura de Nb₂O₅, diminuiu o ataque corrosivo, devido ao bloqueio dos poros causada pela formação de óxido oriundo do substrato.

O aumento da espessura total do revestimento demonstrou que há um mecanismo de proteção por barreira bastante limitado, devido a presença de porosidades, características da técnica de aplicação utilizando pós de óxidos fundidos como protetores contra a corrosão. Dessa maneira, mesmo que se aumente de forma expressiva a espessura do revestimento, não haverá maior proteção contra o ataque do meio, por conta das tensões geradas entre as camadas.

O teste de aderência evidenciou que, apesar de terem sido observados baixos valores de aderência, as falhas foram majoritariamente coesivas, não expondo o substrato. Ou seja, caso houvesse alguma força externa capaz de romper o revestimento, o aço não estaria suscetível ao ataque corrosivo da meio.

Em razão do alto teor de cloreto na água produzida, o efeito negativo da percolação desde íon pelo revestimento é rapidamente percebido pela estabilização do potencial em região de corrosão, de acordo com o diagrama de E-pH. De tal maneira, que o uso do Nb₂O₅ aplicado via chama a pó não é aconselhável para imersão em meio contendo alta salinidade.

CAPÍTULO 7 – PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar a mesma série de experimentos com tempos de imersão maiores, de forma a avaliar o avanço da corrosão para o revestimento de Nb₂O₅ e com maiores espessuras de revestimento;
- Repetir os ensaios utilizando a água de produção *in natura*. A água de produção de reservatórios do pré-sal possui outros sais dissolvidos, tais como sulfatos, brometos, carbonatos, que podem causar alteração nos resultados estudados por este trabalho;
- Testar o esquema de aplicação por aspersão térmica fazendo o uso de selantes, que são cargas metálicas dispersas em resinas sintéticas, que tem por objetivo obstruir os poros e evitar permeação da água e de eletrólitos.

REFERÊNCIAS

- AISI-SAE Classification of Steels. Base Metals Code Designation and Filler Metal Classification as per AISI, SAE, ASME and CSA. Publicação da Air Liquide. 2006.
- ASTM D4541. Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers. American Society for Testing and Materials. 2010.
- BARD, A. J., FAULKNER, L. R., Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. 2ª edição. Editora John Wiley & Sons. 2001.
- BARSOUKOV, E., MACDONALD, J. R., Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications. 2ª edição. Editora John Wiley & Sons. 2005.
- BRITO, V. R. S. S., Caracterização de revestimentos metálicos aspergidos termicamente por arco elétrico. Rio de Janeiro, CEFET. 2010. p. 14 - 20.
- CARVALHO, L. J. Estudo do comportamento de revestimentos à base de Nióbio aplicados por aspersão térmica a chama, na corrosão de aços ao carbono em presença de ácidos naftênicos e sulfetos em altas temperaturas. COPPE/UFRJ. 2004.
- CONDE, E. S. A. Avaliação de revestimentos de pentóxido de Nióbio aplicados por aspersão térmica: Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2014. p. 39 - 56.
- COSTA, R. C., DACOREGGIO, M. V., KEJELIN, N. Z., COMELIL, F. W., Avaliação da Resistência a Corrosão de Revestimentos Metálicos Depositados por Aspersão Térmica a Arco: uma Aplicação em Trocadores de Calor. Soldagem & Inspeção: São Paulo. Vol. 19, Nº 4, p-292 - 301. 2014.
- CRAMER, S. D., CORVINO, B.S., ASM Handbook. Corrosion: Materials. Vol. 13B. American Society for Metals. 2005.
- DAVIS, J. R., Handbook of Thermal Spray Technology. 1ª edição. ASM International. 2004.
- FONTANA, M. G., STAEHLE, R. W., Advances in corrosion science and technology. 1ª edição, Volume 2. Editora Plenum Press. Nova Iorque, 1972.
- GENTIL, V. Corrosão, 6ª edição, Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2011.

HSIEH, J. H., LEE, R., ERCK, R. A., FENSKE, G. R., SU, Y. Y., MAREK, M., HOCHMAN, R. F., Niobium coatings on 316L stainless steel for improving corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*, Nº 49. P 83 – 86. 1991.

ISO 8501-1. Preparation of steel substrates before application of paints and related products — Visual assessment of surface cleanliness. International of Standard Organization. 2007.

KOBAYASHI, S., ARAI, K., SHIMIZU, IHORI, Y., ISHITANI, H., YAMASHITA, Y., A Novel Dinuclear Chiral Niobium Complex for Lewis Acid Catalyzed Enantioselective Reactions: Design of a Tridentate Ligand and Elucidation of the Catalyst Structure. *Angewandte Chemie*, Vol. 44. 2005.

LEE, K., NEFF, J. Produced Water. Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies, 1ª edição. Editora Springer. 2011.

LOVEDAY, D., PETERSON, P., RODGERS, B. Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy. Part 1: Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy. JCT CoatingsTech, Gamry Instruments. 2004.

LVOVICH, V. F., Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena. Editora John Wiley & Sons. 2012.

MATTSSON, E. Basic Corrosion Technology for Scientists and Engineers. 2ª edição. The Institute of Materials. 1996.

MORAIS, T., DIACENCO, A. A., Estudos dos processos de aspersão térmica em materiais metálicos de forma a auxiliar a aplicação de camadas para diminuição de desgastes e corrosões na superfície do metal. Centro Universitário de Itajubá - FEPI, 2015.

NUNES, L. P. Fundamentos de resistência à corrosão, 1ª edição, Rio de Janeiro: Editora Interciência. 2007.

PAREDES, R. S. C., Aspersão Térmica. UFPR. 2012.

PAWLOWSKI, L., The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings. 2º edição. Editora John Wiley & Sons. 2008.

POURBAIX, M., Atlas D'Équilibres Électrochimiques à 25°C, Paris, Publication du Centre Belge D'Étude de la Corrosion (CEBELCOR), 1963.

QUARESMA, R. L., MELO, R. S., BRASIL, S. L. D.C., CARVALHO, L. J., Estudo comparativo das taxas de corrosão do aço-carbono em água do mar sintética, e águas de produção de pós-sal e pré-sal. INTERCORR 2014. ABRACO. 2014.

Quick guide to surface roughness measurement. Reference guide for laboratory and workshop. Guia técnico Mitutoyo, 2016.

STEWART, M., ARNOLD, K. Produced Water – Treatment Field Manual. 1ª edição. Editora Elsevier. 2011.

WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. 1ª edição, São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2013.