

DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS DE NÍÓBIO RESISTENTES A ELEVADAS TEMPERATURAS DEPOSITADOS POR ASPERSÃO TÉRMICA

Carolina Mariano¹ (Universidade Federal do Paraná), Ramon Sigifredo Cortés Paredes² (Universidade Federal do Paraná), Alceu Francisco Frare Junior (Universidade Federal do Paraná)

¹ carolinamariano@hotmail.com

² ramon@ufpr.br

O Níóbio metálico, dúctil e de fácil fabricação é largamente usado como elemento de liga nos aços ao Carbono de baixa liga e alta resistência, aços inoxidáveis e superligas. No Brasil encontram-se as maiores reservas de Nb do mundo. Ele apresenta alta resistência a sulfurização, principalmente a liga NiNb a 600-800°C em meio ácido de H₂-H₂S-CO₂. Nos processos de AT, os materiais de deposição são fundidos ou aquecidos em uma fonte de calor gerada no bico de uma pistola apropriada e, imediatamente após a fusão, o material finamente dividido é acelerado por gás de transporte contra a superfície. As partículas achatam-se, resfriam-se e aderem às irregularidades da superfície originando-se, assim, uma camada de estrutura típica lamelar, chamada panqueca, e diferente de qualquer outra forma metalúrgica. Essa estrutura típica apresenta inclusões de óxidos, vazios e porosidade. Basicamente, o processo de AT está classificado pelo tipo de fonte de calor utilizada na pistola de aspersão, podendo a fonte de calor ser gerada através de combustão ou através de energia elétrica. No processo por combustão destaca-se o mais antigo que utiliza o gás acetileno, conhecido como processo à chama e, se utilizado o material na forma de arame, é chamado de FS – “flame spray”. No processo por energia elétrica, a energia pode ser gerada através de plasma (PS – “plasma spray”) ou arco elétrico (ASP – “arc spray process”). A aspersão térmica por arco elétrico é um processo que utiliza um arco elétrico como fonte de calor para fundir o arame de deposição. Este arco é obtido por diferencial de potencial no bico de uma pistola a qual chegam dois arames do material de deposição. Forte jato de ar comprimido é dirigido ao arco elétrico, na região onde funde o material, atomizando-o e projetando-o contra o substrato. O presente trabalho avalia as características morfológicas (tipo de panquecas, formação de óxidos e nitretos, vazios e porosidades) e propriedades mecânicas do Níóbio depositado pelos processos de Aspersão Térmica a Chama Oxiacetilênica. A caracterização dos revestimentos obtidos foi realizada através de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, ensaio de dobramento e medição de microdureza, que avaliaram as condições de processamento no processo de Aspersão Térmica. Como o Níóbio metálico, nas diferentes formas de fabricação, tem apresentado excelente desempenho, o presente trabalho pretende fornecer ao Níóbio um novo campo de aplicação, a dos revestimentos.

Resistência à Corrosão, Níóbio, Aspersão Térmica.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente ouve-se falar muito a respeito de prejuízos provocados por corrosão de materiais, principalmente na indústria do petróleo. Nos EUA, o maior campo de petróleo teve sua produção paralisada por motivos de deterioração interna por corrosão dos oleodutos de produção, o que provocou perdas incalculáveis. A corrosividade causada pelo petróleo está relacionada com a presença de compostos de enxofre e ácidos naftênicos. A corrosão provocada pela presença de compostos de enxofre ocorre principalmente pela presença de gás sulfídrico (H₂S) e enxofre elementar. A presença de ácidos naftênicos também é prejudicial no processamento devido à sua agressividade, evidenciada pela taxa de corrosão observada nos equipamentos das refinarias que processam petróleos considerados ácidos. A avaliação de perdas geradas em função de problemas com corrosão, principalmente na indústria petrolífera gerou a necessidade de se desenvolver meios que reduzam ou eliminem esses problemas.

Como o Níóbio metálico, nas diferentes formas de fabricação, tem apresentado excelente desempenho e como no Brasil se encontra a maior reserva de minério do mundo, a obtenção de revestimentos de Níóbio depositados por Aspersão Térmica surge como uma opção para amenizar ou até mesmo resolver este problema.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. O Problema da Corrosão

A corrosão dos metais, aços em particular, constitui um dos problemas mais importantes das refinarias de petróleo. Dados, tanto da literatura quanto da prática industrial, mostram taxas de corrosão da ordem de

3mm/ano a 7mm/ano. As taxas de corrosão variam conforme a temperatura de operação, velocidade de escoamento e composição do óleo entre outros fatores.

2.1.1. Corrosão Naftênica

Os ácidos naftênicos são compostos orgânicos presentes no petróleo, e outros materiais sedimentares, em composições e quantidades variáveis. Estes ácidos foram descobertos por Eicher, a partir da nafta oriunda do Cáucaso, daí advindo o nome naftênico. O petróleo contém uma quantidade indefinida de ácidos naftênicos com composição variada, o que dificulta a sua caracterização.

A corrosão naftênica tem se apresentado como um dos tipos de corrosão mais severos na indústria do petróleo. Este tipo de corrosão é provocada quando o petróleo possui Índice de Acidez Total (IAT) igual ou superior à 0,5mg KOH/g em temperaturas de processo variando de 220 °C à 400 °C, e em elevadas velocidades de escoamento, que, em processos de refino, estão na faixa de 60 a 100 m/s. A principal característica da corrosão naftênica, em refinarias, é, em geral, apresentar-se na forma de sulcos profundos na superfície do metal, sem produtos de corrosão, e com arestas de gume cortante.

2.1.2 Corrosão por Compostos de Enxofre

Durante a destilação do petróleo, são formados produtos que são oriundos da decomposição térmica de compostos de enxofre, presentes no óleo bruto e seus derivados e que são importantes fontes de corrosão. A presença de sais orgânicos, ácidos minerais e orgânicos podem acelerar essa corrosão, que no refino do petróleo se inicia em torno de 260 °C e atinge seu máximo nas vizinhanças de 370 °C – 400 °C.

Os compostos de enxofre que aparecem no petróleo podem apresentar-se sob a forma de ácido sulfídrico (H₂S), mercaptans (R-SH), sulfetos (R1-S-R2), dissulfetos (R1-S-S-R2), tiofenóis (R=S-H) e compostos cíclicos. A sua corrosividade depende da ligação do átomo de enxofre com a cadeia orgânica em que está associado. A corrosão por enxofre está diretamente ligada à transformação dos compostos de enxofre em H₂S, que se origina da decomposição térmica e catalítica destes compostos. Em altas temperaturas o processo corrosivo inicia-se nos materiais ferrosos em temperaturas que variam de 260 °C a 500 °C. O H₂S gerado com o aquecimento do petróleo reage com a superfície do aço formando um filme de sulfeto que pode agir como protetor ou contribuir para o aumento das taxas de corrosão.

2.1.3 Alternativas para Minimizar a Corrosão

Algumas alternativas são hoje utilizadas no combate à corrosão. Entre elas, pode-se citar a misturas de petróleos (Blend); neutralização dos ácidos naftênicos; extração de ácidos naftênicos e seleção de materiais.

Entre as linhas de pesquisa dirigidas para minimizar e/ou eliminar este problema destaca-se o aperfeiçoamento da proteção por barreira dos materiais. Uma das tecnologias estudadas é a aspersão térmica, através de várias técnicas e processos de deposição. Estas técnicas não produzem aquecimento elevado no substrato, garantindo com isso a manutenção das propriedades mecânicas e metalúrgicas dos substratos revestidos

2.2. O Nióbio

O Nióbio é um metal resistente à corrosão, já que possui os domínios de imunidade e passivação e não apresenta o domínio de corrosão a temperatura ambiente. Apresenta alta afinidade por carbono e nitrogênio, formando carbonetos e carbonitretos.

A descoberta de que a adição de uma pequena quantidade de nióbio ao aço carbono comum melhorava consideravelmente as propriedades deste, levou à utilização em grande escala do conceito de microliga, com grandes vantagens econômicas para a engenharia estrutural, para a exploração de óleo e gás e para a fabricação de automóveis.

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

É também adicionado ao aço inoxidável utilizado em sistema de escapamento dos automóveis, e ainda na produção de ligas supercondutoras de nióbio-titânio usadas na fabricação de magnetos para tomógrafos de ressonância magnética. Encontra aplicação também em cerâmicas eletrônicas e em lentes para câmeras. A indústria naval e as plataformas marítimas constituem outro grande mercado para as chapas grossas microligadas com nióbio. Além dos inoxidáveis, os aços resistentes ao calor, utilizados na indústria petroquímica e nas usinas termoelétricas, freqüentemente são fundidos por centrifugação e enriquecidos com nióbio.

Dentre os materiais projetados para funcionar por longos períodos em atmosferas altamente oxidantes e corrosivas, submetidos a temperaturas acima de 650°C, estão as chamadas superligas, que demandam o segundo maior consumo de nióbio depois da indústria do aço. Dezenas de superligas estão em uso nos mais diversos meios corrosivos ou operando em altas temperaturas. Entre todas, a liga mais importante é a Inconel 718, à base de níquel, contendo de 5,3 a 5,5% de nióbio. Essa liga forma nada menos que a espinha dorsal dos motores a jato, tanto comerciais quanto militares.

2.2.1 Oxidação do Nióbio na Aspersão Térmica

Dentre os fatores que participam da oxidação, a fonte de calor e o gás de transporte são fundamentais. O material de aporte participa em primeiro lugar através de suas propriedades físico-químicas. No caso do Nb ocorre, em maior ou menor grau, em função da fonte de calor e do poder oxidante do gás de transporte à conversão $Nb \rightarrow Nb_xO_y$.

No caso do Nb metálico, forma-se Nb_2O_5 . Pelo seu alto ponto de fusão o Nb poderia fundir ou somente superaquecer nas pistolas de AT, sendo que as partículas quando transferidas pelo gás de transporte oxidam durante a solidificação e/ou resfriamento, algumas rompem no impacto com o substrato e formam outros tipos de óxido (NbO_2 , NbO , etc.) apenas com o O_2 do ar do meio ambiente. Isto pode ocorrer naqueles processos que utilizam fonte de calor entre 3000 e 6000 °C.

2.3. Aspersão Térmica

A Aspersão Térmica consiste em um grupo de processos nos quais partículas finamente divididas de materiais para revestimentos, metálicos ou não metálicos, são depositadas sobre um substrato devidamente preparado, na condição fundida ou semifundida, para formar uma camada superficial. As principais características da Aspersão Térmica, no que concerne ao aspecto típico das camadas depositadas, são esquematicamente apresentadas na Figura 1.

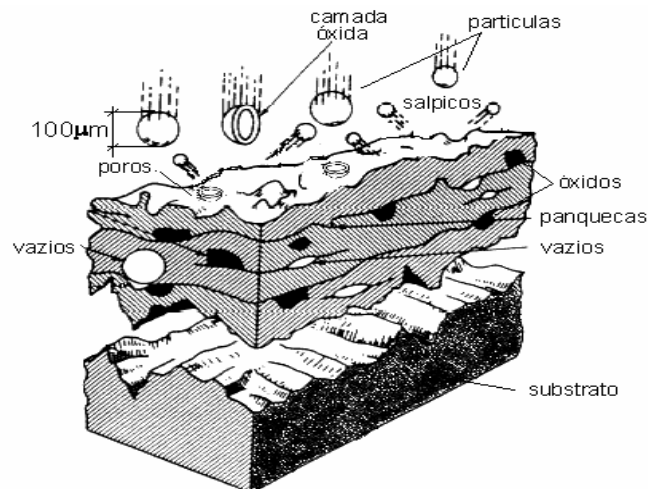


Figura 1. Características da formação da camada depositada por Aspersão Térmica

Nos processos de Aspersão Térmica, os materiais de deposição são fundidos ou aquecidos em uma fonte de calor gerada no bico de uma pistola apropriada por meio de combustão de gases, de arco elétrico ou por plasma. Imediatamente após a fusão, o material finamente atomizado é acelerado por gases sob pressão contra a superfície a ser revestida, atingindo-a no estado fundido ou semi-fundido. Ao se chocarem contra a superfície, as partículas achatam-se e aderem ao material base e na seqüência sobre as partículas já existentes, originando-se assim uma camada de estrutura típica e diferente de qualquer outra forma metalúrgica. Essas camadas são constituídas de pequenas partículas achatadas em direção paralela ao substrato, com estrutura típica lamelar contendo inclusões de óxidos, vazios e porosidade. De acordo com esta definição qualquer material que não se decomponha quando fundido pode ser utilizado como revestimento. Na prática uma grande quantidade de materiais incluindo a maioria dos metais e suas ligas, materiais cerâmicos, cermets, carbonatos, boretos e hidretos são depositados por aspersão térmica.

A figura 2 ilustra o processo de deposição de material por Aspersão Térmica.

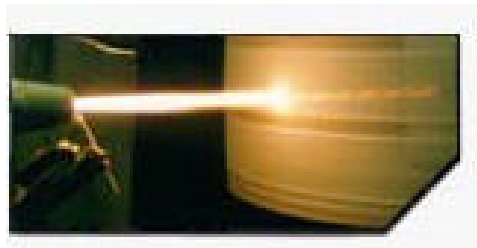


Figura 2. Foto ilustrativa do processo de Aspersão Térmica.

2.3.1. Processo de Aspersão Térmica a Chama Oxiacetilênica – Flame Spray

Processo que utiliza o calor gerado pela combustão de uma mistura de gases (oxiacetileno ou α -propano) para fundir o material de deposição. Qualquer substância que se funda e não sublima a temperaturas inferiores a cerca de 2760 °C pode ser aspergido por este processo. Os materiais aplicados podem ser metais e ligas, compósitos, carbonetos, cerâmicos, cermets ou combinação destes na forma de arame (sólido e tubular) ou pó. A mistura dos gases no bico da pistola produz a combustão, que permite apenas fundir o material e não é utilizada para transferir as partículas contra o substrato. Para isso se utiliza normalmente jato de ar comprimido que pulveriza o metal fundido e o projeta até o substrato. Em aplicações especiais, um gás inerte pode ser utilizado.

3. METODOLOGIA

Foram realizados corpos de prova tendo como objetivo caracterizar revestimentos de Nb metálico por aspersão térmica a chama. Para tanto se utilizou nióbio em pó com granulometria inferior a 0,045 μ m. Os substratos utilizados foram aços ABNT 1020 de 4 mm e 1,2 mm de espessura, o primeiro para obtenção do revestimento e o segundo para testes de dobramento. Ainda para obtenção do grau de limpeza e rugosidade necessária foi empregado jateamento por pressão de 100 psi com óxido de alumínio branco (granulometria 36/ Alundum 38 A). O pré-aquecimento foi realizado segundo a norma AWS C2.18/93, a qual recomenda uma temperatura de 120°C para o substrato. Em seguida, procedeu-se a aspersão térmica utilizando a pistola SP-2 da Sulzer Metco nas seguintes condições conforme tabela 1.

Tabela 1: Variáveis de processo

Variáveis	Valores utilizados
Preaquecimento	120°C
Distancia de projeção	200 mm
Fluxo de oxigênio[*1]	90
Fluxo de Acetileno[*2]	46
Fluxo de nitrogênio[*3]	10
Pressão de oxigênio	50 psi
Pressão de acetileno	15 psi
Pressão de nitrogênio	40 psi
Taxa de alimentação	20 g/min
Numero de passes	2 passes

[*1] 90 = 174,83 pés/h [*2] 46 = 89,35 pés/h [*3] 10 = 19,43 pés/h

Para análise dos corpos de prova fez se os seguintes procedimentos:

3.1 Teste de aderência pelo ensaio de dobramento

Realizado com um corpo de prova de dimensões 1,25x50x75(mm), velocidade de avanço de 1,25x10E-3 m/s, diâmetro de cutelo 13 mm, diâmetro de apoios de 32 mm, distância entre apoios de 22 mm e ângulo de dobramento de 180°.

3.2 Visualização em microscópio ótico

Para análise microscópica fez-se o embutimento, lixamento, polimento e então observação no microscópio ótico com aumentos de 100, 200, 500 e 1000 vezes. Ataque químico com solução de 80ml HCL, 30ml de HF e 15ml HNO₃;

3.3 Microdureza

Para teste de micro-dureza Vickers foi utilizado o microdurometro Wilson ,mechanical Co. modelo MO. TUKO com carga de 500g . E para os devidos cálculos utilizou-se a equação1.

$$HV = \frac{2 * L * \text{sen}(136/2)}{d^2} \quad (1)$$

Onde:

L= Carga aplicada em Kg

d = distancia media das duas diagonais existentes da indentação em mm

HV = Dureza em vickers

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Dobramento

Observa-se na figura 3 que o revestimento submetido ao ensaio de dobramento não apresenta trincas a olho nu, mas apenas micro trincas a aumento de 10x da superfície de dobramento. Portanto, conforme a norma Petrobras N-2568, o revestimento não pode ter indícios de delaminação, trincamento grosseiro e *disbonding* (deslocamento do revestimento). Pode-se afirmar então que o revestimento está aprovados e tem excelente aderência e coesão da camada.



Figura 3: Corpos de prova revestidos com Nióbio submetidos ao ensaio de dobramento

4.2 Microscopia Ótica

A microestrutura formada quando depositado Nb metálico pelo processo de Aspersão térmica a chama está representado na figura 4, com aumentos de 100, 200, 500 e 1000 vezes.

Na figura 4 (a), observa-se a camada como um todo onde se pode dizer que ocorreu a formação das panquecas, óxidos e poros que são todas características do processo de Aspersão térmica. Em (b), nota-se a formação de várias fases sendo esses possíveis óxidos de nióbio e/ou a possível formação de compostos de Nb com outros elementos como nitrogênio, pois as partículas de nióbio quando aspergidas estão em contato direto com o gás nitrogênio que tem a função de transportar as partículas até o substrato. Em (c), Além das características já mencionadas, pode-se nesta micrografia avaliar de maneira mais precisa a homogeneidade da

camada que é bem característica. Na ultima micrografia (d), é possível notar a presença de poros, que é inerente ao processo de aspersão térmica, é bem reduzido, o que tem grande valia quando procuramos revestimentos protetores contra a corrosão e desgaste.

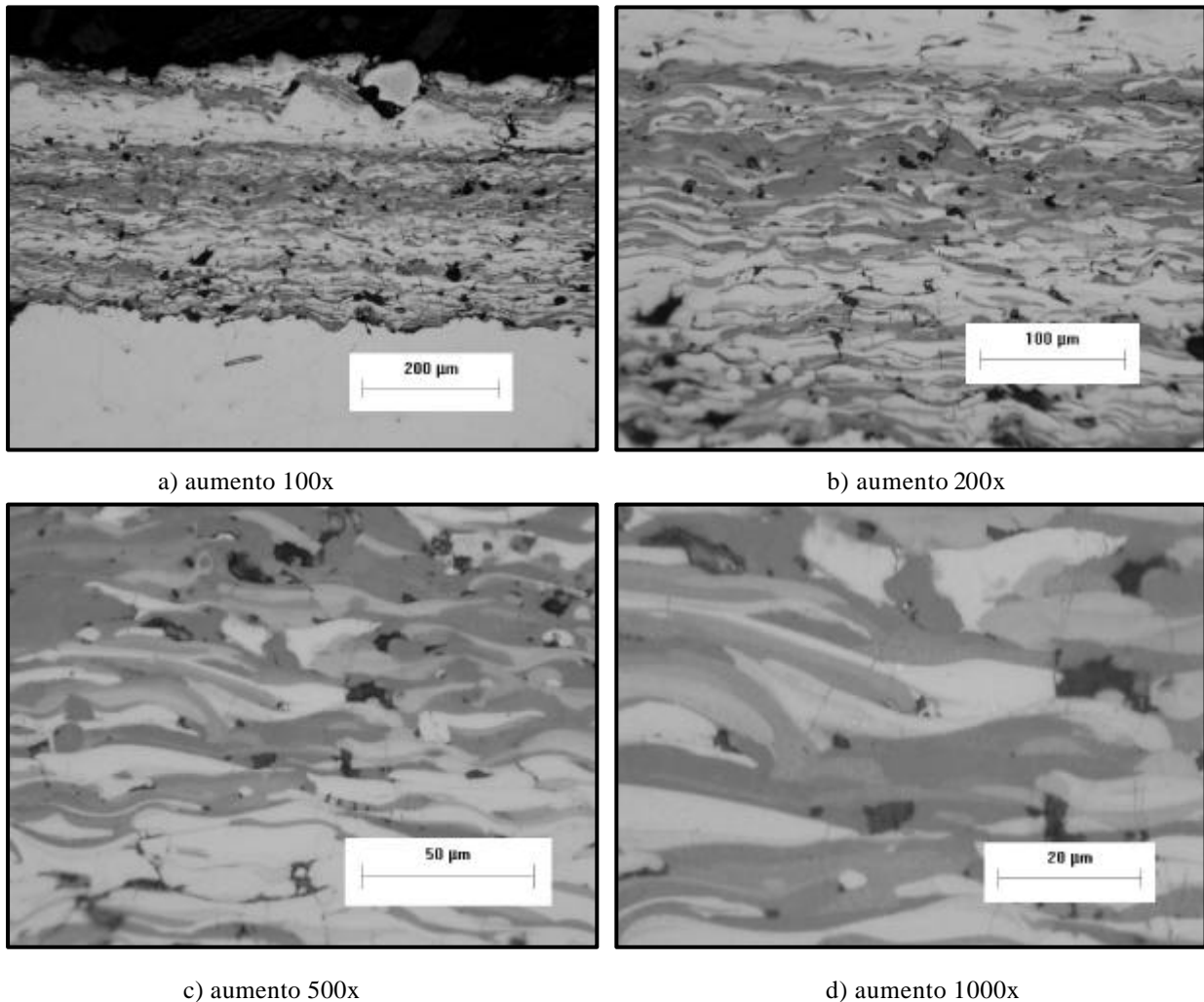


Figura 4. Micrografia da seção transversal do revestimento

Pode-se observar principalmente na figura 4 (d) a existência de pequenas micro-trincas transversais às lamelas. Essas podem ter sido formadas durante a preparação dos corpos de prova, pois como já foi dito as trincas são do tipo transversais às lamelas.

4.3 Microdureza

De acordo aos resultados na medição da microdureza transversal da camada mostrados na figura 5, pode-se comentar que a dureza superficial do revestimento de nióbio é bastante elevada, superior ao nióbio metálico de 81 HV existente na literatura. Ainda é notável a grande dispersão dos valores de microdureza quantificado pela media de 821,0544 HV e desvio padrão de 241,1843 HV , isso se deve às várias fases presentes conforme visto na microscopia ótica e também a influência de poros e vazios presentes ao redor da indentação do microdurometro levando assim a uma dispersão dos valores.

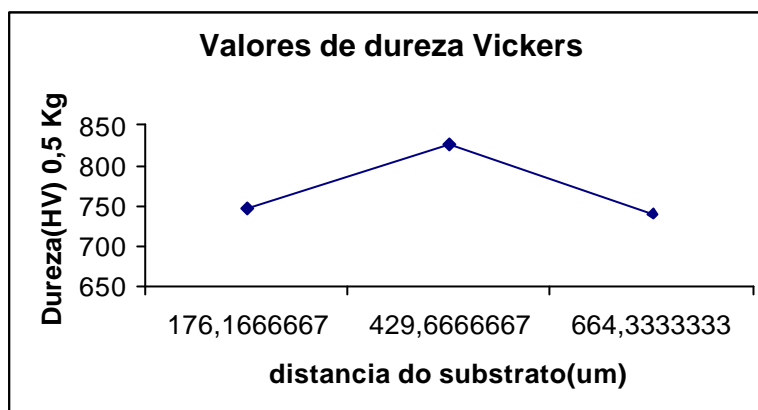


Figura 5: Perfil de microdureza

Pode-se dizer ainda com relação a essas fases que a de maior dureza se encontra no meio do revestimento a uma distancia de 429,67 μm em média.

5. CONCLUSÃO

A determinação das propriedades do revestimento de Nióbio metálico foi caracterizada e ainda os resultados apresentados permitem mostrar a viabilidade da deposição do nióbio através da aspersão térmica a chama pó. Sendo que os resultados de dobramento permitem afirmar que o nióbio na condição de aspergido mantém sua ductilidade e demonstra boa aderência do revestimento ao substrato para a aspersão a chama.

A avaliação da microestrutura observada permite afirmar que as camadas do revestimento são coesas e muito homogêneas e que a presença de poros existentes é baixa.

Os resultados de dureza associados aos de dobramento são os mais destacáveis porque mesmo aumentando bastante a dureza, é mantida a ductilidade do nióbio. Sendo que aumento da dureza se deve a formações de óxidos que é inerente ao processo de aspersão térmica.

Por tudo isso pode-se esperar que os revestimentos de Nióbio tenham grande potencial para aplicações em campos que necessitem de revestimentos com elevada dureza já demonstrado e também resistência à corrosão, principalmente em meios ácidos e em elevadas temperaturas.

6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BORDIGNON P., STUART H. et al. Usos e usuários finais do Nióbio. **Publicação CBMM no site www.cbmm.com.br** [20/05/2007].
- CARVALHO, L.J. Estudo do comportamento do Nióbio em Presença de Petróleo com elevado Índice de Acidez, **M.Sc., dissertação, PEMM, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE**, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- D' ACAPITO f. et al. Temperatura modification of the Nb oxidation at the Nb/Al interface studied by reflEXAFS. **Surface Science**, 2000.
- LIMA, CARLOS CAMELLO. et al Aspersão Térmica: Fundamentos e Aplicações p. 13 ,São Paulo. Artiliber., 2001
- MANUAL METCO et. al Pistola 6P-II., 1996.
- PAREDES R. Revestimentos depositados por aspersão térmica utilizados na industria do petróleo. **In: III Seminário de Materiais Avançados**. Curitiba PR, 2004.
- PAREDES, R.; DA SILDA, J.; et al. Proteção contra a corrosão marinha: comparação de revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica com ar comprimido, argônio e nitrogênio. **In: 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo&Gás**. Rio de Janeiro, 2003.
- RODRIGUEZ, Regina Maria Hartog Pombo. Formação de óxidos nos revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica. 2003. 132 f **Tese (Doutorado em Programa Interdisciplinar de Engenharia) - Universidade Federal do Paraná**. Orientador: Ramon Sigifredo Cortes Paredes.
- PUKASIEWICZ, Anderson Geraldo Marenha. Desenvolvimento de revestimentos resistentes contra a cavitação depositados por aspersão térmica. Início:2005. **Tese (Doutorado em Programa Interdisciplinar de Engenharia) - Universidade Federal do Paraná**. (Orientador).