

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

Laboratório de Pesquisa em Corrosão

Aço API 5CT P110 revestido com cobalto ou níquel por HVOF: Resistência à corrosão e mapeamento por microimpressão aplicada no estudo da proteção contra fragilização por hidrogênio

TESE DE DOUTORADO

Cristiane de Souza Brandolt

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Célia de Fraga Malfatti
Co-orientador: Prof. Dr. Roberto Moreira Schroeder

Porto Alegre – RS

2019

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

Laboratório de Pesquisa em Corrosão

Aço API 5CT P110 revestido com cobalto ou níquel por HVOF: Resistência à corrosão e mapeamento por microimpressão aplicada no estudo da proteção contra fragilização por hidrogênio

Cristiane de Souza Brandolt

Engenheira Metalúrgica

Trabalho realizado no âmbito da Escola de Engenharia da UFRGS, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Engenharia. Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre – RS

2019

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Célia de Fraga Malfatti
Co-orientador: Prof. Dr. Roberto Moreira Schroeder

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antonio Shigueaki Takimi, PPGE3M/ UFRGS.

Profa. Dra. Iduvirges Lourdes Müller, PPGE3M/ UFRGS.

Prof. Dr. Julio Cesar Klein das Neves, DAMEC/UTFPR

Dra. Gelsa Edith Navarro Hidalgo, LAPROM/UFRGS.

Dra. Maria Rita Ortega Vega, DEMET/UFRGS.

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGE3M/UFRGS

Dedico esta tese de doutorado a minha esposa Diulia e ao meu filho Bernardo, amores da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Venho aqui fazer os seguintes agradecimentos, para aqueles que me ajudaram a concretizar esta tese de doutorado:

- Ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).
- À Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti pela orientação, pelo apoio e pelos conhecimentos transmitidos.
- Ao Prof. Dr. Roberto Moreira Schroeder pela co-orientação, pelo apoio e pelos conhecimentos transmitidos.
- À Rijeza Indústria Metalúrgica pelo apoio estrutural, pelos ensaios realizados e pela obtenção dos revestimentos estudados neste trabalho.
- À Dra. Maria Rita Ortega Vega por todo apoio prestado durante a realização do trabalho, pelos conhecimentos compartilhados e pela participação como banca deste trabalho.
- À Profa. Dra. Gelsa Edith Navarro pelo apoio na realização das imagens de microscopia eletrônica de varredura, pelos conhecimentos compartilhados e pela participação como banca deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Prof. Dr. Antonio Shigueaki Takimi e à Profa. Dra. Iduvirges Lourdes Müller, pelos conhecimentos compartilhados e pelo apoio na avaliação e correção deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. José Ovejero Garcia e à Dra. Maria Inês Luppó pelo conhecimento compartilhado para realização das análises de microimpressão.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	5
ÍNDICE DE FIGURAS	9
ÍNDICE DE TABELAS	16
LISTA DE ABREVIATURAS	18
LISTA DE SÍMBOLOS	20
RESUMO.....	23
ABSTRACT	24
1 - INTRODUÇÃO	25
2 - OBJETIVOS.....	28
3 - REVISÃO DA LITERATURA.....	29
3.1. Aço API 5CT P110	29
3.1.1. Colunas de revestimento.....	29
3.1.2 Susceptibilidade do aço API 5CT P110 quanto à fragilização por hidrogênio e corrosão.....	30
3.2. Aspersão térmica	32
3.2.1 Avanços e vantagens dos revestimentos aspergidos	34
3.2.2 Principais características dos revestimentos aspergidos.....	35
3.2.3 Aplicações da aspersão térmica – aplicações gerais.....	49
3.2.4 Aplicações da aspersão térmica – corrosão	50
3.2.5 Aplicações da aspersão térmica – fragilização por hidrogênio.....	54
3.2.6 Monitoramento de velocidade e temperatura de partícula.....	57
3.3. Fragilização por hidrogênio.....	59
3.3.1 Hidrogênio em metais.....	60
3.3.2 Técnica de microimpressão de hidrogênio	61
4 - MORFOLOGIA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS REVESTIMENTOS	73
4.1. Introdução.....	73
4.2. Materiais e métodos.....	74
4.2.1 Materiais empregados para a obtenção dos revestimentos.....	74
4.2.2 Obtenção dos revestimentos	77

4.2.3 Caracterização dos revestimentos	80
4.3. Resultados e discussões	83
4.3.1 Caracterização dos pós	83
4.3.2 Caracterização dos revestimentos – morfologia, composição química e monitoramento de velocidade e temperatura de partícula.....	86
4.3.3 Microdureza.....	94
4.3.4 Influência dos revestimentos no comportamento mecânico do substrato	99
4.3.4.2 Morfologia de amostras tracionadas – MEV.....	101
4.3.6 Interação de forças existentes entre revestimento e substrato na região de estricção de corpo de prova tracionado.....	105
4.4 Conclusões parciais	108
5 – EFEITO DOS REVESTIMENTOS NA PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO DO AÇO API 5CT P110	110
5.1 Introdução	110
5.2 Materiais e métodos	111
5.2.1 Materiais empregados	111
5.2.2 Avaliação morfológica dos revestimentos.....	111
5.2.3. Avaliação quanto à resistência à corrosão: ensaios eletroquímicos	111
5.3. Resultados e discussões	114
5.3.1 Monitoramento de potencial de circuito aberto (OCP)	114
5.3.2 Polarização potenciodinâmica	115
5.4 Conclusões parciais	133
6 - AVALIAÇÃO DOS REVESTIMENTOS CONTRA A FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO.....	135
6.1. Introdução.....	135
6.2. Materiais e métodos	136
6.2.1 Materiais empregados e obtenção de amostras.....	136
6.2.2 Ensaio de fragilização por H - tração com introdução forçada de H	136
6.2.3 Ensaio de fragilização por H - Quantificação em massa de H	138
6.2.4 Técnica de microimpressão	140

6.3. Resultados e discussões	142
6.3.1 Ensaio de tração	142
6.3.2 Micromecanismos de fratura do aço API 5CT P110 - MEV	146
6.3.3 Quantificação em massa de hidrogênio	148
6.3.4 Microimpressão	150
6.4 Conclusões.....	164
7. CONCLUSÕES	166
7. TRABALHOS E PATENTES RELACIONADOS AO TEMA.....	168
8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	169
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA.....	170

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da coluna de revestimento.

Figura 2. Ataque corrosivo em tubulação de aço da série P110.

Figura 3. Trinca em acoplamento de série P110.

Figura 4. Desenho esquemático de um processo de aplicação de revestimento por aspersão térmica.

Figura 5. Características presentes nos revestimentos aspergidos.

Figura 6. Convecção de óxidos da superfície para o interior de partículas *in-flight*.

Figura 7. Representação esquemática da oxidação de partículas *in-flight*. Partículas fundidas e formação da partícula achatada com (A) óxidos nodulares internos ou (B) um invólucro de óxido de superfície.

Figura 8. Corrosão preferencial ocorrida em óxidos existentes entre partículas não completamente fundidas de revestimento amorfo a base de ferro obtido por HVOF.

Figura 9. Trincas se propagam preferencialmente em óxidos entre lamelas de revestimentos ferrosos, obtidos por HVOF, quando submetidos a esforços mecânicos.

Figura 10. Revestimento de nióbio obtido por processo a plasma em (A) e obtido por processo HVOF, em (B).

Figura 11. Curvas de polarização do aço inoxidável AISI 420 aplicado por diferentes processos de aspersão sobre aço AISI 1045. Meio: água do mar (pH 8).

Figura 12. Trincas surgidas em revestimento de nióbio obtido a plasma.

Figura 13. Revestimento de níquel aplicado por HVOF. Regiões cinza mostram oxidação formada durante aplicação do revestimento.

Figura 14. Representação esquemática da distribuição das tensões residuais no sistema de substrato/revestimento HVOF.

Figura 15. Heterogeneidade em um revestimento é notada pela variação de tonalidade cinza em imagem de secção transversal de revestimento obtido por processo a plasma.

Figura 16. Revestimento de cermet de CW-Co, onde é possível se observar as partículas de carboneto dispersas em matriz metálica.

Figura 17. Morfologia esférica de pós de aspersão.

Figura 18. Curvas tensão-deformação de aço API 5CT P110, mostrando o efeito barreira à entrada de hidrogênio de revestimento de nióbio obtido por HVOF. Taxa de deformação de $1,5 \times 10^{-3}$ mm/min.

Figura 19. Em (A), Curvas tensão-deformação de aço API 5CT P110, com e sem revestimento de Nb, com incorporação de hidrogênio simultânea a tração e em (B), trincas em revestimento de amostra tracionada.

Figura 20. Quantificação em massa de hidrogênio normalizada em revestimento de nióbio e substrato de aço.

Figura 21. (A) Velocidade e temperatura de partícula para os sistemas Workajet 400 e DJ2600; (B) Influência da temperatura de partícula na microdureza de revestimentos.

Figura 22. (A) Princípio da técnica de microimpressão (B) Imagem de MEV, com acúmulo preferencial de hidrogênio na fase ferrita de aço inoxidável duplex.

Figura 23. Efeito da espessura da emulsão de AgBr na resolução da técnica de microimpressão.

Figura 24. Detecção de acúmulo preferencial de hidrogênio por microimpressão usando MEV nos contornos de grãos e ao redor de precipitado em (A) na interface entre fases em (B), em interface inclusão-matriz em (C) e próximo a inclusão de MnS em (D).

Figura 25. Imagens de MEV mostrando acúmulo de prata em contornos de grão de amostras submetidas a microimpressão. Em (A), aço inoxidável austenítico sensibilizado. Em (B), níquel policristalino. Em (C) aço de baixo carbono.

Figura 26. Detecção de hidrogênio em linhas de deslizamento por técnica de microimpressão de materiais deformados: Em (A) no aço inoxidável austenítico. Em (B) no níquel. MEV.

Figura 27. Distribuição de prata em aço martensítico sem revenimento (A) e revenido a 453 K (B).

Figura 28. Acúmulo de prata preferencial em austenita retida de aços TRIP. Imagem de MEV em amostra com microimpressão.

Figura 29. Concentração preferencial de hidrogênio em interfaces ferrita-cementita na perlita de aço. MEV após microimpressão.

Figura 30. Acúmulo de prata ao longo de trinca submetida a ensaio de carga sustentada.

Figura 31. Acúmulo de hidrogênio ao redor de trinca em fadiga. MEV após microimpressão.

Figura 32. Imagens de microimpressão. Em (A), amostra tracionada com $\dot{\epsilon} = 8,3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ e em (B), com $\dot{\epsilon} = 8,3 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$. MEV.

Figura 33. Técnica de microimpressão aplicada em soldas de aço inoxidável Acumulações preferenciais de grãos de prata nas interfaces ferrita-austenita podem ser observadas.

Figura 34. Fluxograma geral de atividades.

Figura 35. Desenho com geometria e dimensões dos corpos de prova de tração em (A), e imagem de corpo de prova usinado empregado no estudo em (B).

Figura 36. Desenho com geometria e dimensões dos corpos de prova retangulares.

Figura 37. Equipamento de *AccuraSpray-G3C*: Em (A) detalhe do equipamento e das lentes que realizam as medidas, em (B) equipamento durante obtenção dos dados e, em (C) interface do software durante aquisição dos dados.

Figura 38. Distribuição granulométrica dos pós de níquel em (A) e de cobalto em (B).

Figura 39. MEV dos pós de aspersão: em (A) níquel e em (B) cobalto.

Figura 40. DRX dos revestimentos de níquel (A) e de cobalto (B).

Figura 41. Imagens de perfilometria 3D do aço API 5CT P110 jateado em (A), do revestimento de níquel em (B), do revestimento de cobalto em (C).

Figura 42. Imagens de topo dos revestimentos de níquel (A e C) e de cobalto (B e D).

Figura 43. Imagens de topo dos revestimentos de níquel (A e C) e de cobalto (B e D).

Figura 44. Análise de EDS com mapeamento dos elementos Ni e Fe no revestimento de Ni 100 rugoso. Em (A) imagem de MEV, em (B) análise de Fe e em (C) análise de Ni.

Figura 45. Análise de EDS com mapeamento dos elementos Fe e Co no revestimento de Co 100 rugoso. Em (A) imagem de MEV, em (B) análise de Fe e em (C) análise de Co.

Figura 46. Efeito do aumento de carga nos valores de dureza transversal do revestimento de níquel (A) e de cobalto (B).

Figura 47. Imagem obtida por MEV da indentação de dureza realizada em revestimento de cobalto. Detalhe da ponta da indentação em ausência de trincamento no vértice da indentação.

Figura 48. Efeito do aumento de carga nos valores de dureza de topo do revestimento de níquel (A) e de cobalto (B).

Figura 49. Perfil de dureza ao longo da secção transversal dos revestimentos de níquel (A) e de cobalto (B).

Figura 50. Valores médios e desvio padrão de dureza, dos revestimentos de níquel e de cobalto medidos em secção transversal e de topo.

Figura 51. Valores médios e desvio padrão de microdureza Vickers dos revestimentos de níquel e cobalto, dos metais níquel e cobalto maciços e do aço API 5CT P110.

Figura 52. Curvas tensão deformação. Influência dos revestimentos nas propriedades mecânicas do substrato, a partir da comparação entre P110 sem revestimento, P110 com revestimentos de níquel e P110 com revestimento de cobalto.

Figura 53. Regiões do corpo de prova revestido com níquel após ensaio de tração, onde foram obtidas imagens de MEV.

Figura 54. Imagem de MEV da superfície de fratura do revestimento rompido em ensaio de tração, mostrando em detalhe os possíveis pontos de iniciação de fratura.

Figura 55. Trincas observadas na superfície externa do revestimento. No detalhe, trincas se propagam em direção longitudinal e transversal ao de tração.

Figura 56. Superfície lateral do aço API 5CT P110 jateado submetido a ensaio de tração. Em (A) amostra sem revestimento. Em (B), amostra após deslocamento do revestimento..

Figura 57. Imagem da região de estrição do corpo de prova revestido com cobalto.

Figura 58. Representação esquemática das forças que atuam no revestimento durante ensaio de tração na região de estrição dos corpos de prova.

Figura 59. Célula de três eletrodos empregada nos ensaios eletroquímicos em (A) e equipamento potenciostato/galvanostato AUTOLAB utilizado nos ensaios eletroquímicos em (B).

Figura 60. Monitoramento de OCP para todas as amostras estudadas imersas em NaCl 3,5 wt. %.

Figura 61. Curvas de polarização: Ni 200 rugoso, Ni puro e P110 jateado em solução de NaCl 3,5 wt. %.

Figura 62. Imagens de MEV das superfícies do revestimento de Ni rugoso antes do ensaio de polarização potenciodinâmica (A) e após polarização potenciodinâmica (B).

Figura 63. Curvas de polarização. Comparação entre Ni lixado, Ni 200 rugoso, P110 lixado e P110 jateado. NaCl 3,5 wt.%.

Figura 64. Imagens obtidas por MEV das superfícies da amostra de Ni lixado antes (A) e após polarização (B). interface entre região ensaiada e não ensaiada em (C). Em (D) imagem mostrando com detalhe uma cavidade existente no revestimento de Ni lixado após ensaios eletroquímicos.

Figura 65. Imagens obtidas por MEV das superfícies do material P110 lixado antes (A) e depois (B) dos ensaios eletroquímicos, e na região da interface entre a região exposta e isolada (C).

Figura 66. Curvas de polarização: Ni 200 rugoso, Ni 100 rugoso e P110 jateado em solução de NaCl 3,5 wt.%.

Figura 67. Curvas de polarização: Co 200 rugoso, Co puro e P110 jateado em solução de NaCl 3,5 wt.%.

Figura 68. Imagens de MEV das superfícies do revestimento de Co rugoso antes (A) e após ensaio de polarização (B). Em (C) imagem de MEV mostrando com maior detalhamento as irregularidades do revestimento de Co rugoso após ensaio de polarização.

Figura 69. Curvas de polarização: revestimento Co lixado, Co 200 rugoso, P110 jateado em solução de NaCl 3,5 wt.%.

Figura 70. Imagens de MEV das superfícies do revestimento de Co lixado antes (A) e após polarização (B). Em (C), interface entre as duas regiões.

Figura 71. Curvas de polarização: Co 200 rugoso, Co 100 rugoso e P110 jateado em solução de NaCl 3,5 wt.%.

Figura 72. Máquina de tração utilizada para obtenção de curvas tensão-deformação.

Figura 73. Equipamento utilizado na quantificação de hidrogênio das amostras estudadas.

Figura 74. Curvas de tração de aço API 5CT P110 com e sem revestimento de níquel por HVOF. Comparação entre amostras com e sem carregamento. Taxa de deformação $1,5 \times 10^{-3}$ mm/min.

Figura 75. Curvas de tração de aço API 5CT P110 com e sem revestimento de níquel por HVOF. Comparação entre amostras com e sem carregamento. Taxa de deformação $1,5 \times 10^{-3}$ mm/min.

Figura 76. Morfologia de fratura do corpo de prova de aço API P110 sem revestimento e sem incorporação de hidrogênio. Em (A) presença de cavidades espalhadas, em (B) presença de microcavidades (*dimples*).

Figura 77. Morfologia de fratura do corpo de prova de aço API P110 (A) revestido de níquel sem incorporação de hidrogênio, (B) revestido de níquel com incorporação de hidrogênio, (C) revestido de cobalto sem incorporação de hidrogênio e (D) revestido de cobalto com incorporação de hidrogênio.

Figura 78. Valores de quantidade de hidrogênio normalizada em amostras de aço API 5CT P110, de revestimento de níquel e de revestimento de cobalto submetidos a incorporação de hidrogênio.

Figura 79. MEV/EDS de amostra de revestimento de níquel puro com ataque, com microimpressão e sem carregamento de hidrogênio.

Figura 80. MEV/EDS de amostra de revestimento de cobalto puro com ataque, com microimpressão e sem carregamento de hidrogênio.

Figura 81. MEV e EDS de aço revestido de níquel com carregamento em secção transversal após microimpressão.

Figura 82. MEV e EDS de aço revestido de cobalto com carregamento em secção transversal após microimpressão.

Figura 83. MEV e EDS de aço revestido de níquel com secção transversal isolada durante o carregamento após microimpressão.

Figura 84. MEV e EDS de aço revestido de cobalto com secção transversal isolada durante o carregamento após microimpressão.

Figura 85. Microimpressão de revestimento de níquel, mostrando que o acúmulo de hidrogênio se dá na interface entre passes (A). Em (B) detalhe mostrando aglomeração de partículas de prata na interface entre passes.

Figura 86. Microimpressão de revestimento de níquel, mostrando acúmulo preferencial de prata nas interfaces de imperfeições (A) e (B). Em (C) acúmulo em imperfeições se dá em direção paralela à interface entre passes.

Figura 87. Microimpressão de revestimento de cobalto, acúmulo de prata na interface entre passes indica concentração preferencial de hidrogênio nesta região.

Figura 88. MEV/EDS de aço com revestimento de níquel com secção transversal isolada, 20 horas de atuação da emulsão nuclear. Em (A) imagem de elétrons secundários, com partículas de prata dispersas. Em (B) análise por EDS do elemento prata concentrado no revestimento.

Figura 89. Microimpressão em amostra de níquel mostrando a distribuição hidrogênio ao longo do revestimento. MEV.

Figura 90. Distribuição heterogênea de prata nos revestimentos de níquel. Em (A), prata dispersa finamente e em (B). Aglomeração em determinadas regiões. MEV.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Requisitos de propriedades mecânicas para o aço API 5CT P110 segundo norma API 5CT.

Tabela 2. Valores de porosidade e dureza para o aço inoxidável AISI 420 aplicado por diferentes processos de aspersão.

Tabela 3. Valores de resistência ao desgaste abrasivo para diferentes processos de aspersão aplicando WC-Co.

Tabela 4. Composição química do aço API5CT P110 utilizado no presente estudo.

Tabela 5. Valores das propriedades mecânicas do aço API 5CT P110 obtidos no ensaio de tração. Taxa de deformação: $1,5 \times 10^{-3}$ mm/min.

Tabela 6. Parâmetros de aspersão utilizados para obtenção de revestimentos de níquel e cobalto por HVOF.

Tabela 7. Parâmetros empregados para análise de DRX.

Tabela 8. Tamanho médio de partículas dos pós de níquel e cobalto.

Tabela 9. Valores de porosidade e espessura de camada para os revestimentos de níquel e cobalto.

Tabela 10. Velocidade e temperatura de partículas durante a aplicação dos revestimentos de níquel e cobalto.

Tabela 11. Valores de R_y , R_a e R_{ms} do aço jateado e dos revestimentos de níquel e cobalto.

Tabela 12. Influência dos revestimentos nas propriedades mecânicas do aço API 5CT P110, a partir da redução percentual de deformação máxima nas curvas tensão deformação.

Tabela 13. Descrição e nome dado às condições em estudo.

Tabela 14. Valores de i_{corr} e E_{corr} obtidos pela extrapolação das retas de Tafel a partir das curvas de polarização de P110 jateado, Ni 200 rugoso e Ni puro (**Figura 61**).

Tabela 15. Valores de i_{corr} e E_{corr} obtidos pela extrapolação de retas de Tafel a partir das curvas de polarização de P110 jateado, P110 lixado, Ni 200 rugoso e Ni lixado (**Figura 63**).

Tabela 16. Valores de i_{corr} e E_{corr} obtidos pela extrapolação das retas de Tafel a partir das curvas de polarização de P110 jateado, Ni 100 rugoso, Ni 200 rugoso e Ni puro (**Figura 66**).

Tabela 17. Valores de i_{corr} e E_{corr} obtidos pela extrapolação das retas de Tafel a partir das curvas de polarização de P110 jateado, Co puro e Co 200 rugoso (**Figura 67**).

Tabela 18. Valores de i_{corr} e E_{corr} obtidos pela extrapolação das retas de Tafel a partir das curvas de polarização de P110 jateado, Co 200 rugoso e Co lixado (**Figura 69**).

Tabela 19. Valores de i_{corr} e E_{corr} obtidos pela extrapolação das retas de Tafel a partir das curvas de polarização de P110 jateado, Co 100 rugoso e Co 200 rugoso (**Figura 71**).

Tabela 20. Condições em estudo em amostras submetidas a ensaios de tração.

Tabela 21. Valores de deformação e de redução percentual de deformação em comparação com amostra revestida de níquel sem carregamento.

Tabela 22. Valores de deformação e de redução percentual de deformação das amostras com revestimento de Co sem carregamento.

LISTA DE ABREVIATURAS

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i> - Instituto Americano de Ferro e Aço
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> - Sociedade Americana de Testes e Materiais
API	<i>American Petroleum Institute</i> - Instituto americano de petróleo
APS	<i>Atmospheric Plasma Spraying</i> - Aspersão atmosférica de plasma
Cermet	Compósito metal cerâmico
CFC	Estrutura cúbica de faces centradas
CCC	Estrutura cúbica de corpo centrado
CT	<i>Casing and tubing</i> - Invólucro e tubulação
D-Gun	<i>Detonation Gun</i> – Aspersão térmica por pistola de detonação
DRX	Difração de Raios-X
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
EDS	<i>Energy Dispersive X-Ray Spectrometer</i> - Espectroscopia por dispersão de energia de Raios X.
FHI	Fragilização por hidrogênio interna
FHAA	Fragilização por hidrogênio associada ao ambiente
FRH	Fragilização pela reação do hidrogênio
F_l	Força longitudinal
F_r	Força radial
F_a	Força de adesão
F_c	Força de coesão
HV	<i>Hardness Vickers</i> – Dureza Vickers
HVAF	<i>High Velocity Air Fuel</i> – Aspersão térmica de alta velocidade com combustível de ar

HVOF	<i>High Velocity Oxygen Fuel</i> - Aspersão térmica de alta velocidade com combustível de oxigênio
HVOF-SMB	<i>High velocity oxygen-fuel flame supersonic microparticles bombarding</i> – Aspersão térmica com bombardeio de micropartículas supersônicas de alta velocidade e chama de oxigênio-combustível
HC	Estrutura hexagonal compacta
ISE	<i>Indentation size effect</i> - Efeito de tamanho de indentação
LACER	Laboratório de Materiais Cerâmicos
LAPEC	Laboratório de Pesquisa em Corrosão
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
NACE	<i>National Association of Corrosion Engineers</i> - Associação nacional de engenheiros de corrosão
NaCl	Cloreto de Sódio
OCP	<i>Open Circuit Potential</i> – Potencial de circuito aberto
PPGE3M	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica de Minas e de Materiais
TRIP	<i>Transformation Induced Plasticity</i> – Transformação induzida por plasticidade
TWIP	<i>Twinning induced plasticity</i> – Maclagem induzida por plasticidade
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Percentual
° C	Graus Célsius
γ	<i>Gama</i> – Fase presente em aço com estrutura CFC
δ	<i>Delta</i> - Fase presente em aço com estrutura CCC
ϵ	<i>Épsilon</i> – Deformação percentual
pH	Potencial de hidrogênio
mA/cm ²	Mili Ampére por Centímetro Quadrado
mA	Miliampére
m/s	metros por segundo
cm	Centímetro
M	Molar
mm	Milímetro
mm/s	Milímetros por segundo
Nitinol	Liga de níquel e titânio
g/min	Gramas/minuto
g/l	Gramas por litro
rpm	Rotações por minuto
gph	Galão por hora
s	segundo
eV	Elétron-volt
keV	Kilo elétron-volt
Mv	Mili-volt
μ m	Micrometro
psi	Libra por polegada quadrada

scfh	Normal pé cúbico por hora
Ecorr	Potencial de corrosão
Icorr	Corrente de corrosão
Rp	Resistência à polarização
Ra	<i>Arithmetical average roughness</i> - Rugosidade média aritmética.
Ry	<i>Ten-spot average roughness</i> – Rugosidade média de dez pontos
Sz	<i>Maximum height roughness</i> - Rugosidade média de pico e vale
Al	Alumínio
Al-9%Mg	Liga de alumínio e magnésio
Ag	Prata
Ag ⁺	Íon de prata
AgBr	Brometo de prata
As ₂ O ₃	Óxido de Arsênio
AZ91	Liga de magnésio
CH ₄	Metano
Co	Cobalto
Cr	Cromo
Cr ⁺⁶	Cromo hexavalente
CrMo	Liga de cromo e molibdênio
Cr ₂ C ₃ -25NiCr	Cermet de carbeto de cromo e níquel-cromo
Cr ₃ C ₂ -NiCr	Cermet de carbeto de cromo e níquel-cromo
Fe	Ferro
H	Átomo de hidrogênio
H ⁺	Íon de hidrogênio
H ₂	Gás hidrogênio

H ₂ O	Água
HCl	Ácido clorídrico
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HNO ₃	Ácido nítrico
MnS	Sulfeto de manganês
NaCl	Cloreto de sódio
Na ₂ NO	Nitrito de sódio
Nb	Nióbio atômico
Ni	Níquel atômico
NiCr	Liga de níquel e cromo
Ni-50Cr	Intermetálico níquel e cromo
Ni-TiC	Cermet de níquel e carboneto de titânio
Ni-(Ti,W)C	Cermet de níquel e carboneto de titânio e tungstênio
NiCrBSiFeW	Intermetálico de níquel, cromo, boro, silício, ferro e tungstênio
O	Oxigênio atômico
WC-Co	Cermet de carboneto de tungstênio e cobalto
WC-12Co	Cermet de carboneto de tungstênio e cobalto
WC-20Cr-7Ni	Cermet de carboneto de tungstênio, cromo e níquel
WC-12CoCr	Cermet de carboneto de tungstênio, cobalto e cromo
Zn	Zinco atômico

RESUMO

Revestimentos aspergidos termicamente se mostraram como uma opção promissora para proteção contra a fragilização por hidrogênio de materiais. No entanto, os mecanismos de aprisionamento de hidrogênio na camada aspergida ainda são desconhecidos. Além disso, a obtenção de revestimentos que propiciem uma proteção completa em componentes, contra a fragilização por hidrogênio e corrosão, é um desafio a ser alcançado. Neste trabalho, revestimentos de níquel e cobalto obtidos por HVOF foram estudados visando a proteção contra a fragilização por hidrogênio e a resistência à corrosão do aço API 5CT P110. A técnica de microimpressão foi aplicada nos revestimentos para determinação dos mecanismos de aprisionamento de hidrogênio. Esta técnica permite uma observação direta dos locais de aprisionamento de hidrogênio na microestrutura, tendo sido usada para elucidar o comportamento de hidrogênio na microestrutura de diversos materiais. Este é o primeiro trabalho onde a microimpressão é aplicada em revestimentos aspergidos. Também foram realizados ensaios de quantificação em massa de hidrogênio e ensaios de tração com introdução forçada de hidrogênio, para avaliação do efeito barreira dos revestimentos. Ensaios de corrosão foram realizados em NaCl 3,5 wt.% variando-se a espessura de camada e a rugosidade superficial dos revestimentos de níquel e cobalto. A realização destes ensaios propicia uma avaliação mais completa do desempenho dos revestimentos frente a corrosão e suas condições ideais de uso em serviço. Resultados mostraram que a espessura de camada é um fator mais determinante do que a rugosidade superficial no desempenho dos revestimentos frente à corrosão. Com relação à fragilização por hidrogênio, resultados mostraram que os revestimentos atuaram como barreira à passagem de hidrogênio, com alta capacidade de absorção de hidrogênio. Análises de microimpressão revelaram que o hidrogênio fica aprisionado de forma heterogênea ao longo da secção transversal, tendendo a se acumular junto a imperfeições e em interfaces entre passes na camada do revestimento. O uso da aspersão térmica contra a entrada de hidrogênio se confirma como potencial neste estudo. Além disso, o sucesso na aplicação da técnica de microimpressão na determinação dos sítios de aprisionamento de hidrogênio em camadas aspergidas revela o potencial da técnica para desvendar o comportamento de hidrogênio em revestimentos e materiais com microestrutura diferente dos metais sólidos convencionais.

ABSTRACT

Thermally sprayed coatings have shown to be a promising option for protection against hydrogen embrittlement of materials. However, the mechanisms of entrapment of hydrogen in the sprayed layer are still unknown. In addition, obtaining coatings that provide complete component protection against hydrogen embrittlement and corrosion is a challenge to be achieved. In this work, nickel and cobalt coatings obtained by HVOF were studied aiming the protection against hydrogen embrittlement and the corrosion resistance of API 5CT P110 steel. The microprint technique was applied to coatings to determine the mechanisms of hydrogen trapping. This technique allows a direct observation of the hydrogen trapping sites in the microstructure and is used to elucidate the hydrogen behavior in the microstructure of several materials. This is the first work where microprinting is applied on sprayed coatings. Hydrogen mass quantification tests and tensile tests with forced introduction of hydrogen were also carried out to evaluate the barrier effect of the coatings. Corrosion tests were performed in 3.5 wt.% NaCl by varying the layer thickness and surface roughness of nickel and cobalt coatings. The performance of these tests provides a more complete assessment of the performance against corrosion of the coatings and their ideal conditions of use in service. Results showed that the layer thickness is a more determining factor than the surface roughness in the performance of coatings against corrosion. With respect to hydrogen embrittlement, results showed that the coatings acted as a barrier to the passage of hydrogen, with a high capacity of hydrogen absorption. Microprint analyses revealed that hydrogen is entrapped heterogeneously along the cross section, tending to accumulate along with imperfections and at interfaces between passes in the coating layers. The potential of the use of thermal spraying against the hydrogen inlet is confirmed in this study. In addition, the successful application of the microprint technique in the determination of hydrogen trapping sites in sprayed layers reveals the potential of the technique to unravel the hydrogen behavior in sprayed coatings and in materials with microstructure different from conventional solid metals.

1 - INTRODUÇÃO

O aço API 5CT P110 é empregado na perfuração de poços de petróleo, em colunas de revestimento, cuja principal função é proteger as paredes do poço contra desabamentos durante a perfuração [1], [2]. Apesar de ser uma das mais importantes series de aços para tubulações, os aços da série P110 apresentam rápida degradação por corrosão [3] e apresentam susceptibilidade quanto à fragilização por hidrogênio [4]. A aplicação de revestimentos em tubos da série P110 se mostra como uma alternativa eficaz na melhora do desempenho frente à corrosão e frente à fragilização por hidrogênio deste material [5].

Dentre as opções de proteção de componentes da indústria de óleo e gás, a aspersão térmica vem recebendo destaque em estudos [6]–[9]. Nesta técnica, os materiais, são aquecidos e acelerados contra a superfície a ser revestida, atingindo-a no estado fundido ou semi-fundido. Ao se chocarem contra a superfície, as partículas do material achatam-se e aderem-se ao substrato originando revestimentos com estrutura em forma lamelar heterogênea, contendo óxidos, vazios e porosidades [10]. A aspersão térmica se destaca pela praticidade, pelo relativo baixo custo com relação a outros processos, pela possibilidade de se obter revestimentos nas mais variadas combinações de materiais (cerâmicos, metálicos, compósitos e poliméricos) [10], [11] e implica em menor impacto ambiental aliado à alta taxa de produção. Dentre as técnicas de aspersão empregadas, a aspersão térmica por HVOF (*high velocity oxygen fuel*) se destaca por apresentar os menores valores de porosidade e os maiores valores de adesão entre os revestimentos aspergidos [12]–[14]. Devido a essas características, revestimentos obtidos por HVOF apresentam excelentes resultados como barreira à entrada do eletrólito corrosivo [15].

Revestimentos aspergidos termicamente são empregados nas mais diversas aplicações, onde se destacam a proteção contra desgaste e corrosão [16]–[25], possuindo também crescente aplicação na proteção contra fadiga [26], [27] e oxidação [28]–[31]. O uso de aspersão térmica no reparo de componentes vem se mostrando uma opção eficiente e econômica [32]. A aplicação de aspersão térmica se expande também em componentes eletrônicos [33], células a combustível [34], [35], isolamento térmico [36], [37] e em aplicações biomédicas onde compatibilidade biológica é exigida [38], [39]. Estudos recentes mostram a aplicação e desenvolvimento de revestimentos aspergidos nanoestruturados [40]–[43], bem como estudos com revestimentos aspergidos superhidrofílicos [44]. No entanto, são encontrados poucos estudos

empregando revestimentos por aspersão térmica como proteção contra a fragilização por hidrogênio.

A fragilização por hidrogênio é um problema grave enfrentado na indústria de óleo e gás, onde perdas de propriedades mecânicas e falhas catastróficas são observadas em componentes como consequência deste fenômeno [4], [45], [46]. Historicamente, tem sido difícil encontrar uma solução definitiva para o problema, já que os mecanismos de atuação de hidrogênio nos materiais são bastante complexos e pouco compreendidos [47]. Em recente estudo, revestimentos de nióbio aplicados por aspersão térmica HVOF se mostraram eficientes como barreira à passagem de hidrogênio para substrato de aço API 5CT P110 [48], revelando-se uma opção promissora na proteção de componentes contra a fragilização por hidrogênio. Porém, não foram determinados neste estudo os mecanismos de aprisionamento de hidrogênio.

Dentre as técnicas de determinação de mecanismos de aprisionamento de hidrogênio em materiais, a técnica de microimpressão tem sido empregada com sucesso desde a década de 80, cuja metodologia foi apresentada pela primeira vez por Pérez e Ovejero-García [49]. Nesta técnica, uma amostra carregada com hidrogênio é coberta com uma emulsão nuclear de brometos de prata que, ao receber o hidrogênio, reduz os íons de prata que aparecem como partículas brancas sobrepostas na microestrutura, onde antes havia hidrogênio. A observação por MEV da microestrutura coberta por estas partículas permite uma observação direta da localização do hidrogênio na microestrutura do material [50].

A escolha do material de revestimento pode ser decisiva para uma proteção completa do substrato. Apesar de se mostrarem promissores na proteção contra a fragilização por hidrogênio do aço, revestimentos de nióbio HVOF apresentam baixa resistência a corrosão, e não atuam como barreira à passagem de eletrólito corrosivo [9], [51], [52]. Dentre os materiais de revestimentos para proteção de componentes, níquel e cobalto se destacam por apresentarem boa resistência à corrosão em diversos meios corrosivos [53], [54]. Além disso, níquel e cobalto apresentam temperaturas de fusão relativamente baixas às temperaturas de operação do processo de HVOF, o que propicia uma fusão mais eficiente das partículas, tornando os revestimentos menos porosos e conseqüentemente mais eficientes como barreira à entrada de eletrólito [15]. No que se refere à fragilização por hidrogênio, a aplicação e o estudo de materiais de revestimento mais nobres que o substrato se mostra favorável, já que existem estudos avaliando a possível associação da aplicação de revestimentos aspergidos de materiais menos no-

bres que o substrato, onde se observou a introdução de hidrogênio no material, passando pela camada, e contribuindo para fragilização por hidrogênio no substrato [55], [56].

Em estudo recente, revestimentos de níquel e cobalto aplicados por HVOF se mostraram eficientes na proteção contra a corrosão do aço API 5CT P110 [57]. Porém, características desses revestimentos como espessura de camada e acabamento superficial podem ser importantes no desempenho dos revestimentos de acordo com a morfologia e constituição dos mesmos. O comportamento mecânico dos revestimentos também pode ser crucial no desempenho em aplicações práticas [52]. Desta forma o desenvolvimento de revestimentos com propriedades ótimas em relação ao comportamento mecânico e frente à corrosão em conjunto com alto desempenho frente à fragilização por hidrogênio são ideais para proteção de materiais como aço API 5CT P110, em função dos tipos de degradação aos que esses materiais habitualmente estão sujeitos na indústria de óleo e gás.

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção de revestimentos de níquel e cobalto obtidos por aspersão térmica HVOF sobre o aço API 5CT P110, como proteção contra a fragilização por hidrogênio e corrosão do substrato. A morfologia, a microestrutura, as propriedades mecânicas, os mecanismos de aprisionamento de hidrogênio e os mecanismos de corrosão dos revestimentos de níquel e cobalto são estudados. A técnica de microimpressão é aplicada pela primeira vez em revestimentos aspergidos, com o intuito de revelar informações a respeito do mecanismo de aprisionamento de hidrogênio nas camadas.

2 - OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é estudar o efeito barreira à entrada de hidrogênio e de eletrólito corrosivo de revestimentos de níquel e cobalto por aspersão térmica HVOF sobre substrato de API 5CT P110, bem como, colaborar com o entendimento dos mecanismos de aprisionamento de hidrogênio e de corrosão dos revestimentos.

São objetivos específicos deste trabalho:

- Obter revestimentos com morfologia que favoreça o aumento da resistência a corrosão.
- Obter revestimentos que protejam contra a fragilização por hidrogênio.
- Usar a técnica de microimpressão para compreender os mecanismos de proteção dos revestimentos de níquel e cobalto obtidos por HVOF contra a fragilização por hidrogênio.

3 - REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Aço API 5CT P110

Segundo a norma API *Specification 5CT – Specification for Casing and Tubing* [1], o aço API 5CT P110 é um aço de alta resistência e baixa liga (ARBL), utilizado na perfuração de poços de petróleo. Dentro das classes de tubos de perfuração ele é classificado como *casing*, constituindo a chamada coluna de revestimento de poços. Apresenta boa resistência mecânica, tenacidade, relação entre resistência e peso, e soldabilidade [58], [59].

3.1.1. Colunas de revestimento

A coluna de revestimento de uma tubulação tem como principal função proteger as paredes do poço contra desabamentos durante a perfuração. Além disso, a coluna de revestimento apresenta as seguintes funções: evitar a contaminação da água potável dos lençóis freáticos; Permitir o retorno de fluido de perfuração à superfície; prover meios de controle de pressões de fluido; impedir a migração de fluidos das formações; sustentar equipamentos de segurança de cabeça de poço; sustentar outra coluna de revestimento; confinar a produção ao interior do poço [2]. A **Figura 1** mostra esquematicamente a coluna de revestimento e suas camadas.

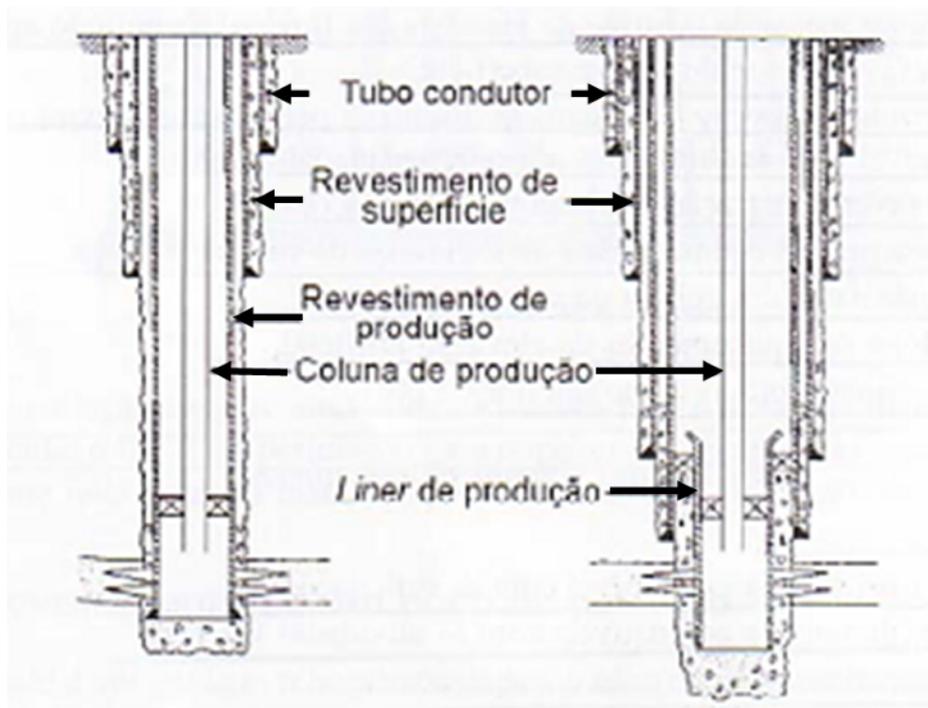


Figura 1. Representação esquemática da coluna de revestimento. Adaptado de [2].

A coluna de revestimento constitui uma das parcelas mais significativas de custo de perfuração de um poço de petróleo, sendo em torno de 15% a 20% do custo total em perfuração no mar, podendo chegar a 50% do valor da perfuração em terra [2]. Desta forma se torna imprescindível ao custo total da perfuração a escolha de materiais, com propriedades adequadas a esta aplicação, e que envolvam menores custos e melhores desempenhos.

3.1.2 Susceptibilidade do aço API 5CT P110 quanto à fragilização por hidrogênio e corrosão

Apesar de ser uma das mais importantes séries de aços para tubulações, os aços API apresentam ataque corrosivo em tempos curtos. No trabalho de Zhu [3], que avaliou a resistência à corrosão de tubos P110 e acoplamentos em alta temperatura e alta pressão simulados, fica evidenciada a susceptibilidade ao ataque corrosivo de aços da série P110 (**Figura 2**).



Figura 2. Ataque corrosivo em tubulação de aço da série P110. Adaptado de [3].

Também já foi evidenciada a susceptibilidade quanto à fragilização por hidrogênio de aços da série P110, sendo documentado o surgimento de trincas (**Figura 3**) [4] induzidas pelo hidrogênio. Desta forma, se tornam necessários estudos de alternativas que minimizem os danos causados neste material devido à fragilização por hidrogênio e à corrosão.



Figura 3. Trinca em acoplamento de série P110. Adaptado de [4].

3.1.3 Especificações do Aço API 5CT P110

Segundo a norma API *Specification* 5CT os únicos requisitos com relação a composição química para o aço API 5CT P110 são os teores máximos de fósforo e enxofre (0,03%). Já

com relação às propriedades mecânicas, a norma especifica os valores mínimos e máximos de tensão de escoamento, o limite de tensão mínimo e o alongamento, conforme é exibido na **Tabela 1**.

Tabela 1. Requisitos de propriedades mecânicas para o aço API 5CT P110 segundo norma API 5CT [1].

Grupo	Grau	Tipo	Alongamento %	Limite de Escoamento (MPa)		Limite de Tensão Mínima Mpa	Dureza	Espessura Específica	Variação de Dureza Permissível
				Mínimo	Máximo				
3	P110	-	0,6	758	965	862	-	-	-

3.2. Aspersão térmica

Aspersão térmica é o termo usado para definir um grupo de processos de aplicação de revestimentos metálicos ou não metálicos. Estes processos são agrupados em três principais categorias, de acordo com a fonte de calor empregado para aquecer o material de revestimento: aspersão à chama, aspersão a arco elétrico e aspersão à plasma. O material a ser revestido, que pode estar em forma de pós, varetas ou fios, é aquecido e projetado contra a superfície do substrato. As partículas em estado amolecido ou semifundido impactam e aderem na superfície e umas sobre as outras formando camadas com estrutura lamelar, onde a presença de óxidos e poros é inerente ao processo [10].

A **Figura 4** mostra um esquema do processo de aspersão térmica típico, com formação de revestimento com lamelas. Na **Figura 4** é possível observar diversos defeitos presentes nas camadas aspergidas, tais como partículas achatadas, descontinuidades, porosidades, partículas não completamente fundidas, entre outras. A **Figura 5** mostra uma imagem obtida por MEV da secção transversal de um revestimento obtido pelo processo de HVOF (*high-velocity oxygen-fuel*) [16].

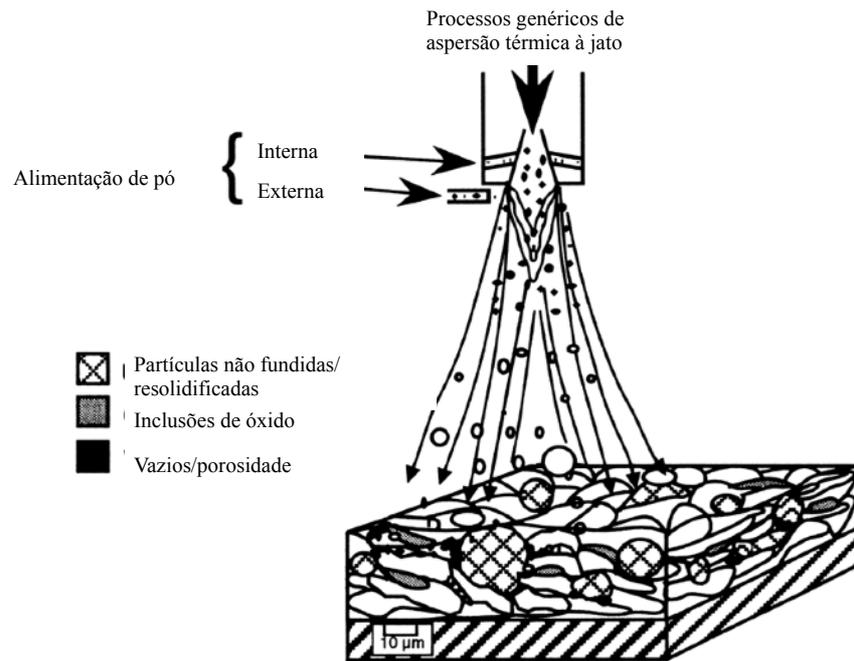


Figura 4. Desenho esquemático de um processo de aplicação de revestimento por aspersão térmica. Adaptado de [10].

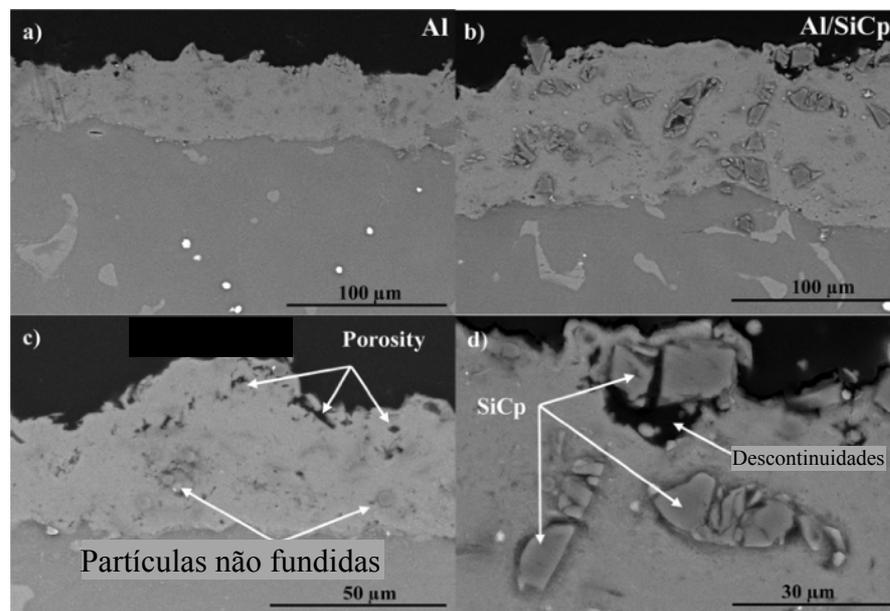


Figura 5. Características presentes nos revestimentos aspergidos: em (A) revestimento de Al aspergido, em (B) particulados de SiCp em matriz de Al, em (C) porosidades e partículas não fundidas e, em (D) descontinuidades. Adaptado de [16].

3.2.1 Avanços e vantagens dos revestimentos aspergidos

Devido às baixas energias de impacto das partículas dos processos a plasma, a arco elétrico e a chama convencional, os processos de aspersão térmica possuíam limitações nas aplicações, não sendo empregado em aplicações com solicitações severas. As baixas energias de impacto envolvidas nos processos levavam a baixas energias de coesão entre as partículas e baixas energias de adesão entre os revestimentos e o substrato, levando-os a apresentar baixa adesão e elevados índices de porosidade. Contudo, o advento de técnicas como o D-Gun e HVOF, foi possível se obter um grande avanço na qualidade dos revestimentos, especialmente no que se refere a diminuição da porosidade e aumento da coesão entre partículas, o que levou à grande aceitação dos revestimentos para aplicações de alta exigência de qualidade [10], [60].

Dentre as técnicas que propiciaram avanços em questão de propriedades dos revestimentos, está o processo de aspersão térmica HVOF (*high-velocity oxy-fuel*), cujo primeiro sistema voltado para aplicação industrial foi patenteado em 1983 [61]. No processo HVOF as partículas são projetadas em velocidades supersônicas, o que permite um maior ancoramento das partículas ao substrato, bem como maior achatamento das partículas umas sobre as outras o que promove redução de porosidade. Na grande maioria das aplicações a redução da porosidade é imprescindível para o bom desempenho do revestimento. Já o bom ancoramento do revestimento no substrato é desejável em qualquer aplicação [10], [62].

Devido à suas características inerentes aliadas aos avanços atingidos pela técnica, os revestimentos atualmente apresentam características que o tornam atraentes a diversas aplicações, inclusive em substituição a outros processos de obtenção de revestimentos. Podemos citar, dentre os principais benefícios da técnica de aspersão térmica, os que seguem:

1. Segundo Davis [10], a maior vantagem dos processos de aspersão térmica é a ampla variedade de materiais e combinações de materiais que podem ser utilizados para se obter os revestimentos: metais, ligas metálicas, cerâmicas, cermets, carbonetos, polímeros, revestimentos dúplex, entre outros.

2. Conseguem-se obter revestimentos robustos e espessos em altas taxas de deposição [6].

3. Os revestimentos são mecanicamente ligados ao substrato, não havendo fusão ou união metalúrgica com o substrato (ausência de zona de diluição) [57]. Desta forma, evitam-se alterações microestruturais na junção, o que poderia reduzir as propriedades do substrato e do revestimento. Além disso, essa característica possibilita aplicar materiais de revestimento metalurgicamente incompatíveis com o substrato, por exemplo, materiais com um ponto de fusão mais elevado do que o substrato [6].

4. Os componentes podem ser aspergidos com pouco ou nenhum pré-tratamento, e distorção é mínima.

5. Reconstrução e reparos de peças podem ser realizados por esta técnica com agilidade e baixo custo, evitando gastos maiores com substituição de componentes inteiros.

6. Revestimentos de aspersão térmica podem ser aplicados manualmente ou automaticamente [6].

3.2.2 Principais características dos revestimentos aspergidos

A formação do revestimento depende do impacto da partícula, do achatamento, da formação e do resfriamento da partícula achatada, da estratificação por sobreposição de partículas no substrato e, em seguida, nas camadas já depositadas. O resfriamento, o achatamento e a solidificação da partícula estão fortemente ligados, além de seus parâmetros de impacto (temperatura, velocidade, diâmetro, química da superfície e ângulo de impacto), à rugosidade do substrato, espessura e composição da camada de óxido, temperatura de pré-aquecimento e do movimento relativo entre a tocha e o substrato. Devido à grande quantidade de variáveis presentes na sua formação, os revestimentos obtidos por aspersão térmica possuem características mecânicas, metalúrgicas e microestruturais únicas, que não são observadas em nenhum outro material. Estas características afetam diretamente nas suas aplicações. Desta forma, a compreensão das características das camadas aspergidas, que por sua vez estão diretamente relacionados ao seu processo de formação, é de suma importância para o desenvolvimento de novas aplicações e para melhorar o desempenho dos revestimentos nas aplicações atuais [10], [60].

3.2.2.1 Oxidação de partículas

O contato de partículas metálicas com oxigênio em alta temperatura leva a uma oxidação das partículas. O teor de óxidos depende do material do pó, da temperatura, dentre outros fatores, mas virtualmente em todos os processos com presença de oxigênio, haverá oxidação de partículas. Uma fina camada de óxido pode se formar na superfície das partículas durante aspersão [63]. Conforme mostra **Figura 6**, uma parte dos óxidos existentes nesta camada superficial pode se espalhar para o interior da partícula por convecção [63], [64] deixando resíduos de óxidos no interior das partículas depositadas [65]. A **Figura 7** mostra dois modos de oxidação de partículas *in-flight*: formação de óxidos nodulares internos e formação de camada de óxido superficial. Nesta imagem também é representado o modo como os óxidos se distribuem no momento que a partícula atinge o substrato.

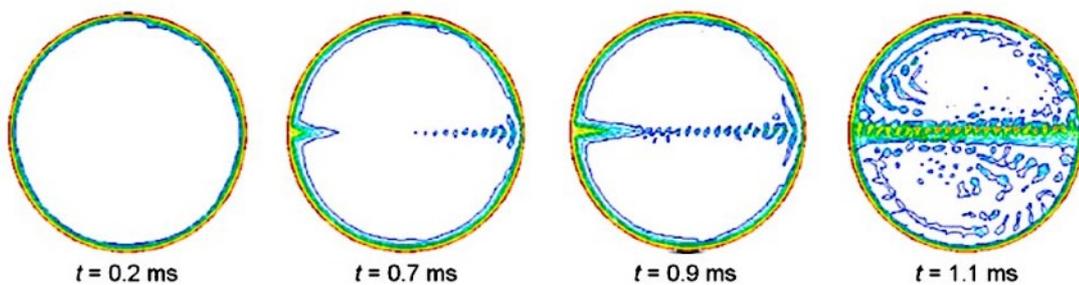


Figura 6. Convecção de óxidos da superfície para o interior de partículas *in-flight*. Adaptado de [64]

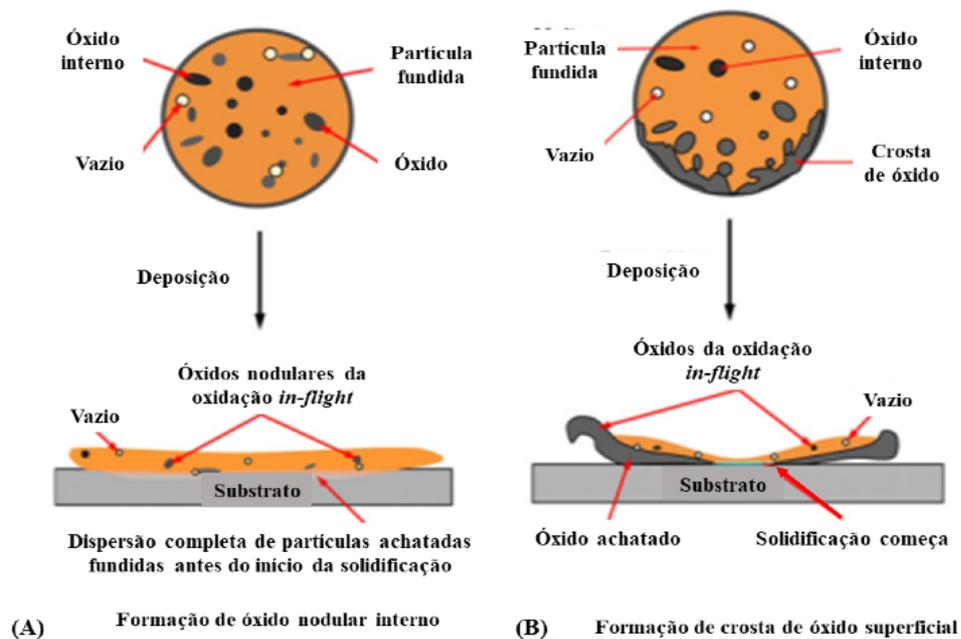


Figura 7. Representação esquemática da oxidação de partículas *in-flight*. Partículas fundidas e formação da partícula achatada com (A) óxidos nodulares internos ou (B) um invólucro de óxido de superfície. Adaptado de [65]

Um certo grau de oxidação é desejável em algumas aplicações. Foi demonstrado que os óxidos melhoram a resistência ao desgaste e aumentam a dureza do revestimento [64]. A resistência de um revestimento sob carga compressiva também é aumentada na presença de óxidos [66], [67]. No entanto, a presença de óxidos é danosa em algumas aplicações como contra corrosão. Estudos recentes [15], [68] mostram que os óxidos diminuem a resistência a corrosão de revestimentos, primeiramente por ser um caminho preferencial à passagem de eletrólito e também pela ocorrência de corrosão localizada nos contornos dos óxidos. A **Figura 8** mostra o contorno de óxido onde ocorreu corrosão preferencial, exemplificando o inferior comportamento frente a corrosão de materiais com maior conteúdo de óxidos [68].

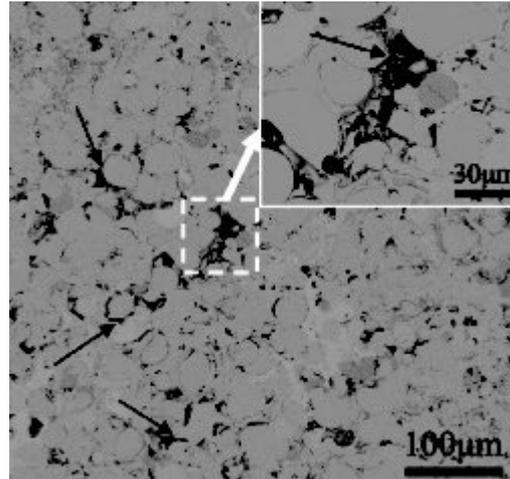


Figura 8. Corrosão preferencial ocorrida em óxidos existentes entre partículas não completamente fundidas de revestimento amorfo a base de ferro obtido por HVOF. Adaptado de [68].

A presença de óxidos em excesso pode também reduzir a força de coesão entre as partículas e as propriedades mecânicas dos revestimentos, o que pode afetar o desempenho dos revestimentos em solicitações de desgaste. Em estudo realizado com ligas ferrosas por HVOF foi constatado que os óxidos formados durante aspersão são locais preferenciais para surgimentos de trincas durante o processo de fratura dos revestimentos [69]. **A Figura 9** mostra trincas acompanhando óxidos de ferro existentes entre partículas achatadas do revestimento (indicadas por setas pretas).

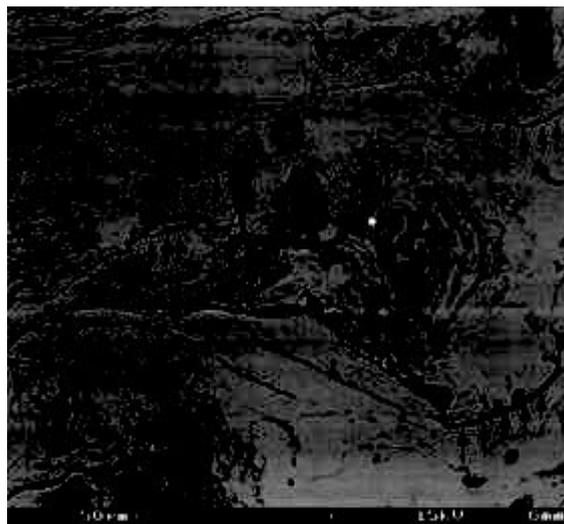


Figura 9. Trincas se propagam preferencialmente em óxidos entre lamelas de revestimentos ferrosos, obtidos por HVOF, quando submetidos a esforços mecânicos. Adaptado de [69].

3.2.2.2 Porosidades

A presença de poros está relacionada principalmente com a velocidade de impacto e efetividade de fusão ou amolecimento das partículas. Alta temperatura de partícula está relacionada com maior fusão do material de revestimento. Um revestimento com maior quantidade de partículas não fundidas terá maior quantidade de poros que um revestimento constituído de partículas completamente fundidas. Maiores velocidades de partícula são encontradas em revestimentos HVOF e D-Gun, que promovem a formação de revestimentos mais densos e compactos, com menor presença de poros [60]. A **Figura 10** mostra a secção transversal de um revestimento de nióbio obtido por processos a plasma (**Figura 10A**) [9] e de um revestimento de nióbio obtido por HVOF (**Figura 10B**) [70]. Observa-se as diversas regiões de porosidade no revestimento obtido a plasma (indicado por setas). Tais regiões de porosidade não são observadas no revestimento obtido por HVOF. Apesar do uso do mesmo material de revestimento, tais diferenças ocorrem devido as menores velocidades de partículas do processo a plasma que resultam em maiores níveis de porosidade.

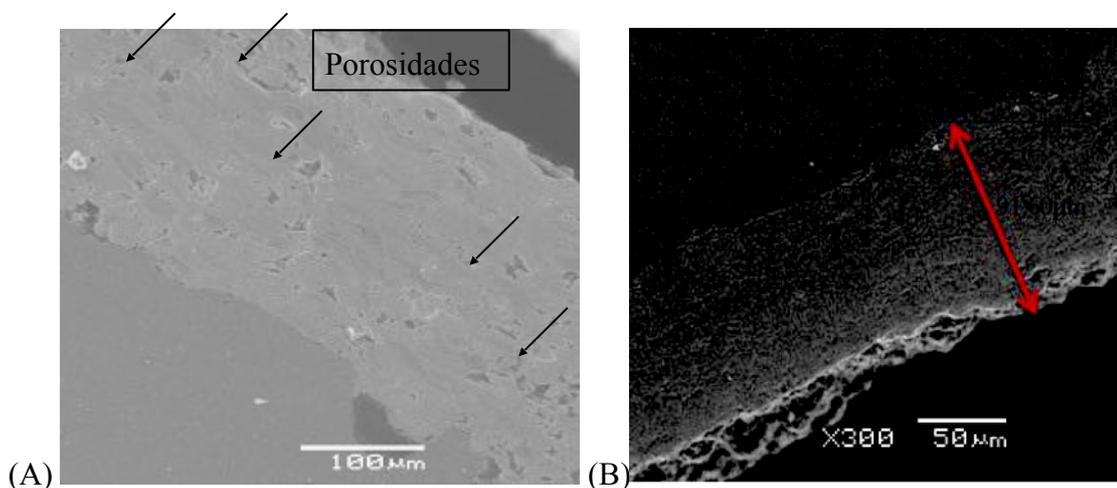


Figura 10. Revestimento de nióbio obtido por processo a plasma em (A) e obtido por processo HVOF, em (B). Adaptado de [9].

O teor de porosidade apresenta papel decisivo no comportamento frente a corrosão de revestimentos, já que elevado teor de porosidades bem como a presença de porosidades passantes aumentam as chances de contato entre o eletrólito e o substrato. Na **Figura 11** e na **Tabela 3** são exibidos curvas de polarização e valores de porosidade de um mesmo material (aço

inoxidável martensítico AISI 420) aplicado por diferentes processos de aspersão termica (aspersão a chama, arco elétrico e HVOF), obtidos em um estudo de Casteletti *et al.* [71]. Fica clara neste estudo a influência do processo de aspersão empregado para obtenção dos revestimentos no comportamento frente à corrosão dos revestimentos devido ao aumento do teor de porosidade, pois o HVOF resulta em revestimentos menos porosos, o que leva a melhor desempenho frente a corrosão.

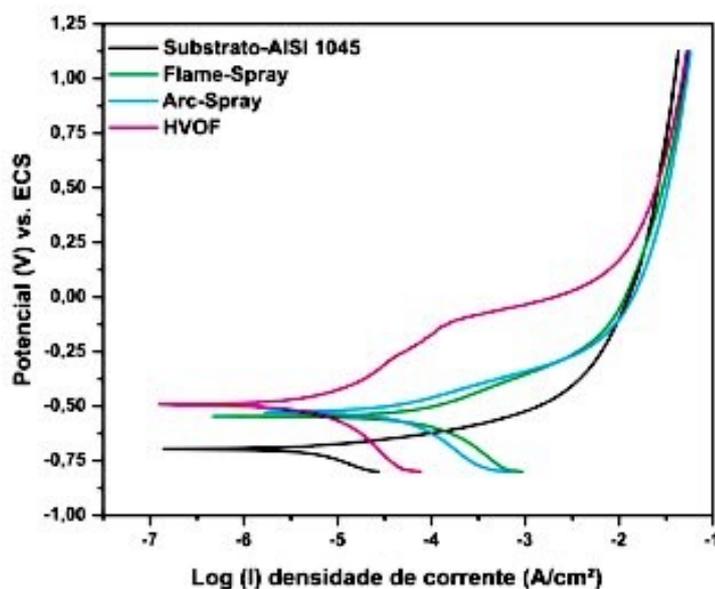


Figura 11. Curvas de polarização para o aço inoxidável AISI 420 aplicado por diferentes processos de aspersão sobre aço AISI 1045. Meio: água do mar (pH 8). Adaptado de [71].

Tabela 2. Valores de porosidade (e desvio padrão entre parênteses) para o aço inoxidável AISI 420 aplicado por diferentes processos de aspersão [71].

	Aspersão a arco elétrico	Aspersão a chama	HVOF
Porosidade %	13 (5)	17 (3)	6 (2)

Além da porosidade, a dureza é outra propriedade que afeta o desempenho dos revestimentos e pode ser controlada pela escolha do processo de aspersão e dos parâmetros empregados. No estudo de Casteletti *et al.* [71], citado anteriormente, são exibidos diferentes valo-

res de dureza para o AISI 420 dependendo do processo, sendo encontrado 615 +/- 55 HV para HVOF, 414 +/- 75 HV para aspersão a chama e 544 +/- 80 HV para aspersão a arco elétrico. Segundo o autor deste trabalho, os elevados valores de dureza estão relacionados aos menores valores de porosidade do revestimento obtido por HVOF, conforme **Tabela 2**.

3.2.2.3 Trincas

Dependendo da taxa de resfriamento das partículas na superfície do substrato também pode ocorrer o surgimento de trincas, tanto no revestimento, quanto no substrato. A presença de trincas é sempre indesejada, pois reduz as propriedades mecânicas dos materiais. Pré-aquecimento do substrato é uma das medidas que amenizam o surgimento de trincas. As propriedades do material de revestimento, bem como excessiva oxidação das partículas, também podem influenciar no surgimento de trincas no revestimento. Materiais frágeis tem maior tendência a formar revestimentos com trincas do que materiais dúcteis. A **Figura 12** mostra trincas surgidas em um revestimento de nióbio obtido por aspersão a plasma, onde o elevado teor de nitretos, hidretos e óxidos na camada favoreceu a formação das trincas [9].

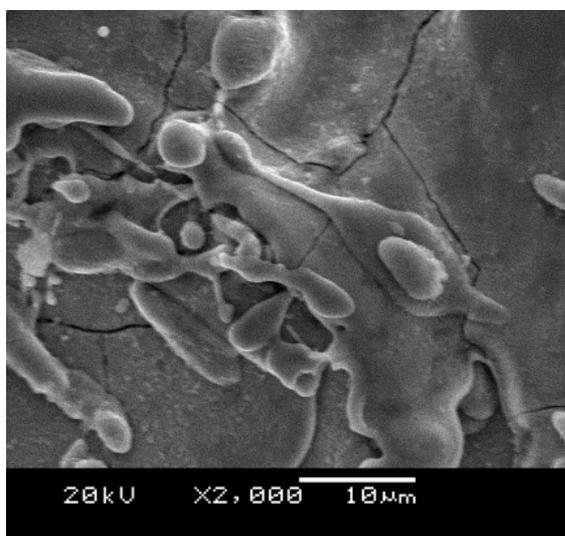


Figura 12. Trincas surgidas em revestimento de nióbio obtido a plasma. Adaptado de [9].

3.2.2.4 Anisotropia

A aplicação de revestimentos se dá por passes, formando uma estrutura lamelar e **anisotrópica** com óxidos presentes entre partículas e entre passes. A oxidação preferencial entre

passes pode ser observada na **Figura 13**, que mostra a secção transversal de revestimentos onde pó de níquel puro foi aplicado por HVOF [72]. As regiões mais escuras mostram presença de óxido de níquel formado durante o processo de aspersão, sendo que em algumas regiões existe uma concentração longitudinal de óxidos, conforme indicado por setas. A anisotropia microestrutural dos revestimentos afeta propriedades como dureza. Valores de dureza medidos em secção transversal são maiores que medidas de topo, conforme relatado por alguns autores [73]–[75]. Isto ocorre pois, em medidas realizadas em secção transversal há uma interação muito maior entre a indentação e óxidos, trincas, poros e interfaces, que em medidas de topo [76].



Figura 13. Revestimento de níquel aplicado por HVOF. Regiões cinza mostram oxidação formada durante aplicação do revestimento [72].

3.2.2.5 Tensões residuais

O modo de formação dos revestimentos aspergidos leva ao surgimento de tensões residuais ao longo da secção transversal. As tensões residuais existentes podem ser de origem térmica ou mecânica. Durante a aplicação do revestimento, partículas depositadas nos primeiros passes (próximas à interface com revestimento) sofrem maiores ciclos de resfriamento e aquecimento que partículas depositadas próximas a superfície, levando ao surgimento de tensões residuais de origem térmica [77], [78]. Da mesma forma essas camadas mais próximas a superfície sofrem maiores tensões devido o achatamento de partículas umas sobre as outras, o que leva ao surgimento de tensões residuais de origem mecânica nos revestimentos [79].

Além disso, transformações microestruturas no material de revestimento contribuem para a existência de tensões residuais [80].

No final do processo de obtenção do revestimento, o estado de tensão residual através de todo o sistema de revestimento/substrato é determinado pela superposição das tensões térmicas e mecânicas surgidas, juntamente com o estado de tensão de compressão no substrato, induzido durante o jateamento antes da pulverização. Isto é ilustrado na **Figura 14** de Lyphout *et al.* [80].

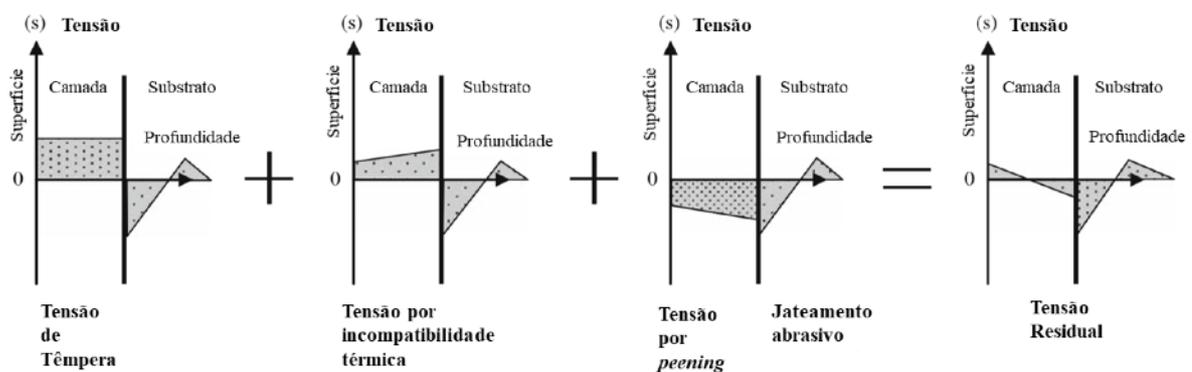


Figura 14. Representação esquemática da distribuição das tensões residuais no sistema de substrato/revestimento HVOF. Adaptado de [80].

3.2.2.6 Heterogeneidade

Heterogeneidade é uma característica intrínseca dos revestimentos aspergidos, em especial, heterogeneidade de composição química, de microestrutura e de propriedades mecânicas. Mesmo dentro de um mesmo processo, utilizando-se parâmetros idênticos, podem ser observadas variações na microestrutura e composição química. Por isto se torna necessário um controle rigoroso de operação dos equipamentos de aspersão e dos parâmetros para obtenção de revestimentos dentro das especificações de produto [81]. Em contrapartida, a heterogeneidade dos revestimentos possibilita a obtenção de revestimentos com propriedades variadas, o que possibilita seu uso nas mais variadas aplicações, em diferentes setores industriais [10].

A **Tabela 3.** mostra dados de desgaste abrasivo obtidos para o revestimento de WC-Co obtido por diferentes processos. Nota-se a significativa variação de valores especialmente quando se compara o revestimento obtido por processo a plasma com os obtidos por D-Gun e

HVOF, o qual apresenta taxas de desgaste abrasivo cerca de 20 vezes maior que os demais processos. Este resultado está diretamente relacionado com as características dos processos, já que os processos a plasma apresentam menores velocidades de partículas, e portanto, forças de impacto muito inferiores aos processos D-Gun e HVOF. Isso ocasiona menor coesão entre as partículas, o que leva a uma fácil delaminação das partículas e consequente desintegração do revestimento quando submetido a solicitações de desgaste. Desta forma, a escolha de processos D-Gun ou HVOF é recomendada para aplicações contra desgaste abrasivo [82]. Na **Tabela 3** observa-se também os valores de desgaste abrasivo para o Carbaloy 883 (WC-Co) sinterizado, onde percebe-se que os revestimentos obtidos por HVOF e D-Gun também superaram os similares sinterizados no que se refere a desgaste abrasivo.

Tabela 3. Valores de resistência ao desgaste abrasivo para diferentes processos de aspersão aplicando WC-Co [82]

Material	Tipo	Taxa de desgaste [mm ³ /1000 rev.]
WC-Co	Plasma	16,0
WC-Co	HVOF	0,9
WC-Co	D-Gun	0,8
WC-Co	Super D-Gun	0,7
Carbaloy 883	Sinterizado	1,2

a) Heterogeneidade microestrutural

Quando as partículas são aquecidas e impulsionadas contra a superfície do substrato, ao atingirem a superfície, elas podem estar no estado fundido, parcialmente fundido ou sólido. Isso depende de diversos parâmetros como temperatura de chama, temperatura de fusão dos pós, velocidade e temperatura de partícula [60]. Além disso, partículas fundidas podem ser fragmentadas durante o impacto na superfície. A presença dessas partículas pode afetar drasticamente as propriedades do revestimento. Oxidação excessiva de partes fragmentadas leva a uma menor adesão destas partículas quando achatadas formando o revestimento. Além disso,

a maior existência de interfaces e imperfeições é uma consequência intrínseca deste fenômeno [83], [84].

Transformações de fases e microestruturais em diferentes partículas, contribuem fortemente para a heterogeneidade microestrutural dos revestimentos. O grau de transformações de fase depende do calor transferido para as partículas no respectivo sistema de pulverização, da temperatura da chama, do combustível usado e do tipo de pó de aspersão [85]. Considerando que diferentes microestruturas apresentam diferentes propriedades mecânicas, a quantidade e disposição destes fatores pode afetar fortemente o desempenho do revestimento em serviço [60].

Porosidades, trincas, oxidação de partículas, entre outros itens explanados anteriormente contribuem para a formação de um material com heterogeneidade microestrutural em diversas escalas. Em suma, os materiais depositados apresentam uma hierarquia de microestruturas através de várias escalas de comprimento: nano-elementos, grãos micro-dimensionados contendo partículas achatadas em meso-escala e uma variedade de defeitos de nano, micro e meso-escalas compreendendo vazios, microfissuras e interfaces [60].

b) Heterogeneidade de composição química

Variações nas taxas de resfriamento das partículas metálicas também contribuem para a heterogeneidade de composição química dos revestimentos, pela formação de gradientes de soluto dentro de uma partícula. A heterogeneidade de composição química também está associada à oxidação das partículas [64]. Maior heterogeneidade é observada em revestimentos constituídos de ligas ou de misturas de materiais diferentes. No entanto, mesmo um revestimento constituído de um material puro, apresenta variação de composição química, especialmente pela reação do material formando óxidos, nitretos ou hidretos [52]. A **Figura 15** mostra uma imagem de secção transversal de um revestimento obtido por aspersão a plasma, onde a variação nos tons de cinza mostra a variação de composição química na secção transversal do revestimento.

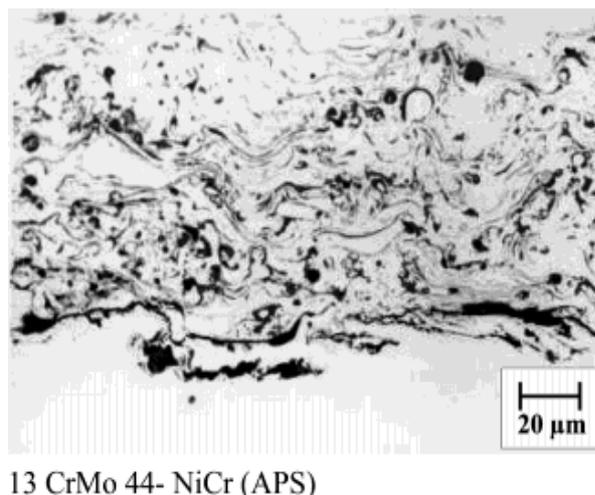


Figura 15. Heterogeneidade em um revestimento é notada pela variação de tonalidade cinza em imagem de secção transversal de revestimento obtido por processo a plasma. Adaptado de [28].

3.2.2.6 Outras características dos revestimentos aspergidos

Outra característica dos processos de aspersão é a ausência de fusão do substrato e a ausência da formação de liga entre o revestimento e o substrato, que também pode ser observada na **Figura 15**. Esta característica, que é citada como uma importante vantagem da aspersão térmica sobre a técnica de soldagem para obtenção de revestimentos, evita alterações microestruturais no substrato e subsequente redução nas propriedades mecânicas. Processos como soldagem, que envolvem fusão do substrato, causam alterações da microestrutura do componente naquela região, levando a uma alteração localizada de propriedades mecânicas.

Quando o processo de aspersão emprega pós como material de revestimento, a aspersão térmica apresenta características e vantagens inerentes aos processos de metalurgia do pó. Uma dessas vantagens é a capacidade de se obter revestimentos constituídos de materiais cermets. Cermets são materiais compósitos constituídos da mistura de material metálico (tal como Ni, Co, Cr ou Fe) juntamente com material cerâmico (tal como óxidos, carbonetos, nitretos). Este tipo de material possui ampla aplicação em solicitações contra desgaste, devido aos elevados valores de dureza atingidos pela presença dos materiais cerâmicos. Em geral, a adição de material metálico atua como uma matriz agindo como um ligante para as partículas de materiais cerâmicos.

A formação deste tipo de material não é possível por processos convencionais de fabricação como fundição ou conformação mecânica convencionais, contudo, processos de metalurgia do pó são eficientes para a fabricação de componentes a partir da mistura de pós de dois materiais diferentes. Desta forma é possível obter-se uma estrutura refinada constituída da mistura dos dois materiais, onde a dureza e a tenacidade podem ser balanceadas. A **Figura 16** mostra a microestrutura de um revestimento WC-Co obtido por aspersão a plasma, onde pode-se notar a presença de carbonetos de tungstênio dispersos na matriz metálica de cobalto [86].

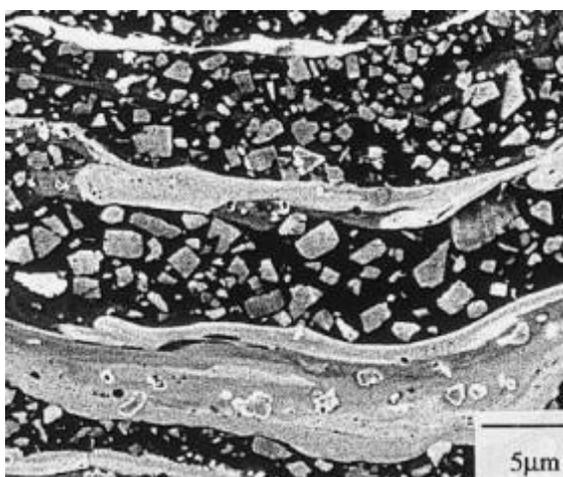


Figura 16. Revestimento de cermet de WC-Co, onde é possível se observar as partículas de carboneto dispersas em matriz metálica. Adaptado de [86].

3.3.3 Fatores que afetam na qualidade dos revestimentos

Nos processos de aspersão térmica, alguns fatores devem ser levados em consideração para que a qualidade do revestimento seja garantida. De um modo geral, as considerações mais importantes são as propriedades do material a ser aspergido, a preparação da superfície e a escolha do processo de aspersão e de seus parâmetros.

No que se refere a materiais de revestimento, deve-se levar em conta a composição química, as propriedades térmicas e as propriedades físicas tal como temperatura de fusão. No caso dos pós outras duas importantes características são a granulometria e a morfologia dos pós [11]. Para melhor fluidez dos pós no equipamento durante aplicação, morfologias esféricas como a exibida na **Figura 17** são desejáveis.

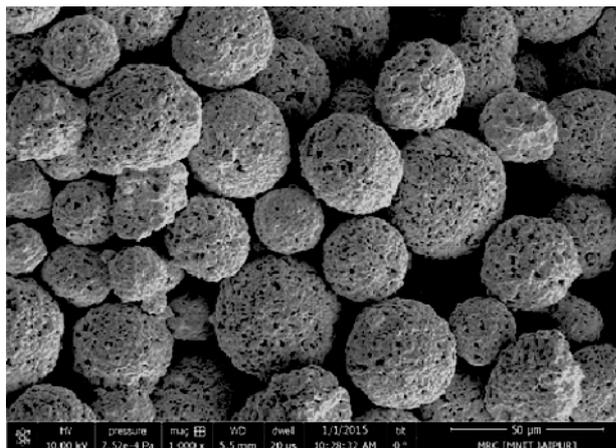


Figura 17. Morfologia esférica de pós de aspersão. Adaptado de [87].

A preparação prévia da superfície constitui-se na etapa com maior influência na resistência e na adesão do revestimento ao substrato, pois nela ocorre a eliminação de impurezas que possam diminuir a adesão. Além disso, nela ocorre a geração de rugosidade superficial (obtida por jateamento), principal responsável pelo ancoramento mecânico do revestimento no substrato [88].

A preparação da superfície compreende as seguintes etapas [88], [89]:

- Pré-limpeza da superfície: etapa de remoção de impurezas, óxidos, graxas, restos de revestimentos, incrustações borras e particulados grosseiros. Pode ser realizada através de processos mecânicos (jateamento abrasivo), processos químicos (decapagem) ou processos térmicos (queima).
- Obtenção de rugosidade no substrato: o processo de obtenção de rugosidade geralmente é realizado com jateamento abrasivo, cujo principal objetivo é de aumentar a adesão entre o revestimento e o substrato [90].
- Pré-aquecimento: empregado para evitar dilatação do substrato e subsequente surgimento de trincas. Também proporciona a volatilização de óleos ou graxas presentes na superfície.

Além da preparação superficial e do material escolhido, outro fator de grande importância na qualidade dos revestimentos é a escolha correta do processo de aspersão térmica e de parâmetros adequados. Os processos HVOF e D-Gun, como citados, apresentam os menores índices de porosidade e os maiores índices de densidade de revestimento, adesão com

substrato e coesão entre partículas, sendo, portanto, os de melhor qualidade para a maior parte das aplicações de alto desempenho como aplicações contra desgaste e contra corrosão. Porém em muitas aplicações onde materiais com ponto de fusão muito elevado devem ser aplicado, como aplicação de materiais 100% cerâmicos, os processos a plasma são mais adequados devido às elevadas temperaturas atingidas. Aplicação de revestimento por aspersão a chama e arco elétrico é muito utilizada onde alta taxa de deposição aliado a baixo custo são requeridas, como no caso de reposição de componentes [10], [82].

Com relação à escolha de parâmetros ótimos, inúmeros estudos procuram otimizar os parâmetros de aspersão para diferentes revestimentos [16], [17], [36], [91], [92], sendo que o uso de parâmetros variam muito dependendo do material de revestimento e do processo de aspersão. Ensaio de monitoramento de velocidade e temperatura de partícula vem surgindo nos últimos anos como auxiliares na busca de parâmetros ótimos, maiores detalhes sobre a influência dos parâmetros nas propriedades dos revestimentos são dados na seção 3.2.6.

3.2.3 Aplicações da aspersão térmica – aplicações gerais

Atualmente a aspersão térmica aparece em estudos e em aplicações industriais nos mais diversos setores, dentre os quais pode-se citar o setor aeroespacial, biomédico, de processamento químico, de mineração, indústria elétrica, automotiva, de papel e de celulose, entre outros. Esta seção e as próximas duas enfatizam algumas linhas de estudo atuais de aspersão térmica.

Dentre as principais áreas de estudo, a aspersão térmica aparece como uma opção ambientalmente limpa em substituição ao cromo duro [93], [94], já que este não pode ser aplicado em nenhum componente em indústrias da Europa, desde 2017. Revestimentos de cromo duro têm sido largamente utilizados na indústria para proteção de componentes contra a corrosão e ao desgaste; contudo seu processamento gera efluentes líquido e gasoso que contém cromo hexavalente (Cr^{+6}), que é altamente tóxico e carcinogênico, necessitando de um tratamento físico-químico antes de seu descarte [95].

No trabalho de Ibrahim [26], que estudou o comportamento em fadiga de revestimentos de WC-Co e de revestimentos de cromo duro, o revestimento de WC-Co apresentou um

desempenho em fadiga superior ao revestimento de cromo duro, devido às propriedades mecânicas superiores dos revestimentos de WC-Co. Já no trabalho de Takimi [95], que utiliza compósitos de WC-12Co, WC-20Cr-7Ni, Cr₂C₃-25NiCr e duas ligas metálicas, Ni-50Cr e NiCrBSiFeW depositados por HVOF, apenas o revestimento de Ni-50Cr teve valores de dureza inferiores aos de cromo duro, os outros revestimentos apresentaram maior dureza e melhor desempenho frente o desgaste adesivo em relação ao cromo duro.

Dentre as aplicações dos revestimentos, desgaste, erosão e aplicações tribológicas possuem grande destaque [96]. Dentre os estudos voltados ao desgaste, podemos citar os trabalhos de Amiriyan [96], Geng [97] e Enayati [98]. Estudos voltados à erosão são realizados por Ramesh [99], Mann [100] e Mahdipoor [101]. Materiais intermetálicos também possuem larga aplicação como material de revestimento aspergido [102], [103].

Novas técnicas de aspersão térmica com obtenção de camadas nanoestruturadas vêm sendo tema de estudos recentes. Xu aborda uma dessas técnicas chamada HVOF-SMB (high velocity oxygen-fuel flame supersonic microparticles bombarding), e estuda mecanismos de nanocristalização superficial [41].

Outra linha de aplicação e de estudo dos revestimentos obtidos por aspersão térmica é para a proteção contra a corrosão, especialmente de componentes da indústria petrolífera. As aplicações variam desde equipamentos utilizados na exploração e transporte de petróleo, até o refino de petróleo. A próxima seção explora detalhadamente trabalhos recentes nesta área.

3.2.4 Aplicações da aspersão térmica – corrosão

Recentemente, alguns trabalhos aplicando metais puros para proteção contra corrosão foram realizados. Em um desses trabalhos, [72] foram aplicados por HVOF revestimentos de níquel e cobalto puros sobre aço API 5CT P110. Em ensaios de polarização realizados em NaCl 3,5 wt.% (-200 mV a 1200 mV em relação ao E_{corr}) foi observado que o aço jateado apresenta os maiores valores de i_{corr} e os menores valores de R_p , quando comparados aos aços API revestidos. Além disso, o substrato de aço apresentou valores mais ativos de potencial dentre todos os sistemas estudados. Os revestimentos de cobalto apresentaram valores nobres de potencial de corrosão e valores de resistência à polarização maiores que o aço jateado, sen-

do semelhantes aos valores da curva de cobalto puro, evidenciando o efeito barreira do revestimento de cobalto. Contudo, os valores de i_{corr} apresentados pelo cobalto são aproximadamente os mesmos que do aço jateado, indicando que o cobalto tem uma corrente de corrosão semelhante a do aço que compõe o substrato.

Os revestimentos de níquel apresentaram melhoras no comportamento frente a corrosão do substrato, apresentando comportamento semelhante ao do níquel puro, apresentando valores de i_{corr} cerca de 100 vezes menores que o aço jateado, e valores de R_p cerca de 100 vezes maiores que o aço jateado, demonstrando que o revestimento de níquel aplicado por aspersão térmica é uma excelente opção de revestimento contra a corrosão para o aço API 5CT P110 [15].

A maior resistência à corrosão do aço API recoberto com níquel provavelmente está relacionada à escolha de pós com características adequadas (especialmente ponto de fusão baixos em relação à temperatura de operação do processo HVOF) levaram à produção de uma camada com baixa presença de defeitos, especialmente pela ausência de porosidades passantes, o que levou os revestimentos a atuarem como barreira à passagem de eletrólito. Em outros trabalhos, a influência da porosidade também teve reflexos no desempenho frente à corrosão dos revestimentos. No trabalho de Bezerra [104], onde é realizado a aplicação de uma liga NiCr por aspersão térmica, os baixos níveis de porosidades elevaram os valores da resistência a polarização dos revestimentos em relação ao substrato. Já em outro trabalho realizado por Souza Júnior [51], onde foram obtidos revestimentos de Nb e Nb-Fe por HVOF, grandes regiões de porosidade foram encontradas nos revestimentos, a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura. Esta porosidade teve reflexos no desempenho contra a corrosão, já que os revestimentos de nióbio aplicados sobre o aço tiveram desempenho muito inferior ao metal puro (nióbio) e apresentando valores de R_p e de i_{corr} semelhantes ao substrato.

Comparando os pontos de fusão do nióbio, 2468 °C, com os pontos de fusão do níquel, 1455° C, e do cobalto 1495° C, observa-se que as temperaturas de fusão do níquel e do cobalto são substancialmente inferiores às do nióbio [54]. Isto provavelmente foi a causa do melhor desempenho dos revestimentos obtidos nesse trabalho, já que as partículas de pó provavelmente tiveram uma fusão ou amolecimento muito maiores que no trabalho de Souza Junior. Este amolecimento ou fusão incipiente maiores provavelmente levaram à uma maior união

plástica das partículas no momento da formação dos revestimentos, bem como, deve ter levado a uma maior aderência dos mesmos ao substrato, resultando em revestimentos com maior compactação e melhor qualidade metalúrgica apresentando menos defeitos. No trabalho de Zhao *et al.* [105], a fusão ineficiente das partículas também é associada à menor eficiência do revestimento como barreira à passagem de eletrólito. Contudo, Zhao *et al.* indica a utilização de maiores temperaturas no processo de aspersão, o que é igualmente eficiente na fusão de partículas. Wang *et al.* [17] também associa a fusão ineficiente das partículas como um dos fatores de redução da resistência à corrosão de revestimentos HVOF.

No trabalho de Motta [9] foram obtidos revestimentos de nióbio sobre aço API 5L X65 pelo processo de aspersão térmica a plasma e variando parâmetros operacionais de corrente elétrica e número de passes. Neste trabalho o desempenho frente à corrosão dos revestimentos também foi muito inferior ao metal nióbio puro, sendo que os melhores resultados de densidade de corrente de corrosão foram cerca de 100 vezes maiores que o metal puro, e os piores resultados, atingiram cerca de 1000 vezes maiores que o nióbio puro, não apresentando melhora no comportamento frente à corrosão em relação ao substrato de aço API 5L X65. No trabalho de Motta além da elevada temperatura de fusão do nióbio, outra razão para o mal desempenho frente à corrosão dos revestimentos foi a escolha pelo processo de aspersão térmica a plasma (APS). O processo APS atinge velocidades 50% menores ao processo por HVOF o que acaba resultando em revestimentos com muito mais regiões de porosidade, comprometendo o efeito barreira dos mesmos. Em outros trabalhos também fica evidenciada a superioridade do processo HVOF quando comparado ao processo a plasma, em relação à menor quantidade de defeitos apresentada no recobrimento [102].

No estudo previamente realizado empregando-se níquel e cobalto [15], apesar de apresentarem melhora significativa em relação ao substrato, os revestimentos não apresentaram comportamento igual aos metais puros. Os revestimentos de níquel, por exemplo, não apresentaram passivação tão eficiente e, portanto, não apresentaram valores de densidade de correntes tão baixos quanto os do níquel puro. Esta diminuição do desempenho do revestimento de níquel, em comparação ao níquel maciço, que também foi apresentada pelo revestimento de cobalto, pode estar associada à presença de irregularidades superficiais no revestimento bem como à presença de óxidos no seu interior, que são característicos do processo. Tais de-

feitos poderiam acelerar mecanismos de corrosão localizada no revestimento, tal como é relatado por outros autores [91], [106].

Grande maioria dos estudos aplicando-se metais puros por aspersão térmica contra corrosão são empregados materiais como alumínio e zinco, que atuam como ânodo de sacrifício. Dentre estes estudos podemos citar o trabalho de Rodriguez [107], onde, durante a aplicação de revestimentos de alumínio por aspersão térmica, são empregados diferentes gases de transferência: ar comprimido, argônio e nitrogênio. O objetivo deste trabalho foi avaliar a condição que permitisse atingir a melhor proteção contra a corrosão marinha de instalações “*offshore*” em navios e/ou instalações industriais submetidas a meios corrosivos salinos. Todos os revestimentos estudados mostraram um potencial de corrosão que permite proteger catódicamente o aço. Contudo, os revestimentos depositados com o ar comprimido mostraram-se os mais protetores, seguidos pelos revestimentos obtidos com nitrogênio [107].

O estudo de metais ou ligas metálicas aspergidas como proteção à corrosão também é realizado por Saaedi *et al.* que obteve revestimentos de Ni-50Cr obtidos por HVOF [108], e Taltavull *et al.* estuda a liga de magnésio AZ91 [16].

O estudo do comportamento frente a corrosão de materiais compósitos aspergidos foi realizado por Karbasi *et al.* que obteve Ni-TiC e Ni-(Ti,W)C aplicados por HVOF [109]. Em geral, a aplicação de materiais compósitos é voltada para proteção contra o desgaste especialmente devido à presença de partículas duras. Contudo, a presença de tais partículas abrasivas pode diminuir a resistência a corrosão destes revestimentos. Apesar de se tratarem de materiais diferentes, a analogia pode ser realizada entre materiais cerâmicos existentes nestas camadas constituídas de cermets e óxidos presente nas camadas de níquel e cobalto do presente trabalho. Ambos materiais são cerâmicos e, portanto, interfaces entre eles e a matriz metálica podem acelerar mecanismos de corrosão, assim como representar um caminho para o eletrólito atingir o substrato.

Em aplicações onde resistência ao desgaste e resistência à corrosão são exigidos, a melhora no desempenho frente à corrosão de revestimentos protetivos contra o desgaste se faz necessário, como mostra o estudo de desgaste corrosivo de Fauchais e Vardelle [110]. Corrosão em altas temperaturas também possui destaque em estudos realizados nos últimos anos, como no trabalho de Chá [28], que avalia o comportamento frente à corrosão em alta tempera-

tura de revestimentos obtidos por aspersão térmica à plasma e HVOF, para proteção de superligas utilizadas em plantas de geração de energia.

3.2.5 Aplicações da aspersão térmica – fragilização por hidrogênio

Até o presente momento, poucos trabalhos abordam a aspersão térmica como opção para proteção contra fragilização por hidrogênio de metais. No estudo realizado por Vargas *et al.* [111], onde foram realizados ensaios de permeação eletroquímica amostras de AISI 1050 revestida com ligas de Ni e Cr aspergidas, os autores relatam a influência dos poros na difusividade de hidrogênio atuando como locais preferenciais para a recombinação de hidrogênio em forma molecular. Nestes locais o hidrogênio permaneceria preso e adsorvido e, portanto, sem condições de atingirem o substrato.

Já no trabalho de Noronha [52], que aplicou revestimentos de nióbio por HVOF, foi demonstrado de modo efetivo a atuação dos revestimentos contra a fragilização por hidrogênio do substrato de aço, a partir de curvas tensão deformação de amostras com e sem incorporação de hidrogênio. O material sem revestimento sofreu grandes perdas de ductilidade quando realizada incorporação prévia, em relação à situação sem carregamento de hidrogênio. Contudo, quando aplicado o revestimento na amostra, este atuou como barreira à entrada de hidrogênio, visto que mesmo com aplicação de introdução prévia de hidrogênio, o material com revestimento teve semelhante comportamento à amostra sem introdução de hidrogênio **(Figura 18)**.

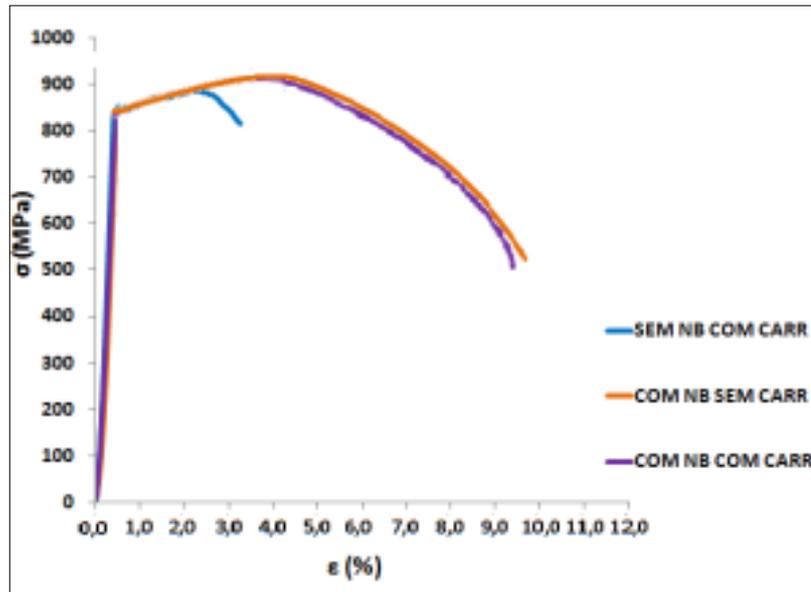


Figura 18. Curvas tensão-deformação de aço API 5CT P110, mostrando efeito barreira à entrada de hidrogênio de revestimento de nióbio obtido por HVOF. Taxa de deformação de $1,5 \times 10^{-3}$ mm/min [52].

No entanto, nos testes com incorporação de hidrogênio simultaneamente ao ensaio de tração, os revestimentos de Nb estudados por Noronha [52] não atuaram como barreira tão eficiente, visto que as amostras romperam na região elástica, mesmo com revestimento (**Figura 19**). Ao observar a superfície da amostra, após ensaio de tração, percebeu-se a presença de trincas na camada, às quais aumentavam em tamanho e quantidade na medida em que se aproximava da região de estrição. Como os revestimentos de aspersão térmica são relativamente frágeis, isso justificaria a presença de trincas durante a tração. A presença de trincas por sua vez permitiu a passagem de eletrólito até a superfície do aço, ocasionando a entrada de hidrogênio no material.

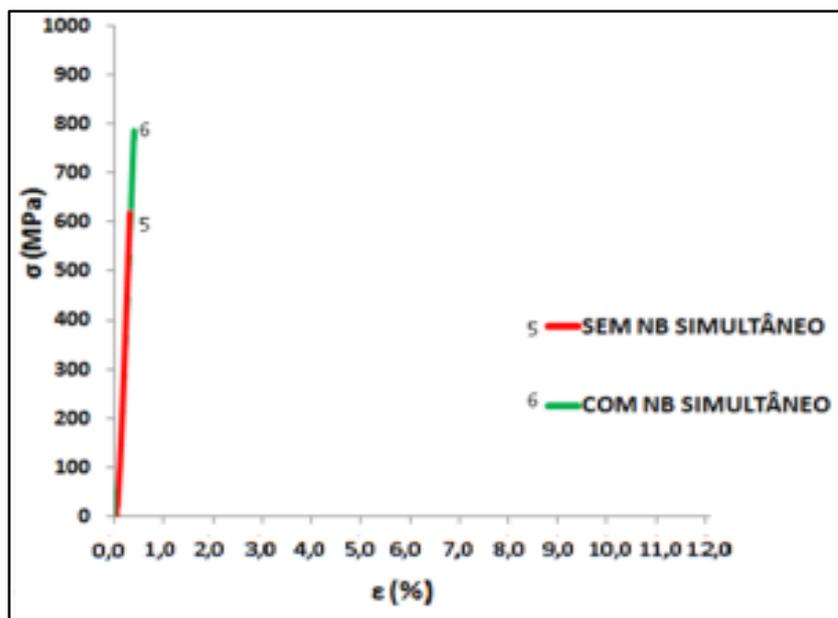


Figura 19. Em (A), Curvas tensão-deformação de aço API 5CT P110, com e sem revestimento de Nb, com incorporação de hidrogênio simultânea à tração [52].

Ao contrário do bom desempenho barreira à entrada de hidrogênio, o revestimento de nióbio não foi eficiente contra a corrosão do substrato, devido à presença de porosidades e de grande quantidade de óxidos, hidretos e nitretos nas camadas. No entanto, estes mesmos compostos foram citados como sítios para o aprisionamento de hidrogênio, promovendo assim o efeito barreira à entrada de hidrogênio nos materiais [52].

Outro fator que também pode influenciar no efeito barreira dos revestimentos, é a estrutura cristalina do material do revestimento. Estruturas cristalinas CFC, CCC e HC apresentam diferentes tamanhos de sítios intersticiais o que resulta em diferentes solubilidades de átomos como o hidrogênio [112]. Um último fator pode ter contribuído para o efeito barreira do revestimento de nióbio no trabalho de Noronha [52], seria uma possível formação de hidretos, visto que o Nb é um formador de hidretos [113].

Em outro estudo publicado também sobre revestimentos de nióbio obtidos por HVOF para proteção contra fragilização por hidrogênio do aço [48], ensaios de quantificação em massa de hidrogênio confirmaram acúmulo de hidrogênio no revestimento em comparação ao substrato. A **Figura 20** mostra o resultado de quantificação de H em massa, normalizado, onde pode-se ver que a quantidade relativa de H é 8 vezes maior que o substrato.

Quantidade Normalizada de Hidrogênio

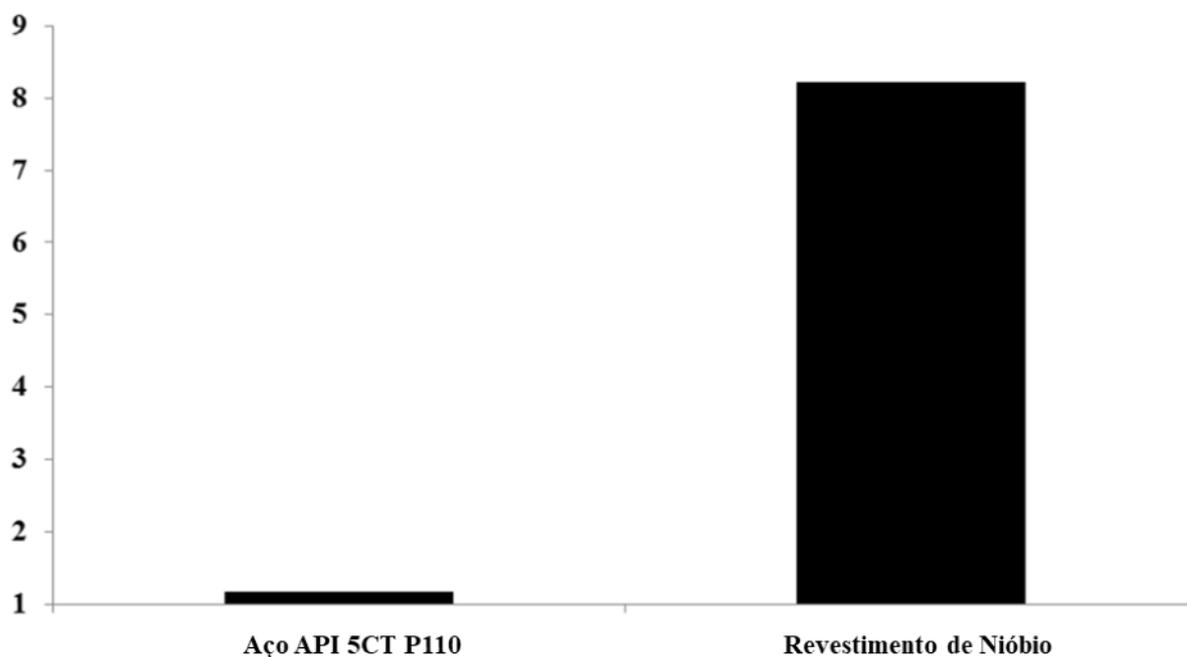


Figura 20. Quantificação em massa de hidrogênio normalizada em revestimento de nióbio e substrato de aço. Adaptado de [48].

Neste estudo os autores associaram o aprisionamento preferencial de hidrogênio nas camadas também devido à elevada rugosidade superficial dos revestimentos que poderiam facilitar a reação de recombinação de hidrogênio em sua forma gasosa. Também são citados como possíveis sítios de aprisionamento do hidrogênio interfaces presentes nas camadas, como interfaces entre partículas, entre passes da camada do revestimento, entre óxidos e na interface entre o revestimento e o substrato. No entanto, nenhum dos estudos realizados nos trabalhos citados apresentou ensaios que explicassem os mecanismos de aprisionamento de hidrogênio pelas camadas.

3.2.6 Monitoramento de velocidade e temperatura de partícula

Como foi visto na seção anterior, as propriedades dos revestimentos, como: porosidade, espessura e dureza, possuem relação direta com o desempenho na proteção contra corro-

são e fragilização por hidrogênio. As propriedades dos revestimentos por sua vez possuem relação direta com os parâmetros empregados na aplicação dos revestimentos. Estudos atuais vêm utilizando ensaios de monitoramento de velocidade e temperatura de partícula e relacionando estes resultados com os parâmetros de processo e as propriedades dos revestimentos [91], [114].

Dentre os equipamentos de monitoramento de partícula utilizados, destacam-se o Accuraspray-3G e o DPV 2000. O sistema de funcionamento desses dois processos e a comparação de desempenho dos mesmos pode ser vista no trabalho de Mauer [115]. Em ambos os equipamentos, a temperatura é adquirida por pirometria de duas cores, i.e., calculando a relação da energia irradiada em dois comprimentos de onda diferentes assumindo que as partículas possuem a mesma emissividade em ambas as bandas de cor. As velocidades das partículas são obtidas a partir da correlação cruzada de sinais que são registrados em dois locais próximos. O sistema DPV 2000 é único dentre os dois sistemas capaz de medir também o diâmetro da partícula [115].

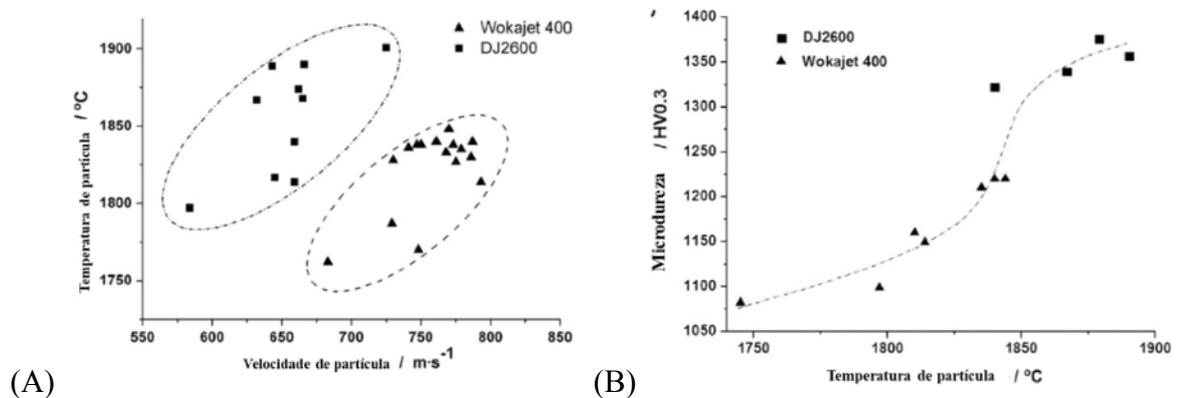


Figura 21. (A) Velocidade e temperatura de partícula para os sistemas Workajet 400 e DJ2600; (B) Influência da temperatura de partícula na microdureza de revestimentos. Adaptado de [114].

Com relação à porosidade, são citados a seguir os principais fatores de influência, a partir de mudanças de parâmetros do processo:

- Aumento de temperatura de partícula: em geral diminui a porosidade visto que ocorre uma fusão mais eficiente das partículas [91]. Este aumento de temperatura de partícula pode ser conseguido a partir das seguintes mudanças de parâmetros: utilização de que-

rosene como combustível ao invés de hidrogênio, por Piccas *et al.* [114]; ou pelo emprego de uma maior taxa de fluxo de combustível, exibido em outro trabalho de Piccas *et al.* [92].

- Aumento da velocidade de partícula: de modo geral também diminui a porosidade [91]. Isso provavelmente se deve a um maior achatamento e caldeamento das partículas durante a aplicação de revestimento. Conforme ilustrado no trabalho de Piccas *et al.* citado anteriormente nota-se que maiores velocidades de partículas são atingidas com o equipamento Workajet 400 (**Figura 21**). Contudo, esta alteração leva à redução na temperatura de partícula [114]. Já em outro trabalho, utilizando-se apenas querosene, o aumento da taxa de combustível levou ao aumento tanto da velocidade quanto da temperatura de partícula, o que demonstra-se interessante em revestimentos em que se deseja mínima porosidade [92].

3.3. Fragilização por hidrogênio

A fragilização por hidrogênio pode ser definida como um tipo de falha causada pela ação do hidrogênio em combinação com tensões residuais presentes e/ou tensões aplicadas, e que leva a uma redução na plasticidade, na tenacidade e na capacidade de carga do componente [116]. Usualmente, a fragilização por hidrogênio é classificada em três tipos [117]:

- Fragilização por hidrogênio interna (FHI): Causada pela absorção de hidrogênio no material a partir de uma fonte de hidrogênio de processo industrial emissor de hidrogênio (galvanização, decapagem, etc.), juntamente com tensão residual ou tensão aplicada externamente.
- Fragilização por hidrogênio associada ao ambiente (FHAA): Causada pela introdução do hidrogênio no material a partir de uma fonte relacionada ao ambiente em que o material trabalha (ambientes onde ocorre reação catódica), juntamente com tensão residual ou tensão aplicada externamente.
- Fragilização pela reação do hidrogênio (FRH): Fragilização irreversível causada pela reação do hidrogênio com o metal, como por exemplo, a formação de um hidreto estável.

3.3.1 Hidrogênio em metais

O hidrogênio na forma atômica penetra nos metais e, devido ao seu pequeno volume atômico, é capaz de se difundir rapidamente na rede cristalina. Sendo assim, qualquer processo que produza hidrogênio atômico na superfície poderá ocasionar absorção do mesmo. Grande parte do hidrogênio adsorvido na superfície é recombinado e liberado na forma de gás. Contudo, a porção de hidrogênio que penetra no material interage com o mesmo por uma série de mecanismos, resultando em diminuição de propriedades mecânicas do material que levam à fraturas frágeis e altamente danosas [118].

Dentro do material o hidrogênio procura se alojar em sítios preferenciais [116], sendo que ele pode se apresentar das seguintes maneiras:

- Dissolvido intersticialmente como hidrogênio atômico (H)
- Precipitado na forma de hidrogênio molecular (H₂)
- Precipitado na forma de diferentes compostos (CH₄, H₂O e hidretos metálicos) [119], [120].

Além disso, o hidrogênio pode-se encontrar dentro dos materiais preso em armadilhas. São exemplos de armadilhas defeitos cristalinos tais como contornos de grão, discordâncias, interfaces entre matriz e inclusões e outros locais onde a energia de interação com o hidrogênio é maior do que entre o hidrogênio e os espaços intersticiais da rede cristalina [121].

Em um sistema contendo diferentes tipos de armadilhas, pode-se classificá-las, como armadilhas reversíveis e irreversíveis, sendo que seu caráter reversível está diretamente relacionado com a energia de ativação necessária para remover o hidrogênio desta armadilha [117], [121]. Desta forma a remoção a partir de uma armadilha irreversível possui energia de ativação superior à das armadilhas reversíveis. Na literatura são encontrados valores de energia associados a diferentes armadilhas. Como exemplo, são expostos os seguintes valores para energias de armadilhas irreversíveis no ferro: interfaces entre matriz e partículas de carbonetos e de sulfetos (0,8 – 0,98 eV) e elementos dissolvidos no metal como oxigênio, estrôncio, cálcio e potássio (0,71 – 0,98 eV). Já como exemplos de armadilhas reversíveis: discordâncias (0,25 – 0,31 eV), contornos de grão (0,27 eV) e átomos substitucionais como níquel (0,083 eV), cromo (0,10 eV), manganês (0,09 eV), vanádio (0,16 eV) e titânio (0,27 eV) [117],

[120], [122]. Algumas armadilhas possuem valores variáveis de energia dependendo da coerência, tal como intersecção entre três contornos de grãos e precipitados de TiC, possuindo sua condição como reversível ou irreversível também variável [122], [123].

Os danos causados pelo hidrogênio nos materiais estão diretamente vinculados ao acúmulo de hidrogênio dentro do material. Neste contexto, a quantidade de armadilhas reversíveis e irreversíveis são um dado importante para compreensão dos mecanismos de fragilização. Armadilhas irreversíveis podem ser desejáveis em materiais pois o hidrogênio ali preso não causa danos nos materiais. Já com relação a materiais empregados como revestimentos barreira à entrada de hidrogênio, a maior quantidade de armadilhas de qualquer tipo pode ser algo desejável, já que o aprisionamento de hidrogênio na camada impediria sua passagem até o substrato (desde que o revestimento não sofra fragilização). Diversas técnicas podem ser empregadas para determinação de hidrogênio em materiais, algumas das quais trazem informações a respeito dos tipos de armadilhas presentes no material e são descritas a seguir.

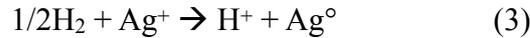
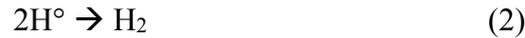
3.3.2 Técnica de microimpressão de hidrogênio

3.3.2.1 Princípio de funcionamento

Dentre as técnicas de determinação de mecanismos de aprisionamento de hidrogênio em materiais, a técnica de microimpressão (*microprint*) vêm sendo empregada com sucesso desde a década de 80, quando sua metodologia foi apresentada pela primeira vez por Pérez e Ovejero-García [49]. Nesta técnica, uma amostra carregada com hidrogênio é coberta com uma emulsão nuclear de brometos de prata que, ao receber o hidrogênio, reduz os íons de prata que aparecem como partículas brancas sobrepostas na microestrutura, onde antes havia hidrogênio. A análise por MEV da microestrutura coberta por estas partículas permite uma observação direta da localização do hidrogênio na microestrutura do material [124].

A redução de íons de prata a prata metálica, pelo hidrogênio desorvido da superfície, pode ocorrer por meio das reações 1, 2 e 3, sendo a equação (2) uma reação intermediária ou parcial, se completando com a reação (3).





A **Figura 22A** mostra um esquema com o princípio da técnica de microimpressão. O brometo de prata restante é lavado através da imersão da amostra em uma solução e, então, as partículas de prata remanescente na superfície indicam os sítios nos quais o hidrogênio foi aprisionado. Dessa forma, podem-se observar em MEV os pontos de maior concentração de hidrogênio, como ocorre na **Figura 22B**, onde se observa maior concentração de hidrogênio na fase ferrita de aço inoxidável duplex [49], [124].

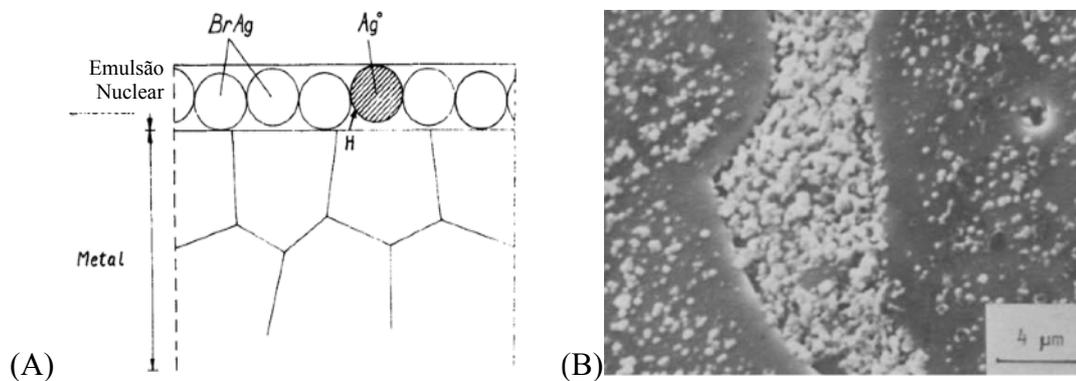


Figura 22. (A) Princípio da técnica de microimpressão (B) Imagem de MEV, após o uso da técnica de microimpressão indicando o acumulo preferencial de hidrogênio na fase ferrita de aço inoxidável duplex. Adaptado de [49].

3.3.2.2 Sensibilidade e resolução da técnica

A sensibilidade da técnica de microimpressão depende da eficiência da emulsão nuclear e está relacionada com o número de grãos de prata vistos por MEV e o número de átomos de hidrogênio que atravessam uma determinada área de emulsão. A eficiência da emulsão está ligada ao seu processo de fabricação [124].

Além dessa variável, que está além do controle do experimentador, sabe-se que a aplicação de emulsões nucleares em camadas monogranulares deixam de 15 a 20% da superfície descoberta por cristais AgBr, devido a interstícios entre cristais esféricos [125]. Alguns átomos de hidrogênio estão destinados a atravessar esses interstícios sem interagir com os cris-

tais de AgBr e, por fim, é difícil obter uma estimativa teórica da sensibilidade. No entanto, é possível encontrar as condições experimentais apropriadas para cada emulsão, de modo que uma correlação possa ser estabelecida entre o fluxo de hidrogênio e o número de grãos de prata observados.

O poder de resolução da técnica é dependente do tamanho dos cristais de prata e da espessura da emulsão formada, sendo inversamente proporcional a ambos os fatores (**Figura 23**). A formação de uma monocamada de emulsão nuclear com tamanho de cristais apropriado é fundamental para a precisão da técnica [124].

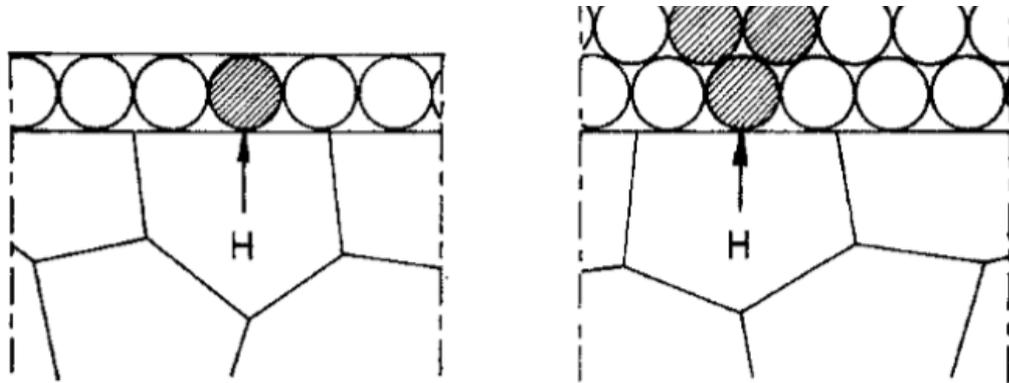


Figura 23. Efeito da espessura da emulsão de AgBr na resolução da técnica de microimpressão. Adaptado de [124].

A emulsão AgBr produz uma corrosão nos aços carbono e de baixa liga. Essa corrosão mascara a microestrutura e dificulta a resolução, além de apresentar falsas imagens de prata. Para contornar o problema, alguns autores [50] aplicam uma camada de película fina de *collodium*, depositada na superfície antes da emulsão nuclear. Embora tenha sido comprovado que o *collodium* não altera a difusão de hidrogênio, em alguns casos este não se mostrou eficiente para evitar a corrosão no aço de baixo teor de carbono. Para tanto vem sendo aplicado com sucesso NaNO_2 como um inibidor de corrosão, diluído junto à emulsão nuclear [50].

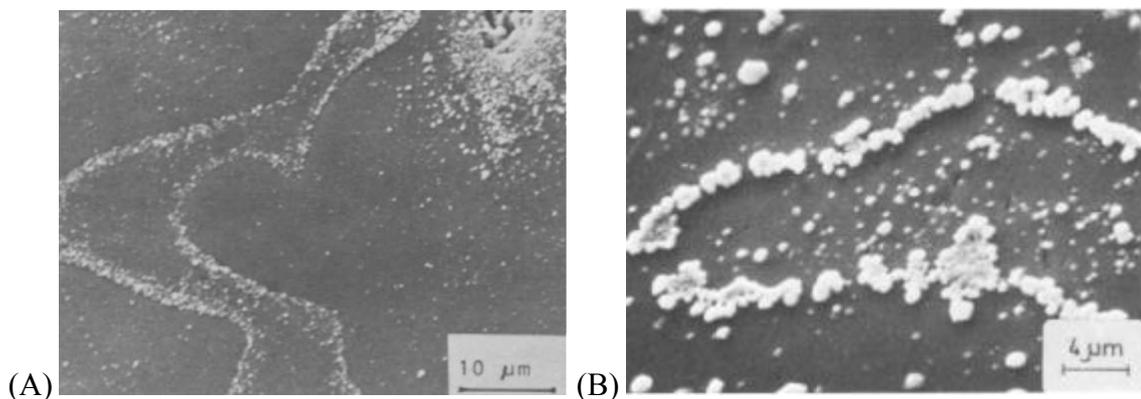
O efeito da umidade na eficiência da técnica de microimpressão, em especial seu controle durante a atuação da emulsão nuclear foi alvo de estudo realizado por Hichitani *et al.* [126]. Neste trabalho, o aumento da umidade durante execução do ensaio aumentou o número de partículas de prata em uma mesma amostra carregada e iguais condições. Tal resultado

demonstra a necessidade do controle de umidade durante a execução de ensaios de microimpressão.

3.3.2.3 Aplicações

Ovejero-García, em conjunto com outros autores, vêm publicando trabalhos empregando esta técnica desde a década de 80 até os dias atuais [49], [50], [127], [128]. Trabalhos recentes utilizando a técnica vêm sendo realizados por outros autores [126], [129]–[131]. Nestes estudos nota-se uma grande abrangência de materiais estudados, proporcionando avanços na compreensão dos mecanismos de aprisionamento de hidrogênio nos materiais metálicos.

A presença de hidrogênio junto a defeitos, tal como inclusões, contornos de grão e interfaces é frequentemente observada por microimpressão. A **Figura 24A** mostra imagens acúmulo de prata nos contornos de grão e em precipitados, revelando concentração preferencial de hidrogênio nestas regiões [49]. O posicionamento das partículas em tais defeitos foi observado também em outro estudo de aço inoxidável [124], como mostra a **Figura 24B**, evolução de hidrogênio na interface entre fases γ - δ , e **Figura 24C**, interface entre matriz e inclusão. O acúmulo de hidrogênio próximo à inclusão de MnS (**Figura 24D**) também é encontrada no trabalho de Asher [130], que estudou corrosão sob tensão de dutos de transferência de óleo.



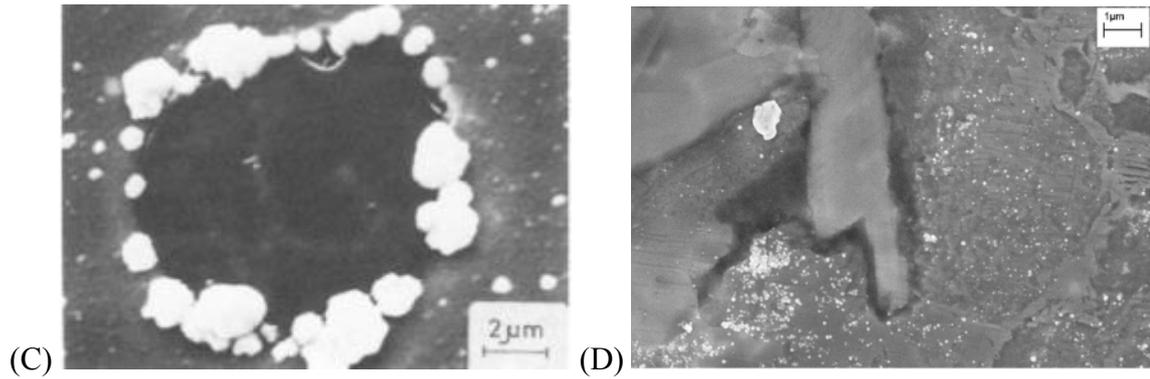


Figura 24. Detecção de acúmulo preferencial de hidrogênio por microimpressão usando MEV nos contornos de grãos e ao redor de precipitado em (A) na interface entre fases em (B), em interface inclusão-matriz em (C) e próximo a inclusão de MnS em (D). Adaptado de [49], [124], [130].

O acúmulo de prata em contornos de grão também foi observado em aço inoxidável austenítico 304L sensibilizado [124] (**Figura 25A**), em níquel policristalino (**Figura 25B**), onde a difusividade de hidrogênio foi estudada em amostras com diferentes tamanhos de grão [132], em aço de baixo carbono [133] (**Figura 25C**) e no aço inoxidável duplex estudado por Yalçi *et al.* [134].

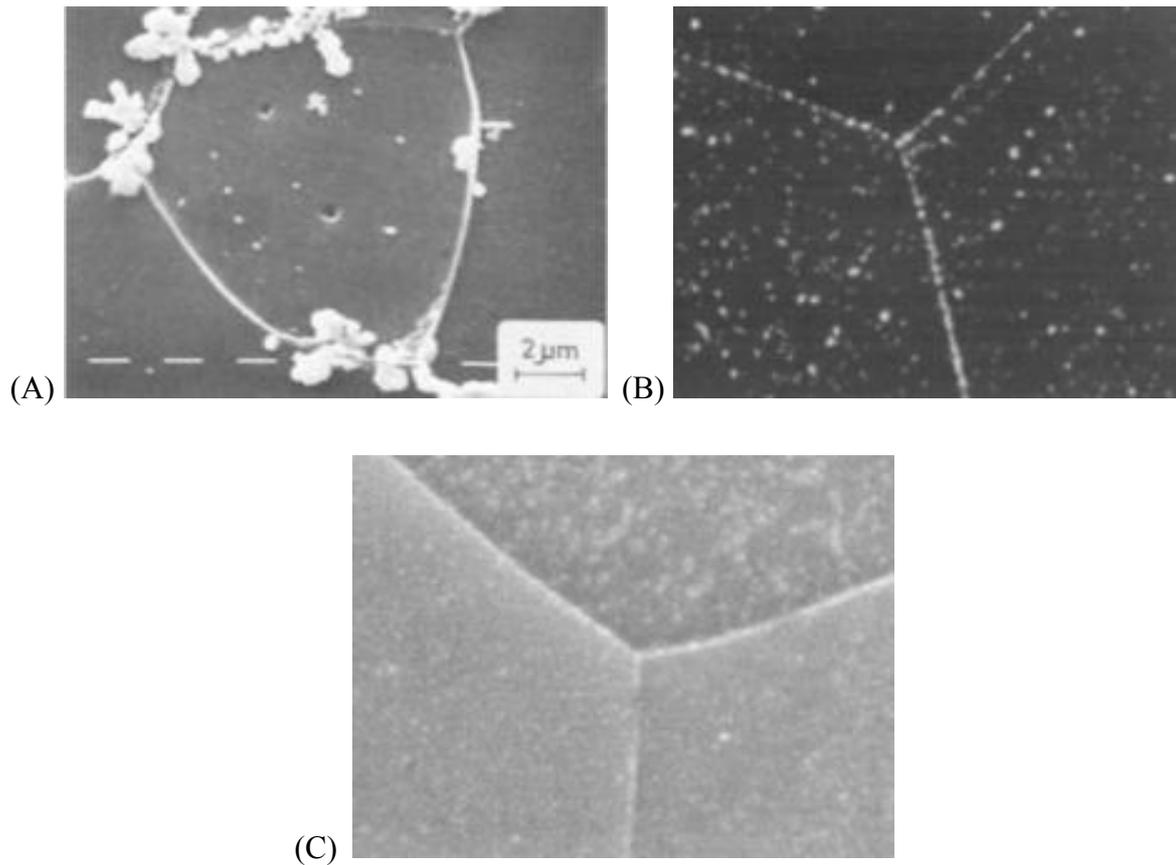


Figura 25. Imagens de MEV mostrando acúmulo de prata em contornos de grão de amostras submetidas a microimpressão. Em (A), aço inoxidável austenítico sensibilizado [124]. Em (B), níquel policristalino [132]. Em (C) aço de baixo carbono [133].

O posicionamento preferencial de hidrogênio em linhas de deslizamento foi observado em alguns estudos de microimpressão, como aparece na **Figura 26A** de aço inoxidável austenítico [124]. Hidrogênio aprisionado em discordâncias e se movendo por linhas de deslizamento foi observado em níquel por técnica de microimpressão (**Figura 26B**) [135].

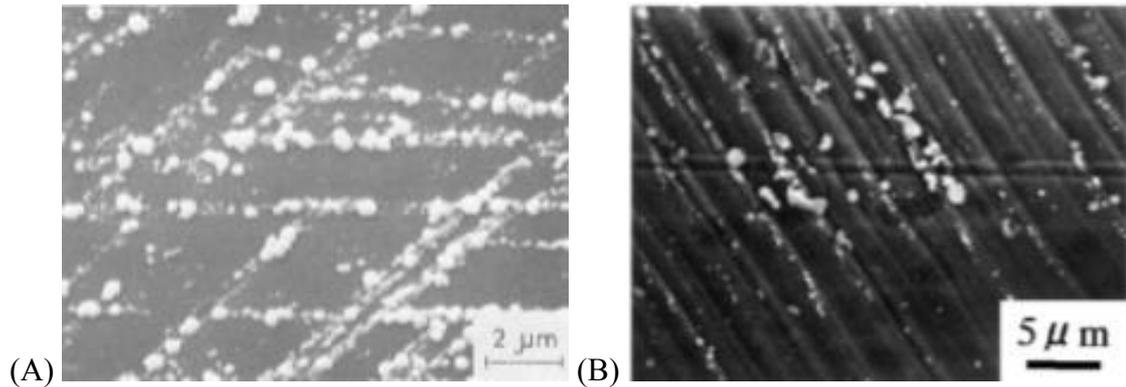


Figura 26. Detecção de hidrogênio em linhas de deslizamento por técnica de microimpressão de materiais deformados: Em (A) no aço inoxidável austenítico [124]. Em (B) no níquel. MEV. Adaptado de [135].

A relação entre a taxa de resfriamento e o acúmulo de hidrogênio na microestrutura do mesmo é demonstrado no estudo de Luppo *et al.* [127] em aço martensítico (**Figura 27**). Observou-se que o aço temperado sem revenimento (**Figura 27A**) apresentou grande quantidade de hidrogênio aprisionado entre as ripas de martensita. No mesmo material, porém com revenimento a 453 K, partículas de prata dispersas e em menor quantidade foram observadas (**Figura 27B**). Este estudo mostra que, além da microestrutura, o nível de alívio de tensões do aço afeta a forma como o hidrogênio se distribui no material. Em outro estudo realizado por Luppo *et al.* [136], também foi encontrada prata nas interfaces existentes na martensita. Os autores concluíram que a microimpressão não só mostra o acúmulo preferencial de grãos de prata em imperfeições que atuam como armadilhas, como também revela variações de hidrogênio em diferentes microestruturas.

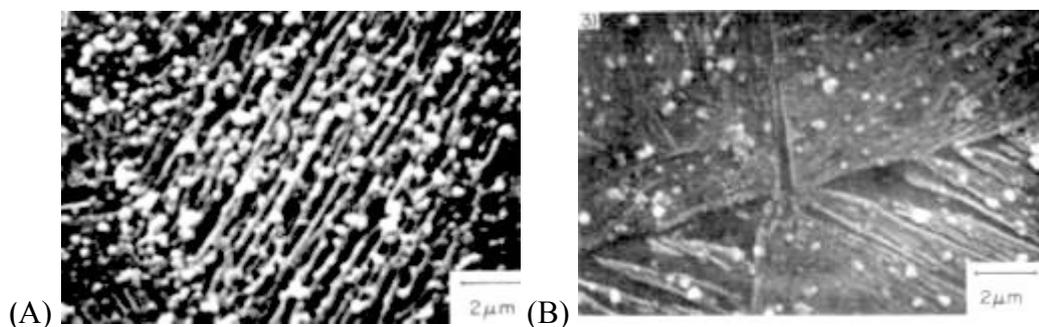


Figura 27. Distribuição de prata em aço martensítico sem revenimento (A) e revenido a 453 K (B). Adaptado de [127].

Diferentes concentrações de prata possibilitaram a identificação de fases mais suscetíveis ao acúmulo de hidrogênio em alguns estudos em aço inoxidável [49], [131] e em estudo de aços TRIP [137], onde foi observado acúmulo preferencial de hidrogênio na austenita retida (Figura 28).

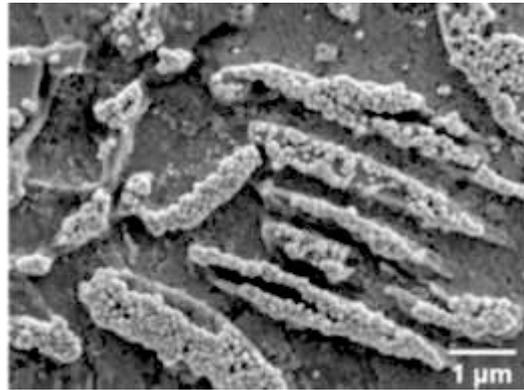


Figura 28. Acúmulo de prata preferencial em austenita retida de aços TRIP. Imagem de MEV em amostra com microimpressão. Adaptado de [137].

Um local preferencial de acúmulo de hidrogênio que foi visualizado em diversos trabalhos em aço pela técnica de microimpressão foi entre interfaces cementita-ferrita na perlita. A Figura 29A mostra o acúmulo nestas regiões encontrado por Ichitani e Kanno [133] e a Figura 29B mostra um resultado semelhante encontrado por Kuramoto e seus colaboradores [138].

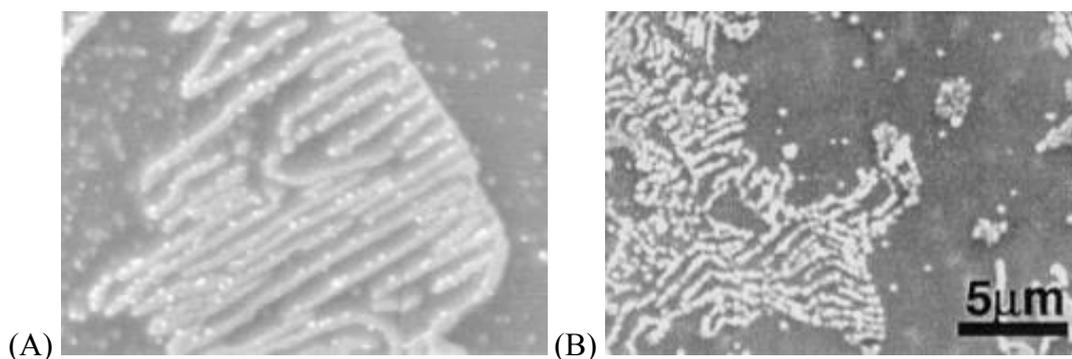


Figura 29. Concentração preferencial de hidrogênio em interfaces ferrita-cementita na perlita de aço. MEV após microimpressão. Adaptado de [133], [138].

A distribuição de hidrogênio na microestrutura de materiais sob solicitações mecânicas foi alvo de alguns trabalhos com microimpressão, como no estudo de Yoshioka *et al.* [139],

que analisou o comportamento de hidrogênio em γ -TiAl durante crescimento de trinca. Resultados mostraram acúmulo preferencial de prata junto à trinca em propagação (**Figura 30**), tal resultado é relacionado a tensão triaxial existente na região. Maior acúmulo de hidrogênio em regiões mais tensionadas na microestrutura de aços também é relatada no trabalho de Ohmisa *et al.* [140] que realizou microimpressão em amostras após serem submetidas a ensaios de tração e de dobramento.

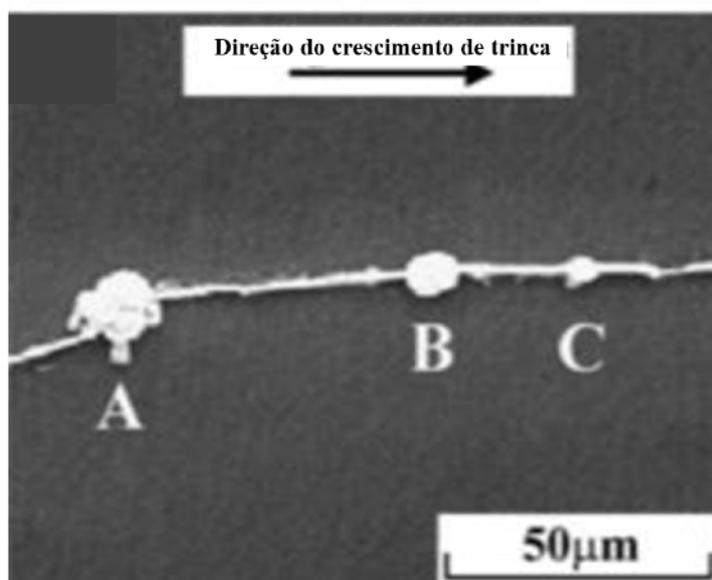


Figura 30. Acúmulo de prata ao longo de trinca submetida a ensaio de carga sustentada. Adaptado de [139].

A visualização da difusão de hidrogênio por microimpressão em amostras com trinca em crescimento por fadiga foi realizada por microimpressão em alguns estudos [141], [142]. A localização preferencial de hidrogênio ao redor da trinca em fadiga foi claramente observada no estudo de Matsunaga *et al.* [142] em aço inoxidável 304, conforme mostra a **Figura 31**. Um dos principais objetivos alcançados pelos autores deste trabalho, foi identificar os mecanismos de propagação de trincas em fadiga por meio da microimpressão.

A comparação entre a imagem de microimpressão (**Figura 31A**) e a imagem da microestrutura (**Figura 31B**) revelou que, além do hidrogênio se concentrar ao redor da trinca em fadiga, as partículas de prata aparecem alinhadas paralelamente às bandas de deslizamento de fadiga. o resultado indicou que as bandas de deslizamento, ocasionada pela deformação

plástica do material, funcionam como um caminho onde o hidrogênio se move preferencialmente.

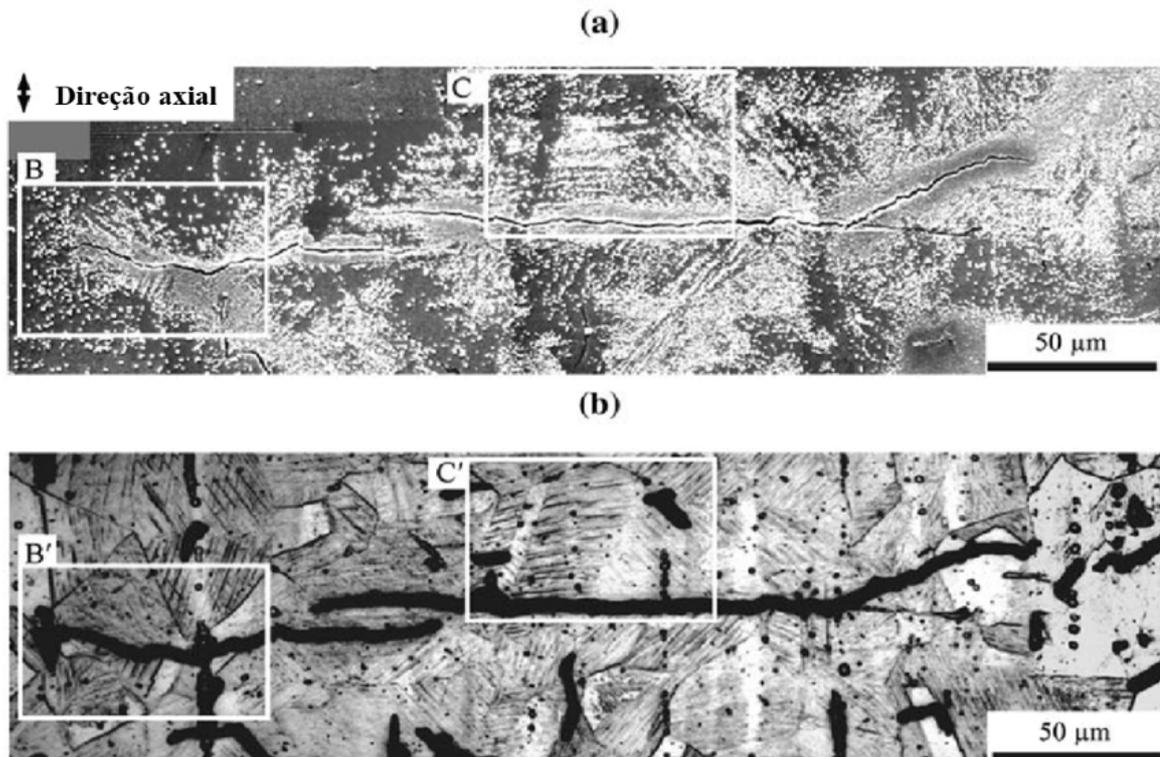


Figura 31. (A) Acúmulo de hidrogênio ao redor de trinca em fadiga. MEV após microimpressão. Em (B) imagem mostrando a microestrutura da região. Adaptado de [142].

No estudo de Momotani *et al.* [143], a microimpressão realizada em aço martensítico de baixo carbono com diferentes taxas de deformação, durante ensaio de tração, revelou diferentes distribuições de prata na microestrutura (**Figura 32**). Neste estudo conclui-se que o hidrogênio tende a se acumular nas interfaces, como em contornos de grão (**Figura 32A**), porém, quando o ensaio de tração é realizado em taxas de deformação mais elevadas, o hidrogênio fica distribuído uniformemente porque não existe tempo suficiente para o hidrogênio se acumular em locais específicos durante o teste de tração (**Figura 32B**).

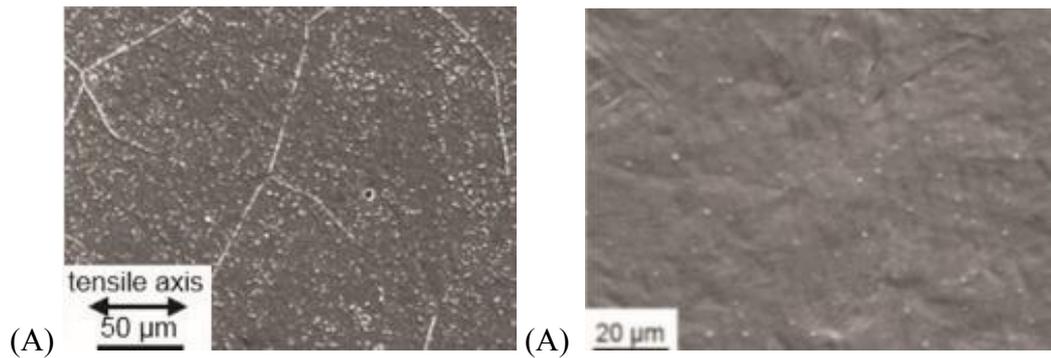


Figura 32. Imagens de microimpressão. Em (A), amostra tracionada com $\dot{\epsilon} = 8,3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ e em (B), com $\dot{\epsilon} = 8,3 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$. Adaptado de [143]. MEV.

Diversos trabalhos aplicando microimpressão em ligas de alumínio sob deformação foram realizados no Japão [129], [144]–[146]. Dentre eles, o estudo de aços TRIP (*Transformation Induced Plasticity*) e TWIP (*Twinning induced plasticity*) realizado por Hyun [129] constatou o posicionamento de hidrogênio em maclas de deformação. Mais recentemente, Koyama *et al.* [146] descreveu a emissão de hidrogênio em contornos de grão em liga de Al-9%Mg durante a deformação sofrida pelo material.

Foram publicados trabalhos sobre microimpressão em soldas de aço inoxidável austenítico, para determinação do acúmulo de hidrogênio nestas regiões [147], [148]. A aplicação da microimpressão nestes materiais mostra claramente (**Figura 33**) o hidrogênio alojado preferencialmente na ferrita δ , em particular, na interface ferrita-austenita.

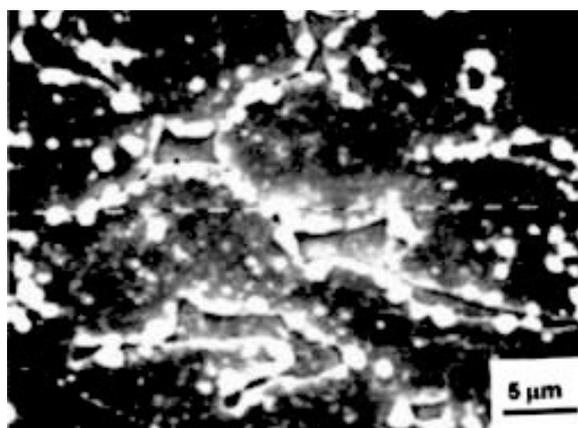


Figura 33. $\sigma_{\text{Tensão axial}}$ microimpressão aplicada em soldas de aço inoxidável. Acúmulo preferencial de grãos de prata nas interfaces ferrita-austenita pode ser observado. Adaptado de [147].

Apesar da gama de estudos realizados com a técnica de microimpressão, esta técnica nunca foi aplicada em revestimentos. A sua aplicação em revestimentos aspergidos se mostra promissora para determinação de mecanismos de aprisionamento de hidrogênio nas camadas. Além disso, a proposta de tal estudo se mostra relevante como estímulo ao uso desta técnica, que vem se mostrando eficiente na determinação dos locais de aprisionamento de hidrogênio em diferentes materiais.

4 - MORFOLOGIA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS REVESTIMENTOS

4.1. Introdução

O comportamento mecânico e as características morfológicas de revestimentos aspergidos influenciam fortemente no seu desempenho em serviço [69], em especial em aplicações contra a corrosão e fragilização por hidrogênio, que envolvem contato com eletrólito. Em estudo de revestimentos de nióbio obtido por HVOF como proteção contra fragilização por hidrogênio do aço [52], trincas surgidas no revestimento durante ensaio de tração permitiram a passagem de eletrólito até o substrato, comprometendo o desempenho do revestimento na proteção do material base. Em outro estudo [149], além de trincas em tração, também foi observado deslocamento de revestimentos de alumínio e zinco na região de estrição, o que também comprometeu o desempenho dos revestimentos contra a corrosão sob tensão do aço API 5L X70. Cabe lembrar, que esses ensaios são muito agressivos, levando o material até a ruptura, não sendo o caso de aplicações práticas, onde as tensões máximas aplicadas são inferiores à de escoamento.

A estrutura lamelar dos revestimentos os torna anisotrópicos [150], por esta razão, medidas de dureza apresentam diferenças entre os resultados quando medidos em secção transversal e de topo [73]–[75]. A carga aplicada também pode influenciar nos valores de dureza obtidos [73], assim como o posicionamento da indentação ao longo da secção transversal [76]. No entanto, variações de comportamentos são observados em diferentes estudos dependendo do material de revestimento.

Quando são aplicados materiais metálicos por HVOF, o contato das partículas com oxigênio causa formação de óxidos, o que leva em geral a um aumento de dureza dos revestimentos em comparação com os metais puros [15]. No entanto, este aumento de dureza pode vir acompanhado de redução da tenacidade à fratura dos revestimentos [151] ou de alterações no módulo de Young das camadas aspergidas [152]. Neste trabalho é avaliado o comportamento mecânico de revestimentos de níquel e cobalto aplicados por HVOF sobre aço API 5CT P110. As influências da carga aplicada, da direção e da posição da indentação nos valores de dureza das camadas obtidas são avaliadas. A morfologia e o comportamento em tração de amostras revestidas tracionadas também são estudados.

4.2. Materiais e métodos

No presente trabalho serão obtidos revestimentos de níquel e cobalto por aspersão térmica hipersônica (HVOF) em aço API5CT P110. A partir das análises propostas nesta metodologia, pretende-se estudar o efeito barreira à entrada de hidrogênio e de eletrólito corrosivo dos revestimentos, bem como, colaborar com o entendimento dos mecanismos de aprisionamento de hidrogênio e de corrosão dos revestimentos. Para a realização deste estudo é proposta a realização das etapas descritas no fluxograma exibido na **Figura 34**.

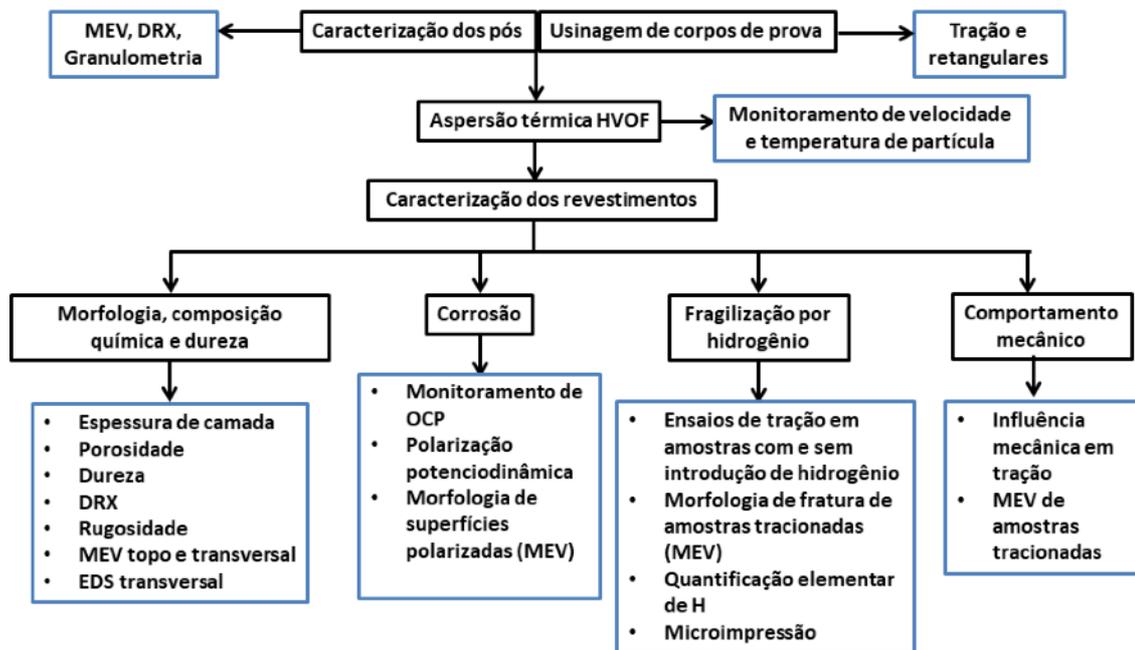


Figura 34. Fluxograma geral de atividades.

4.2.1 Materiais empregados para a obtenção dos revestimentos

4.2.1.1 Substrato

O substrato estudado neste trabalho foi o aço API 5CT P110, apresentando um formato de tubo e com diâmetro externo de 170 mm e espessura de 12,7 mm. A composição química do tubo, obtida por um espectrômetro de emissão ótica *Spectrolab* tipo LAVFA 18B, da *Spectro*, está descrita na **Tabela 4**.

Tabela 4. Composição química do aço API5CT P110 utilizado no presente estudo.

	Fe	C	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
(%) máx (API 5CT P110)	Bal	0,30	0,65	0,02	0,01	1,01	0,20	0,17

O tubo foi submetido à corte com lubrificação e à usinagem de corpos de prova de tração com dimensões conforme norma NACE TM 177-90 [153], para obtenção de curvas tensão-deformação, e corpos de prova retangulares com dimensões: 90 mm x 14 mm x 5 mm (ensaios de corrosão e caracterização morfológica); 90 mm x 20 mm x 1,2 mm (ensaios de permeação). A **Figura 35** mostra o desenho do corpo de prova de tração, com dimensões (**Figura 35A**), e uma foto do corpo de prova usinado (**Figura 35B**). A **Figura 36** mostra geometria e dimensões das amostras retangulares em desenho.

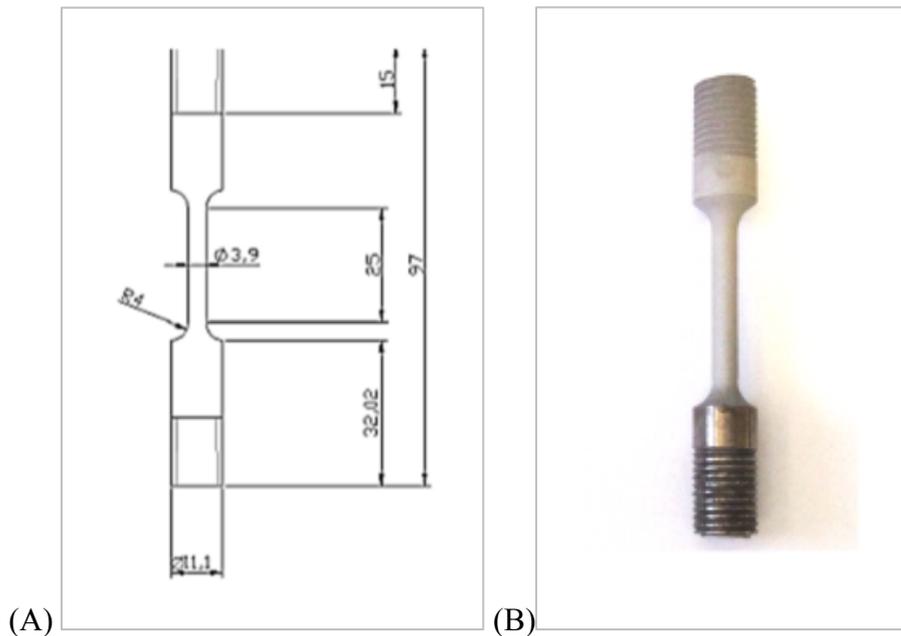


Figura 35. Desenho com geometria e dimensões dos corpos de prova de tração em (A), e imagem de corpo de prova usinado empregado no estudo em (B).

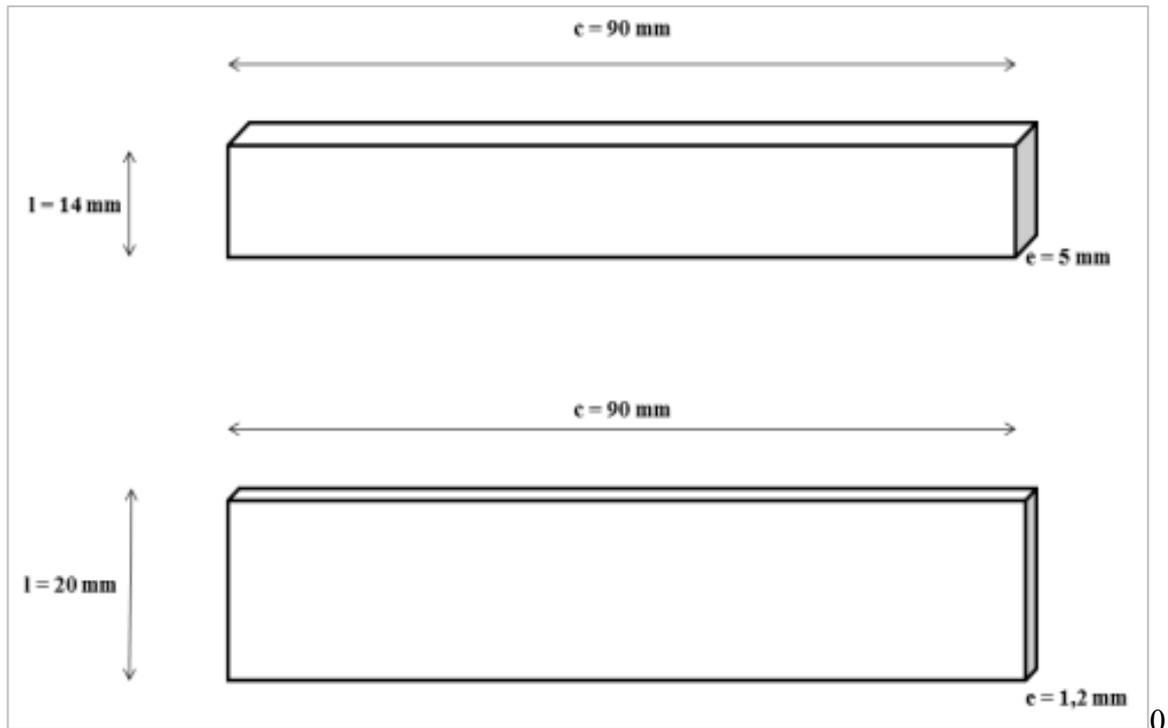


Figura 36. Desenho com geometria e dimensões dos corpos de prova retangulares.

Os valores de propriedades mecânicas para o aço API 5CT P110 foram obtidos a partir de curvas tensão-deformação realizadas no Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC – UFRGS), e estão descritas na **Tabela 5**. Os valores estão de acordo com as especificações da norma API *Specification 5CT – Specification for Casing and Tubing* [1].

Tabela 5. Valores das propriedades mecânicas do aço API 5CT P110 obtidos no ensaio de tração. Taxa de deformação: $1,5 \times 10^{-3} \text{ mm/min}$.

Resistência à tração	930 Mpa
Limite de escoamento	840 MPa
Alongamento máximo	14,30%

4.2.1.2 Pós Metálicos Empregados na Elaboração dos Revestimentos

Para obtenção dos revestimentos foram utilizados pós de níquel e cobalto, ambos com pureza superior à 99,9%. Os pós foram analisados quanto ao tamanho de partícula, através do

equipamento CILAS 1180, no Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFRGS (LACER – UFRGS). Esse equipamento obtém a distribuição de tamanho das partículas do pó através de padrões de difração de laser dos diferenciados tamanhos e formatos das partículas. Também foi realizada microscopia eletrônica de varredura nos pós de níquel e cobalto para a caracterização da morfologia dos grãos. As imagens foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo JSM 6510LV – marca JEOL, com voltagem de 20 keV no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais (Universidade Feevale). Foi realizada análise das fases presentes nos pós, utilizando-se um equipamento de difração de raios-X Philips X-Ray Analytical Equipment X'Pert-MPD System, console PW3040/00 com tubo de raios-X PW3373/00 com ânodo de Cu, no Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFRGS (LACER – UFRGS).

Além dos materiais descritos, também foram empregadas chapas de metais níquel e cobalto, com pureza de 99,9%, para realização de ensaios de dureza comparativos

4.2.2 Obtenção dos revestimentos

Foram obtidos revestimentos de níquel e de cobalto por meio do processo de aspersão térmica HVOF sobre aço API 5CT P110 e sobre aço AISI 1020. Os revestimentos aplicados sobre aço AISI 1020 seriam posteriormente destacados do substrato, para teste do revestimento sem substrato; por esta razão foi utilizado este substrato, por ser mais maleável que aço API 5CT P110, facilitando dobramento para destacar o revestimento. O equipamento consiste em uma Pistola JP 5000 com alimentador de pó 9MP-DJ Sulzer Metco. Foram obtidos revestimentos com 0,1 mm de espessura para ensaios de quantificação de hidrogênio, corrosão, fragilização por ensaio de tração e caracterizações morfológicas dos revestimentos; e 0,2 mm para ensaios de corrosão, perfilometria e microprint. Os parâmetros empregados para a obtenção dos revestimentos estão descritos na **Tabela 6**.

Tabela 6. Parâmetros de aspersão utilizados para obtenção de revestimentos de níquel e cobalto por HVOF.

Taxa de alimentação	76 g/min
Canhão	15 cm
Pressão de oxigênio	9,8 +/- 0,3 kgf/cm ²
Vazão de oxigênio	58191 l/h
Pressão de combustível	9,5 +/- 0,3 kgf/cm ²
Vazão de combustível	19 l/h
Pressão de nitrogênio - gás de arraste	3,5 kgf/cm ²
Vazão de nitrogênio - gás de arraste	283 l/h
Pressão de ar comprimido	8 kgf/cm ²
Velocidade do disco alimentador	5,5 rpm
Distância da pistola	300 mm
Inclinação da pistola em relação à normal	0°
Velocidade de deslocamento da pistola	190 mm/s
Distância entre passes	5 mm
Camada esperada	0,2 mm e 0,1 mm
Número de Passes	4 ou 15

4.2.2.1 Preparação superficial

Antes da aplicação dos revestimentos foram realizadas as seguintes etapas no substrato de aço:

- Limpeza com acetona em ultrassom por 5 minutos.
- Jateamento com óxido de alumínio branco (granulometria 30/Alundum 38 A), com pressão de 100 psi, distância 100 mm e ângulo de 90°.
- Pré-aquecimento a 120 °C.

4.2.2.3 AccuraSpray - G3C

Foram obtidos dados de velocidade e temperatura de partícula durante obtenção dos revestimentos de níquel e cobalto utilizando-se do equipamento *AccuraSpray-G3C*. O ensaio, realizado na Rijeza Indústria Metalúrgica LTDA, consiste em uma câmera com sensores a laser acoplados a um computador com sistema que obtém informações sobre as partículas durante a projeção delas na obtenção dos revestimentos. Os principais dados obtidos são velocidade e temperatura de partícula. A **Figura 37** mostra o equipamento de *AccuraSpray-G3C* montado na Rijeza (**Figura 37A**), durante a realização das medidas (**Figura 37B**) e o monitor com a interface do programa (**Figura 37C**).

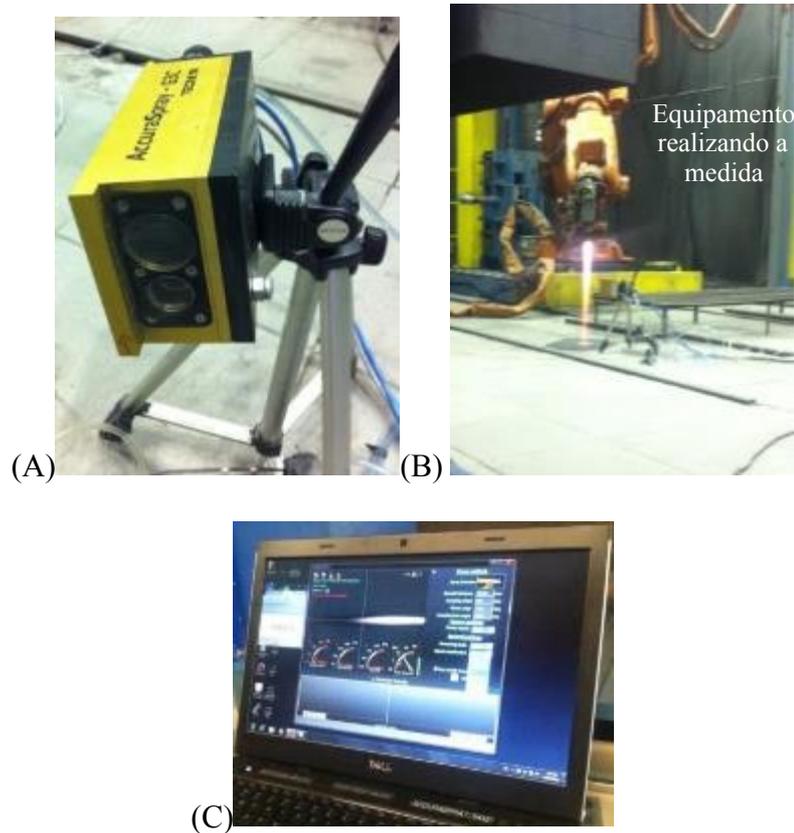


Figura 37. Equipamento de *AccuraSpray-G3C*: Em (A) detalhe do equipamento e das lentes que realizam as medidas, em (B) equipamento durante obtenção dos dados e, em (C) interface do software durante aquisição dos dados.

4.2.3 Caracterização dos revestimentos

As amostras revestidas com níquel e cobalto, foram submetidas a procedimento metalográfico conforme norma ASTM E1920-03 [154], para obtenção de espessura de camada, porosidade, dureza, MEV e EDS.

4.2.3.1 Espessura de camada

A espessura das camadas aspergidas foi obtida com a utilização do software *Axion Vision*. A partir de uma imagem do revestimento obtida por microscópio ótico, o software obteve dez valores de espessura ao longo da camada, e calculou um valor médio de espessura e o desvio padrão. As análises de espessura de camada foram realizadas na Rijeza Indústria Metalúrgica LTDA.

4.2.3.2 Porosidade

A porosidade dos revestimentos foi obtida na Rijeza Indústria Metalúrgica LTDA, com o uso do software *Axion Vision*. Este programa identifica o percentual de porosidade pela área total da secção transversal de revestimentos. Primeiramente deve-se indicar para o programa qual a região que será analisada, em seguida deve-se indicar qual é a área do revestimento, por fim, o software registra os poros como pontos verdes na imagem. A verificação é realizada pelo percentual de área verde em relação à área total. A Figura 38 mostra um resultado de espessura de camada e de porosidade de revestimento níquel aspergido, realizado em estudo anterior [72], obtido pelo software *Axion Vision*.

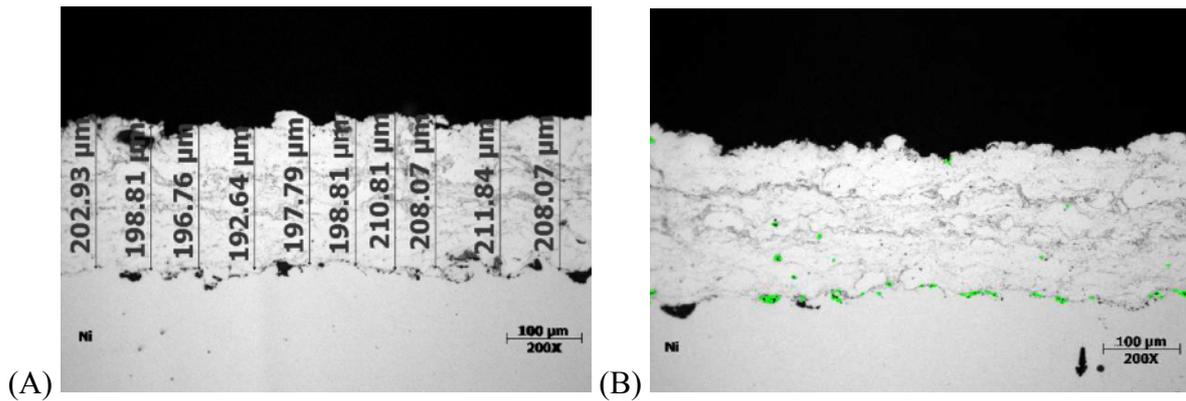


Figura 38. Espessura de camada, em (A), e porosidade, em (B), de revestimento de níquel obtido com software *Axion Vision* [72].

4.2.3.3 Dureza

Valores de dureza foram obtidos com microdurômetro digital, com tempo de indentação de 10 s. Nos revestimentos foram realizadas medidas de topo e secção transversal (no centro da região transversal) com cargas de 50 g, 100 g e 200 g. Também foram obtidas medidas em diferentes distâncias com relação à secção transversal (50 µm, 100 µm e 150 µm em relação à interface entre o revestimento e o substrato), com carga de 50 g. O objetivo das análises de dureza foi avaliar o efeito da direção de indentação, da carga e do posicionamento da indentação na secção transversal, nos valores de dureza obtidos. Também foi avaliada a dureza do substrato e de metais níquel e cobalto maciços. 10 indentações foram obtidas para cada medida de dureza realizada, sendo então obtidos a média e o desvio padrão de cada medida.

4.2.3.4 Comportamento mecânico em tração

Foram realizados ensaios de tração em amostras com e sem revestimentos de níquel e cobalto, em uma máquina de tração EMIC (1.5×10^{-3} mm/min). As propriedades mecânicas do substrato e a influência mecânica dos revestimentos no substrato foram avaliadas.

4.2.3.5 Rugosidade

Foi avaliada a rugosidade da superfície do aço API 5CT P110 jateado, do revestimento de níquel e do revestimento de cobalto (medidas realizadas nos revestimentos com espessura de 0,2 mm). Foram obtidos valores de rugosidade Sz (diferença média entre os cinco picos mais altos e os cinco vales mais profundos em uma superfície 3D [155]) utilizando um perfilômetro óptico Bruker Contour GT-K com uma lente de magnificação de 5X.

4.2.3.6 Microestrutura

A determinação de fases presentes nos revestimentos foi realizada por difração de raios X (DRX) em um equipamento Philips X-Ray Analytical Equipment X'Pert-MPD System, console PW3040/00 e o tubo de raios-X é o PW3373/00 com ânodo de Cu. O objetivo do ensaio foi observar as fases presentes, para avaliar sua influência propriedades dos revestimentos, bem como comparar estes resultados com as fases presentes nos pós de metais puros. As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFRGS (LACER – UFRGS), e os parâmetros empregados estão descritos na **Tabela 7**.

Tabela 7. Parâmetros empregados para análise de DRX.

Intervalo de ângulos	20° – 90°
<i>Step size</i>	0,05
Fendas	½°

4.2.3.7 Morfologia e composição química

A morfologia dos revestimentos e do substrato, bem como a composição química foram avaliados com uso de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com equipamento de Espectroscopia acoplado, modelo JSM 6510LV – marca JEOL, com voltagem de aceleração

de 20 keV no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais (Universidade Feevale), sendo realizadas as seguintes análises:

- Obtenção de imagens de topo dos revestimentos de níquel e cobalto (sem preparação metalográfica) para identificação da morfologia superficial, possível presença de trincas e observação da irregularidade superficial.
- Obtenção de imagens de secção transversal de revestimentos de níquel e cobalto, submetidos a preparação metalográfica, para identificação da morfologia dos revestimentos nesta condição. Também foi realizada análise de EDS nestas amostras, com mapeamento de cores.
- Da superfície externa dos corpos de prova de tração, no substrato e no revestimento, após ensaio de tração para identificação de trincas surgidas durante ensaio e análise da morfologia das superfícies.

4.3. Resultados e discussões

4.3.1 Caracterização dos pós

4.3.1.1 Distribuição granulométrica

A **Figura 39** mostra os resultados de distribuição granulométrica dos pós de Ni (**Figura 39A**) e de cobalto (**Figura 39B**). A **Tabela 8** mostra os valores de diâmetro médio de partícula para ambos os pós. Apesar de existir uma heterogeneidade na distribuição granulométrica, o valor de diâmetro médio de ambos os pós (27 μm para o níquel e 34 μm para o cobalto) está dentro da faixa recomendada para aplicação por HVOF (5 μm e 45 μm) [11], o que deve garantir um bom escoamento do equipamento de aspersão durante aplicação do revestimento.

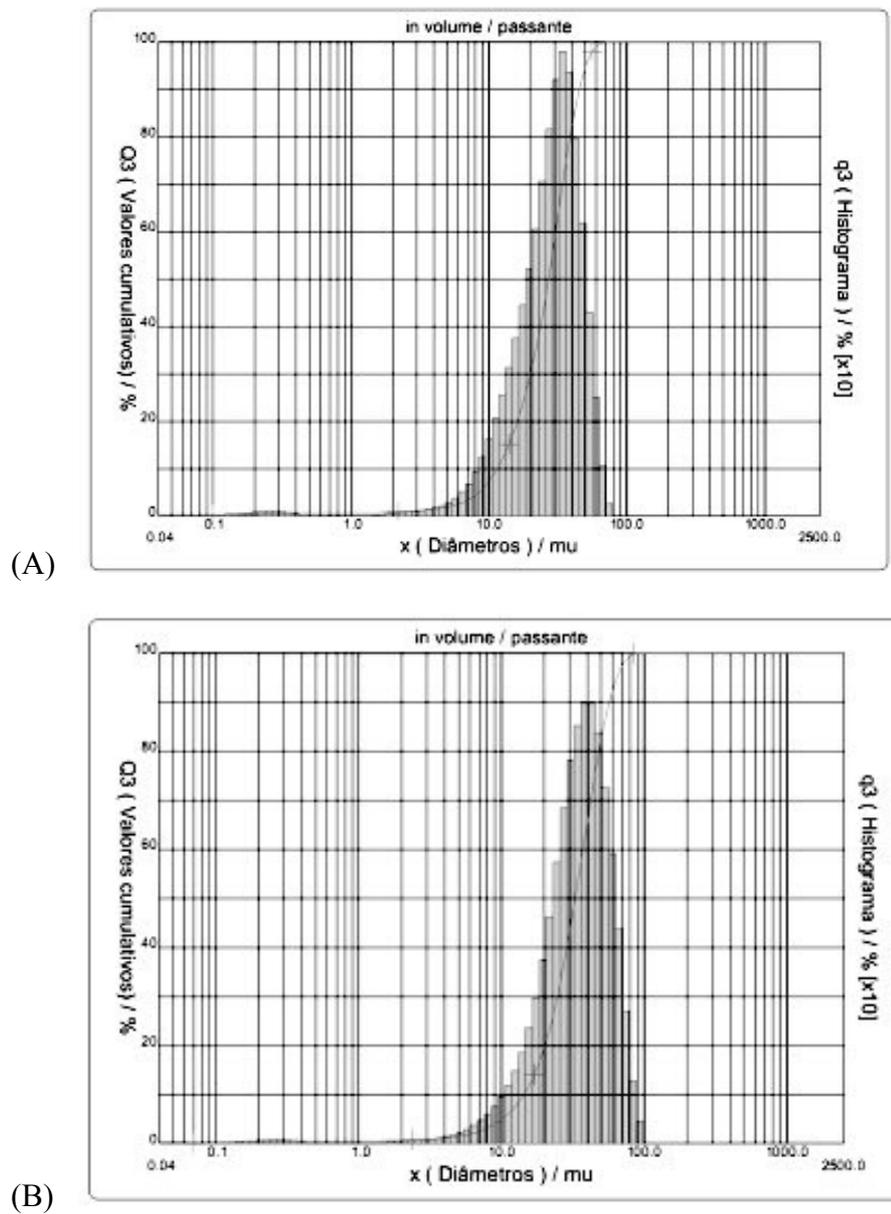


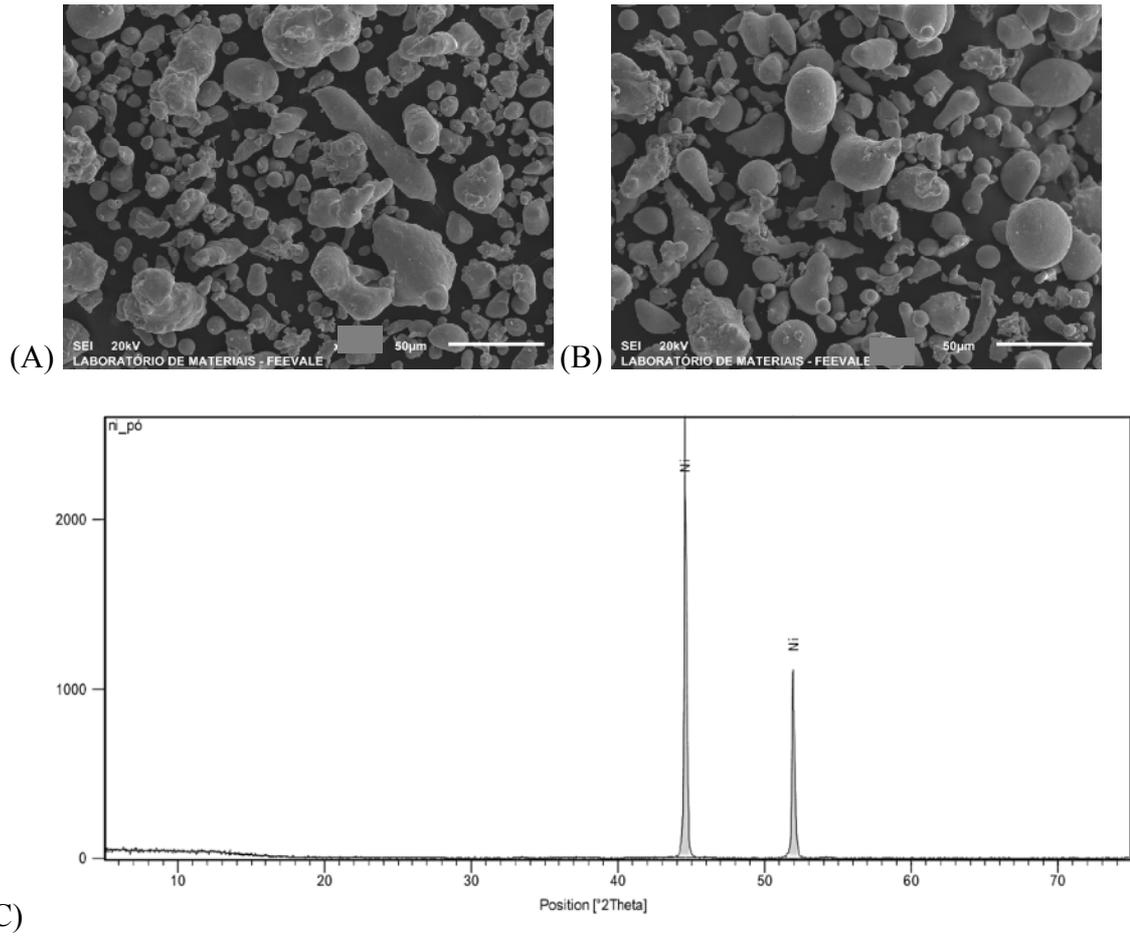
Figura 39. Distribuição granulométrica dos pós de níquel em (A) e de cobalto em (B).

Tabela 8. Tamanho médio de partículas dos pós de níquel e cobalto.

	Níquel	Cobalto
Diâmetro médio	27 μm	34 μm

4.3.1.2 Morfologia e composição química dos pós de aspersão – MEV e DRX

A **Figura 40** mostra as imagens de MEV e resultados de DRX dos pós de níquel (**Figura 40A e C**) e de cobalto (**Figura 40B e D**) utilizados como material de aspersão. Imagens de MEV mostram que pós que apresentam formato irregular, porém sem cantos vivos ou angulosos, o que facilita a fluidez e o escoamento no equipamento de aspersão durante obtenção de revestimentos [68]. Observe a presença de metais puros de níquel e cobalto apenas nos resultados de DRX.



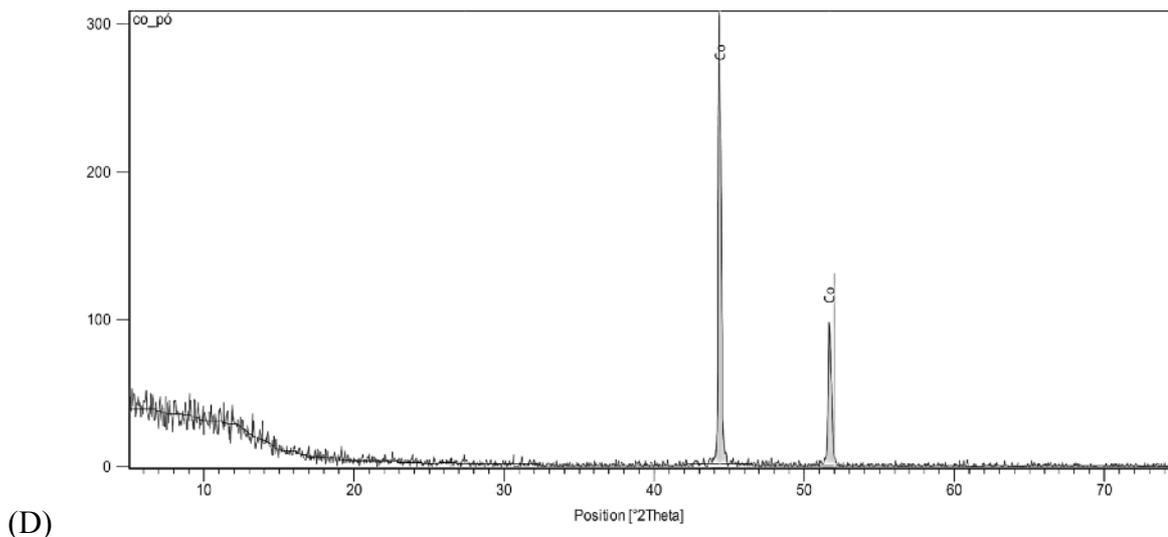


Figura 40. MEV dos pós de aspersão de (A) níquel e de (B) cobalto. DRX dos pós de aspersão em (C) de níquel e em (D) de cobalto.

4.3.2 Caracterização dos revestimentos – morfologia, composição química e monitoramento de velocidade e temperatura de partícula

4.3.2.1 Porosidade e espessura de camada

A **Tabela 9** mostra os valores de espessura, de porosidade e espessura de camada (Ni 100 rugoso e Co 100 rugoso) para os revestimentos de níquel e de cobalto. Os valores de porosidade extremamente baixos encontrados neste trabalho provavelmente estão relacionados com a escolha de pós com baixas temperaturas de fusão em comparação as temperaturas de operação do processo HVOF que garantem fusão eficiente das partículas, associada à escolha correta de parâmetros do processo.

Tabela 9. Valores de porosidade e espessura de camada para os revestimentos de níquel e cobalto.

	Porosidade [%]	Espessura de camada [μm]
Níquel	0,03	98 +/- 17
Cobalto	0,04	90 +/- 18

4.3.2.2 Monitoramento de velocidade e temperatura de partícula

Resultados de velocidade e de temperatura de partícula foram obtidos durante aplicação dos revestimentos de níquel e cobalto com o equipamento de HVOF DJ5000 e são apresentados na **Tabela 10**. Observa-se que ambas as temperaturas de partícula estão acima da temperatura de fusão dos respectivos metais puros (1455 °C do níquel e 1495 °C do cobalto), garantindo-se, portanto, eficiente aquecimento e fusão das partículas. Observa-se também que a temperatura das partículas de níquel está ligeiramente acima da temperatura das partículas de cobalto.

Tabela 10. Velocidade e temperatura de partículas durante a aplicação dos revestimentos de níquel e cobalto.

	Níquel	Cobalto
Velocidade [m/s]	643	622
Temperatura [°C]	1720	1690

Comparando os resultados obtidos neste trabalho com resultados obtidos no trabalho de Piccas *et al.* [114], que realizou monitoramento de velocidade e temperatura de partícula de revestimentos de WC-CoCr, observa-se que as velocidades de partícula e temperatura são inferiores às usadas naquele estudo. Contudo, os valores de porosidade do presente trabalho são 10 vezes menores que os do trabalho de Piccas *et al.* Isso acontece devido a presença de material cerâmico de alto ponto de fusão (WC), enquanto no presente trabalho temos apenas os metais níquel e cobalto puros, com pontos de fusão relativamente baixos. Este resultado mostra que as propriedades dos pós são de grande importância para a obtenção de revestimentos com baixo teor de porosidade. O elevado teor de porosidades já se mostrou determinante para o baixo desempenho frente a corrosão de revestimentos em diversos trabalhos [9], [51], [52].

4.3.2.3 Difração de raios-X

A **Figura 41** mostra os difratogramas de raios-X dos revestimentos de níquel (**Figura 41 A**) e cobalto (**Figura 41 B**). Além dos metais níquel e cobalto, é observada presença de óxido de níquel e de óxido de cobalto nos revestimentos. Considerando as temperaturas de partículas detectadas nas análises de AccuraSpray (**Tabela 10**) e as temperaturas de fusão dos materiais de pós, presume-se que ocorra a oxidação de partículas ao longo de todo o revestimento, considerando-se que virtualmente todas as partículas devem formar uma fina camada de óxido durante o voo no processo de aspersão [60].

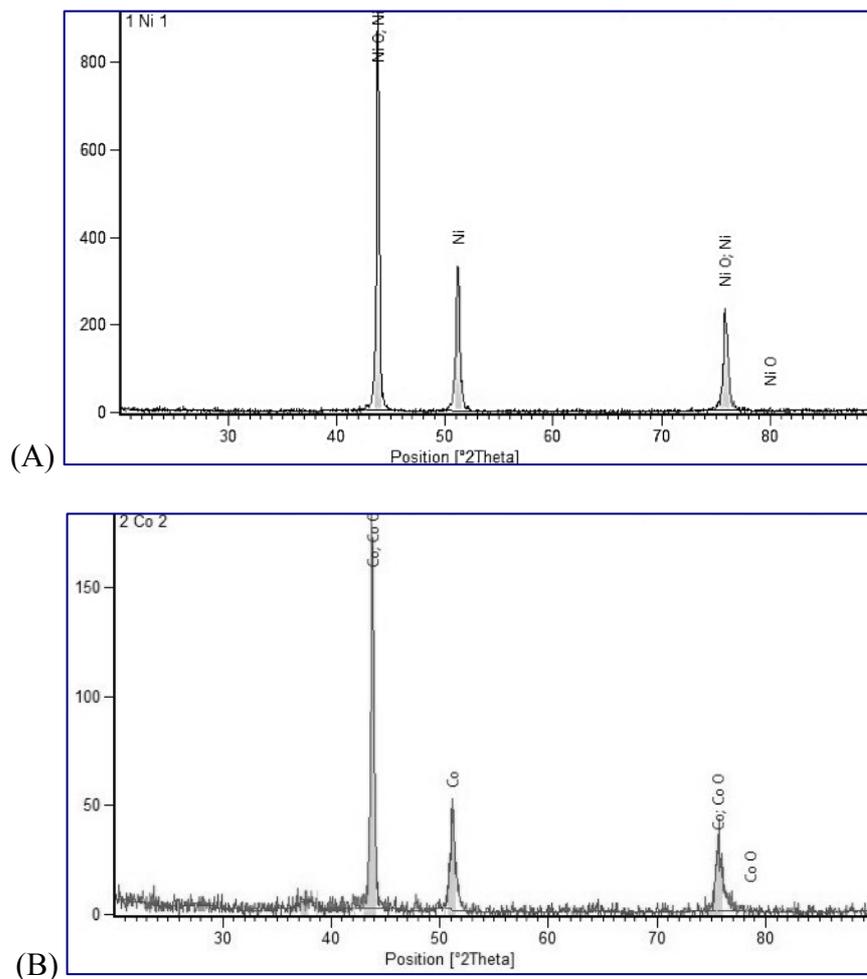
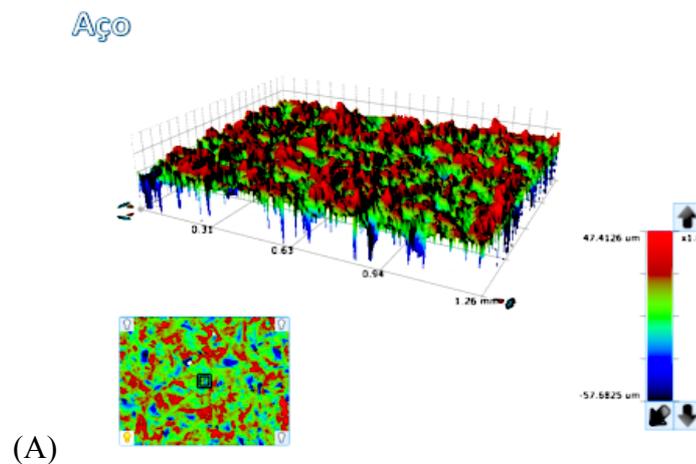


Figura 40. Difratogramas de raios-X obtidos para os revestimentos de níquel (A) e cobalto (B) obtidos por HVOF.

4.3.2.4 Perfilometria

A **Figura 42** mostra os resultados das imagens obtidas por perfilometria óptica (3D) do revestimento de níquel, do revestimento de cobalto e do substrato de aço API 5CT P110 jateado. Os valores de Sz, bem como o desvio de medidas realizadas estão exibidos na **Tabela 11**. Observa-se que ambos os revestimentos apresentam rugosidade superiores ao substrato, e que o revestimento de níquel apresenta rugosidade superior ao revestimento de cobalto, sendo que o revestimento de níquel é o material mais rugoso dentre os três avaliados. Os valores de Sz dos revestimentos são relativamente próximos aos valores de Sz do substrato, o que dá um indicio de que o modo de preenchimento das partículas durante aplicação do revestimento se dá uniformemente conforme à rugosidade do substrato, acompanhando a rugosidade do substrato, ou seja, não há preenchimento preferencial de picos (que resultaria em aumento de rugosidade) ou de vales (que resultaria em redução de rugosidade).



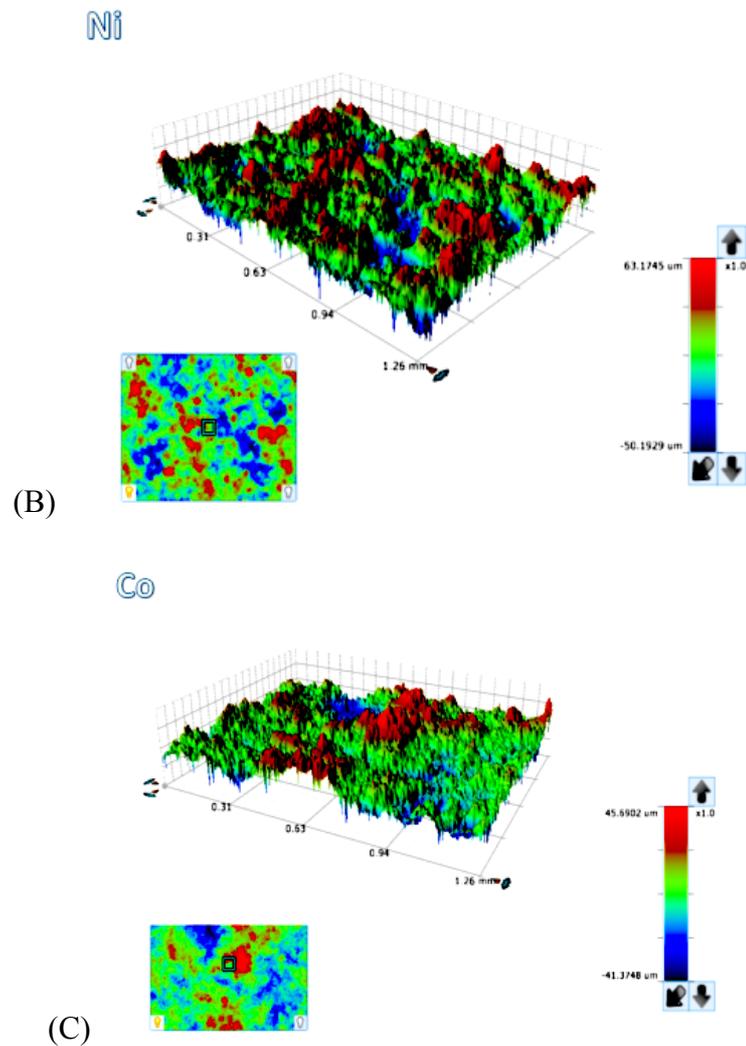


Figura 42. Imagens de perfilometria 3D do aço API 5CT P110 jateado em (A), do revestimento de níquel em (B), do revestimento de cobalto em (C).

Tabela 11. Valores de Sz e Ra do aço jateado e dos revestimentos de níquel e cobalto.

	P110 jateado	Ni 100 rugoso	Co 100 rugoso
Sz (μm)	106 +/- 1	103. +/- 9	85. +/- 2

4.3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura transversal e de topo

A **Figura 43** mostra as imagens de topo do revestimento de níquel (**Figura 43A e 43C**) e de cobalto (**Figura 43B e 43D**). Observa-se que a superfície é irregular com presença de cavidades na superfície, contudo não são detectadas trincas nos revestimentos. Pelas Fi-

guras 43B e 43D, pode-se perceber a presença de fragmentos de partículas, formadas durante o impacto de partículas maiores (setas). Estes fragmentos possuem taxas de resfriamento diferenciados e sua microestrutura e propriedades contribuem para a heterogeneidade dos revestimentos. Também foi constatada, em ambos os revestimentos, a presença de cavidades, que podem ser locais de início de corrosão localizada, atuando como frestas ou pites pré-formados [15].

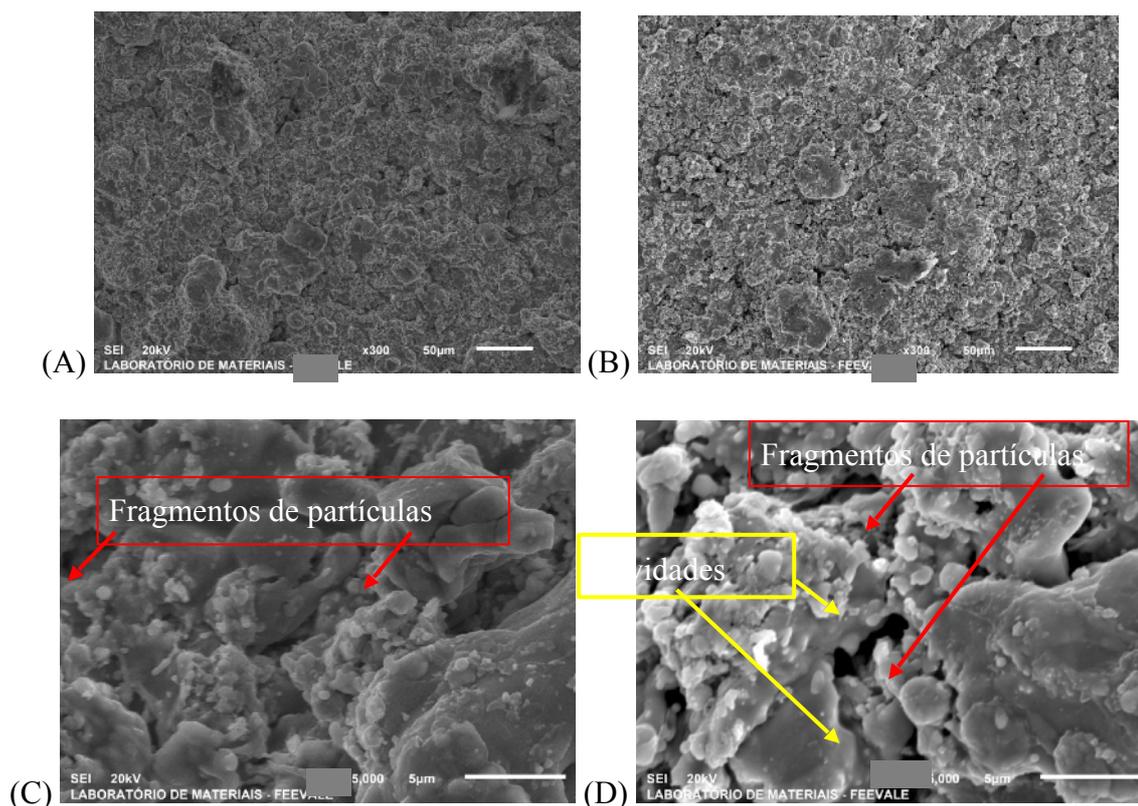


Figura 43. Imagens de topo dos revestimentos de níquel (A e C) e de cobalto (B e D).

A **Figura 44** mostra as imagens obtidas em corte transversal para o revestimento de níquel (**Figura 44A e 44C**) e de cobalto (**Figura 44B e 44D**). As **Figuras 44C e 44D** exibem, com maior magnitude, detalhes das **Figuras 33A e 33B**. É possível de se observar pela **Figura 44** que:

1. O revestimento não apresenta porosidades aparentes, confirmando os valores de porosidade calculados pelo software Axion vision.
2. Ao longo de todo o revestimento foi constatada a presença de óxidos resultantes da oxidação das partículas, contudo eles se encontram em pequena quantidade e possuem pequena dimensão. Por esta razão foram obtidas imagens em maior magnitude para

melhor observação destes óxidos. As **Figuras 44C e 44D** mostram, indicando por setas os óxidos formados durante a aspersão (óxido de níquel e de cobalto, respectivamente).

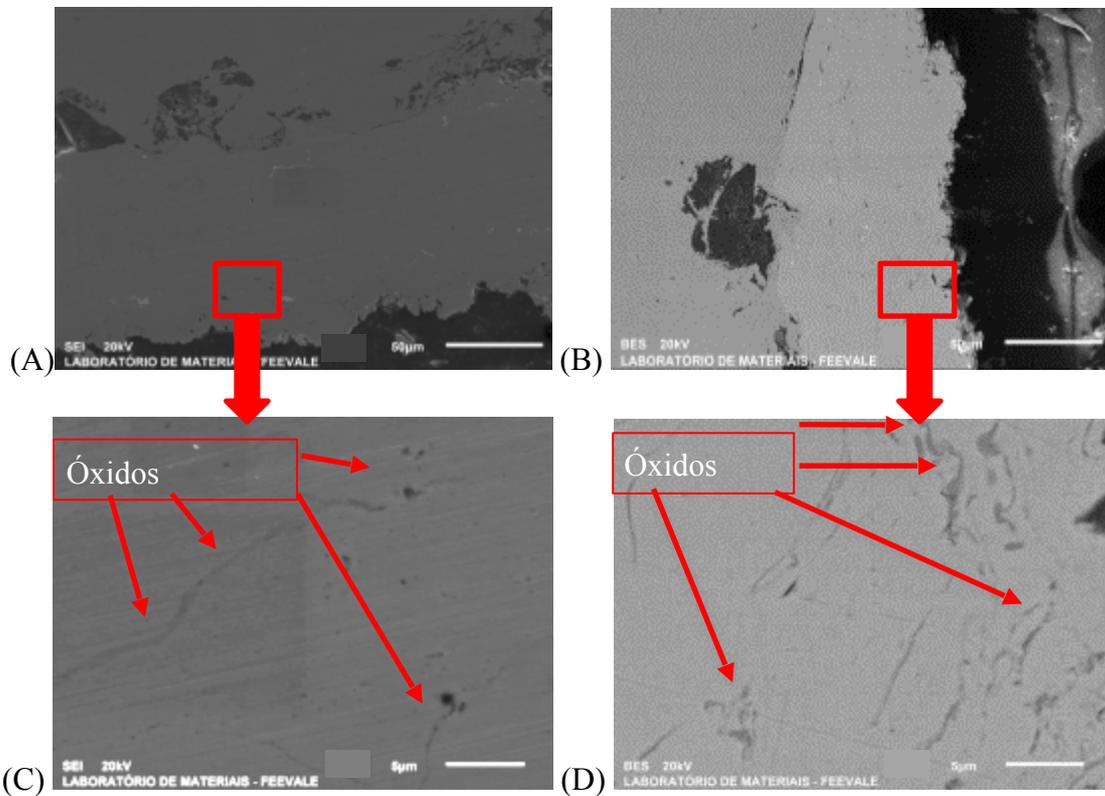


Figura 44. Imagens em secção transversal dos revestimentos de níquel (A e C) e de cobalto (B e D).

No estudo realizado por Guo *et al.* [68] foram identificados óxidos entre partículas não completamente fundidas, com morfologia semelhante às encontradas no presente trabalho, também em análises de secção transversal. Naquele estudo, os autores realizaram a comparação entre revestimentos obtidos por HVOF e HVAF (High Velocity Air Fuel) de materiais ferrosos, sendo que a presença de tais óxidos foi comprovada por análise de EDS, identificado como óxido de ferro. Nesse estudo a presença de óxidos foi relatada como principal responsável pelo desempenho inferior frente a corrosão de revestimentos obtidos por HVOF, já que o processo HVOF apresenta maior oxidação de partículas que HVAF. Segundo Guo *et al.* [68], as interfaces entre óxidos e partículas do revestimento atuariam como canais de difusão do eletrólito, afetando a formação de filme passivo e reduzindo a resistência a corrosão dos revestimentos.

4.3.2.6 Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X

A **Figura 45** e a **Figura 46** mostram as análises de EDS com mapeamento dos elementos Fe, Ni e Fe, Co, nos revestimentos de níquel e de cobalto, respectivamente. Também foi realizado mapeamento do elemento oxigênio a fim de se localizar os óxidos na camada, contudo a técnica não conseguiu detectar oxigênio de forma concentrada para se determinar a localização dos óxidos. Pela **Figura 45** e pela **Figura 46** observa-se que não existe formação de liga entre o revestimento e o substrato, confirmando que não houve fusão do substrato. A ausência de fusão do substrato é uma característica dos processos de aspersão (com excessão do processo a plasma com arco elétrico transferido, onde existe fusão de substrato).

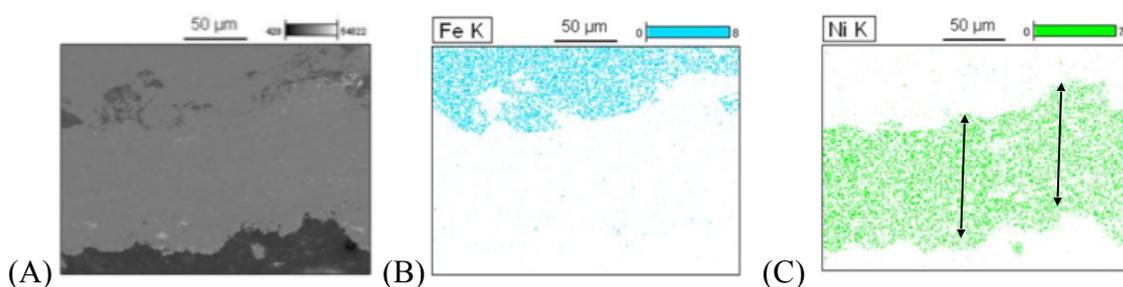


Figura 45. Análise de EDS com mapeamento dos elementos Ni e Fe no revestimento de Ni 100 rugoso. Em (A) imagem de elétrons secundários, em (B) mapa de Fe e em (C) mapa de Ni.

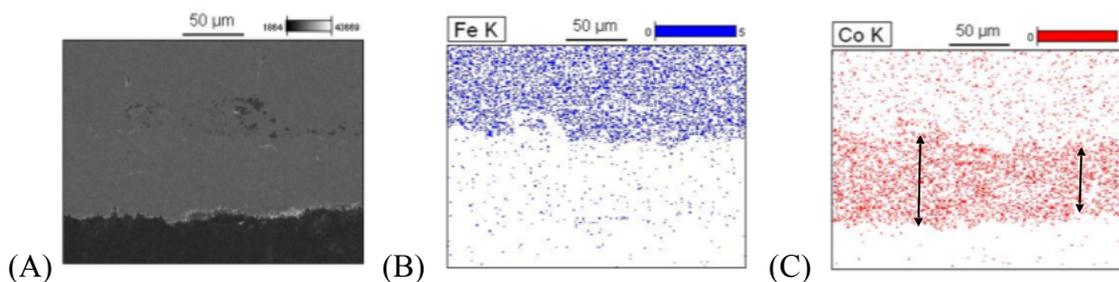


Figura 46. Análise de EDS com mapeamento dos elementos Fe e Co no revestimento de Co 100 rugoso. Em (A) imagem de elétrons secundários, em (B) mapa de Fe e em (C) mapade Co.

4.3.3 Microdureza

4.3.3.1 Efeito do aumento da carga

A **Figura 47** mostra o efeito da carga aplicada nos valores de dureza obtidos em seção transversal dos revestimentos de níquel (**Figura 47A**) e de cobalto (**Figura 47B**). Observou-se que com o aumento da carga aplicada houve um aumento na medida de dureza. Este comportamento não é comumente relatado para revestimentos aspergidos, já que na literatura diversos autores observam redução de dureza com aumento de carga. Tal efeito é denominado *indentation size effect* – ISE (efeito do tamanho da indentação) [156].

No estudo realizado por Hansan *et al.* [76], os autores observaram uma redução de dureza com aumento de carga de revestimentos de hydroxyapatita aspergda. Segundo Hansan *et al.*, tal comportamento se deu à presença de poros nos revestimentos, já que pequenas indentações atingiriam apenas pequenos poros, enquanto em grandes indentações aumentaria a probabilidade da indentação atingir mais poros ou um poro grande. No presente estudo, ao contrário do revestimento obtido por Hansan *et al.*, os revestimentos de níquel e cobalto não apresentaram porosidades aparentes, conforme pode-se visualizar nas imagens de MEV da **Figura 44** e nos valores de porosidade obtidos (0.03% de porosidade do revestimento de níquel e 0.04% de porosidade do revestimento de cobalto).

Desta forma, o que provavelmente controlou os valores de dureza dos revestimentos de níquel e cobalto foi a probabilidade de encontro da indentação com uma região mais oxidada que estivesse mais abaixo da superfície do ensaio. Revestimentos aspergidos apresentam

regiões com concentração preferencial de óxidos, tal como as regiões entre passes ou entre lamelas (conforme pode ser visto nas **Figura 44B e Figura 44D**). Uma indentação maior possui maior probabilidade de encontrar uma região mais oxidada [157], com isso observa-se maiores valores de dureza.

Outros autores associam a redução de dureza com o aumento de carga, que por sua vez está associada à produção de trincas, geradas a partir da indentação, já que com maiores cargas ocorreria trincamento do revestimento e consequente relaxamento de tensões [158]. Porém, conforme exhibe a **Figura 47C**, que mostra a imagem de uma indentação obtida no revestimento de cobalto, as indentações realizadas no presente estudo não apresentaram trincas. Desta forma o efeito de redução de dureza devido ao trincamento por indentação não é observado nos revestimentos do presente estudo.

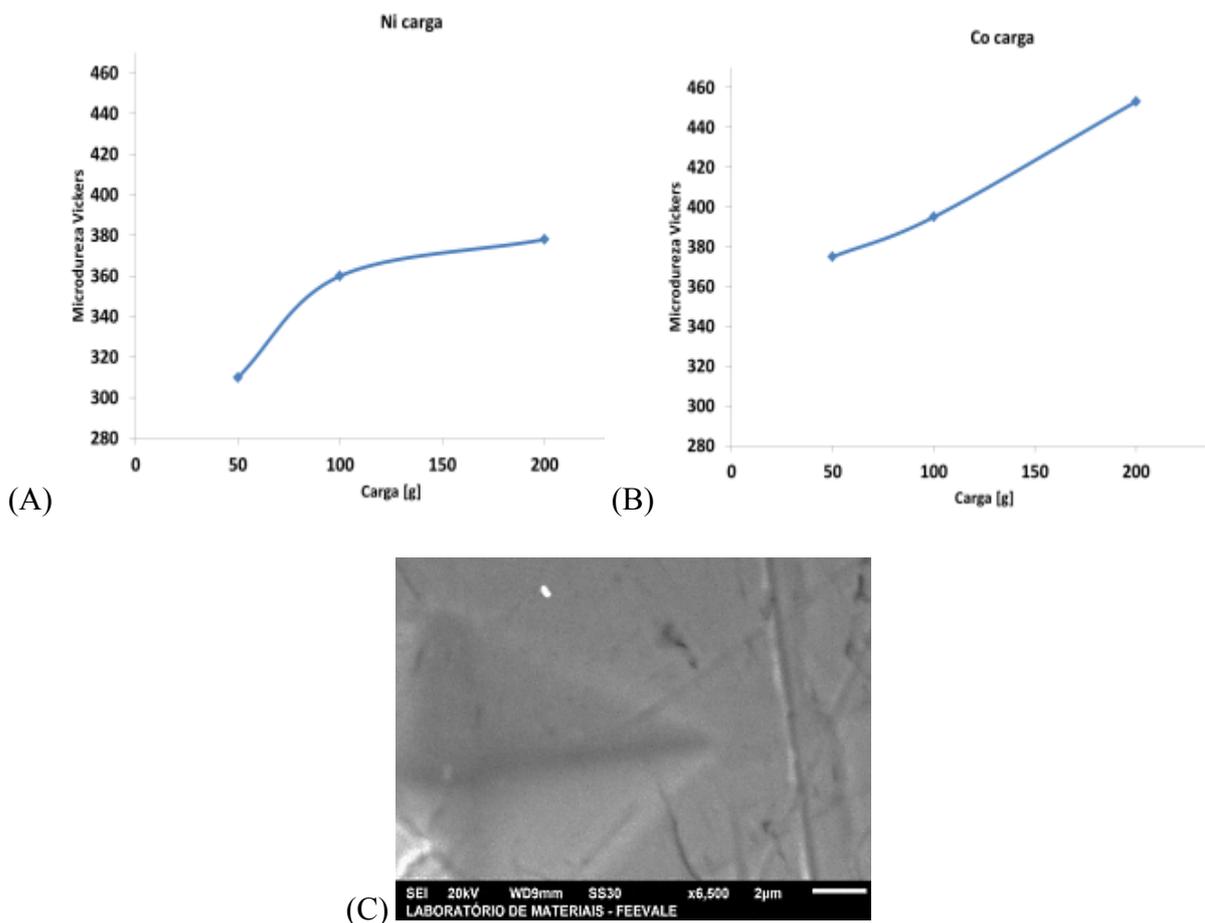


Figura 47. Efeito do aumento de carga nos valores de dureza na secção transversal do revestimento de níquel (A) e de cobalto (B). Em (C), imagem obtida por MEV da indentação de dureza realizada em revestimento de cobalto. Detalhe do vértice da indentação Vickers sem trincamento.

A **Figura 48** mostra o efeito do aumento de carga em medidas de dureza realizadas na superfície de topo dos revestimentos de níquel e cobalto. Foi observado um comportamento semelhante ao registrado em medidas transversais, porém as medidas de dureza tiveram uma tendência à estabilização em cargas elevadas. O efeito de estabilização de dureza com aumento de carga de medida Vickers foi observado em outro estudo [156]. Segundo os autores uma maior carga utilizada na medida de dureza gera uma maior área de indentação e consequentemente as heterogeneidades são atingidas de modo mais abrangente, causando redução no efeito do tamanho da indentação.

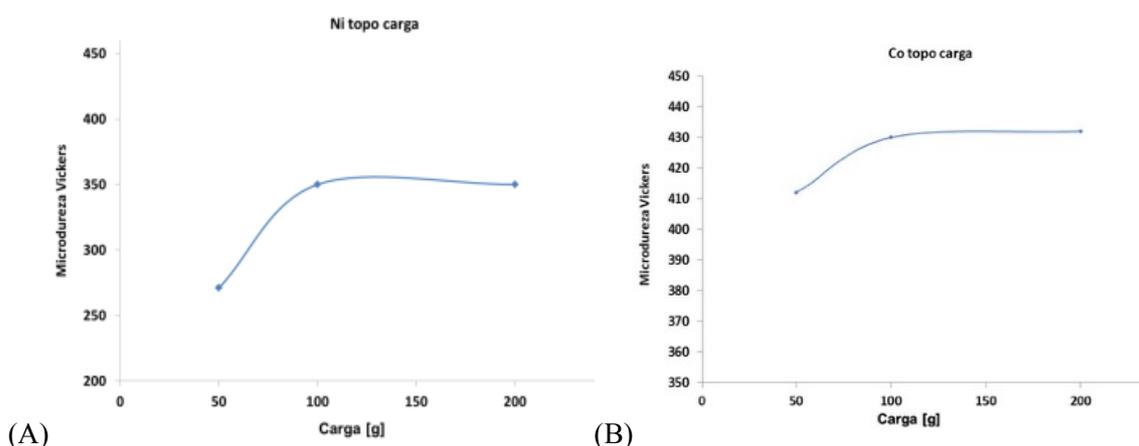


Figura 48. Efeito do aumento de carga nos valores de dureza na região de topo do revestimento de níquel (A) e de cobalto (B).

4.3.3.2 Efeito do local da indentação em secção transversal

A **Figura 49** mostra o efeito do local da indentação em secção transversal nos valores de dureza dos revestimentos de níquel (**Figura 49A**) e de cobalto (**Figura 49B**). Os valores de dureza foram maiores nas interfaces entre o revestimento e o substrato e na superfície do revestimento. Em outro estudo avaliando os valores de dureza ao longo da secção transversal de revestimentos aspergidos [76], também foram encontrados maiores valores de dureza na inter-

face com o substrato, onde os autores associam isto ao encruamento do substrato causado pelo jateamento. Comparando-se os valores de dureza na interface e na superfície, observa-se que a dureza na interface é maior que na superfície. Isto pode ocorrer devido o ato do revestimento aspergido ser formado a partir de passes. Durante a formação dos revestimentos, os passes que se sobrepõem ao primeiro passe (região da interface) atuam deformando e compactando as partículas já aderidas. Desta forma as partículas pertencentes aos primeiros passes apresentam maior compactação e, por conseguinte maior dureza que as partículas da superfície [79].

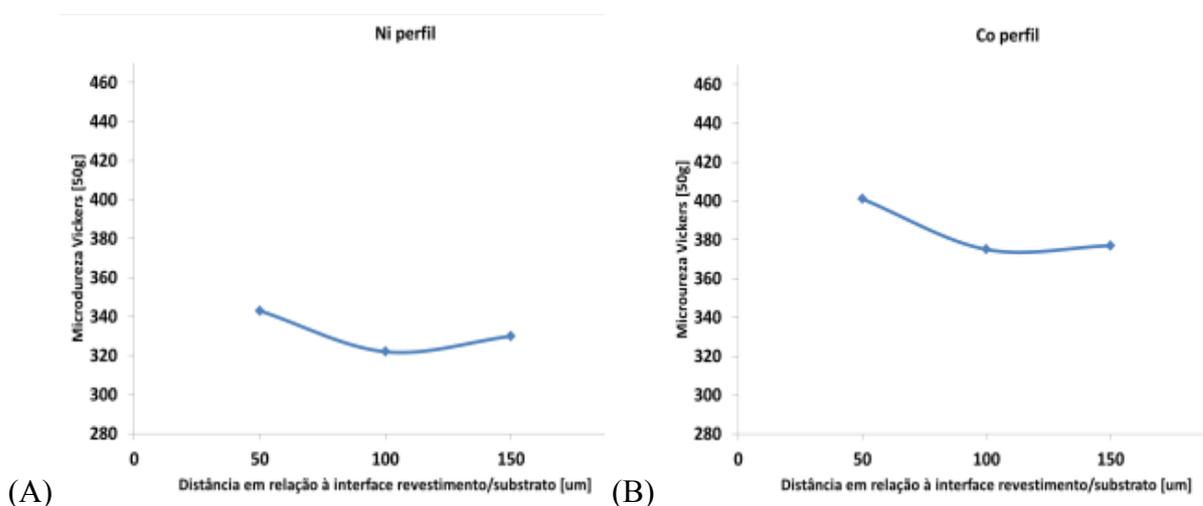


Figura 49. Perfil de dureza ao longo da secção transversal dos revestimentos de níquel (A) e de cobalto (B).

4.3.3.3 Efeito da direção de indentação

A **Figura 50** mostra os valores médios e desvio padrão de dureza obtidos em secção transversal e de topo dos revestimentos de níquel e cobalto. Com relação ao revestimento de níquel, valores de dureza obtidos em secção transversal são maiores que os obtidos em topo. Este comportamento já foi observado na literatura em revestimentos aspergidos [74], [75] e pode ser associado à anisotropia dos revestimentos aspergidos, já que, em secção transversal, a indentação Vickers interage com maior intensidade com partículas achatadas, óxidos, entre outros, se comparada com a medida de topo.

No entanto, como mostra a **Figura 50**, as medidas de dureza de topo no revestimento de cobalto foram maiores que as medidas de dureza transversal. Saeedi *et al.* também obser-

vou este comportamento em revestimentos de aspersão a plasma de hydroxyapatita [159], onde a maior compactação e menor existência de defeitos em análise de topo levou a tais valores de dureza.

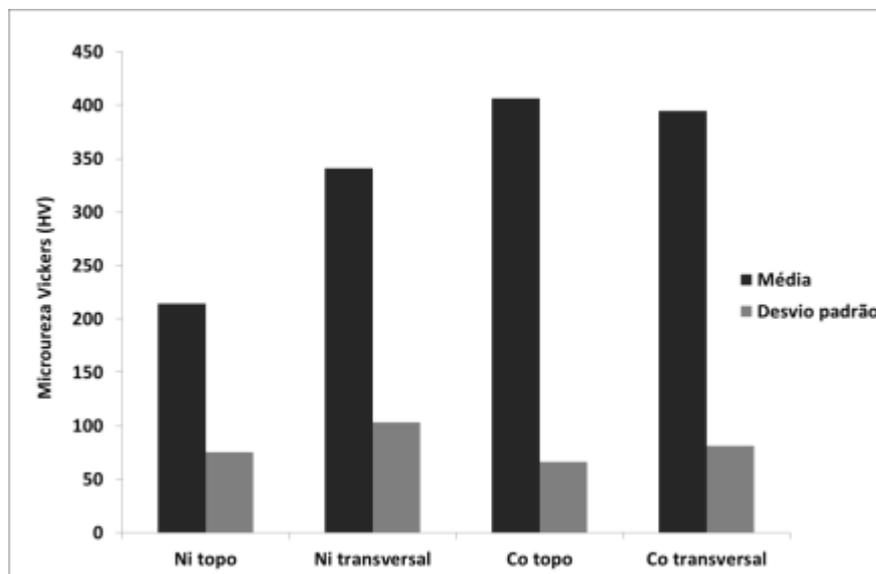


Figura 50. Valores médios e desvio padrão de dureza (50 g, 100 g e 200 g de carga), dos revestimentos de níquel e de cobalto medidos em seção transversal e de topo.

4.3.3.4 Análise geral e comparativo com metais maciços

A **Figura 51** exibe valores de dureza médio e desvio padrão obtidos para o aço API 5CT P110, metais níquel e cobalto puros e dos revestimentos de níquel e de cobalto obtidos por HVOF. Para o caso dos revestimentos de níquel e cobalto, o desvio e a média obtidos levando em conta todas as medidas realizadas. Valores de dureza dos revestimentos são superiores aos metais puros níquel e cobalto, provavelmente devido a oxidação de partículas durante a aspersão, conforme detecção de óxidos exibidas na **Figura 40** (DRX dos revestimentos). Valores de desvio padrão são maiores nos revestimentos aspergidos devido à anisotropia e às heterogeneidades presentes nos revestimentos [152]. Valores de dureza do revestimento de cobalto são maiores que do revestimento de níquel devido à dureza do metal cobalto ser maior que do metal níquel, conforme pode-se ver nos valores de dureza dos metais maciços da **Figura 50**.

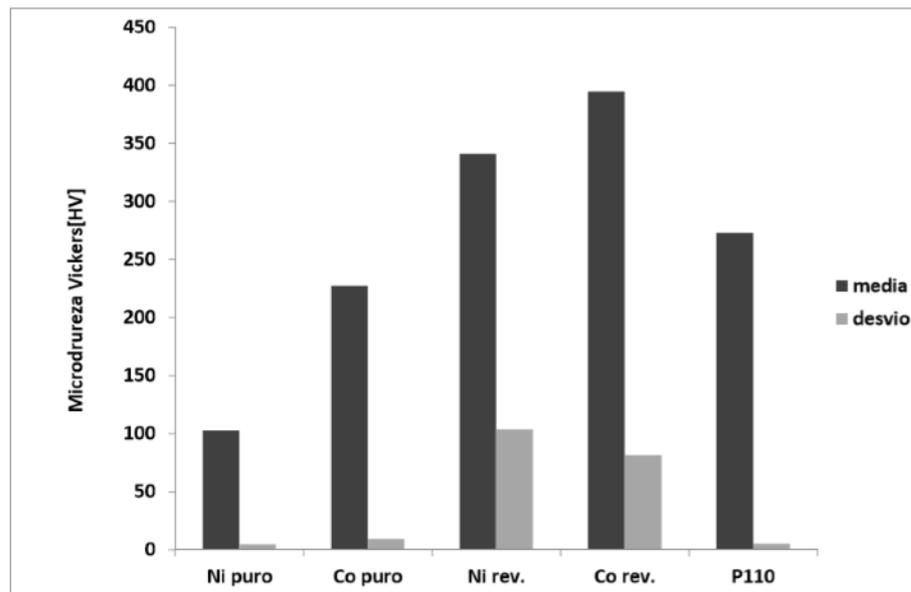


Figura 51. Valores médios e desvio padrão de microdureza Vickers (50, 100 e 150g de carga) dos revestimentos de níquel e cobalto, dos metais níquel e cobalto maciços e do aço API 5CT P110.

4.3.4 *Influência dos revestimentos no comportamento mecânico do substrato*

4.3.4.1 Curvas de tração

A **Figura 52** mostra curvas tensão versus deformação de aço API 5CT P110 com revestimento de níquel, com revestimento de cobalto e sem revestimento. A **Tabela 12** mostra a redução de deformação observada nas condições com revestimento em comparação com a condição sem revestimento, sendo apresentado o desvio padrão dos valores entre parênteses.

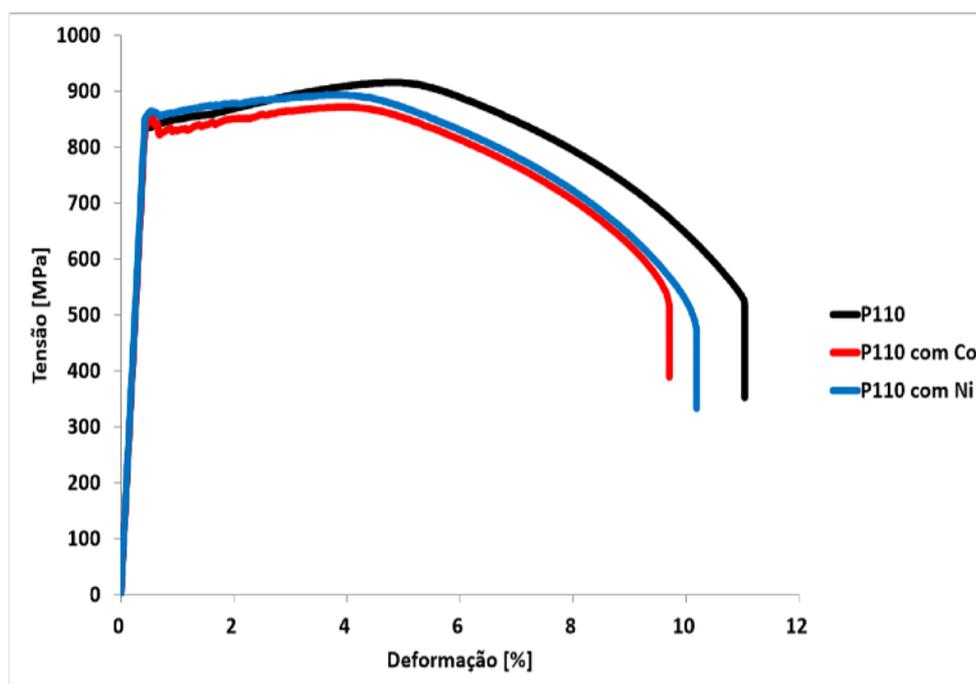


Figura 52. Curvas tensão deformação. Influência dos revestimentos nas propriedades mecânicas do substrato, a partir da comparação entre P110 sem revestimento, P110 com revestimentos de níquel e P110 com revestimento de cobalto.

Tabela 12. Influência dos revestimentos nas propriedades mecânicas do aço API 5CT P110, a partir da redução percentual de deformação máxima nas curvas tensão deformação.

	Tensão máxima [MPa]	Deformação [%]	Redução percentual de deformação em relação ao P110
P110 com Co	870 (5,5)	9,7 (0,05)	11,8
P110 com Ni	890 (0,5)	10 (0,04)	7
P110	920 (9)	11 (0,2)	0

Ambos os revestimentos apresentam influência no comportamento em tração do substrato, com redução da deformação plástica do aço API 5CT P100. No estudo realizado por Noronha [52], que aplicou revestimentos de nióbio por aspersão térmica HVOF sobre P110, o revestimento também restringiu a deformação do substrato. O autor associou isso a diferenças entre valores dos módulos de elasticidade entre o substrato e o nióbio e ao surgimento de trin-

cas no revestimento em tração, que poderiam atuar como concentradores de tensão, levando à ruptura precoce do substrato. Além disso, esta influência do revestimento pode estar relacionada a tensões existentes entre o revestimento e o substrato. Considerando as características microestruturais dos revestimentos aspergidos e a presença de óxidos, estes possuem maior fragilidade e deformam plasticamente menos que ligas metálicas maciças [152]. Em solicitações de tração, por deformar menos que o substrato, o revestimento pode atuar restringindo a sua deformação na superfície por meio de forças de adesão com o substrato.

O revestimento de cobalto apresentou uma restrição à deformação (11,8%) um pouco maior que o revestimento de níquel (7%). Isto se deve provavelmente às propriedades dos metais de aspersão, pois o níquel com estrutura CFC apresenta maior tenacidade e ductilidade comparativamente ao Nb e ao Co (estruturas CCC e HC, respectivamente) devido aos sistemas de escorregamento mais eficientes. Sendo assim, o níquel deveria impor menor resistência à deformação do substrato, o que justifica a maior deformação mecânica da amostra revestida com níquel quando comparada com cobalto.

A partir da **Figura 52**, observa-se também, uma certa oscilação de valores de tensão durante o ensaio de tração, no início da deformação plástica de ambas as amostras revestidas. Tal comportamento pode estar relacionado ao surgimento de trincas no revestimento durante a tração, que podem levar a pequenas quedas de tensão pela redução da área de secção transversal. Semelhante queda nos valores de tensão devido ao surgimento de trincas superficiais foi relatada em estudo de fragilização por hidrogênio em aço carbonitretado [120].

4.3.4.2 Morfologia de amostras tracionadas – MEV

A partir de imagens obtidas de corpos de prova tracionados e de curvas de tração obtidas de amostras revestidas foram realizadas algumas análises morfológicas sobre o comportamento mecânico dos revestimentos, exibidos nesta seção. A **Figura 53** mostra uma imagem do corpo de prova revestido onde estão identificadas as regiões de observação por MEV:

- I. Superfície de fratura do revestimento, para identificação da morfologia de fratura do revestimento (seção 3.2.1).
- II. Superfície externa do revestimento para observação de trincas no revestimento (seção 3.2.2).

III. Superfície do aço abaixo do revestimento ou do aço API jateado para identificação de trincas (seção 3.2.3).

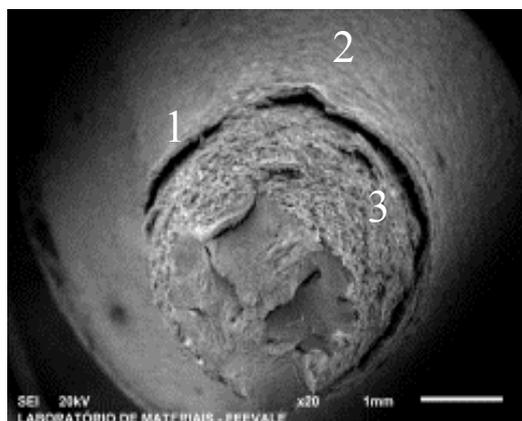


Figura 53. Regiões do corpo de prova revestido com níquel após ensaio de tração, onde foram obtidas imagens de MEV.

I. Morfologias de fratura do revestimento aspergido

Imagens de MEV das superfícies de fratura dos revestimentos aspergidos obtidos em secção transversal são exibidas nas **Figura 54**. Não são observados micromecanismos de fratura típicos de materiais metálicos como microcavidades, planos de clivagem ou fratura intergranular. Este resultado se deve à distinção existente entre a microestrutura dos revestimentos aspergidos e a dos materiais metálicos convencionais (forjados ou fundidos por exemplo), com presença de estrutura lamelar e de defeitos tais como poros, partículas não fundidas e inclusões de óxidos [152]. Estas diferenças microestruturais devem levar à formação de morfologias e mecanismos de fratura diferenciados de materiais sólidos convencionais.

Na **Figura 54** também se observa ao longo da superfície de fratura do revestimento, a existência de linhas em direção aproximadamente paralela à interface entre revestimento e substrato, em forma aproximada de “s”, conforme assinalado por setas. Essas linhas provavelmente correspondem a interfaces entre as lamelas, entre partículas achatadas que se separaram ou entre óxidos e partículas metálicas, por onde a ruptura se iniciou. Ao se observar as **Figura 43C e 43D** (secção transversal dos revestimentos aspergidos, onde são identificados óxidos na camada, indicados por setas), percebe-se que a forma dos óxidos (linhas curvadas em forma aproximada de “s”) é semelhante à morfologia das cavidades observadas na fratura

dos revestimentos nas **Figura 54**, indicando que a fragilidade dos revestimentos pode ser aumentada pela presença de óxidos.

Rabiei *et al.* [69] constataram que trincas surgidas em revestimentos aspergidos durante deformação ocorrem preferencialmente em óxidos existentes entre partículas achatadas. Devido à fragilidade dos óxidos formados entre as partículas, eles se tornam locais preferenciais para iniciação da fratura dos revestimentos. Watanabe *et al.* [160] também avaliou a morfologia de fratura de revestimentos de alumínio por microscopia eletrônica de varredura. Além de óxidos, os autores relataram que a fratura também pode ocorrer a partir de interfaces entre partículas.

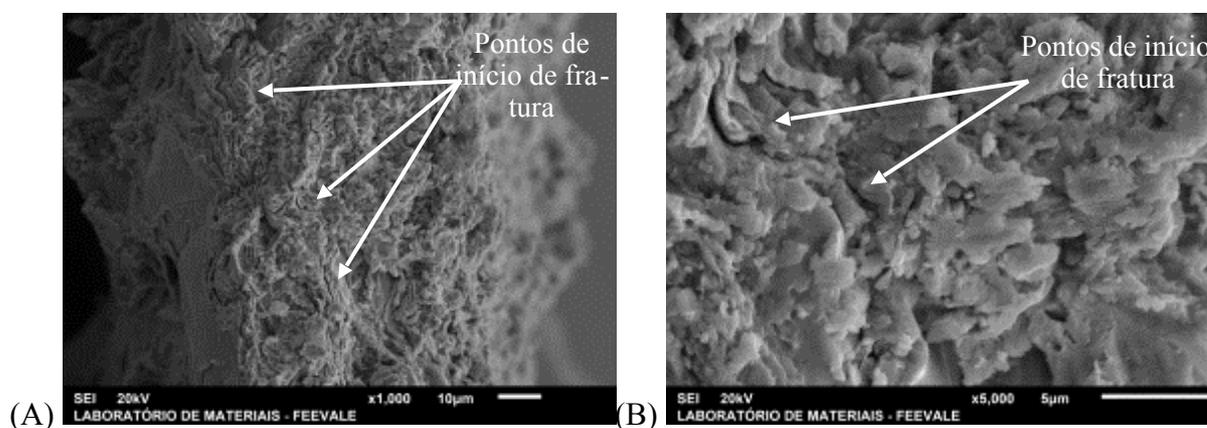


Figura 54. Imagem de MEV da superfície de fratura do revestimento de níquel rompido em ensaio de tração, mostrando em detalhe os possíveis pontos de iniciação de fratura.

II. Morfologia de fratura na superfície lateral do revestimento

Trincas de grande dimensão se propagando em sentido transversal ao sentido de tração foram observadas nos revestimentos de níquel e cobalto, principalmente próximo à estrição, conforme mostra a **Figura 55**. As trincas surgiram provavelmente devido à fragilidade do revestimento que trincou durante tração por não conseguir deformar junto com o substrato. Algumas trincas em sentido longitudinal ao sentido de tração também foram observadas, unindo trincas transversais (setas na **Figura 55B**). Apesar da existência destas trincas nos os revestimentos de níquel e cobalto, não foram observadas microtrincas entre as trincas maiores dos revestimentos (em locais como indicado por círculo). Em estudo realizado com nióbio [52] revestimentos apresentaram grande quantidade de trincas finamente espalhadas na amostra

tracionada, o que propiciou a entrada de eletrólito no substrato, ocasionando mau desempenho dos revestimentos em ensaios de fragilização com tração simultânea.

Diversos fatores influem na nucleação e crescimento de trincas em revestimentos aspergidos durante seu carregamento mecânico, sendo os principais o material depositado, parâmetros empregados e o processo de aspersão. Em outro estudo, foi avaliada a tenacidade à fratura de revestimentos, a partir da propagação de trincas obtidas por indentação no revestimento. Neste trabalho foi comparado o comportamento de revestimentos obtidos por aspersão térmica HVOF e por aspersão térmica a plasma (APS). O autor constatou melhor desempenho do revestimento obtido por HVOF, que apresentou maior tenacidade e trincas de menor tamanho, nas mesmas condições de carga [161].

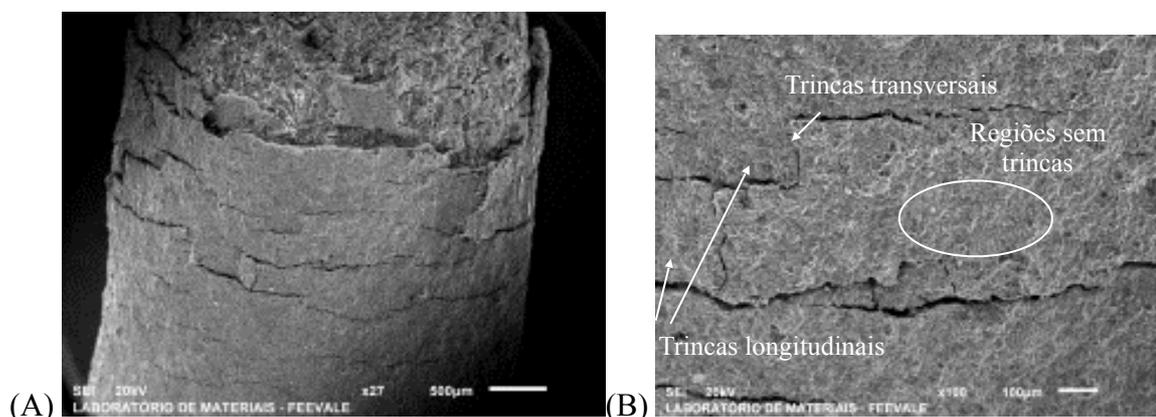


Figura 55. (A) Trincas observadas na superfície externa do revestimento. (B) No detalhe, trincas se propagam em direção longitudinal e transversal ao de tração.

III. Morfologia de fratura na superfície lateral do substrato

A **Figura 56A** mostra imagem do aço API 5CT P110, obtida na superfície externa do corpo de prova revestido, próximo da região de extricção, em uma região onde havia revestimento sobre o aço (imagem retirada do substrato abaixo do revestimento que deslocou durante a tração). A **Figura 56B** mostra imagem da mesma região de um corpo de prova sem revestimento. O objetivo da análise era observar o possível surgimento de trincas no substrato, a partir do trincamento do revestimento.

Em ambas imagens são constatadas apenas irregularidades (cavidades ou depressões) oriundas da deformação da superfície jateada do aço. Desta forma, trincas existentes do reves-

timento não se propagaram para o substrato. Contudo, a influência no comportamento mecânico do revestimento no substrato pode ter relação com as irregularidades superficiais observadas na **Figura 56**. Em estudo realizado por Kumar *et al.* [162], fica clara a influencia da rugosidade do ancoramento de revestimentos aspergidos aos substratos. Porém, esta elevada rugosidade, pode ter levado a um ancoramento do revestimento forte o suficiente para que o revestimento restringisse a deformação do substrato.

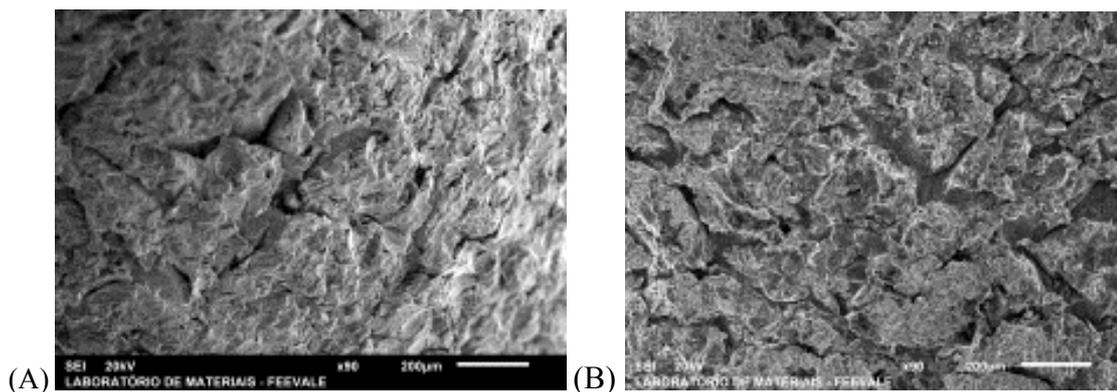


Figura 56. Superfície lateral do aço API 5CT P110 jateado submetido a ensaio de tração próxima à região da fratura. Em (A) amostra sem revestimento. Em (B), amostra após deslocamento do revestimento.

4.3.6 Interação de forças existentes entre revestimento e substrato na região de estrição de corpo de prova tracionado

A **Figura 57** mostra imagens do corpo de prova revestido com cobalto submetido a ensaio de tração, próximo à região de ruptura. Observa-se que, na região de estrição, o revestimento não acompanhou a deformação do substrato e se deslocou do mesmo. (A) O mesmo comportamento foi observado no revestimento de níquel. Porém, diferente comportamento foi relatado no estudo realizado com nióbio [52], o revestimento de nióbio acompanhou a deformação do substrato e não se deslocou do mesmo. Para uma melhor compreensão do comportamento mecânico dos revestimentos a **Figura 58**. mostra uma representação esquemática das forças existentes entre o substrato e os revestimentos na região de estrição e o trecho a seguir explica as diferenças entre os dois casos.

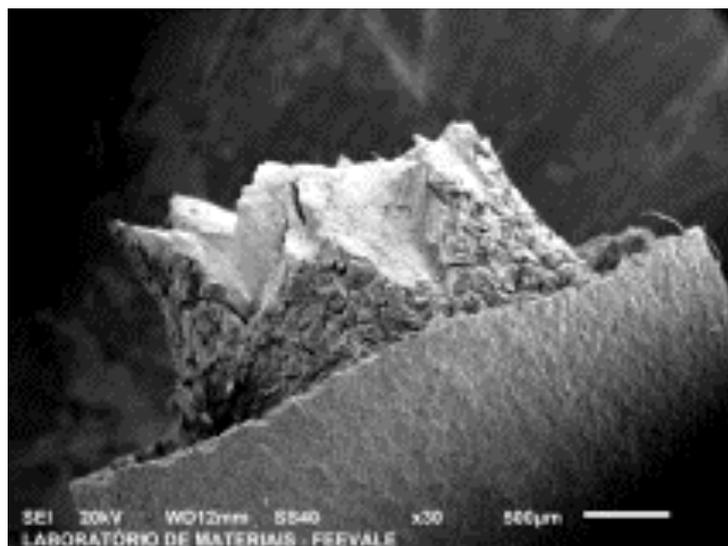


Figura 57. Imagem da região de estrição do corpo de prova revestido com cobalto.

Durante o ensaio de tração, no momento em que ocorre estrição do substrato, duas forças atuam no revestimento aspergido, na interface entre o revestimento e o substrato, devido à deformação plástica do substrato. Como o substrato se deforma mais facilmente que o revestimento na direção de tração (sentido longitudinal), uma primeira força é exercida pelo substrato sobre o revestimento, existente na direção de tração, que aqui vamos chamar de força longitudinal (F_l). Uma segunda força exercida pelo substrato sobre o revestimento atua em direção transversal à direção de tração e se deve à deformação plástica do substrato, criada pela estrição da amostra, forçando o revestimento a se deslocar do substrato. Chamaremos aqui esta força de força radial (F_r). Como reação à estas duas forças exercidas pelo revestimento, surgem forças de oposição à F_l e F_r , exercidas pelo revestimento sobre o substrato. Forças opostas a F_r estariam principalmente associadas à força de adesão entre o revestimento e o substrato (F_a), e as forças opostas a F_l seriam associadas a resistência mecânica do revestimento, que serão chamadas força de coesão (F_c), pois são relacionadas principalmente a força de coesão entre as partículas.

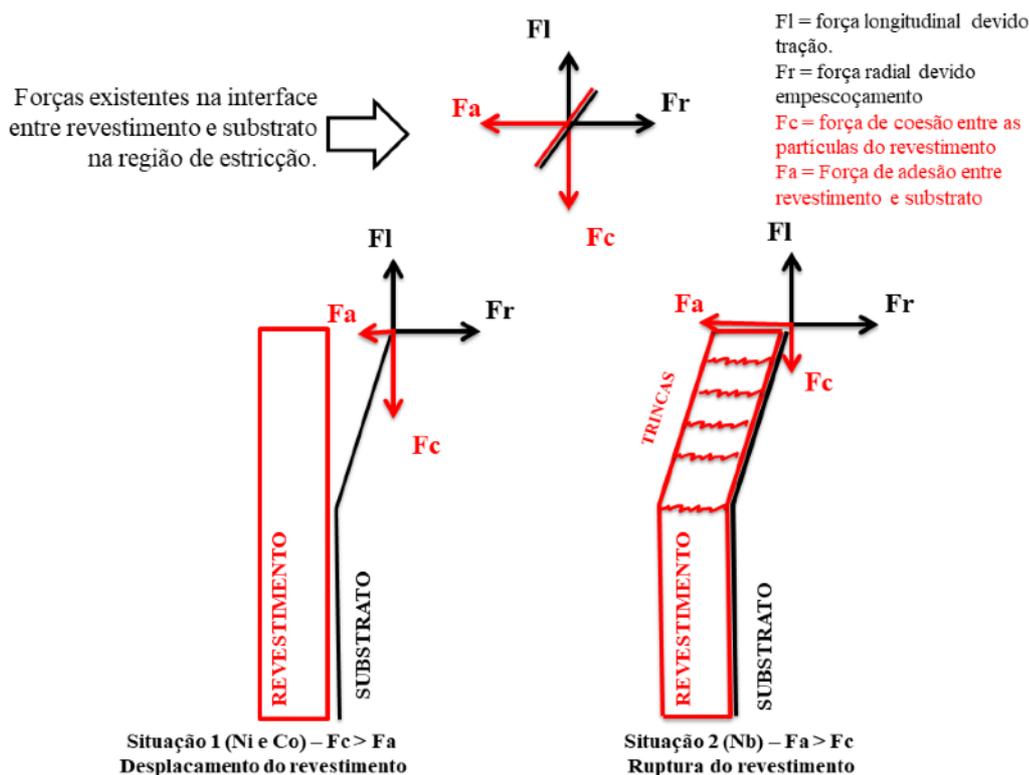


Figura 58. Representação esquemática das forças que atuam no revestimento durante ensaio de tração na região de estrição dos corpos de prova, para aspersão de níquel e cobalto a esquerda e para nióbio a direita.

No estudo anterior realizado com nióbio [52], foi detectada grande quantidade de óxidos, nitretos e hidretos nos revestimentos de nióbio, fragilizando-os e levando à formação de inúmeras trincas, finamente espalhadas no revestimento, quando submetido a ensaio de tração. Desta forma, a força de adesão entre o substrato e o revestimento (F_a) seria maior que a força de coesão entre as partículas do revestimento (F_c), levando à ruptura do revestimento de nióbio previamente ao deslocamento (situação 2 da **Figura 58**). O contrário ocorreria com os revestimentos de níquel e cobalto (cuja análise de DRX da **Figura 40** encontrou presença majoritária de metais), já que as forças de coesão entre as partículas seriam superiores às de adesão ao substrato, levando o mesmo a se deslocar do substrato (situação 1 da **Figura 58**) antes de fissurar.

No estudo realizado por Gomes e Müller [149], empregando-se revestimentos de Al e Zn aspergidos termicamente como proteção contra corrosão-sob-tensão de aço API 5L X70, o revestimento de alumínio apresentou comportamento semelhante aos revestimentos de níquel

e cobalto do presente estudo, com surgimento de trincas no revestimento e deslocamento do substrato. Neste estudo os autores associam o comportamento dos revestimentos em tração ao modo como os revestimentos são formados e à relação entre forças de coesão e adesão, já que, a partir da deposição de partículas que se aderem ao substrato e entre si, a capacidade de deformação destas camadas está associada ao nível de coesão entre as partículas e ao grau de adesão ao substrato [149].

Certamente o deslocamento do revestimento não impede que surjam trincas nos revestimentos de níquel e cobalto pois, como mostra a **Figura 55**, existem trincas de grandes dimensões em ambos os revestimentos. Porém as trincas observadas no revestimento de níquel e cobalto se encontram com largo espaçamento entre uma e outra, e a integridade do revestimento é mantida entre as trincas. Sendo assim, a **Figura 58** mostra uma relação entre forças de adesão e coesão de partículas em cada revestimento, não garantindo a inexistência de trincas.

4.4 Conclusões parciais

- (1) Elevadas temperaturas de partículas *in-flight* favoreceram a formação de revestimentos com baixa presença de defeitos e baixa porosidade. Os revestimentos apresentam boa ancoragem e ausência de zona de fusão com o substrato.
- (2) Óxidos formados durante a obtenção dos revestimentos de níquel e cobalto, levaram a formação de revestimentos com dureza superiores aos respectivos metais maciços. A dureza dos revestimentos foi maior na interface com o substrato devido à deformação das partículas. Os revestimentos apresentaram maiores valores de dureza com o aumento de carga de ensaio.
- (3) Em ensaio de tração de amostras revestidas por aspersão térmica, os revestimentos causaram influência na deformação do substrato devido ao ancoramento com o mesmo causando redução média de 9% na deformação plástica do substrato quando recoberto em relação à deformação do substrato sem a presença de revestimento. A morfologia de fratura dos revestimentos indica que a ruptura ocorre preferencialmente em óxidos presentes nas camadas e pelo deslocamento entre lamelas ou partículas achatadas.

Micromecanismos de fratura típicos de materiais metálicos não são observados nos revestimentos.

- (4) Ambos revestimentos apresentam trincas de grande dimensão após tração, e sofrem deslocamento do substrato na região de estrição, indicando que forças coesivas entre partículas são superiores às forças de adesão ao substrato.

5 – EFEITO DOS REVESTIMENTOS NA PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO DO AÇO API 5CT P110

5.1 Introdução

A espessura de camada possui forte relação com o efeito barreira à passagem do eletrólito e o aumento da mesma pode contribuir para reduzir a porosidade passante, contribuindo para uma melhor resistência à corrosão [163]. Em estudo realizado por Vreijling *et al.* [164], os autores afirmam que a espessura crítica na qual os revestimentos não apresentam porosidades passantes pode ser um parâmetro importante para aplicações industriais. Segundo estes autores, este parâmetro teria uma relação com a porosidade dos revestimentos, já que maiores porosidades tenderiam a aumentar a espessura crítica. Para esse estudo a espessura crítica encontrada foi de 500 μm . Hofman *et al.* [165] também conseguiram determinar a espessura crítica de 1 mm para revestimentos de aço inoxidável 316L.

A rugosidade superficial é um fator importante em aplicações de proteção contra a corrosão, uma vez que os valores de rugosidade inferiores levam à menor área exposta à solução corrosiva. Outro efeito da menor rugosidade é conferir à superfície uma menor susceptibilidade à corrosão generalizada e localizada [166]. Além disso, alguns autores associam grande irregularidade ou rugosidade superficial dos revestimentos *as-sprayed* ao menor desempenho frente a corrosão de revestimentos aspergidos. Segundo esses autores as irregularidades poderiam atuar como frestas pré-formadas [105]. Porém, Guilemany *et al.* [167], que comparou o comportamento frente a corrosão de revestimentos de nitinol com superfície polida e não polida, observou comportamento frente a corrosão inferior do revestimento HVOF polido frente ao rugoso. Segundo os autores, isso se deu devido a formação de trincas durante a preparação da amostra, favorecendo a passagem do eletrólito ao substrato. Sendo assim, a realização de estudos para a avaliação do efeito das irregularidades superficiais no desempenho de revestimentos frente a corrosão se mostra um fator importante.

Neste estudo foi avaliada a influência da espessura de camada e da redução de rugosidade superficial no comportamento frente à corrosão de revestimentos de níquel e cobalto aplicados por HVOF. O efeito barreira à passagem do eletrólito corrosivo até o substrato de aço API 5CT P110 foi avaliado e foram propostos mecanismos de corrosão dos revestimentos.

5.2 Materiais e métodos

5.2.1 Materiais empregados

Os materiais empregados para os ensaios eletroquímicos foram amostras de aço API 5CT P110 com e sem revestimentos de níquel e cobalto obtidos por HVOF. Os materiais empregados, o equipamento e os parâmetros de aspersão utilizados para a obtenção dos revestimentos são os mesmos descritos nas seções 4.2.1 e 4.2.2. Medidas de espessura de camada, realizadas conforme descrito na seção 4.2.3.1 apresentaram como resultado espessuras de $98 \pm 17 \mu\text{m}$ e $186 \pm 20 \mu\text{m}$ do revestimento de Ni, e $90 \pm 18 \mu\text{m}$ e $182 \pm 15 \mu\text{m}$ do revestimento de cobalto. Microestrutura, porosidade, dureza e rugosidade dos revestimentos são apresentadas na sessão 4.3.2. Também foram empregadas chapas de níquel (99.9%) e cobalto (99.9%) eletrolíticos para realização de ensaios de resistência à corrosão comparativos.

5.2.2 Avaliação morfológica dos revestimentos

Foi realizada análise de MEV nos revestimentos e substratos, empregando metodologia descrita na sessão 4.2.3.7. Foram obtidas imagens da superfície (de topo) das amostras revestidas e do aço API sem revestimento, submetidas a polarização potenciodinâmica, jateadas e lixadas, em comparação com a mesma condição não polarizada e sem imersão durante OCP, para identificação da morfologia da superfície corroída e identificação dos mecanismos de corrosão nos revestimentos e do substrato.

5.2.3. Avaliação quanto à resistência à corrosão: ensaios eletroquímicos

Para a caracterização eletroquímica dos revestimentos, foram realizados ensaios de monitoramento de potencial de circuito aberto (OCP) e polarização potenciodinâmica, ambos em um potenciostato/galvanostato AUTOLAB no Laboratório de Pesquisa em Corrosão da UFRGS (LAPEC – UFRGS), exibido na **Figura 59**. Para ambos os ensaios foi utilizada uma célula convencional de três eletrodos (**Figura 59A**), com eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e eletrodo de platina como contra eletrodo.

As medidas foram realizadas em meio naturalmente aerado, sem agitação e à temperatura ambiente, com concentração do eletrólito de NaCl de 3,5 wt.%. Antes da realização dos ensaios de polarização potenciodinâmica, foi realizado o monitoramento do potencial de circuito aberto durante a primeira hora de imersão no eletrólito. Na polarização potenciodinâmica, o intervalo de varredura foi de 200 mV abaixo do potencial de circuito aberto até 1000 mV acima do potencial de circuito aberto, com velocidade de varredura de 1 mV.s⁻¹. Os dados obtidos das medidas de polarização potenciodinâmica foram tratados com o software Nova para a obtenção do potencial de corrosão (E_{corr}) e da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) obtidos por extrapolação das retas de Tafel, considerando-se linear o trecho entre 20 mV e 30 mV acima do potencial de corrosão (E_{corr}), do gráfico E vs log(i). Os ensaios de monitoramento de potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica foram realizados (em duplicata ou triplicata) para as condições em estudo descritas na **Tabela 13**. Nesta tabela também são descritos os nomes das amostras para cada condição em estudo, utilizadas em citações no texto.

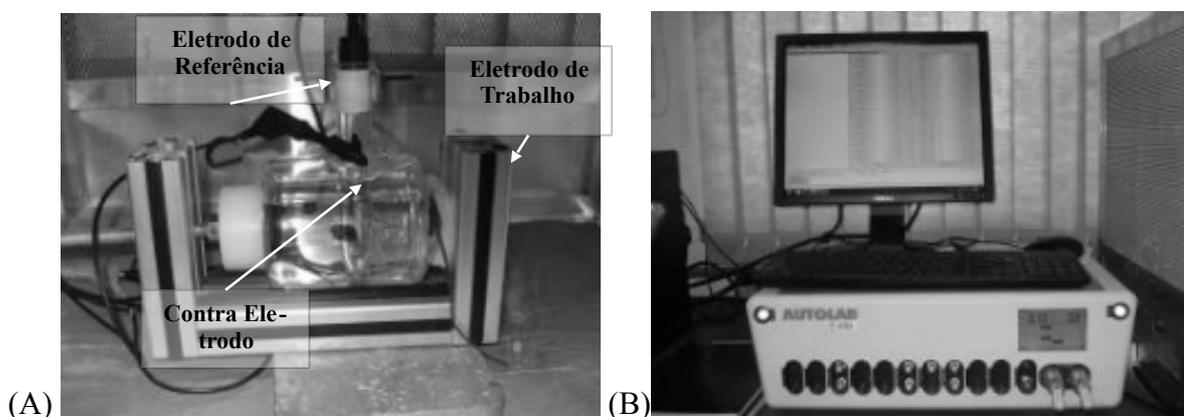


Figura 59. Célula de três eletrodos empregada nos ensaios eletroquímicos em (A) e equipamento potenciostato/galvanostato AUTOLAB utilizado nos ensaios eletroquímicos em (B).

Tabela 13. Descrição e nome dado às condições em estudo.

Descrição da condição estudada	Nome da amostra
Aço API 5CT P110 sem revestimento jateado;	P110 jateado
Aço API 5CT P110 sem revestimento lixado;	P110 lixado
Aço API 5CT P110 com revestimento de cobalto com 200 um de espessura;	Co 200 rugoso
Aço API 5CT P110 com revestimento de níquel com 200 um de espessura;	Ni 200 rugoso
Aço API 5CT P110 com revestimento de cobalto com 100 um de espessura;	Co 100 rugoso
Aço API 5CT P110 com revestimento de níquel com 100 um de espessura;	Ni 100 rugoso
Aço API 5CT P110 com revestimento de cobalto com superfície lixada;	Co lixado
Aço API 5CT P110 com revestimento de níquel com superfície lixada;	Ni lixado
Placa de níquel puro;	Ni puro
Placa de cobalto puro;	Co puro

Foram obtidas curvas de polarização de amostras retangulares com superfície lixada até grana 1200 (não foi realizado polimento para evitar acúmulo de produtos de polimento nas cavidades dos revestimentos), para avaliar a influência da rugosidade no comportamento frente à corrosão dos revestimentos já que alguns autores associam a rugosidade superficial ao desempenho inferior frente à corrosão dos revestimentos aspergidos [105]. Foram realizados ensaios com variação de espessura dos revestimentos para se determinar o efeito da espessura no comportamento frente à corrosão dos revestimentos, já que carecem de estudos mostrando espessuras limites para existência de porosidades passantes nos revestimentos.

5.3. Resultados e discussões

5.3.1 Monitoramento de potencial de circuito aberto (OCP)

A **Figura 60** mostra os resultados obtidos para o monitoramento do OCP para os sistemas estudados. Os revestimentos de níquel e cobalto com 200 μm e lixado (**Figura 60**), apresentaram valores de OCP superiores aqueles monitorados para o substrato de aço sem revestimento. Esses valores estão próximos dos valores de OCP obtidos para os metais puros, indicando que tais revestimentos atuaram como barreira à passagem do eletrólito. Já os revestimentos de níquel e cobalto com 100 μm apresentaram queda no valor de OCP em relação aos metais puros, especialmente o revestimento de níquel, cujos valores de potencial se aproximaram dos valores obtidos para o substrato indicando passagem de eletrólito, ocasionando a formação de um micropar galvânico entre o material do revestimento e o substrato.

Com relação às diferenças entre revestimentos lixados e não lixados, os revestimentos com maior rugosidade apresentaram maior oscilação dos valores de OCP com o tempo de imersão comparativamente aos revestimentos lixados, especialmente os revestimentos com espessura de 200 μm . Os revestimentos com espessura de 100 μm apresentaram oscilação bem menor de potencial, mas ainda assim apresentaram uma pequena oscilação. Tal oscilação de potencial pode estar relacionada com a rugosidade superficial do revestimento, já que no interior dessas cavidades pode haver acúmulo de íons ou alteração de pH local durante o período de monitoramento do OCP. O mecanismo eletroquímico de corrosão preferencial em porosidades de revestimentos metálicos aspergidos é demonstrada no trabalho de Zhao *et al.* [105], onde é possível observar o efeito da concentração diferenciada de íons no interior de cavidades.

Oscilações de OCP também foram observadas em revestimentos com duas camadas (*bi-layer*) de Ni/Cr₂C₃ – NiCr HVAF, em NaCl 3.5 wt.%, no trabalho de Sadeghimeresht *et al.* [168]. Os autores associam tal comportamento à corrosão localizada nos revestimentos, principalmente pites; ou ainda à formação e dissolução de óxidos, penetração de eletrólito e adsorção de íons [167]

No entanto, os valores de OCP dos revestimentos de Ni, tanto rugoso quanto lixado, estiveram muito próximos após decorridas 1 h de monitoramento, o que indica que houve uma estabilização do pH ou da concentração de íons dentro das cavidades após transcorrido

este período. Esta variação mais saliente de OCP ocorre, portanto durante os instantes iniciais de contato dos revestimentos com eletrólito.

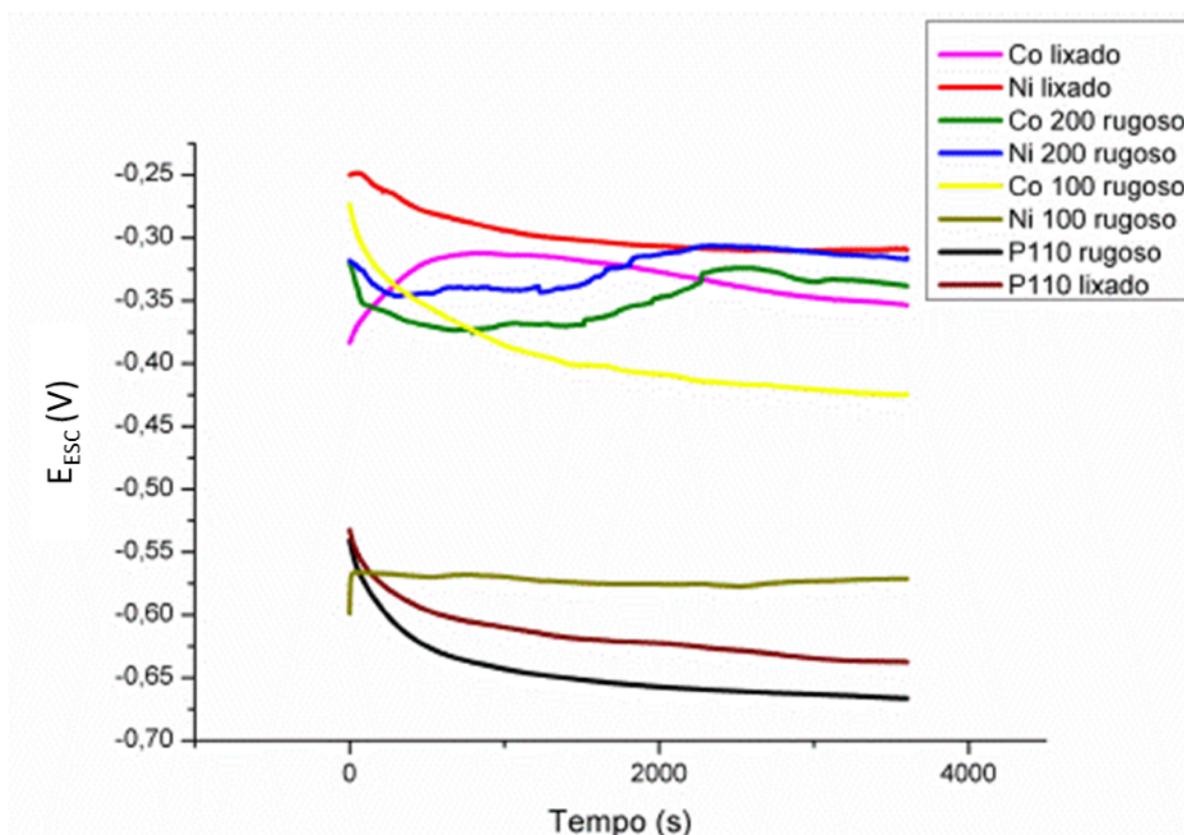


Figura 60. Monitoramento de OCP para todas as amostras estudadas imersas em NaCl 3,5 wt. %.

5.3.2 Polarização potenciodinâmica

5.3.2.1 Ni 200 rugoso vs Ni puro

A **Figura 61** mostra curvas de polarização do aço API 5CT P110 jateado, Ni puro e do Ni 200 jateado, obtidas em solução de NaCl 3,5 wt.%. Na **Tabela 14** são exibidos valores de i_{corr} e E_{corr} das curvas obtidas a partir das curvas de polarização (**Figura 61**), e valores de rugosidade S_z da superfície das amostras.

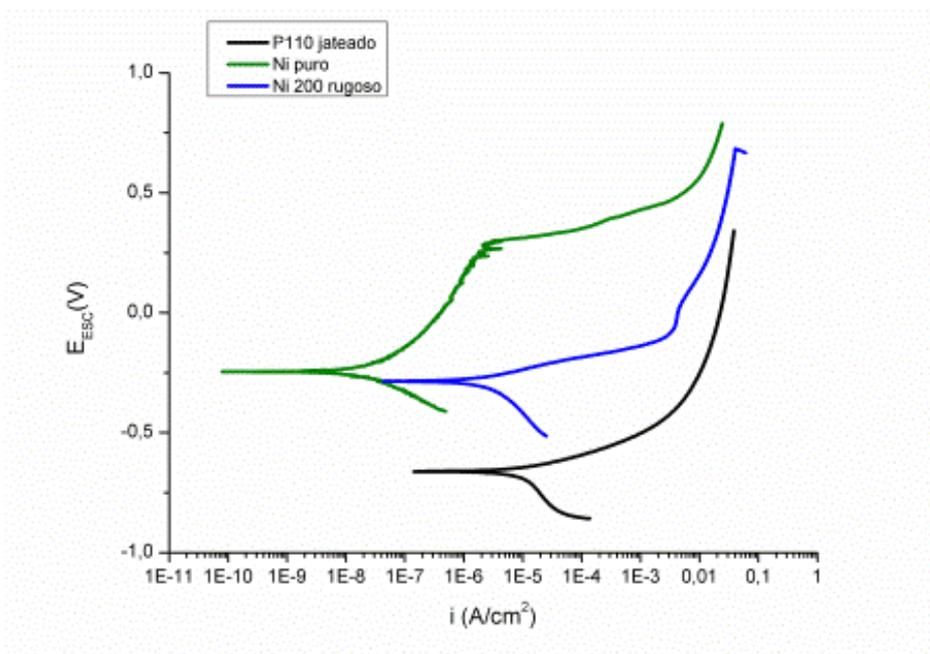


Figura 61. Curvas de polarização: Ni 200 rugoso, Ni puro e P110 jateado em solução de NaCl 3,5 wt.%.

Tabela 14. Valores de i_{corr} e E_{corr} obtidos pela extrapolação das retas de Tafel a partir das curvas de polarização de P110 jateado, Ni 200 rugoso, Ni puro (**Figura 61**).

Amostra	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (mV)	Rugosidade Sz (μm)
P110 jateado	9,2E-06	-660	106 +/- 1
Ni 200 rugoso	1,4E-06	-285	103 +/- 9
Ni puro	5,50E-08	-250	6 +/- 1

Observa-se que o revestimento atuou como barreira a passagem do eletrólito, já que o valor de E_{corr} do revestimento está na faixa do E_{corr} do níquel puro. Contudo, um substancial aumento de densidades de corrente é observado no revestimento em comparação ao metal níquel puro (**Tabela 14**), o que indica que o revestimento sofreu processos de corrosão no seu interior. Além disso, observa-se que as curvas do aço revestido de níquel não apresentaram zona de passivação. Dificuldade de passivação em materiais aspergidos termicamente já foi relatada na literatura [169], principalmente em meios não ácidos, como o do presente estudo. Revestimentos aspergidos de aço inoxidável X46Cr13 estudados por Schiefler Filho *et al.* [170] e de nióbio, estudados por Noronha [52], também apresentaram perda de passivação em meio

neutro. Neste contexto, o pH do meio parece cumprir um papel importante na perda de passivação dos materiais aspergidos. No estudo realizado por Zhao e Lugscheider [171] curvas de polarização em meio ácido de aço 316L aspergido apresentaram o formato típico em forma de “S” de materiais passiváveis, demonstrando o efeito do meio ácido diferenciado no comportamento de revestimentos passiváveis. No entanto, cabe salientar que as densidades de corrente observadas nas curvas do trabalho de Zhao e Lugscheider [171], que ficaram na ordem de miliampères, estão em faixas superiores às comumente encontradas em curvas típicas de materiais sólidos passiváveis, mostrando que mesmo em meios ácidos pode ocorrer uma perda de passivação dos materiais aspergidos.

A perda da capacidade de passivação do níquel aspergido deve ter colaborado para a elevação nos valores de densidade de corrente de corrosão do revestimento de níquel observado nas curvas de polarização. Além disso, este aumento da densidade de corrente também pode estar associado a mecanismos de corrosão localizada em defeitos no interior de revestimentos, tal como óxidos. O desempenho inferior de revestimentos aspergidos devido à ocorrência de corrosão localizada em óxidos também foi mencionado por outros autores [15], [68], [105]. No estudo realizado por Zhao e Lugscheider [171], citado anteriormente, ao comparar o comportamento frente à corrosão de revestimentos de AISI 316L obtidos por *suspension plasma spray* (SPS), *air plasma spray* (APS) e HVOF, evidenciou que a menor incidência de óxidos no revestimento por HVOF contribuiu para o melhor comportamento frente à corrosão deste revestimento. Já no estudo de Guo *et al.* [68] o revestimento obtido por HVOF teve desempenho inferior ao revestimento HVAF obtido, já que nesse caso o processo HVAF utiliza ar como comburente, o que propicia menor oxidação de partículas. Segundo os autores, as interfaces entre óxidos e partículas do revestimento poderiam atuar como canais de difusão do eletrólito, afetando a formação de filme passivo e reduzindo resistência à corrosão dos revestimentos.

O percentual de porosidade dos revestimentos de níquel obtidos com 200 um de espessura ficou na ordem de 0,03%, o que deve reduzir a probabilidade de existência de porosidades passantes. Materiais como o níquel, quando aplicados como revestimento sobre substratos de aço, apresentam potencial de redução significativamente superiores ao substrato. Desta forma, eventuais defeitos que permitam a passagem do eletrólito até o substrato, acabam acelerando processos de corrosão no substrato, pelo surgimento de uma área catódica substanci-

almente superior à área anódica. Por isso, é de grande importância que se evite o contato do eletrólito com o substrato, a partir da redução de defeitos na camada.

A **Figura 62** mostra a imagem da superfície do revestimento de níquel com superfície rugosa antes (**Figura 62A**) e após o ensaio de polarização potenciodinâmica (**Figura 62B**). Apesar de apresentarem morfologia semelhante, é possível observar algumas cavidades na superfície ensaiada (indicadas por setas) e mudança de aspecto das irregularidades presentes no revestimento antes do ensaio de polarização. Estas cavidades podem indicar locais de corrosão localizada no revestimento responsável pelo aumento da corrente em comparação ao níquel maciço (Ni puro).

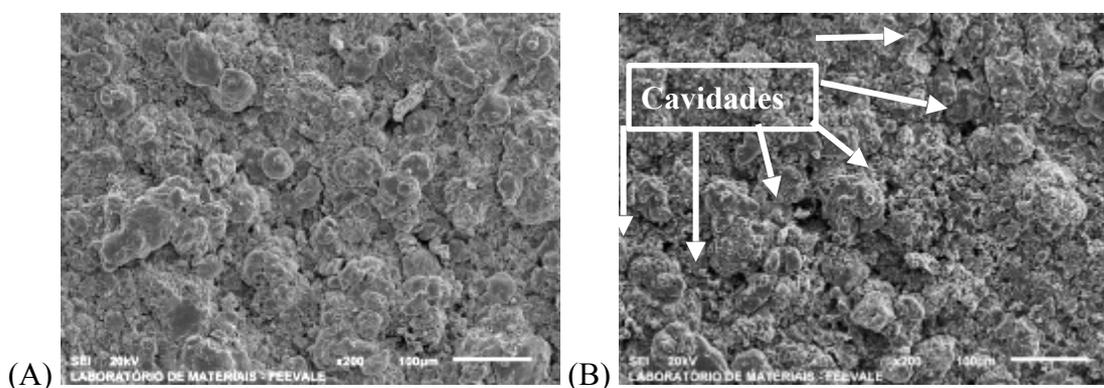


Figura 62. Imagens de MEV das superfícies do revestimento de Ni rugoso antes do ensaio de polarização potenciodinâmica (A) e após polarização potenciodinâmica (B).

Cavidades semelhantes às presentes na **Figura 62B** forma encontradas no trabalho de Piccas *et al.* [92], que estudou o comportamento de revestimentos de WC-CoCr em eletrólitos ácidos. Nas imagens de topo de superfícies após polarização existem cavidades que indicam ocorrência de corrosão localizada. Nesse trabalho, também foram realizadas análises em seção transversal dos revestimentos corroídos, onde se observa que tais cavidades superficiais se prolongam para o interior do revestimento. Segundo os autores, a corrosão em revestimentos WC-CoCr ocorre preferencialmente no material metálico (CoCr), nas interfaces entre material metálico e material cerâmico, já que a diferença de potencial entre as partículas de WC (material com taxa de corrosão muito baixa) e as partículas metálicas ocasiona surgimento de micropares galvânicos. A corrosão galvânica entre partículas de carbonetos e matriz metálica também é citada no estudo de Cho *et al.* [172].

Apesar de que os materiais compõem os revestimentos do presente estudo serem metálicos, diferente dos revestimentos obtidos no estudo de Piccas *et al.* (cermet), uma analogia pode ser feita entre os mecanismos de corrosão existentes em ambos revestimentos estudados. Levando-se em conta que óxidos apresentam similar inércia ao ataque corrosivo que partículas de WC, já que ambos são compostos cerâmicos que em geral tem grande resistência à degradação, podem ocorrer também o surgimento de micropares galvânicos entre as partículas de óxidos e a região metálica dos revestimentos de níquel e cobalto.

5.3.2.2 Ni 200 rugoso vs Ni lixado: efeito do acabamento superficial

A **Figura 63** mostra as curvas de polarização obtidas para a amostra de aço API 5CT P110 jateado e sem revestimento, amostra de aço API 5CT P110 lixada, do aço revestido com níquel com superfície rugosa e do aço revestido com níquel com superfície lixada. A **Tabela 15** mostra os valores de i_{corr} e E_{corr} .

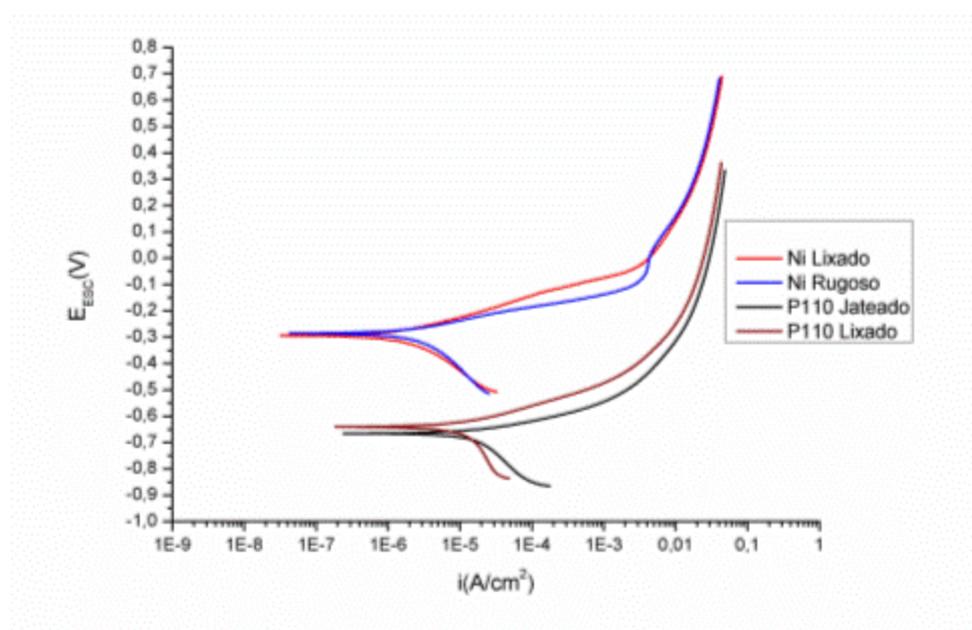


Figura 63. Curvas de polarização. Comparação entre Ni lixado, Ni 200 rugoso, P110 lixado e P110 jateado. NaCl 3,5 wt.%.

Tabela 15. Valores de i_{corr} e E_{corr} obtidos pela extrapolação de retas de Tafel a partir das curvas de polarização de P110 jateado, P110 lixado, Ni 200 rugoso e Ni lixado (**Figura 63**).

Amostra	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (mV)	Rugosidade Sz (μm)
P110 jateado	9,2E-06	-660	106 +/- 1
P110 lixado	4,6E-06	-640	26 +/- 4
Ni 200 rugoso	1,4E-06	-285	103 +/- 9
Ni lixado	9,8E-07	-310	28 +/- 9

As curvas de polarização mostram que amostra lixada do revestimento de níquel apresenta comportamento ligeiramente superior frente à corrosão quando comparado com o respectivo material com superfície rugosa. Deve-se levar em conta que a área real superficial da superfície rugosa é superior a área aparente considerada no cálculo de densidade de corrente, o que deve levar a um aumento das densidades de corrente. Tratamentos superficiais para aumento de rugosidade já demonstraram comportamento inferior frente à corrosão, como no estudo de Peltz [173] que avaliou o efeito do *shot peening* no desempenho frente à corrosão de aço inoxidável ferrítico. Segundo o autor, o desempenho inferior de aço submetido ao tratamento de *shot peening* se deve ao aumento das irregularidades superficiais na superfície do aço. Além disso, as amostras tratadas com *shot peening* mostraram um comportamento mais hidrofílico, denotando comportamento mais reativo das superfícies dessas amostras em comparação com as amostras sem tratamento.

A **Figura 64** mostra as imagens obtidas por MEV da superfície do revestimento de níquel lixado antes (**Figura 64A**) e após ensaio de polarização potenciodinâmica (**Figura 64B**). Conforme **Figura 64**, o revestimento na condição polarizada apresenta em toda sua superfície cavidades e morfologia irregular, que indica novamente a ocorrência de corrosão localizada do revestimento, enquanto que na amostra não ensaiada a superfície não apresenta tais cavidades. A corrosão localizada observada deve ter se iniciado em defeitos nos revestimentos como poros ou na interface entre óxidos e partículas metálicas.

A **Figura 64D** mostra em maior magnitude uma cavidade existente na região polarizada, onde é possível observar a morfologia irregular que parece contornar as partículas do revestimento. Também é possível notar que tais cavidades apresentam certa profundidade em

direção ao interior do revestimento. Tais irregularidades podem ter atuado como frestas, justificando o desempenho inferior dos revestimentos de níquel em relação ao níquel puro.

Cavidades semelhantes às encontradas no presente estudo foram encontradas no estudo de Zhao *et al.* [105], que fez ensaio de imersão por 60 dias em amostras de aço revestidas com NiCrBSi. Neste estudo, os autores associaram o surgimento destas cavidades a mecanismos de corrosão localizada em poros e inclusões de óxidos. Segundo os autores, a corrosão se inicia em irregularidades existentes na superfície e em torno de partículas não totalmente fundidas, e em seguida se a corrosão se desenvolve ao longo dos caminhos formados por poros, microfissuras e estrutura lamelar em direção ao interior do revestimento. Nesse estudo, análises de composição química identificaram Cl⁻ no interior do revestimento após corrosão. Devido a isto, os autores concluíram que, diferentemente de um metal sólido, cuja corrosão ocorre predominantemente na superfície, revestimentos aspergidos sofrem corrosão no interior dos revestimentos, especialmente em defeitos como poros. Nesse estudo, devido à corrosão localizada ocorrida nos revestimentos, o eletrólito atingiu o substrato.

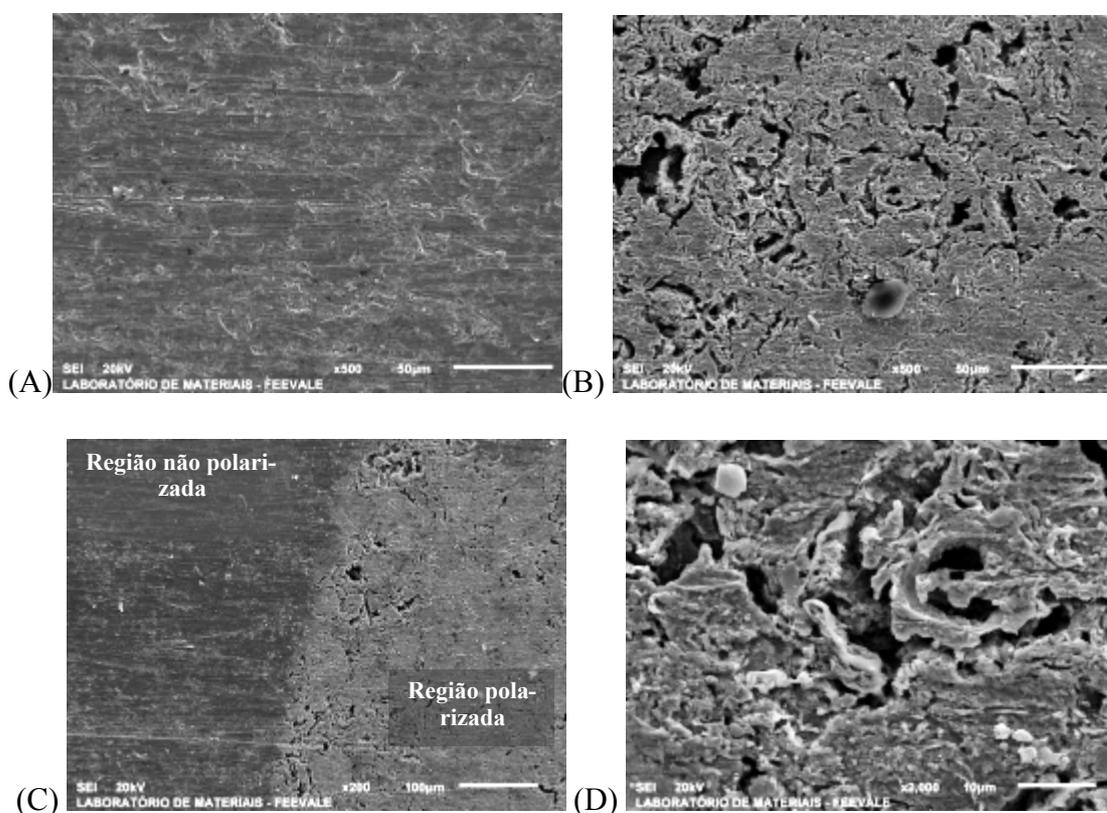


Figura 64. Imagens obtidas por MEV das superfícies da amostra de Ni lixado antes (A) e após polarização (B). interface entre região ensaiada e não ensaiada em (C). Em (D) imagem

mostrando com detalhe uma cavidade existente no revestimento de Ni lixado após os ensaios eletroquímicos.

Em outros estudos eletroquímicos sobre mecanismos de corrosão de revestimentos de NiCrBSi obtidos por HVOF [174], os autores salientam diferenças entre os mecanismos de corrosão em porosidades em relação a aqueles que ocorrem junto aos óxidos ou interfaces de óxidos. Segundo tais estudos, a corrosão associada à presença de óxidos ocorre na interface entre óxidos e partículas metálicas, onde pela existência de diferença de potencial, ocorre o surgimento de micro-par galvânico. Já no caso das porosidades não haveria esta diferença de potencial, o que tornaria a corrosão dentro dos poros mais lenta (sendo necessária a ocorrência de mudança de pH ou o aumento da concentração de íons Cl^- no interior dos poros). Desta forma, a corrosão existente em poros necessitaria de um tempo maior para acontecer, considerada então menos crítica que a corrosão ocorrida nas interfaces de óxidos. Contudo, isto é válido apenas para porosidades fechada (mecanismos de corrosão no interior de porosidades) já que porosidades abertas teriam um efeito drástico pela criação de par galvânico com o substrato.

Para salientar a diferença entre mecanismos de corrosão em revestimentos e o substrato de aço API 5CT P110, a **Figura 65** mostra uma imagem de MEV da superfície do aço API 5CT P110 lixado antes (**Figura 65A**) e após ensaio de polarização potenciodinâmica (**Figura 65B**). A superfície do aço sem revestimento apresenta mecanismo de corrosão e morfologia de superfície ensaiada diferente do revestimento, pois ao invés da presença de cavidades na superfície do aço é observada a formação de uma camada de óxido (provavelmente óxido de ferro) sobre a superfície, cobrindo-a completamente (**Figura 65B**), o que evidencia a corrosão generalizada do substrato.

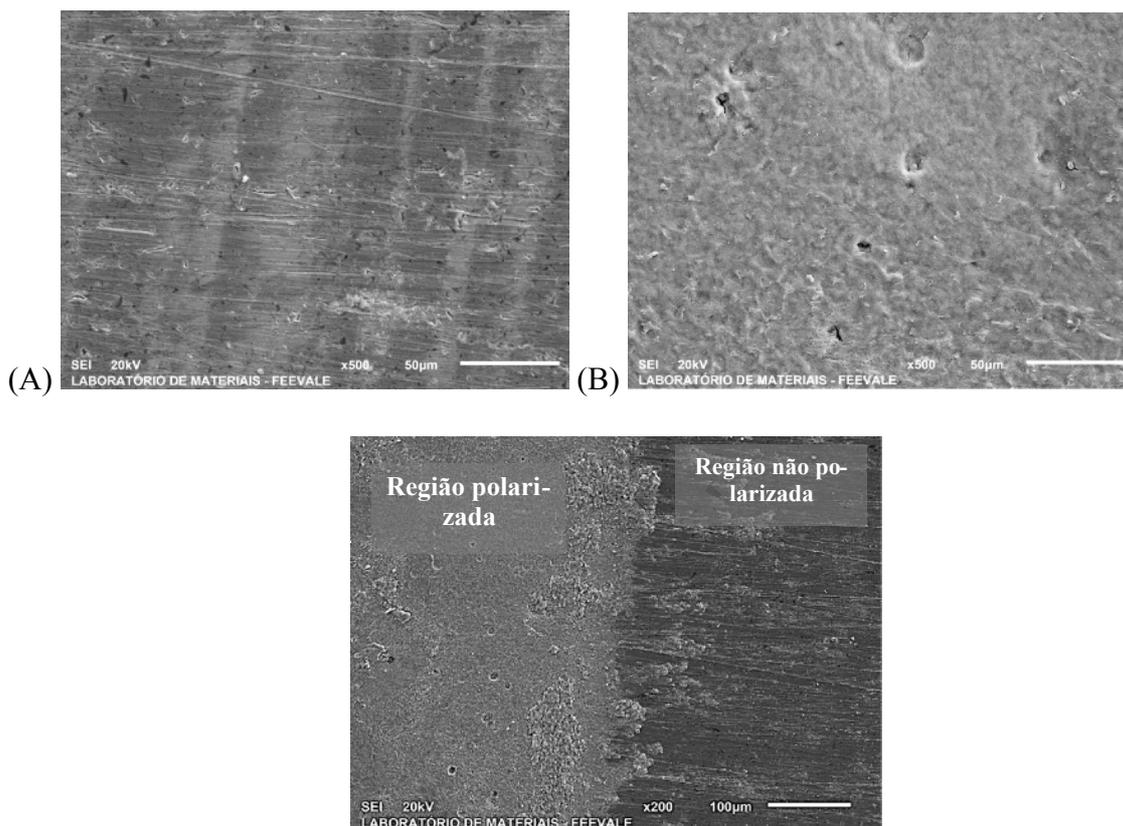


Figura 65. Imagens obtidas por MEV das superfícies do material P110 lixado (A) antes e (B) após ensaio de polarização e (C) na interface entre a região isolada e a região ensaiada.

5.3.2.3 Ni 100 rugoso vs Ni 200 rugoso: efeito da espessura

A **Figura 66** mostra as curvas de polarização do aço API 5CT P110 sem revestimento jateado, do aço com revestimento de níquel com espessura de 100 μm e do aço com revestimento de níquel com espessura de 200 μm, ambos revestimentos com superfície rugosa. Na **Tabela 16** são exibidos valores de i_{corr} e E_{corr} , referentes às curvas da **Figura 66**. Adicionalmente, são exibidos valores de E_{corr} do níquel puro na **Tabela 16**. Os valores de E_{corr} exibidos na **Tabela 16** e as curvas da **Figura 66** mostram que o revestimento de níquel com 100 μm apresentou potencial de corrosão inferior ao revestimento de 200 μm, e ao níquel puro conforme **Tabela 14**, atingindo valores de potencial de corrosão superiores ao substrato de aço API 5CT P110. Este resultado indica que o revestimento de 100 μm não atuou como barreira à passagem de eletrólito corrosivo que, ao atingir o substrato, se estabeleceu um potencial de corrosão misto devido à formação de um par galvânico entre o aço e o revestimento, o que é indicativo da ocorrência de corrosão galvânica.

Na **Tabela 16**, nota-se que a maior espessura favorece a manutenção dos valores de E_{corr} do revestimento próximo aos valores de E_{corr} do níquel puro, enquanto para a menor espessura, o potencial observado cai para valores mais próximos ao substrato, devido ao par galvânico substrato/revestimento de níquel.

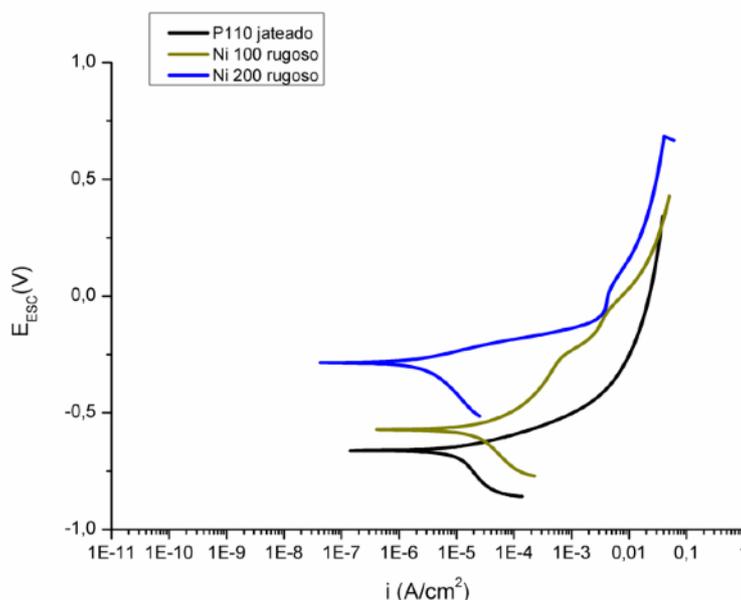


Figura 66. Curvas de polarização: Ni 200 rugoso, Ni 100 rugoso e P110 jateado em solução de NaCl 3,5 wt.%.

Tabela 16. Valores de i_{corr} e E_{corr} obtidos pela extrapolação das retas de Tafel a partir das curvas de polarização de P110 jateado, Ni 100 rugoso, Ni 200 rugoso e Ni puro (**Figura 66**).

Amostra	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (mV)	Rugosidade Sz (μm)
P110 jateado	9,2E-06	-660	106 +/- 1
Ni 100 rugoso	8,1E-06	-420	92 +/- 8
Ni 200 rugoso	1,4E-06	-285	103 +/- 9
Ni puro	5,50E-08	-250	6 +/- 1

A formação de par galvânico devido o contato de eletrólito com o substrato também é relatado no estudo de Guilemany *et al.* [163]. Neste estudo, a passagem de eletrólito corrosivo através de revestimento de Cr₃C₂-NiCr é relacionado com a porosidade, a quantidade de fases

e as tensões residuais existentes no revestimento, que podem levar ao surgimento de trincas. O autor recomenda o uso de revestimentos densos, que reduzam as chances de o eletrólito atingir o substrato. Valores de E_{corr} de revestimentos de nióbio substancialmente inferiores aos valores de E_{corr} do metal nióbio puro, encontrados nos estudos de Noronha [52] e de Souza Junior [51], também são indícios de corrosão galvânica nestes revestimentos, devido à existência de caminhos passantes.

Outra observação que reforça o exposto acima é o valor do i_{corr} do revestimento de 100 μm apresentar valor de i_{corr} superior ao revestimento de 200 μm e ao substrato. Isto provavelmente está relacionado com a pequena área anódica (somatório das áreas dos poros passantes por onde o eletrólito atinge o substrato) em comparação com a grande área catódica (restante do revestimento), criada pelo surgimento de corrosão galvânica no revestimento de 100 μm conforme relatado acima.

O contato do eletrólito no substrato provavelmente ocorreu devido a existência de poros abertos no revestimento de níquel de 100 μm . No estudo feito por Vreijling *et al.* [164], o autor avaliou o efeito da redução da espessura de camada no comportamento frente à corrosão de revestimentos de Monel 400. Os autores relatam que o aumento da espessura reduz o número de porosidades passantes em um dado revestimento, e isto ocorreria até uma dada espessura crítica onde não haveria porosidades abertas. A espessura crítica encontrada para o Monel 400 foi de 500 μm em NaCl 3.5 wt.%. Já em outro trabalho [165], os autores encontraram a espessura crítica de 1 mm para o revestimento de AISI 316, com 5% de porosidade, em 0.5 M H_2SO_4 , conforme já comentado acima. Para o presente estudo pode-se estabelecer que a espessura crítica do revestimento de níquel se situa entre 200 μm e 100 μm , já que o revestimento de 100 μm apresenta poros abertos e o revestimento de 200 μm não apresenta. Por fim observa-se que a variação de espessura de camada do revestimento de níquel (**Figura 66**) teve um efeito muito mais acentuado no comportamento da camada do que a variação da rugosidade superficial (**Figura 63**).

Uma solução empregada com sucesso para solucionar a passagem de eletrólito através de revestimentos aspergidos é aplicação de selantes. Estudos mostram a melhora no comportamento frente à corrosão de revestimentos aspergidos a partir da aplicação de selantes na superfície dos revestimentos [175]–[177].

5.3.2.4 Cobalto - Co 200 rugoso vs Co puro

A **Figura 67** mostra curvas de polarização das condições P110 jateado, Co puro e Co 200 rugoso, realizadas em meio de NaCl 3,5 wt.%. Na **Tabela 17** são exibidos valores de i_{corr} e E_{corr} das curvas obtidas na **Figura 67**. Observa-se que o revestimento de cobalto, com espessura de 220 μm , também atuou como barreira à passagem do eletrólito, bem como aconteceu com o revestimento de níquel com 200 μm de espessura, já que o E_{corr} do revestimento de cobalto está na faixa do E_{corr} do cobalto puro. Além disso, não houve diferenças significativas entre o comportamento do cobalto puro e do revestimento de cobalto, mostrando que o metal cobalto é menos susceptível a corrosão quando aplicado por aspersão térmica, do que o metal níquel, em comparação aos respectivos metais puros. Esta diferença de comportamento nos materiais níquel e cobalto obtidos por HVOF pode estar relacionada à dificuldade do níquel em se passivar quando aplicado por aspersão térmica, o que facilitaria a propagação do eletrólito para o interior das cavidades formadas no revestimento, resultando no desempenho inferior frente à corrosão do revestimento de níquel. Cabe salientar que mesmo o revestimento de cobalto obtido por HVOF apresentando um potencial de corrosão semelhante ao cobalto puro, a elevada densidade de corrente desenvolvida pelo cobalto, na mesma ordem que aquela desenvolvida pelo substrato, indica que o cobalto apresenta menor resistência à corrosão que o níquel maciço.

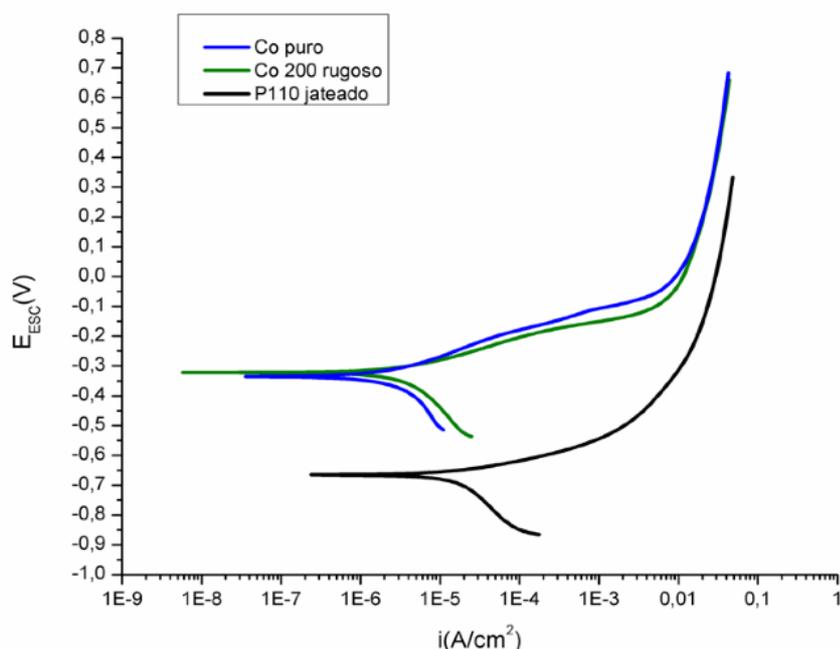


Figura 67. Curvas de polarização: Co 200 rugoso, Co puro e P110 jateado em solução de NaCl 3,5 wt.%.

Tabela 17. Valores de i_{corr} e E_{corr} obtidos pela extrapolação das retas de Tafel a partir das curvas de polarização de P110 jateado, Co puro e Co 200 rugoso (**Figura 67**).

Amostra	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (mV)	Rugosidade Sz (μm)
P110 jateado	9,2E-06	-660	106 +/- 1
Co puro	8,0 E-07	-350	7 +/- 1
Co 200 rugoso	1,1 E-06	-320	85 +/- 2

A **Figura 68** mostra a imagem da superfície do revestimento de cobalto com superfície rugosa antes (**Figura 68A**) e após ensaio de polarização (**Figura 68B**). Observa-se diferença na morfologia das duas superfícies, também com presença de dissolução acentuada no revestimento após ensaio de polarização. A **Figura 68C** mostra com maior detalhamento as irregularidades superficiais do revestimento de cobalto polarizado, onde também se observa a dissolução mais acentuada em algumas regiões localizadas. É importante salientar que, apesar do metal cobalto sofrer corrosão do tipo generalizada, a presença de cavidades oriundas de corrosão no revestimento ocorreu devido às características dos revestimentos aspergidos, onde a presença de poros, irregularidades e caminhos facilitadores de corrosão para o interior do revestimento propicia o aparecimento de tais cavidades.

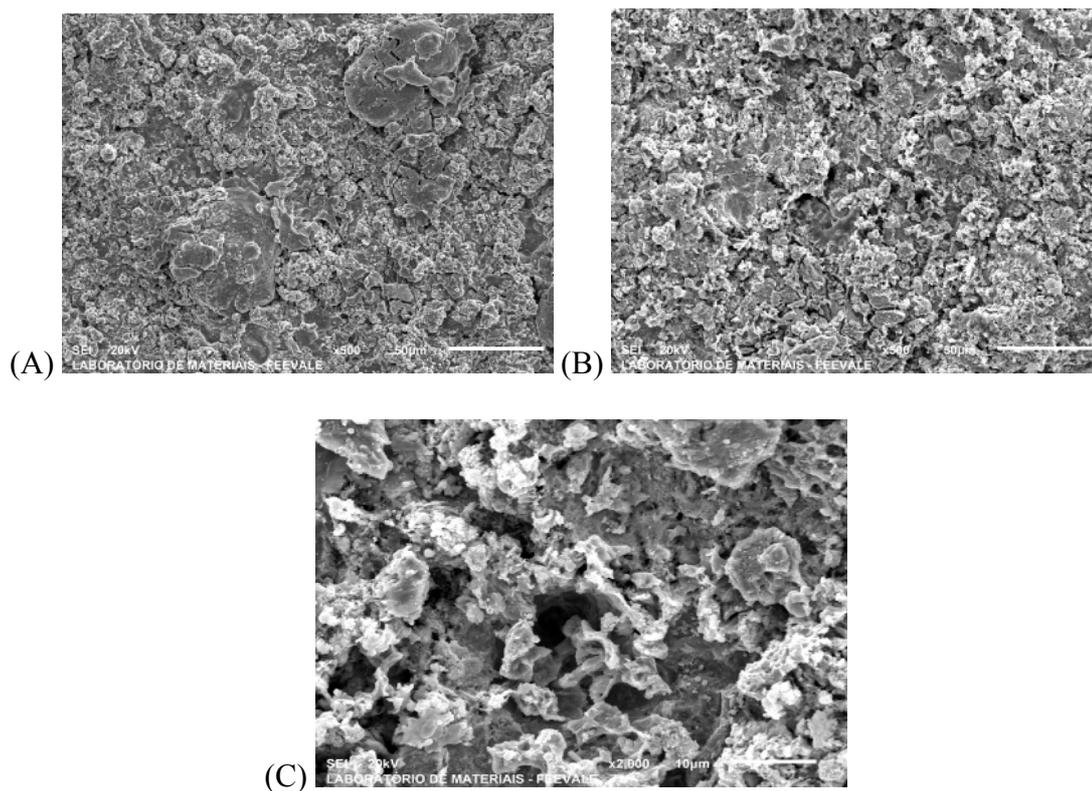


Figura 68. Imagens de MEV das superfícies do revestimento de Co rugoso antes (A) e após ensaio de polarização (B). Em (C) imagem de MEV mostrando com maior detalhamento as irregularidades do revestimento de Co rugoso após ensaio de polarização.

5.3.2.5 Co 200 rugoso vs Co lixado: efeito do acabamento superficial

A **Figura 69** mostra as curvas de polarização de amostra de aço API 5CT P110 jateado e sem revestimento, do aço revestido com cobalto com superfície rugosa e do aço revestido com cobalto com superfície lixada. A **Tabela 18** mostra os valores de i_{corr} e E_{corr} das curvas de polarização da **Figura 69**. Assim como no revestimento de níquel, houve apenas uma pequena variação no comportamento do aço lixado em relação ao rugoso, especialmente em potenciais anódicos. Este resultado já era esperado, já que o comportamento da camada aspergida rugosa se assemelha com o cobalto puro (**Figura 67**) e, levando-se em conta que o cobalto puro apresenta superfície lixada, desta forma se esperaria que o revestimento de cobalto com superfície lixada também apresentasse comportamento semelhante.

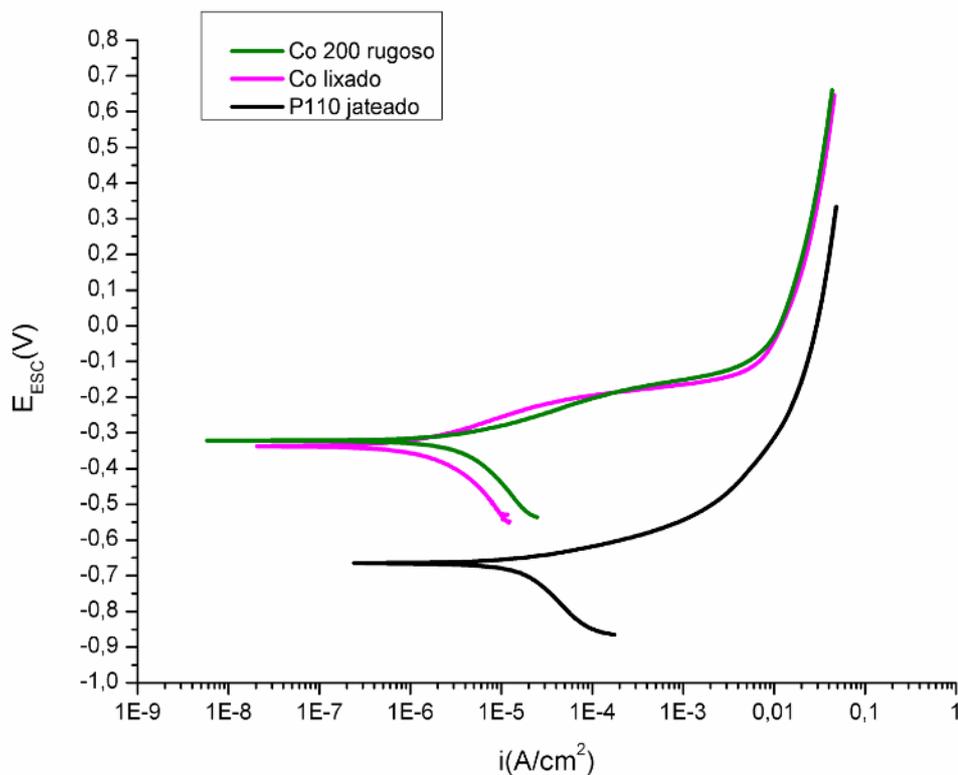


Figura 69. Curvas de polarização: revestimento Co lixado, Co 200 rugoso, P110 jateado em solução de NaCl 3,5 wt.%.

Tabela 18. Valores de i_{corr} e E_{corr} obtidos pela extrapolação das retas de Tafel a partir das curvas de polarização de P110 jateado, Co 200 rugoso e Co lixado (**Figura 69**).

Amostra	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (mV)	Rugosidade Sz (μm)
P110 jateado	9,2E-06	-660	106 +/- 1
Co 200 rugoso	1,1 E-06	-320	85 +/- 2
Co lixado	7,4E-07	-340	18 +/- 1

A **Figura 70** mostra imagens de MEV da superfície do revestimento de cobalto lixado antes (**Figura 70A**) e após ensaio de polarização potenciodinâmica (**Figura 70B**). A **Figura 70C** mostra a região da interface entre as duas regiões (ensaiada e isolada). Assim como o revestimento de níquel, o revestimento de cobalto também apresentou dissolução localizada

após o ensaio de polarização, evidenciando a corrosão preferencial nos poros, nas interfaces das partículas do revestimento e nas interfaces entre óxidos e as partículas metálicas.

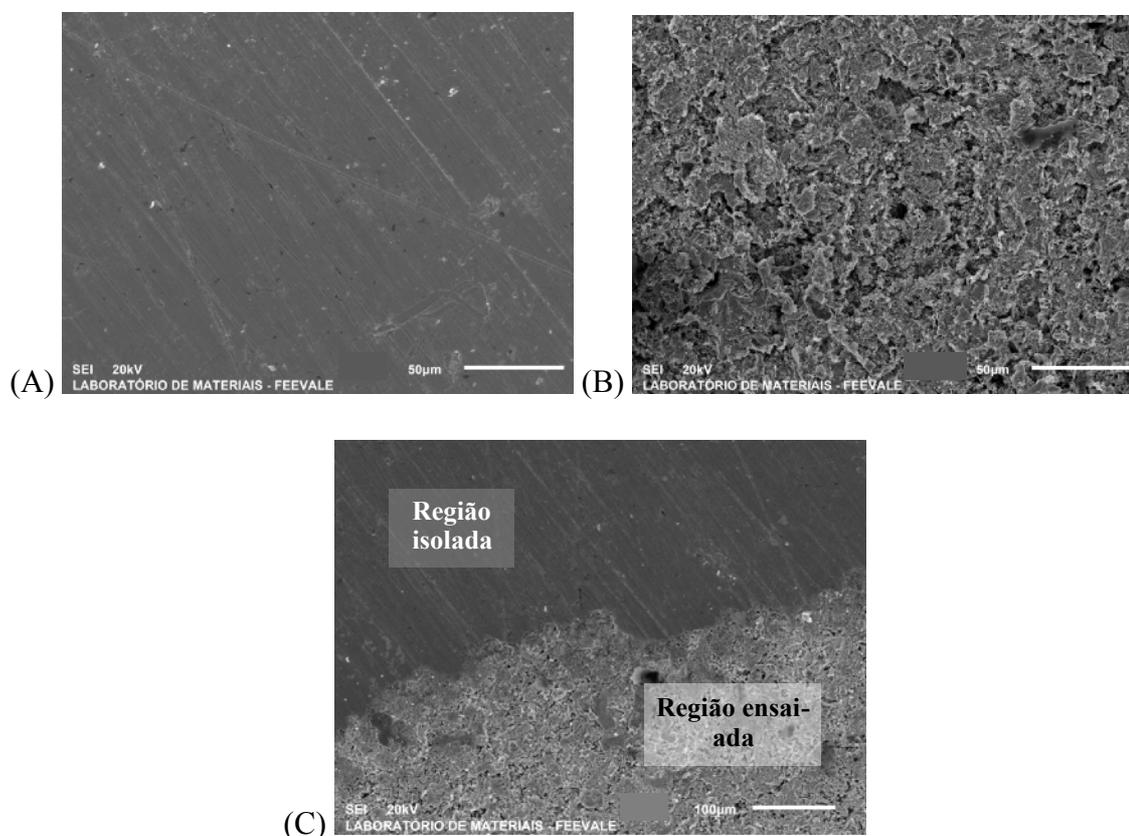


Figura 70. Imagens de MEV das superfícies do revestimento de Co lixado antes (A) e após polarização (B). Em (C), interface entre as duas regiões.

5.3.2.6 Co 200 rugoso vs Co 100 rugoso: efeito da espessura de camada

A **Figura 71** mostra as curvas de polarização do aço API 5CT P110 sem revestimento jateado, do aço com revestimento de cobalto com espessura de 100 µm e do aço com revestimento de cobalto com espessura de 200 µm. Na **Tabela 19** são exibidos valores de i_{corr} e E_{corr} . Observa-se um aumento nos valores de densidade de corrente do revestimento de cobalto com espessura de 100 µm em comparação ao revestimento de cobalto com espessura de 200 µm. Comparando-se esses dois sistemas, quase não é observada variação no E_{corr} . Um comportamento semelhante foi observado no estudo de García-Rodríguez *et al.* [178] onde foi avaliado o comportamento frente à corrosão de revestimentos de aço inoxidável 316L obtidos por HVOF sobre liga de magnésio ZE41, com diferentes espessuras de camada. Os autores obser-

varam variação de E_{corr} do revestimento com redução de espessura, porém o E_{corr} encontrado se situava muito próximo ao E_{corr} do SS 316L puro, indicando que o revestimento foi eficaz à passagem do eletrólito e não ocorreu corrosão galvânica.

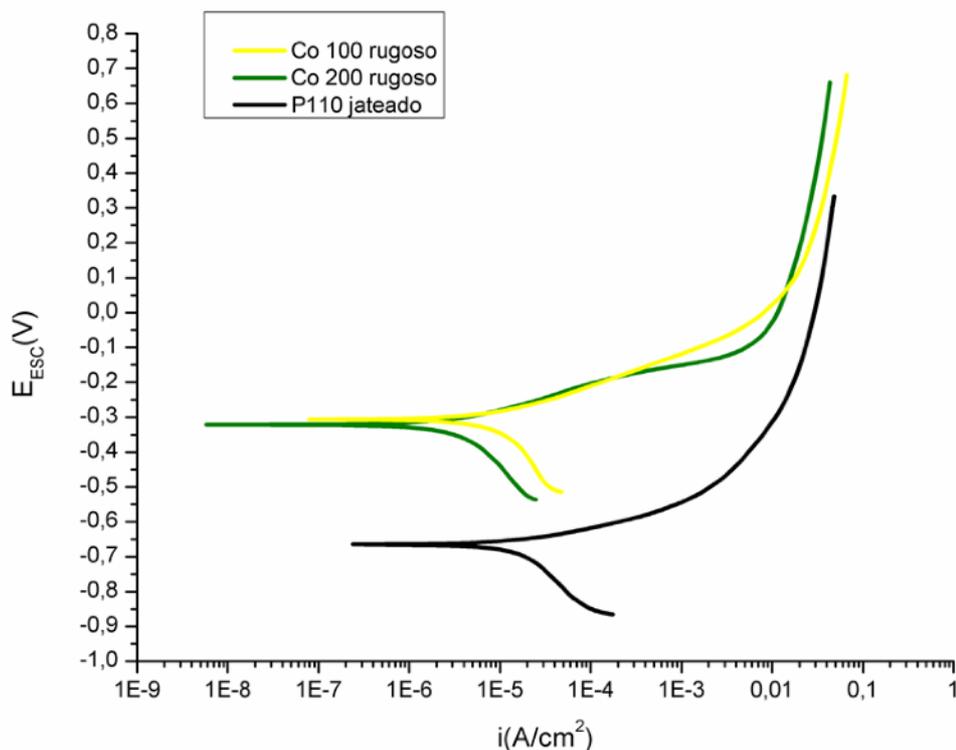


Figura 71. Curvas de polarização: Co 200 rugoso, Co 100 rugoso e P110 jateado em solução de NaCl 3,5 wt.%.

Tabela 19. Valores de i_{corr} e E_{corr} obtidos pela extrapolação das retas de Tafel a partir das curvas de polarização de P110 jateado, Co 100 rugoso e Co 200 rugoso (**Figura 71**).

Amostra	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (mV)	Rugosidade Sz (μm)
P110 jateado	9,2E-06	-660	106 +/- 1
Co 100 rugoso	3,5 E-06	-310	64 +/- 2
Co 200 rugoso	1,1 E-06	-320	85 +/- 2

Como pode-se ver o comportamento do Co 100 é muito semelhante ao do Co 200 o que indica que o revestimento de cobalto com 100 μm não apresentou porosidades passantes ou caminhos preferenciais à passagem do eletrólito que permitissem seu contato com o substrato. Este resultado mostra que os revestimentos de níquel e cobalto apresentam diferenças nas morfologias de suas camadas e nos mecanismos de corrosão dos revestimentos, já que o níquel em mesmas condições (mesma espessura de camada, de equipamento de aspersão e de parâmetros de aspersão) não se comportou como barreira à passagem do eletrólito corrosivo.

Quando comparadas as morfologias das superfícies polarizadas, observam-se diferenças entre os revestimentos (tais diferenças são melhor observadas nas amostras lixadas após polarização – **Figura 64B** e **Figura 70B**). Aparentemente as cavidades do cobalto corroem uma maior área da superfície (**Figura 70B**), sendo que talvez a superfície inteira tenha sido atacada, enquanto que no revestimento de níquel (**Figura 64B**) aparecem algumas regiões planas que não foram totalmente atacadas. Contudo as cavidades do revestimento de níquel são aparentemente mais profundas que as cavidades do revestimento de cobalto, dando indicio de ocorrência de corrosão mais localizada nos revestimentos de níquel. Tal comportamento pode estar relacionado com as propriedades dos metais, já que o níquel apresenta maior tendência à passivação e à corrosão localizada por rompimento de filme passivo que o cobalto, como se pode ver nas curvas de polarização dos metais níquel (**Figura 61**) e cobalto (**Figura 67**) puros (apesar do revestimento de níquel não apresentar passivação nas curvas de polarização, mecanismos de corrosão localizada dentro dos revestimentos de níquel podem ser observadas pelas propriedades diferenciadas dos metais puros). Segundo a literatura, apesar de existir certa controvérsia com relação à passivação do cobalto, existe um consenso de que o cobalto possui dificuldade em formar filme passivo, já que alguns autores relatam que este não sofre passivação [179], [180], e outros relatam que o cobalto pode formar um filme passivo, porém instável, em algumas situações [181]. Com relação à capacidade de passivação do níquel, esta já foi extensivamente demonstrada na literatura, em diversos meios [182]–[185].

Com relação à espessura crítica do revestimento de cobalto do presente estudo, pode-se dizer que é de 100 μm ou menos. Segundo Vreijling *et al.* [164], quanto menor a porosidade de um revestimento obtido por aspersão térmica, menor a espessura crítica do mesmo, o que acarretaria em menores custos de deposição. Ao analisar os valores de porosidade do re-

vestimento de cobalto (0,04%) e de níquel (0,03%), a relação de porosidade e espessura crítica citada por Vreijling *et al.* não é obedecida. Isso provavelmente se deve a mecanismos diferenciados de corrosão existentes nos revestimentos de níquel e cobalto. Isso mostra que além da porosidade também se deve levar em conta as propriedades, em relação à corrosão de cada material de revestimento.

5.4 Conclusões parciais

- Os valores de E_{corr} dos revestimentos de níquel e de cobalto com espessura de camada de 200 μm são próximos aos valores de E_{corr} dos metais puros indicando que esses revestimentos atuaram como barreira à passagem do eletrólito corrosivo devido à baixa porosidade dos mesmos. Tal resultado mostra que o processo de aspersão e parâmetros de aspersão empregados foram adequados para obtenção de revestimentos sem porosidades passantes.
- Valores de densidade de corrente do revestimento de níquel superiores ao níquel puro, indicam que, apesar do revestimento de níquel com 200 μm impedir o contato do eletrólito substrato, o revestimento não protegeu o substrato devido à corrosão localizada interna ao revestimento e devido à perda da capacidade de passivação do níquel quando aspergido. Ficou comprovado neste trabalho que materiais passiváveis, como o níquel, apresentam dificuldade de passivação quando aspergidos termicamente, quando imersos em meios neutros.
- Apesar do revestimento de cobalto apresentar comportamento semelhante ao metal puro, os valores de densidade de corrente do aço revestido com cobalto foram próximos ao do substrato, isso se deve ao fato do metal cobalto puro apresentar valores de densidade de corrente elevadas, constituindo-se em um material que, mesmo na sua forma não aspergida, não se mostra promissor para proteção do aço API 5CT P110.
- Imagens de MEV das superfícies dos revestimentos após ensaio de polarização evidenciaram a ocorrência de corrosão localizada nos revestimentos. Dissolução acentuada e localizada são observadas principalmente no revestimento de níquel.
- Revestimentos de níquel de espessura de 100 μm apresentaram valores de E_{corr} próximos ao do substrato, indicando ocorrência de porosidade passante, permitindo o conta-

to do eletrólito com o substrato. Tal comportamento não foi observado para o revestimento de cobalto com 100 μm . Esse resultado permitiu determinar a espessura crítica para os revestimentos atuarem como barreira efetiva contra passagem do eletrólito, sendo essa espessura entre 100 μm e 200 μm , para o revestimento de níquel e de 100 μm ou menos, para o revestimento de cobalto.

- Revestimentos de níquel e cobalto lixados apresentam melhora no comportamento frente à corrosão em relação aos revestimentos com maior rugosidade. Contudo, essa influência da rugosidade é menos importante do que a influência observada pela variação da espessura do revestimento.
- Os revestimentos de níquel e cobalto apresentam diferenças nas morfologias de suas camadas e nos mecanismos de corrosão dos revestimentos. Os resultados indicam que o níquel apresenta maior tendência à corrosão localizada por rompimento de filme passivo comparativamente ao cobalto que apresenta maior tendência à corrosão generalizada.

6 - AVALIAÇÃO DOS REVESTIMENTOS CONTRA A FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

6.1. Introdução

A determinação dos mecanismos de aprisionamento de hidrogênio é fundamental para a elaboração de métodos capazes de evitar o fenômeno de fragilização por hidrogênio nos materiais. A técnica de microimpressão se mostra como uma excelente opção para este propósito, visto que propicia uma observação direta dos locais de aprisionamento de hidrogênio na microestrutura dos materiais, de maneira simples e prática.

A técnica de microimpressão apresentou sucesso na determinação dos pontos de acúmulo de hidrogênio na microestrutura de aços hipoeutetóides [133], martensíticos [143], perlíticos [186] e inoxidáveis dúplex [131], onde a observação de hidrogênio em descontinuidades como contornos de grão, inclusões, interfaces e discordâncias foi predominante. Em alguns estudos [139], [142] foi empregado microimpressão para revelar a localização preferencial de hidrogênio em zonas tensionadas ao redor de trincas de fadiga em crescimento. Nagao *et al.* [144] e Koyama *et al.* [145] estudaram o hidrogênio em ligas de alumínio sob deformação com esta técnica. Análises de microimpressão em conjunto com permeação eletroquímica foram utilizadas [187] para se avaliar a entrada de hidrogênio em aço eletrodepositado com liga de zinco-cobalto. A técnica também foi usada em amostras com variação nos tamanhos de grão para determinação dos mecanismos de aprisionamento e transporte de hidrogênio nos contornos de grão [132]. Microimpressão também já foi empregada na detecção de hidrogênio em zona afetada pelo calor em amostras soldadas [188]. Apesar da variedade de estudos realizados com microimpressão que levaram a diversos avanços no entendimento da atuação do hidrogênio nos materiais, esta técnica ainda não foi empregada para avaliar a capacidade e o modo de aprisionamento de hidrogênio de um revestimento.

Desta forma, no presente trabalho, a técnica de microimpressão é aplicada em revestimentos aspergidos de níquel e cobalto aplicados por HVOF para proteção contra a fragilização por hidrogênio do aço API 5CT P110. A técnica de microimpressão é aplicada em revestimentos aspergidos neste trabalho, com o intuito de contribuir para aclarar os mecanismos de aprisionamento de hidrogênio pelas camadas

6.2. Materiais e métodos

6.2.1 Materiais empregados e obtenção de amostras

Amostras de aço API 5CT P110 com e sem revestimentos de níquel e cobalto obtidos por HVOF foram empregadas para os ensaios de fragilização por hidrogênio. Foram utilizadas amostras com geometria retangular e conforme norma NACE TM 177-90 (ver secção 4.2.1.1). Os materiais empregados, o equipamento e os parâmetros de aspensão utilizados para a obtenção dos revestimentos são os mesmos descritos nas sessões 4.2.1 e 4.2.2. Para os ensaios de tração, revestimentos foram obtidos com espessura média de 100 μm . Microestrutura, porosidade, dureza e rugosidade dos revestimentos são apresentadas na sessão 4.3.2.

Adicionalmente, foram utilizadas chapas de aço 1020 com dimensões de 90 mm x 20 mm x 5 mm. Essas chapas atuaram como material base para aplicação de revestimentos de níquel e cobalto HVOF, que posteriormente foram removidos por deslocamento, para análises de quantificação elementar de hidrogênio do revestimento (espessura média de 200 μm) e microimpressão em revestimentos puros (amostras robustas, obtidas com 15 passes totalizando 2 cm de espessura).

6.2.2 Ensaios de fragilização por H - tração com introdução forçada de H

Amostras de tração de aço revestidas com níquel e cobalto HVOF foram submetidas a ensaio de tração para obtenção de curvas tensão-deformação, em amostras com e sem incorporação de hidrogênio previamente à tração. Para todas as condições estudadas foram obtidas duplicatas ou triplicatas das curvas de tração. O objetivo do ensaio foi avaliar, pela resposta nas propriedades mecânicas do substrato, o efeito barreira à entrada de hidrogênio dos revestimentos, e determinar qual material se coloca como a melhor opção para proteção contra a fragilização por hidrogênio do aço API 5CT P110. A morfologia de fratura dos revestimentos foi obtida por MEV após as amostras serem tracionadas. Os ensaios de tração foram realizados ao ar no Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC-UFRGS), utilizando uma máquina de tração EMIC, empregando-se taxa de deformação de $1,5 \times 10^{-3}$ mm/min. A **Figura 72** mostra imagem da máquina de tração utilizada.



Figura 72. Máquina de tração utilizada para obtenção de curvas tensão-deformação.

A introdução forçada de hidrogênio foi realizada utilizando-se um circuito galvanostático catódico, usando um potenciostato da marca Omnimetra modelo PG-05, conforme descrito na seção 5.2.3, sendo que apenas a seção útil do corpo de prova ficou exposta ao eletrólito, e foi aplicada uma corrente de 100 mA/cm^2 . O ensaio com incorporação prévia de hidrogênio consiste em submeter o corpo de prova a ensaio de tração ao ar, posteriormente a 24 horas de introdução forçada de hidrogênio. Foram empregadas estas condições de introdução de hidrogênio já que o aço API 5CT P110 já se mostrou susceptível à fragilização por hidrogênio nessas condições, apresentando queda substancial nos valores de deformação plástica [52]. As condições estudadas em ensaios de tração são descritas na **Tabela 20**.

Tabela 20. Condições em estudo em amostras submetidas a ensaios de tração.

Descrição da condição estudada	Nome da condição estudada
Aço API 5CT P110 sem revestimento jateado e sem incorporação de hidrogênio;	P110 sem H
Aço API 5CT P110 sem revestimento jateado e com incorporação de hidrogênio;	P110 com H
Aço API 5CT P110 com revestimento de níquel com 100 um de espessura e sem incorporação de hidrogênio;	Ni sem H
Aço API 5CT P110 com revestimento de níquel com 100 um de espessura e com incorporação de hidrogênio;	Ni com H
Aço API 5CT P110 com revestimento de cobalto com 100 um de espessura e sem incorporação de hidrogênio;	Co sem H
Aço API 5CT P110 com revestimento de cobalto com 100 um de espessura e com incorporação de hidrogênio;	Co com H

Após os ensaios de tração, foram realizadas análises de MEV nas superfícies de fratura dos corpos de prova tracionados, para avaliação dos micromecanismos de fratura.

6.2.3 Ensaios de fragilização por H - Quantificação em massa de H

Neste trabalho foi realizada a quantificação de hidrogênio em amostras de aço API 5CT P110, revestimentos de níquel e cobalto e de metais níquel e cobalto puros, empregando-se a técnica de quantificação de elementos H, O e N por condutividade térmica, conforme descrito na norma ASTM D5373 [189]. Foi utilizado um equipamento Elementar - vario macro, exibido na Figura 73. A temperatura de liberação dos elementos da amostra, que passa por duas colunas de quartzo, é de 1150°C na primeira coluna, além de uma segunda coluna que se mantém à 850°C. Os vapores obtidos na primeira coluna são transportados com a ajuda de uma corrente de gás hélio; para a segunda coluna de quartzo. Na segunda coluna, à temperatura de 850°C acontece a redução das espécies químicas que então passam por colunas independentes para determinar N, C e O [189]. A norma ASTM D5373 descreve a quantifica-

ção destes elementos a partir de amostras de coque e carvão, contudo, ensaios preliminares [48] mostraram que a técnica pode ser aplicada em amostras metálicas.



Figura 73. Equipamento utilizado na quantificação de hidrogênio das amostras estudadas.

Para realização de tais análises em revestimentos, eles foram primeiramente obtidos sobre aço 1020, com 0,1 mm de espessura (Ni 100 rugoso e Co 100 rugoso) em seguida foram deslocados do substrato. Foi realizada a introdução forçada de hidrogênio nos revestimentos deslocados (puros), com o uso de um circuito galvanostático catódico. Neste circuito foi utilizado contraeletrodo de platina e o revestimento como eletrodo de trabalho. O eletrólito utilizado foi uma solução aquosa de 1N de H_2SO_4 + 0,25 g/L As_2O_3 . A corrente aplicada foi de 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, utilizando um galvanostato Omnimetria Modelo PG-05, durante o período de uma hora. Após a introdução de hidrogênio, foi realizada medida de massa das amostras e em seguida estas são transferidas imediatamente para os equipamentos de análises, sendo que durante o transporte as amostras foram armazenadas em nitrogênio líquido para que o hidrogênio não escapasse para a atmosfera. Estima-se que a amostra permaneça cerca de 10 minutos ao ar antes das análises, porém este tempo é padronizado em todas as análises.

A análise dos metais níquel, cobalto puros e do aço API5CT P110 foram realizadas em chapas de 100 μm de espessura, para comparação com os resultados obtidos nos revestimentos. Para obtenção de tais amostras, foi realizado um corte nas chapas e posterior lixamento até as amostras atingirem a espessura de 100 μm .

6.2.4 Técnica de microimpressão

Para uma melhor compreensão dos mecanismos de aprisionamento de hidrogênio nas camadas aspergidas, foi empregada a técnica de microimpressão em revestimentos de níquel e cobalto puros e em amostras de aço API 5CT P110 revestidas com níquel e cobalto, em secção transversal. A técnica de microimpressão consistiu na aplicação de uma monocamada de brometos de prata (AgBr) sobre a superfície do material carregado. A emulsão, quando em contato com o material a ser analisado, recebe o hidrogênio que reduz os íons de prata, conforme reação a seguir [49]:



A seguir, as amostras foram imersas em um fixador fotográfico que elimina os cristais AgBr que não reagiram. Após limpeza e secagem as amostras foram observadas em MEV (empregando equipamento descrito na secção 4.2.3.7). Os grãos de prata aparecem no MEV como partículas brancas esféricas sobrepostas na superfícies [49], indicando os locais onde o hidrogênio tende a se localizar na microestrutura do material.

No presente estudo foi diluída 1g da emulsão de nuclear Ilford L-4 (tamanho de grão médio de 140 nm) a cada 2 ml de água destilada com 5% em peso de Na₂NO. O nitrito se agrega como inibidor de corrosão na superfície. Em seguida a emulsão foi mantida entre 40 e 50 °C por 20 minutos, antes de ser resfriada até temperatura ambiente. Uma camada monogranular de AgBr, obtida por meio de um anel de cerca de 5 cm de diâmetro de fio metálico fino, é então colocada sobre a superfície do espécime, sobre a qual endurece rapidamente a consistência do gel, impedindo a redistribuição de cristais de AgBr [50]. O fixador empregado foi constituído de hiposulfito de sódio, 250 g; sulfito de sódio, 10 g; bissulfito de sódio, 66 g; nitrito de sódio, 30 g e água destilada, 1 litro.

Previamente à microimpressão, as amostras foram preparadas metalograficamente com lixamento até grana 1000 e polimento com pasta de diamante (2 µm) seguido de carregamento de hidrogênio (1N H₂SO₄ + 0.25 g.L⁻¹ As₂O₃ por 24 horas aa 10 mA.cm⁻²). Após o carregamento, amostras passaram por polimento em pasta de diamante por alguns segundos, para remoção de hidrogênio adsorvido, sendo então imediatamente submetidas a microim-

pressão. No presente estudo, foi empregada a técnica de microimpressão em amostras com quatro diferentes metodologias:

- a) Em secção transversal de amostras de aço API 5CT P110 revestidas com níquel e cobalto com carregamento de hidrogênio realizado em superfície de topo e transversal das amostras. O objetivo foi avaliar a capacidade de absorção do revestimento e do substrato em iguais condições de carregamento. Tempo de atuação da emulsão nuclear de 1 hora. Amostras não foram atacadas para não ocorrer corrosão excessiva do substrato.
- b) Em secção transversal de amostras de aço API 5CT P110 revestidas com níquel e cobalto com carregamento de hidrogênio realizado em superfície de topo das amostras (secção transversal foi isolada com cola de silicone). O objetivo foi simular uma situação próxima à real de entrada de hidrogênio, já que em serviço o hidrogênio proveniente do ambiente deve entrar apenas pelo topo dos revestimentos. Tempo de atuação da emulsão nuclear de 1 hora. Amostras não foram atacadas para não ocorrer corrosão excessiva do substrato.
- c) Na secção transversal de revestimentos puros de níquel e cobalto (desplacados do substrato) com 2 cm (15 passes). Amostras foram atacadas previamente à microimpressão (50% HNO₃, 50% ácido acético). O objetivo foi determinar com maior clareza os locais preferenciais de acúmulo de hidrogênio na camada em secção transversal.
- d) Em secção transversal de amostras de aço API 5CT P110 revestidas com níquel e cobalto, com carregamento de hidrogênio realizado na superfície de topo das amostras (da mesma forma como no item “a”), porém com tempo de atuação da emulsão nuclear de 20 horas, para melhor visualização dos pontos de acúmulo de prata. Amostras não foram atacadas para não ocorrer corrosão excessiva do substrato.

Foi realizada microimpressão em amostras idênticas às três condições estudadas, porém sem carregamento prévio, como testes em branco. Análises de EDS foram realizadas em todas as amostras para confirmação dos elementos analisados, em especial das partículas de prata.

6.3. Resultados e discussões

6.3.1 Ensaios de tração

A **Figura 74** mostra as curvas de tração do aço API 5CT P110 revestido de níquel com incorporação de hidrogênio e sem incorporação de hidrogênio; e do substrato sem revestimento, com e sem incorporação de hidrogênio. A **Tabela 21** mostra os valores de tensão e deformação máxima das curvas de tração exibidas na **Figura 74** (entre parênteses valores de desvio padrão das curvas obtidas), e mostra a redução percentual de deformação das condições estudadas em relação às condições sem incorporação de hidrogênio (P110 com e sem revestimento, sem H).

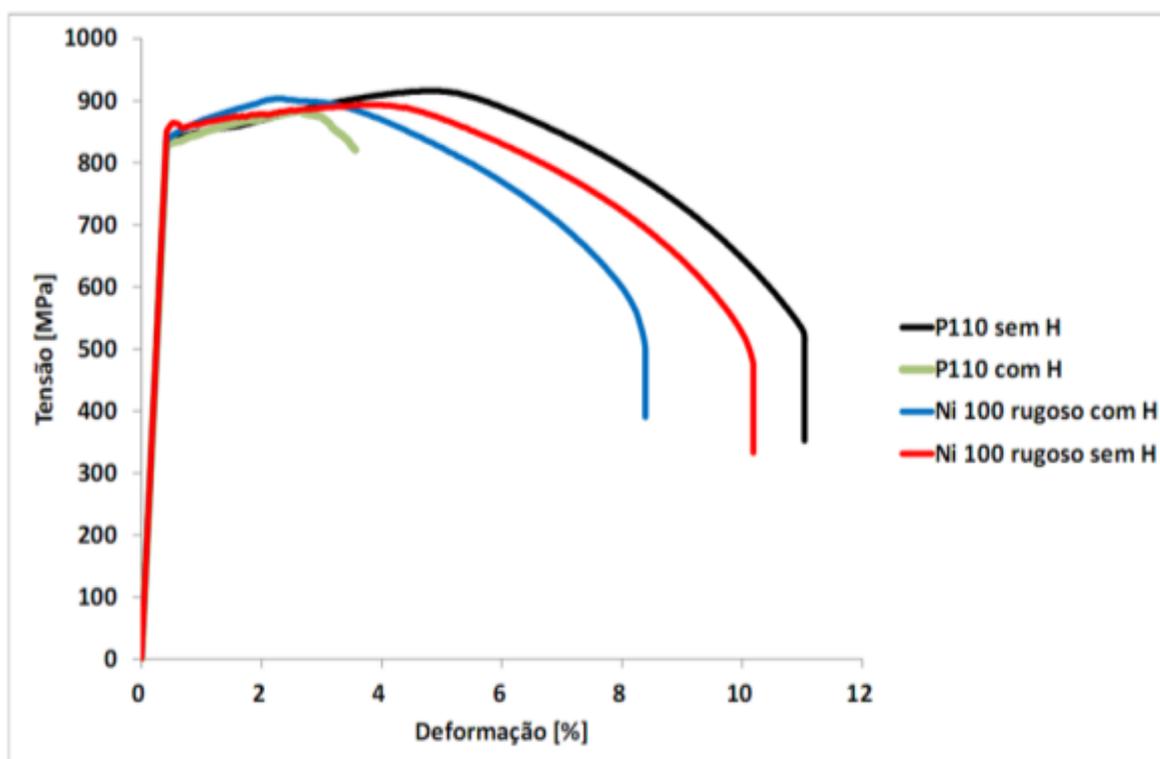


Figura 74. Curvas de tração de aço API 5CT P110 com e sem revestimento de níquel por HVOF. Comparação entre amostras com e sem carregamento. Taxa de deformação $1,5 \times 10^{-3}$ mm/min.

Tabela 21. Valores de tensão máxima, deformação (desvio padrão entre parênteses) e de redução percentual de deformação em comparação com amostra revestida de níquel sem carregamento.

	Tensão máxima [MPa]	Deformação [%]	Redução de deformação em relação ao P110 sem H [%]	Redução de deformação em relação ao Ni sem H [%]
Ni com H	900 (7,5)	8 (0,13)	24	18
Ni sem H	890 (0,5)	10 (0,04)	7	0
P110 com H	875 (8)	4 (0,16)	68	68
P110 sem H	920 (9)	11 (0,2)	0	0

Comparando as condições sem carregamento, observa-se redução de 7% da deformação de amostra revestida em comparação ao corpo de prova sem revestimento. Tal resultado foi encontrado em outro trabalho [52] com ensaios de tração em amostras revestidas, onde diferenças no módulo de elasticidade entre os materiais e trincas surgidas no revestimento (que estariam atuando como concentradores de tensão) são citadas como causas deste comportamento. Porém, isto também pode estar relacionado a tensões existentes entre o revestimento e o substrato, devido a forças de adesão na interface entre os dois materiais.

Comparando-se as condições sem revestimento, o aço API 5CT P110 apresenta redução percentual de alongamento de 68% em presença do hidrogênio, em comparação com a condição sem hidrogênio indicando que o material é susceptível ao fenômeno de fragilização por hidrogênio. No entanto, na condição com carregamento e com revestimento de níquel, a

redução de alongamento foi de 18%, indicando que o revestimento atuou como barreira parcial à entrada de hidrogênio, inibindo em parte a fragilização do substrato.

A **Figura 75** mostra as curvas de tração do aço API 5CT P110 revestido de cobalto com incorporação de hidrogênio, revestido com cobalto sem incorporação de hidrogênio, sem revestimento e com incorporação de hidrogênio e sem revestimento e sem incorporação de hidrogênio. A **Tabela 22** mostra os valores de deformação das curvas de tração exibidas na **Figura 75**, e mostra a redução percentual de deformação das condições estudadas em relação as condições sem incorporação de hidrogênio.

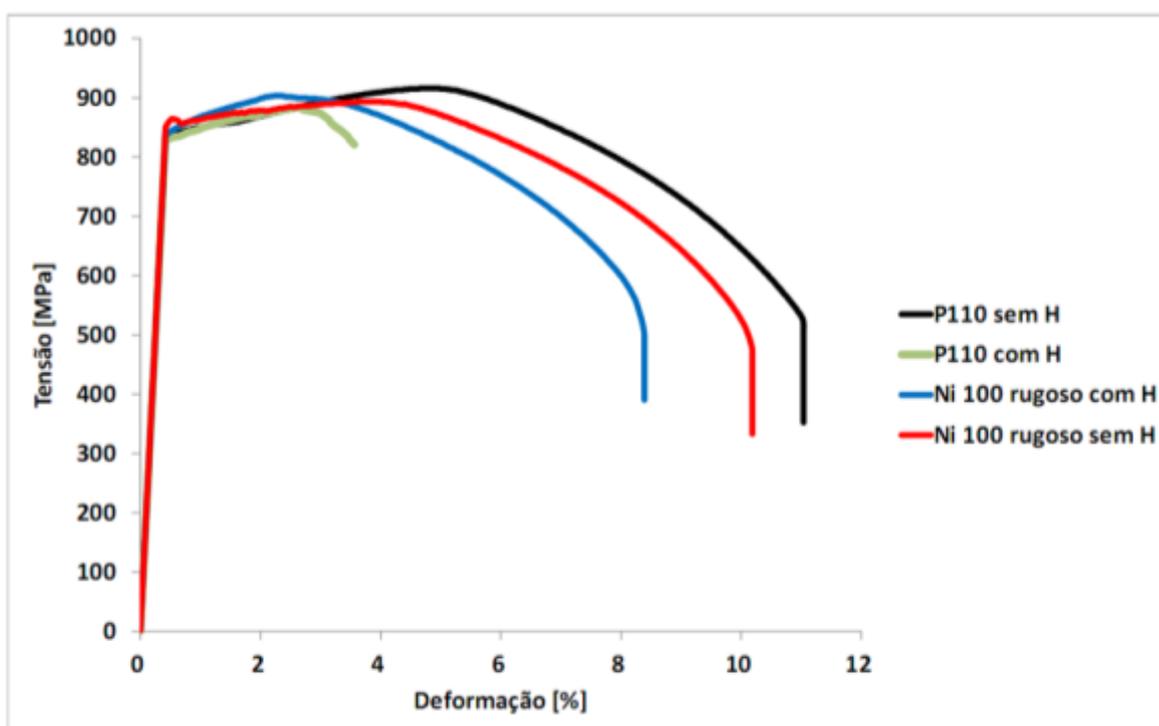


Figura 75. Curvas de tração de aço API 5CT P110 com e sem revestimento de níquel por HVOF. Comparação entre amostras com e sem carregamento. Taxa de deformação $1,5 \times 10^{-3}$ mm/min.

Tabela 22. Valores de deformação e de redução percentual de deformação das amostras com revestimento de Co.

	Tensão máx. [Mpa]	Deformação relativa [%]	Redução de deformação em relação ao P110 sem H [%]	Redução de deformação em relação ao Co sem H [%]
Co com H	873 (5)	9,4 (0,03)	13	2
Co sem H	870 (5,5)	9,7 (0,05)	11	0
P110 com H	875 (8)	4 (0,16)	67	67
P110 sem H	920 (9)	11 (0,2)	0	-

Os resultados da **Figura 75** e da **Tabela 22** mostram que o revestimento de cobalto atuou como barreira mais efetiva à passagem de hidrogênio que o revestimento de níquel, inibindo quase que totalmente a atuação de hidrogênio no substrato, já que a redução de deformação da condição com hidrogênio em comparação com a condição sem hidrogênio (ambos com revestimento) foi de apenas 2%. No trabalho de Hillier e Robinson [187], uma camada rica em cobalto atuou dificultando a passagem de hidrogênio para um substrato, mostrando que este metal é promissor no uso contra fragilização por hidrogênio.

Em estudos realizados com revestimentos aspergidos de nióbio [48], [52], as camadas também se mostraram eficientes contra a fragilização por hidrogênio de aço, a partir de curvas tensão deformação. Irregularidade superficial, defeitos presentes na camada, bem como a dissolução de átomos de hidrogênio na rede cristalina de metais, são citados como possíveis responsáveis pela grande absorção de hidrogênio pelos revestimentos aspergidos. Tensões resi-

duais, composição química variável e efeitos de deformação plástica também são citados como possíveis armadilhas de hidrogênio em camadas aspergidas de inox 316L, no estudo de Moshref-javadi *et al.* [190], que realizou permeação eletroquímica em suas amostras. Neste trabalho, porosidades presentes na camada aspergida também são citados como locais de recombinação de hidrogênio, o que também é defendido no estudo de Vargas *et al.* [111], que realiza permeação eletroquímica em revestimentos aspergidos de ligas de níquel e cromo. No entanto, os valores extremamente baixos de porosidade do presente trabalho (0,03% e 0,04%), mostram que este não é o mecanismo predominante de aprisionamento de hidrogênio em revestimentos aspergidos. A reação de formação de hidretos também não se mostra como mecanismo de aprisionamento de hidrogênio na camada, conforme defendido no estudo com nióbio [52], já que níquel e cobalto não são formadores de hidreto.

6.3.2 Micromecanismos de fratura do aço API 5CT P110 - MEV

Nas **Figura 76** e **77** são exibidas imagens das superfícies de fratura do aço API 5CT P110 sem revestimento e sem incorporação de hidrogênio (**Figura 76A e B**), sem revestimento e com incorporação de hidrogênio (**Figura 76C**), com revestimento de níquel com incorporação de hidrogênio (**Figura 77A**), com revestimento de níquel sem incorporação de hidrogênio (**Figura 77B**), com revestimento cobalto com incorporação de hidrogênio (**Figura 77C**), com revestimento de cobalto sem incorporação de hidrogênio (**Figura 77D**). São exibidas duas imagens para a condição sem revestimento e sem H, sendo uma em menor magnitude (**Figura 76A**) e outra em maior magnitude (**Figura 76B**). Observando-se com menor magnitude, constatou-se a presença de cavidades de grandes dimensões espalhadas ao longo do substrato. Já o micromecanismo de fratura foi possível de ser observado em imagens com maior magnitude (**Figura 76B e 77**), onde constatou-se presença de microcavidades (confirmando o modo de fratura dúctil do material). A amostra com introdução de hidrogênio e sem revestimento (**Figura 76C**), também mostrou uma predominância de microcavidades, indicando que não houve mudança no mecanismo de fratura. No entanto, é possível observar uma alteração na morfologia das microcavidades, que se tornaram mais rasas devido à presença de hidrogênio, provavelmente devido à dificuldade de deformação durante sua coalescência, conforme já observado anteriormente [120].

Todas as condições com revestimento (**Figura 77**) apresentaram modo de fratura dúctil com presença de microcavidades, não sendo observadas diferenças significativas entre as condições estudadas. Este resultado está coerente com a aparência dos corpos de prova em visão macroscópica (ver **Figura 57** da seção 4.3.6), onde observa-se existência de estricção e a ocorrência da fratura a 45°. A ausência de micromecanismos de fratura frágeis nos corpos de prova submetidos a incorporação prévia de hidrogênio é mais um indicativo de que os revestimentos atuaram como barreira a passagem de hidrogênio.

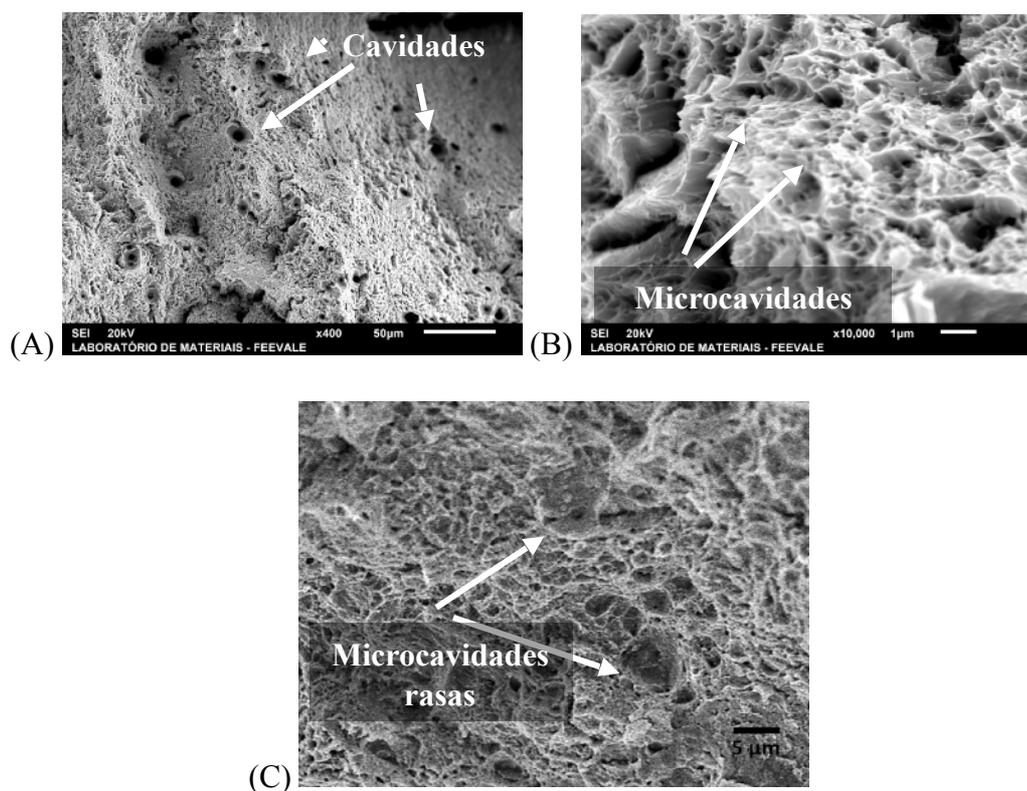


Figura 76. Morfologia de fratura do corpo de prova de aço API P110 sem revestimento e sem incorporação de hidrogênio. Em (A) presença de cavidades espalhadas, em (B) presença de microcavidades (*dimples*). Em (C) aço sem revestimento e com carregamento de hidrogênio.

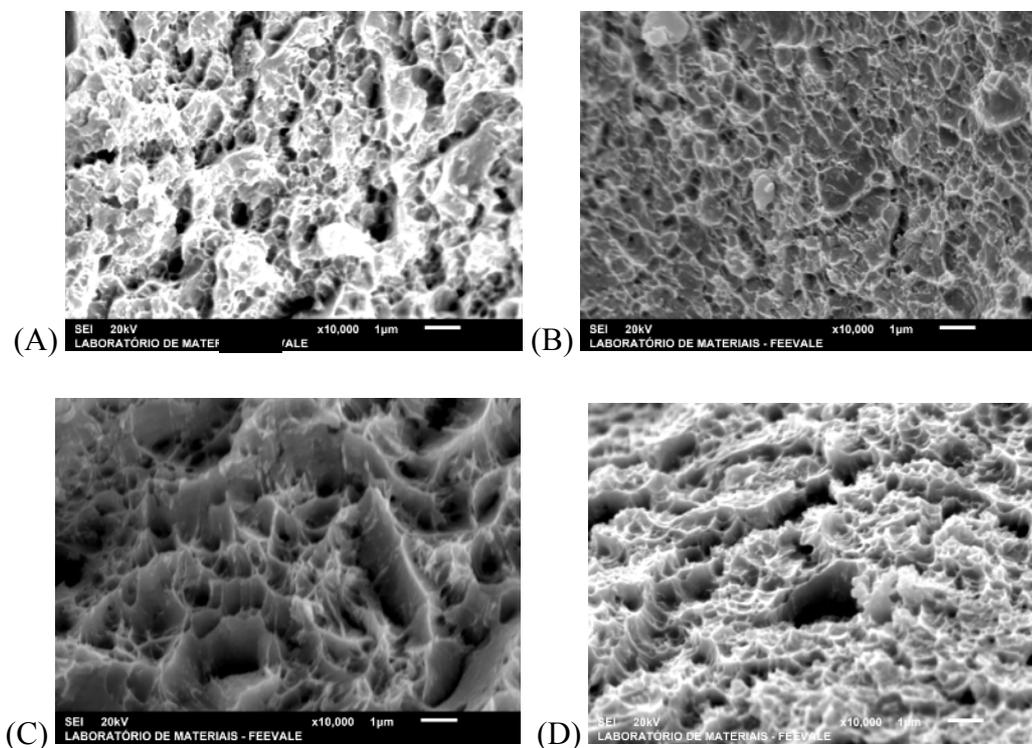


Figura 77. Morfologia de fratura do corpo de prova de aço API P110 (A) revestido de níquel sem incorporação de hidrogênio, (B) revestido de níquel com incorporação de hidrogênio, (C) revestido de cobalto sem incorporação de hidrogênio e (D) revestido de cobalto com incorporação de hidrogênio.

6.3.3 Quantificação em massa de hidrogênio

Foram realizadas análises de quantificação de hidrogênio em amostras de aço API 5CT P110, de revestimentos de níquel e de revestimentos de cobalto, deslocados, com e sem incorporação de hidrogênio. A **Figura 78** mostra o gráfico com os valores proporcionais da quantidade de hidrogênio normalizado (nível de hidrogênio presente na condição com incorporação de hidrogênio considerando a condição sem incorporação de hidrogênio como “1”) das condições estudadas.

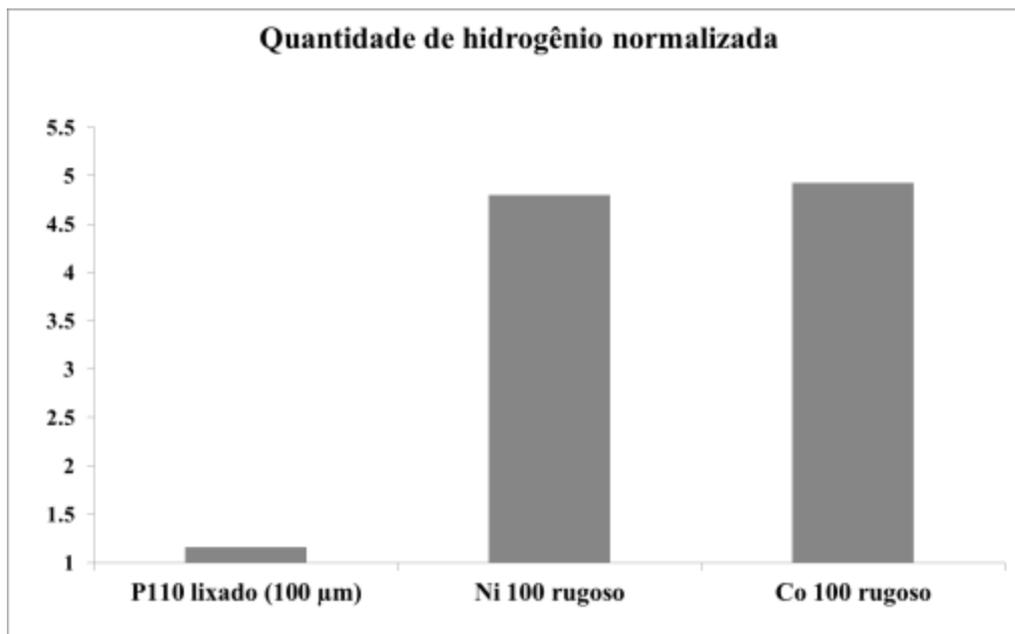


Figura 78. Valores de quantidade de hidrogênio normalizada em amostras de aço API 5CT P110, de revestimento de níquel e de revestimento de cobalto submetidos a incorporação de hidrogênio.

Conforme mostra **Figura 78**, o revestimento de níquel apresenta uma quantidade de hidrogênio 4,8 vezes maior que a condição sem hidrogênio. O revestimento de cobalto por sua vez apresenta uma quantidade de hidrogênio 4,9 vezes maior que a condição sem hidrogênio, enquanto que o aço API 5CT P110 apresenta uma quantidade 1,16 vezes maior na condição com hidrogênio incorporado. Sendo assim, ambos os revestimentos apresentam uma capacidade de absorção de hidrogênio entre 3,5 vezes e 4,13 vezes maior que o aço API 5CT P110. Este resultado está de acordo com os resultados de tração, já que o aprisionamento de hidrogênio pela camada deve ser um dos mecanismos responsáveis pelo efeito barreira da mesma, dificultando que o hidrogênio acesse o substrato.

Quantificação em massa de hidrogênio também foi realizada no estudo previamente realizado com revestimentos de nióbio aspergido, onde também foi observada grande capacidade de absorção de hidrogênio pelo revestimento de nióbio [48]. Os resultados do presente trabalho mostram que mesmo aplicando-se materiais diferentes de revestimento, o resultado na proteção do substrato se mantém, demonstrando que revestimentos aspergidos são uma promissora técnica de proteção de materiais contra a fragilização, mesmo empregando-se diversos materiais como revestimento. Esse fato pode indicar que o mecanismo de aprisiona-

mento de hidrogênio pelas camadas, esteja mais diretamente relacionado com as propriedades, irregularidades e heterogeneidades das camadas depositadas pela técnica de aspersão do que com as propriedades intrínsecas dos materiais depositados.

6.3.4 Microimpressão

Para todas as amostras avaliadas no presente estudo, os resultados das amostras em branco (microimpressão de amostras idênticas aos sistemas estudados, porém sem carregamento prévio de hidrogênio) revelaram ausência total de prata (como anteriormente comentado, a presença de prata indica a posição onde havia hidrogênio no material), inclusive por mapa de composição, como pode-se ver nas **Figura 79** a **Figura 80**. Essas figuras mostram imagens de MEV de revestimentos de níquel e cobalto puros (imagem em secção transversal) atacados, com microimpressão, porém sem carregamento de hidrogênio. Não foi detectada prata nas análises, inclusive no mapeamento de elementos químicos por EDS este elemento sequer foi detectado, sendo detectados apenas os elementos oxigênio (em ambos os revestimentos), níquel e cobalto. Esses resultados mostram que as detecções de prata observadas, em figuras posteriores, em amostras de microimpressão com carregamento de H, são provenientes do próprio carregamento, e não de outras fontes como do ataque químico dos corpos de prova, ou de hidrogênio remanescente no material das amostras, de fontes de H desconhecidas, e anteriores a esse estudo.

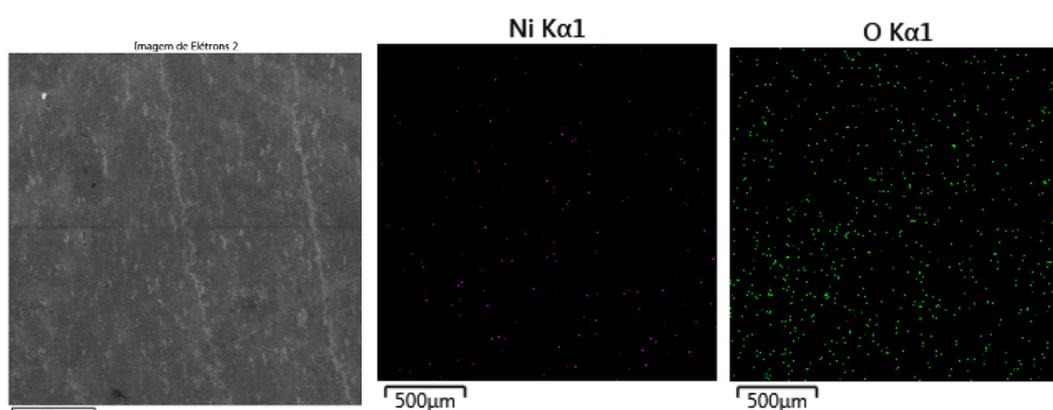


Figura 79. Imagem de elétrons secundários e mapa de composição de amostra de revestimento de níquel puro com ataque, com microimpressão e sem carregamento de hidrogênio.

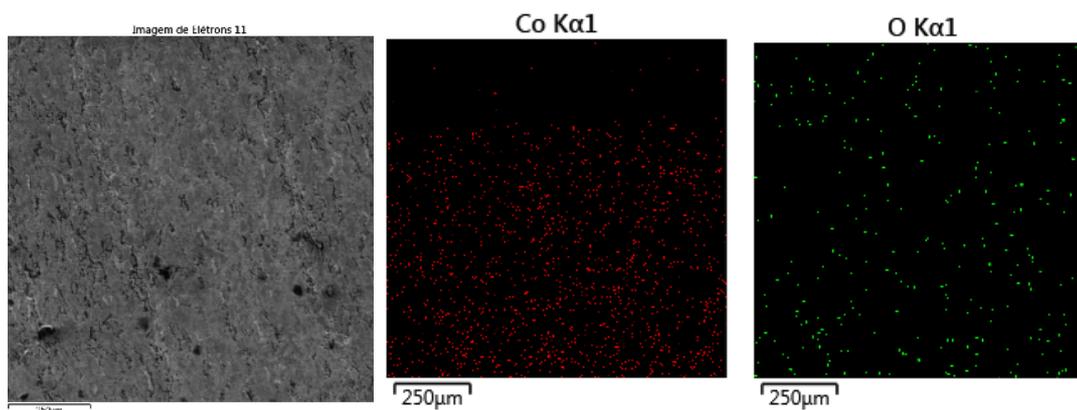


Figura 80. Imagem de elétrons secundários e mapa de composição de amostra de revestimento de cobalto puro com ataque, com microimpressão e sem carregamento de hidrogênio.

6.3.4.1 Aço revestido – carregamento transversal - 1 hora de microimpressão

A **Figura 81** e a **Figura 82** mostram imagens de MEV com mapeamento de elementos químicos por EDS de amostras de aço API 5CT P110 revestido com níquel e cobalto, respectivamente. Anteriormente a obtenção das imagens foi realizado carregamento catódico em secção transversal e de topo, seguido de técnica de microimpressão em secção transversal. Resultados de EDS revelam presença de prata nas amostras, tanto na região dos revestimentos quanto na região do substrato. No entanto observa-se uma maior concentração de prata na região dos revestimentos. Este resultado mostra que o revestimento possui uma capacidade de aprisionamento de hidrogênio maior que o substrato, já que em iguais condições de carregamento, observa-se maior concentração do hidrogênio no revestimento. Este resultado confirma e valida os resultados de quantificação em massa de hidrogênio apresentados na **Figura 78**.

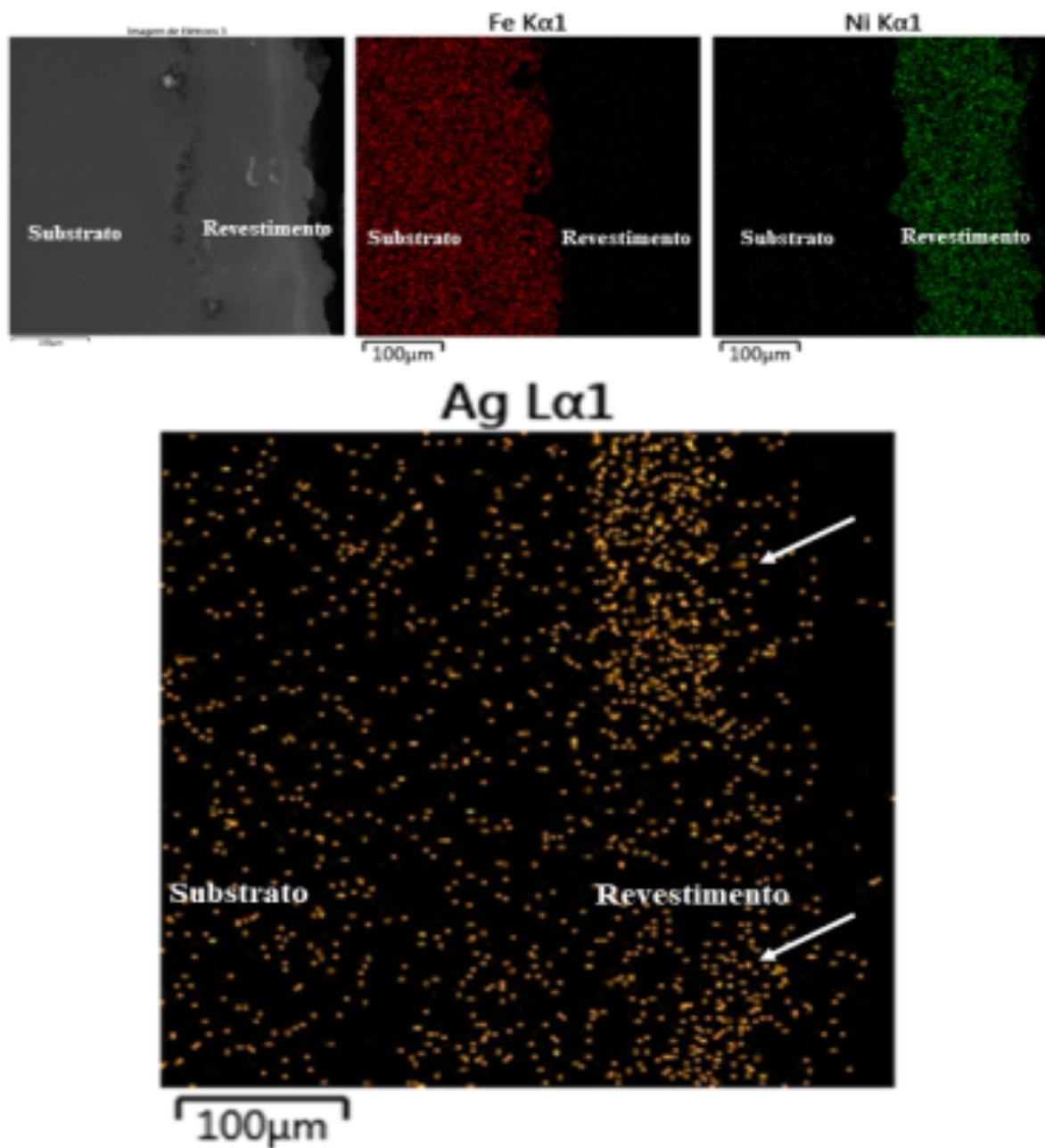


Figura 81. Imagem de elétrons secundários e mapa de composição de aço revestido de níquel com carregamento em secção transversal após microimpressão.

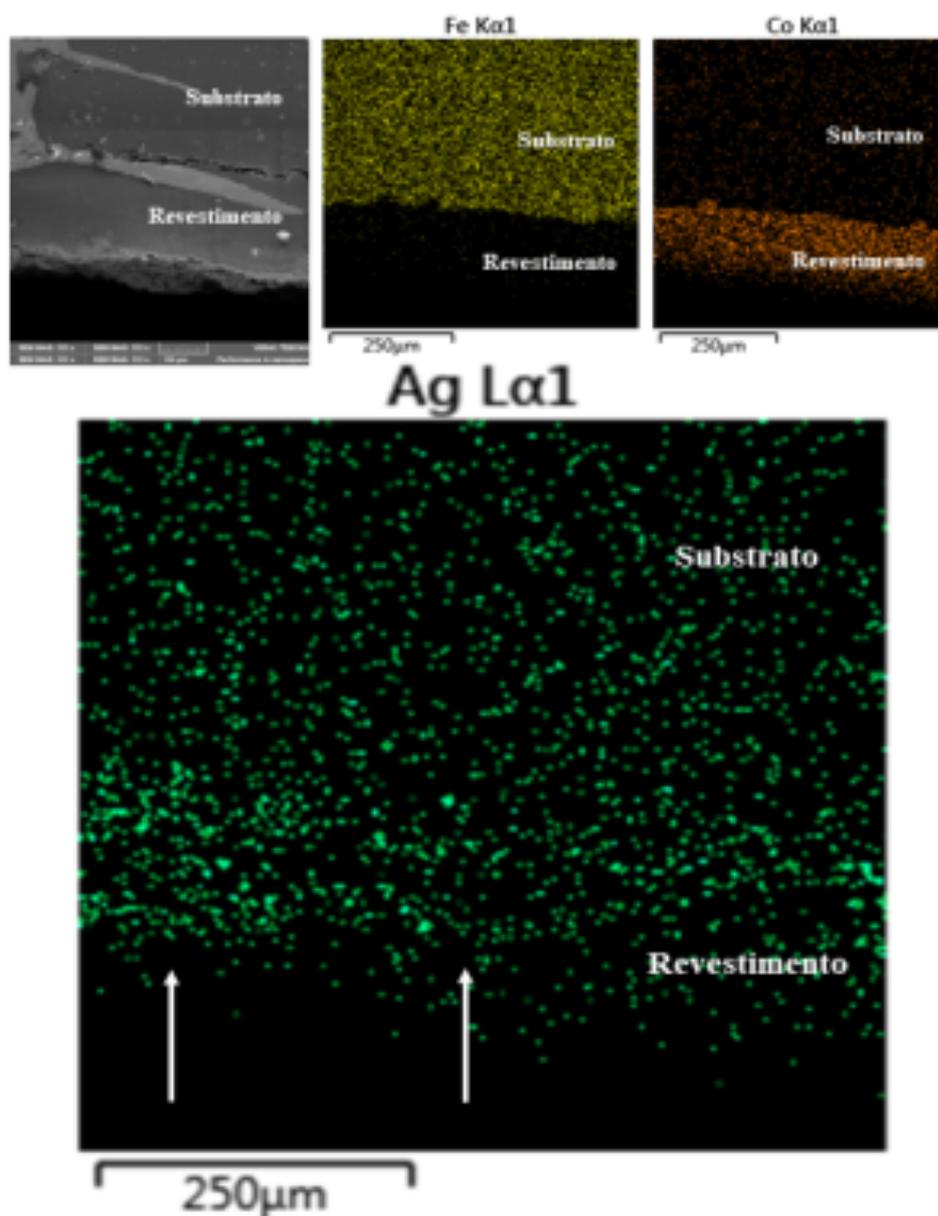


Figura 82. Imagem de elétrons secundários e mapa de composição de aço revestido de cobalto com carregamento em secção transversal após microimpressão.

6.3.4.2 Aço revestido – carregamento de topo - 1 hora de microimpressão

A **Figura 83** e a **Figura 84** mostram imagens de MEV com mapeamento de elementos químicos por EDS de amostras de aço API 5CT P110 revestido com níquel e cobalto, respectivamente. Anteriormente à obtenção das imagens foi realizado carregamento catódico com secção transversal isolada (carregamento de topo), seguido de técnica de microimpressão em secção transversal.

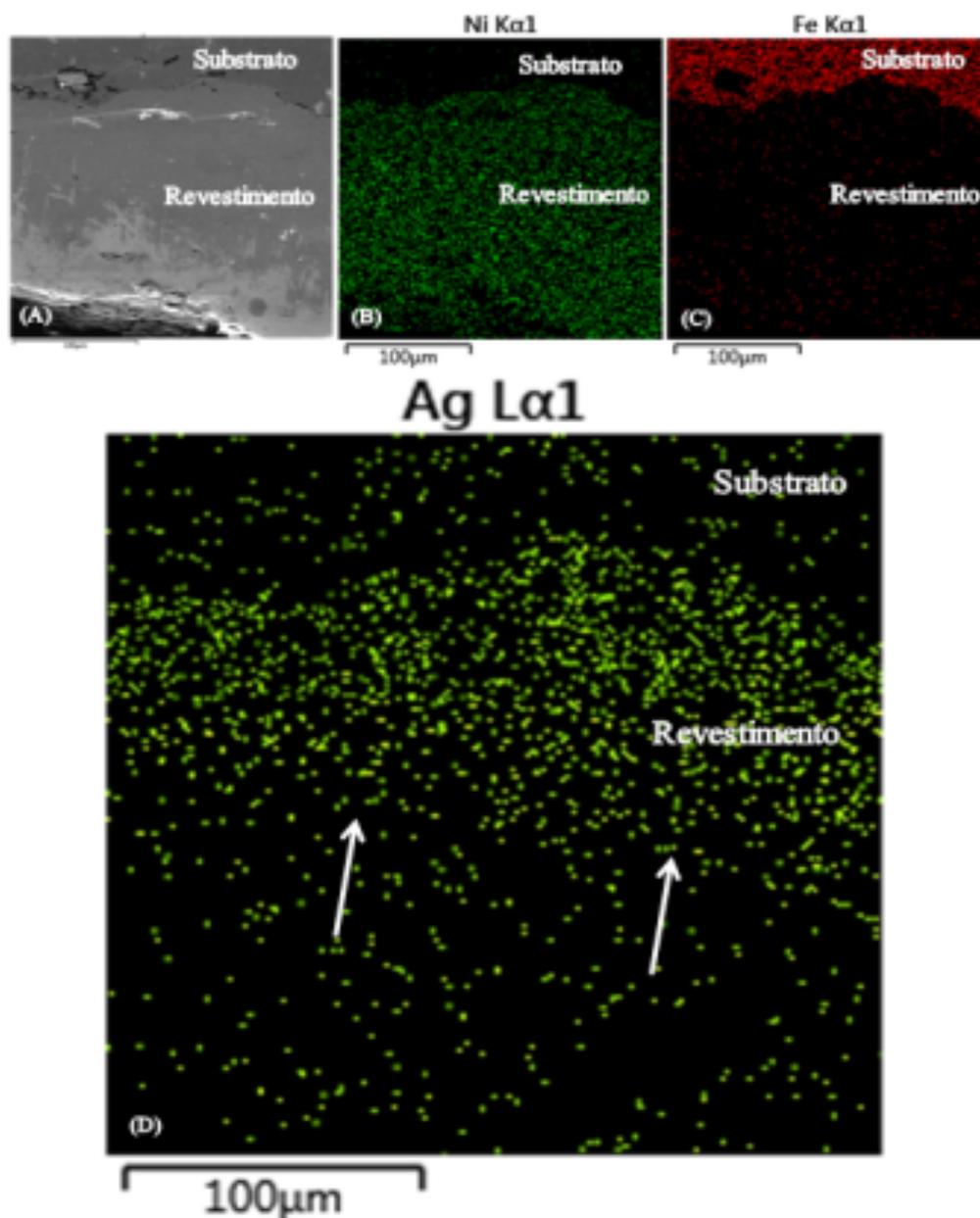


Figura 83. Imagem de elétrons secundários e mapa de composição de aço revestido de níquel com secção transversal isolada durante o carregamento após microimpressão.

As **Figuras 83 e 84** revelam concentração preferencial de prata na região dos revestimentos, conforme indicado por setas brancas. Essa concentração é maior que a observada no substrato. Este resultado está de acordo com as curvas tensão deformação de aço exibidos nas **Figuras 74 e 75**, onde se observa o efeito barreira dos revestimentos aspergidos à passagem de hidrogênio; também confirma os resultados de quantificação de hidrogênio (**Figura 78**), comprovando a eficiência dos revestimentos em absorver hidrogênio de modo a impedir sua passagem até o substrato.

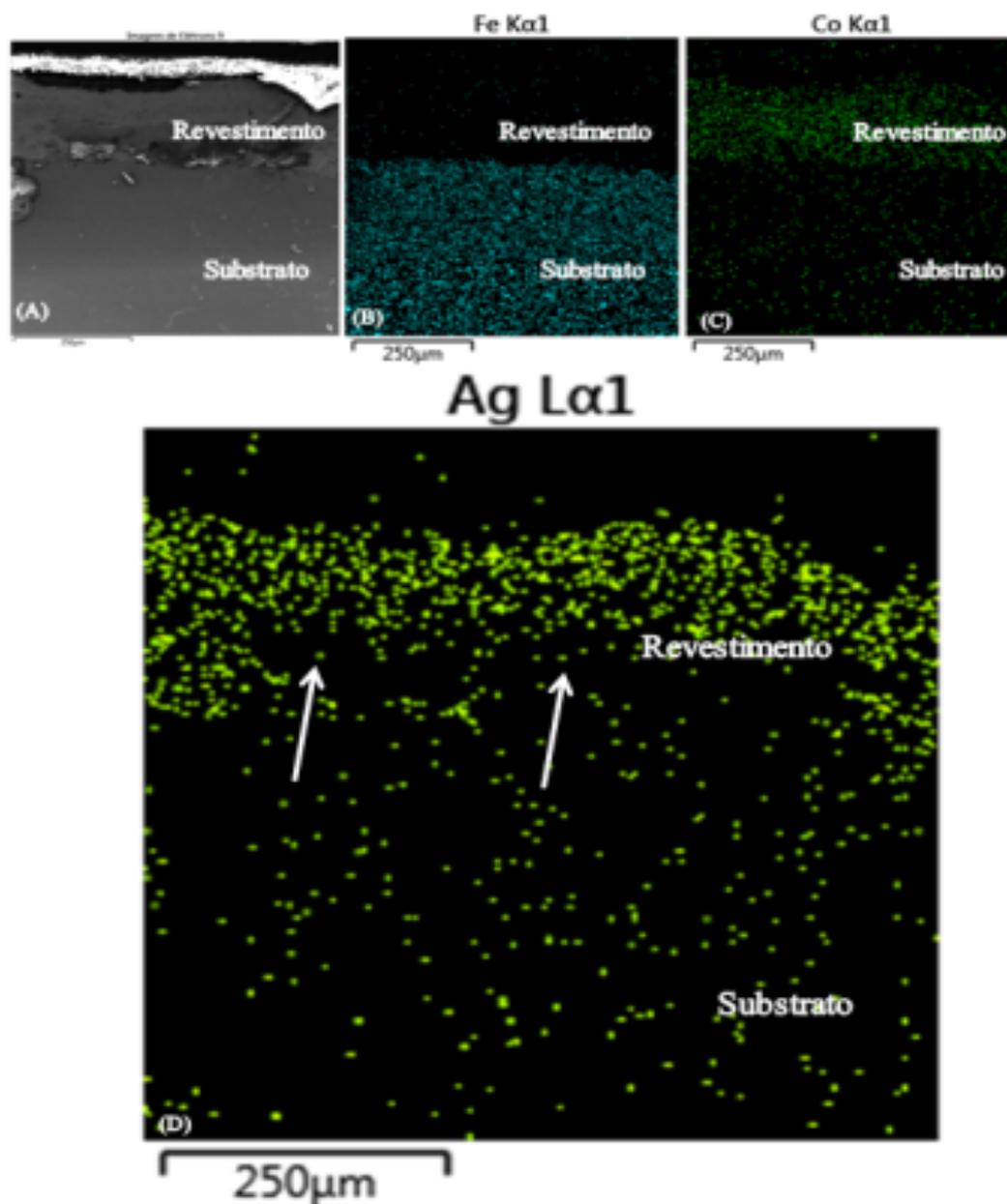


Figura 84. Imagem de elétrons secundários e mapa de composição de aço revestido de cobalto com secção transversal isolada durante o carregamento após microimpressão.

Mecanismos de aprisionamento de hidrogênio na camada aspergida podem estar relacionadas com defeitos presentes nas camadas. As camadas são bastante heterogêneas e apresentam diferentes tipos de imperfeições, como interfaces entre partículas e entre partículas e óxidos, contornos de grãos no interior de partículas, vacâncias, poros, partículas fragmentadas durante o impacto na formação do revestimento, heterogeneidade de microestrutura além de tensões residuais [60]. Em diversos estudos, vem sendo possível determinar o acúmulo de hidrogênio em defeitos e descontinuidades em materiais pela técnica de microimpressão. No

trabalho de Ohmisawa [140] foi detectado hidrogênio em defeitos pontuais como vacâncias, contornos de grão e descontinuidades em geral da rede. Além de contornos de grão e interfaces, aprisionamento de hidrogênio em discordâncias também foram detectadas por microimpressão [135]. No estudo de Koyama *et al.* [146], precipitados são citados como possíveis armadilhas de hidrogênio. A alta densidade de discordâncias ao redor de uma inclusão é citado como causa de acúmulo de hidrogênio nesta região detectado por microimpressão [130]. No estudo de Hyun *et al.* [129], a técnica de microimpressão detectou H preferencialmente em maclas de deformação. Acúmulo de prata em direções de deslizamento de discordâncias foram encontradas nos trabalhos de Ronevich [137] e Horikawa [191] *et al.* De forma similar, como o hidrogênio se encontra preso em diferentes defeitos na microestrutura dos materiais citados, as descontinuidades existentes nos revestimentos de níquel e cobalto devem estar aprisionando o hidrogênio nas camadas do presente estudo.

Além disso, elevadas taxas de resfriamento das partículas durante a formação do revestimento levam à formação de partículas com tamanhos de grãos muito pequenos e, consequentemente, com elevada área de contornos de grãos [60]. Adicionalmente, uma enorme densidade de discordâncias é encontrada no interior destes grãos [192]. Todos estes defeitos em maior e menor escala podem atuar como barreira à passagem de hidrogênio ao substrato.

6.3.4.3 Revestimento puro atacado e não isolado durante carregamento.

Figuras 85 e 86 apresentam imagens de MEV da superfície de revestimento puro de níquel atacado e carregado submetido à microimpressão. Da mesma forma, a **Figura 87** mostra imagens do revestimento de cobalto. As imagens da **Figura 85** mostram concentração de grãos de prata na interface entre passes do revestimento de níquel, indicando que ali ocorreu o acúmulo de hidrogênio. Análises de EDS comprovam que as partículas de prata se acumulam nesta região de interfaces entre passes. Na **Figura 85B** (imagem retirada na mesma região da **Figura 85A**, porém com maior magnitude) é possível se notar com maior detalhe as partículas de prata, com morfologia aproximadamente esférica, oriundas da microimpressão. A **Figura 87** mostra que o acúmulo de prata também ocorreu preferencialmente entre os passes do revestimento de cobalto.

A **Figura 86B** mostra que, fora da interface entre passes, as partículas de prata tendem a se localizar próximo às cavidades provavelmente geradas pelo ataque químico, que consistem em descontinuidades no revestimento, que foram atacados preferencialmente, provavelmente óxidos ou interfaces entre partículas. Como pode-se ver na **Figura 86C**, essas cavidades com acúmulo preferencial de hidrogênio, possuem direcionamento paralelo a interface entre passes, o mesmo direcionamento da estrutura de partículas achatadas que constituem o revestimento.

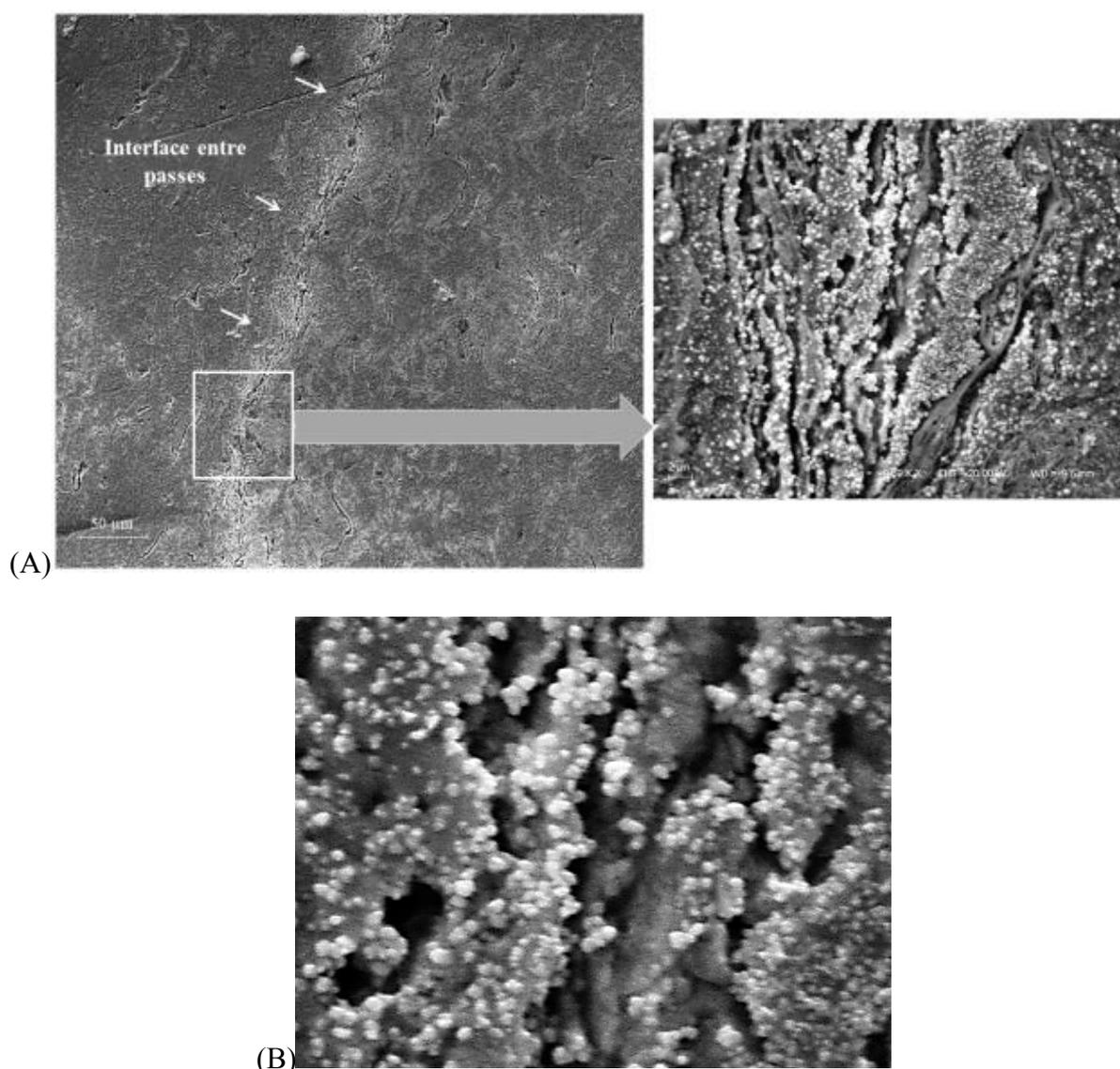


Figura 85. Microimpressão de revestimento de níquel, mostrando que o acúmulo de hidrogênio se dá na interface entre passes (A). Detalhe mostrndo partículas de prata em (B).

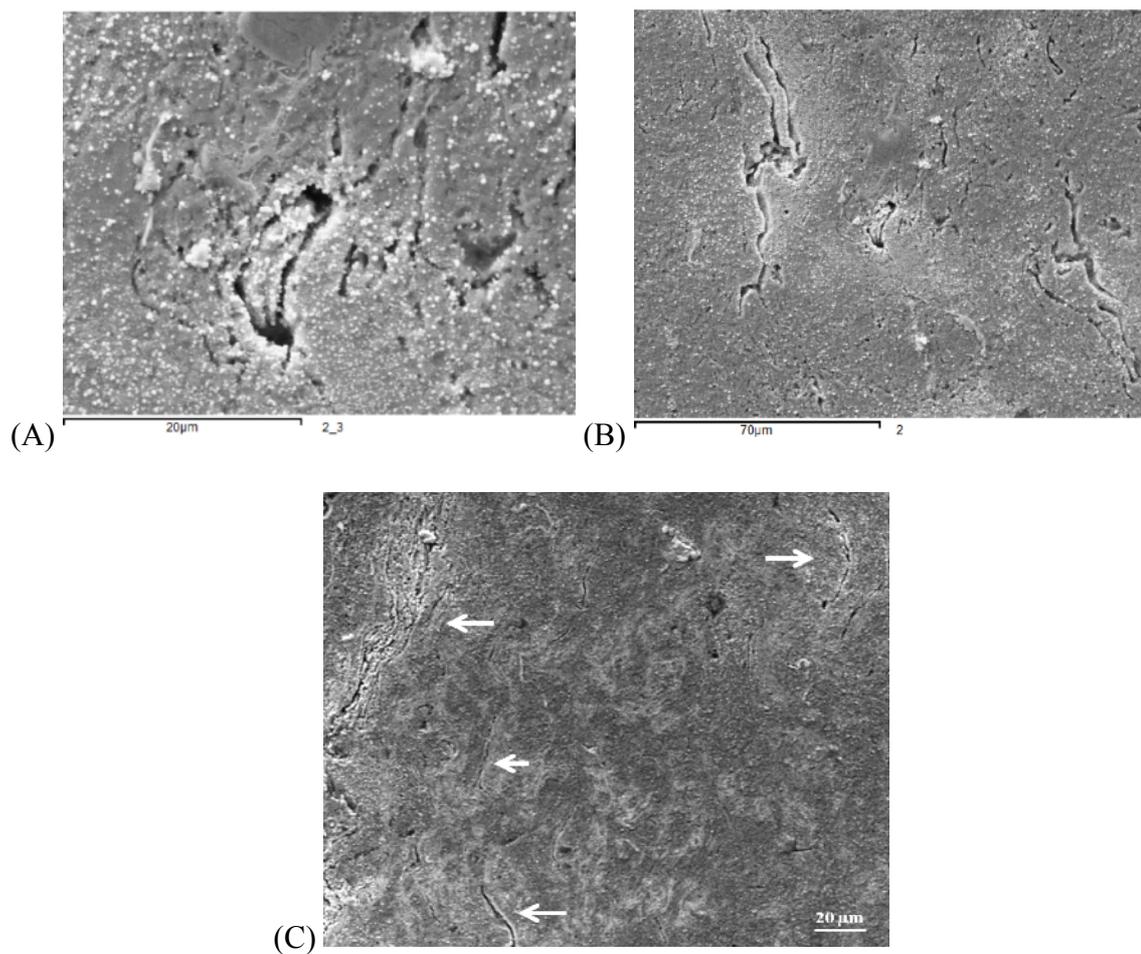


Figura 86. Microimpressão de revestimento de níquel, mostrando acúmulo preferencial de prata nas interfaces de imperfeições (A) e (B). Em (C) acúmulo em imperfeições se dá em direção de espalhamento dos óxidos formados.

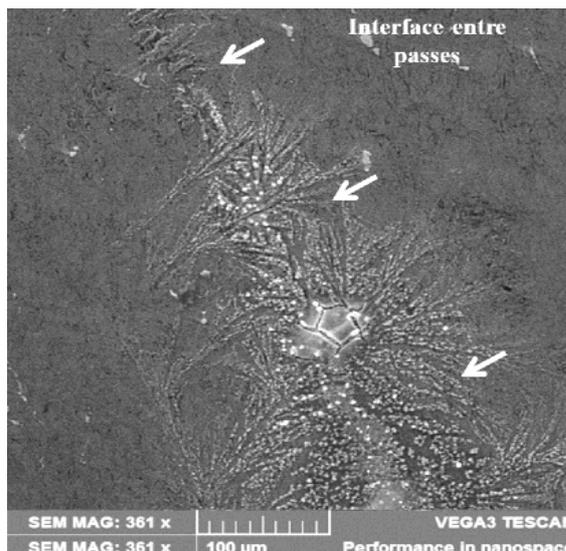


Figura 87. Microimpressão de revestimento de cobalto, acúmulo de prata na interface entre passes indica concentração preferencial de hidrogênio nesta região.

Dentre os defeitos, as interfaces são um local potencial para acúmulo de hidrogênio nas camadas. Revestimentos aspergidos, além de contornos de grãos dentro de cada partícula, apresentam interfaces entre cada partícula depositada. A quantidade de interfaces existentes nos revestimentos é ainda maior considerando as interfaces entre óxidos formados e material base, já que uma fina camada de óxido se forma na superfície de cada partícula durante a aspersão [63], e que esses óxidos por sua vez podem se espalhar para o interior da partícula por convecção [64] deixando resíduos de óxidos no interior das partículas depositadas [65]. A oxidação preferencial que ocorre entre passes durante a formação do revestimento, da mesma forma deve contribuir para o acúmulo preferencial de hidrogênio e em consequência de partículas de prata nas interfaces entre passes nas **Figuras 85 e 87**. Diversos relatos na literatura sobre atuação de óxidos como redutores da permeação de hidrogênio, inclusive atuando como camadas protetoras de um substrato, apoiam este argumento [193]–[198].

Diversos estudos utilizando a técnica de microimpressão na literatura mostram as partículas de prata se concentrando preferencialmente em interfaces do mesmo modo como se mostram nas **Figuras 85-87**. Estudos mostram [127], [134] acúmulo preferencial de hidrogênio em contornos de grão, contornos de fases e interfaces matriz precipitado. Interfaces entre ripas em aços martensíticos se mostram como outro ponto de acúmulo de hidrogênio em outro trabalho de Luppo *et al.* [136]. Em alguns estudos [127], [199], o hidrogênio foi detectado entre interfaces de fases cementita e ferrita dentro da perlita. Segundo Asher *et al.* [130] o

acúmulo de hidrogênio ocorre preferencialmente em descontinuidades de alta energia como em interfaces de inclusões.

6.3.4.4 Aço revestido – carregamento de topo - 20 horas de microimpressão

A **Figura 88** mostra imagens de MEV e mapeamento por EDS de uma região de interface entre revestimento de níquel e substrato submetidos a microimpressão com 20 horas de atuação da emulsão nuclear. Já a **Figura 89** mostra uma imagem ao longo da sessão transversal do revestimento para observação do modo de distribuição do hidrogênio ao longo do mesmo.

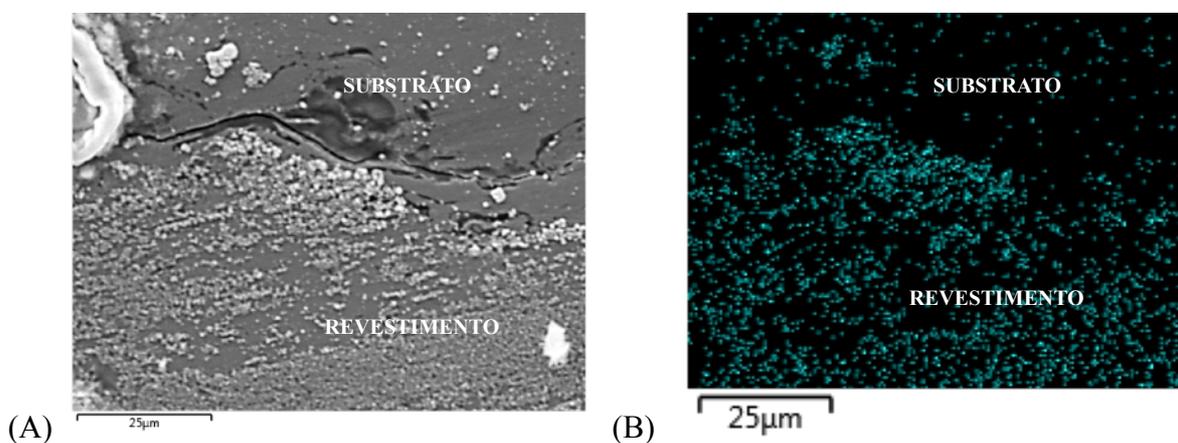


Figura 88. MEV/EDS de aço com revestimento de níquel com secção transversal isolada, 20 horas de atuação da emulsão nuclear. Em (A) imagem de elétrons secundários, com partículas de prata dispersas. Em (B) mapeamento do elemento prata concentrado no revestimento.

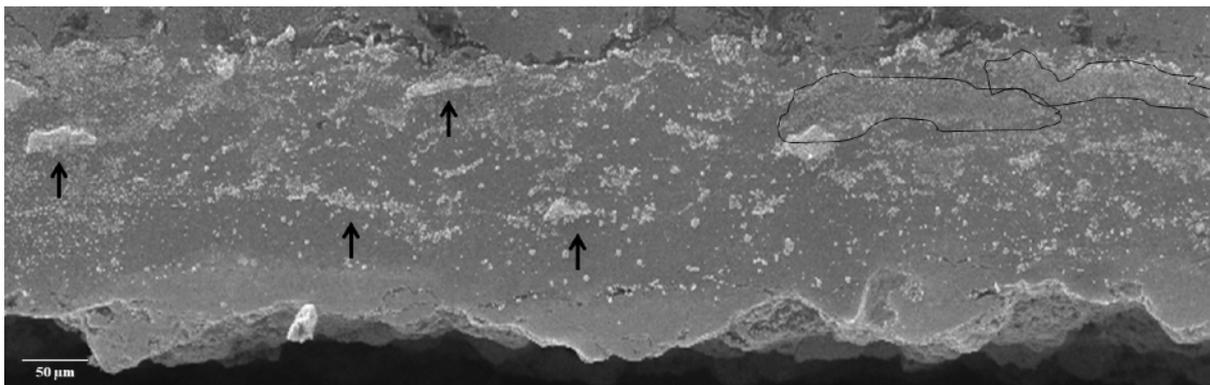


Figura 89. Microimpressão em amostra de níquel mostrando a distribuição do hidrogênio ao longo do revestimento. MEV.

As **Figuras 88A e 89** mostram elevada concentração de partículas de prata dispersas ao longo de todo o revestimento (concentração superior a quantidade de prata no substrato). Estes resultados mostram novamente a capacidade de absorção de hidrogênio dos revestimentos. A imagem de EDS (**Figura 88B**) comprovam que existe maior acúmulo de prata no revestimento em comparação com o substrato.

Com relação à concentração das partículas ao longo do revestimento, observa-se grande heterogeneidade no tamanho e na distribuição das partículas de prata. Sendo observadas regiões com acúmulos mais densos (setas pretas **Figura 89**) e regiões com acúmulo distribuído mais uniformemente (circundado na **Figura 89**). Também o EDS da **Figuras 88B** mostra que existem regiões no revestimento com menor e outras com maior intensidade na detecção de prata. A **Figura 90** mostra com maior detalhe as regiões com distribuição mais fina e dispersa de prata (**Figura 90A**) e regiões com maior aglomeração (**Figura 90B**).

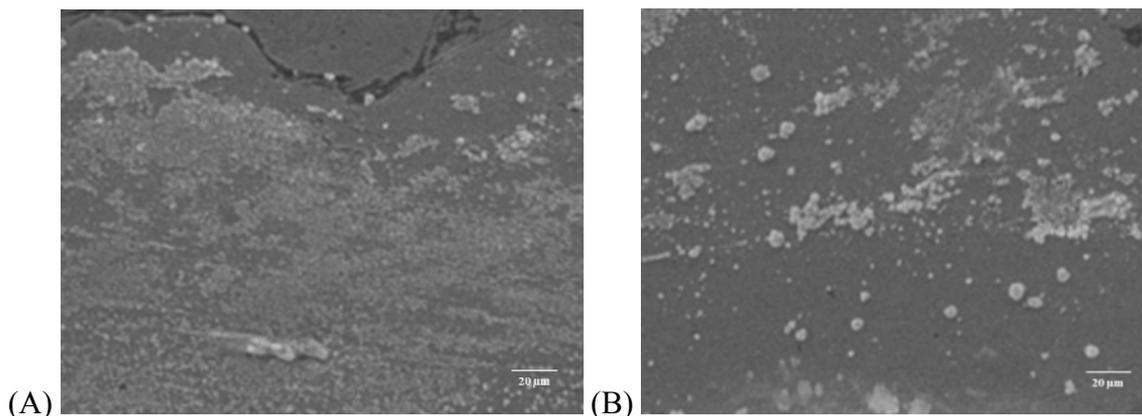


Figura 90. Distribuição heterogênea de prata nos revestimentos de níquel. Em (A), prata dispersa finamente e em (B). Aglomeração em determinadas regiões. MEV.

A distribuição heterogênea das partículas de prata pode ter relação com o modo como os revestimentos aspergidos são formados e com tensões residuais resultantes desta formação, já que cada partícula depositada apresenta um histórico térmico e mecânico diferenciado. Durante a aplicação do revestimento, partículas depositadas nos primeiros passes (próximas à interface com revestimento) sofrem maiores ciclos de resfriamento e aquecimento que partículas depositadas próximas a superfície, levando ao surgimento de tensões residuais de origem térmica [77], [78]. Da mesma forma essas camadas mais próximas a superfície sofrem maiores tensões por *peening*, o que leva ao surgimento de tensões residuais de origem mecânica nos revestimentos [79].

A superposição de tensões térmicas e por *peening* induz a uma tensão resultante não-linear, inicialmente com caráter mais trativo, tornando-se mais compressivo a medida que aumenta a espessura do revestimento [200]. Esta distribuição não linear de tensões residuais ao longo da secção transversal do revestimento pode levar a energias de aprisionamento de hidrogênio diferenciada nesses pontos. Em alguns estudos [124], [127] observa-se que o hidrogênio tende a se acumular diferentemente em aços com maior alívio de tensão, bem como em materiais que sofreram diferentes taxas de resfriamento. A concentração de hidrogênio preferencial em regiões com maior concentração de tensão foi detectada por microimpressão em outro estudo [140], devido a maior energia das armadilhas de hidrogênio nessas regiões. No trabalho de Koyama *et al.* [146], também foi detectada, pela técnica de microimpressão, maior quantidade de hidrogênio em amostras com maior quantidade de deformação por tensão. Da mesma forma, tensões residuais variáveis ao longo da camada aspergida devem levar

a distribuição de hidrogênio mais finamente espalhado próximo à interface com o substrato e mais acumulado em certos pontos próximos a superfície, como exibido na **Figura 89**.

Por fim, pela **Figura 89**, observa-se que existe uma tendência à distribuição das partículas de prata em direção paralela a interface, mesma direção de achatamento de partículas (conforme indicado por setas e área circundada). Isto mostra a relação entre a macrodistribuição do hidrogênio com a morfologia dos revestimentos, em especial um aprisionamento preferencial entre interfaces de partículas achatadas, conforme discutido na seção anterior. A associação entre as descontinuidades da camada aspergida com o aprisionamento de hidrogênio permite, através da modificação dos parâmetros do processo, manufaturar camadas com grande quantidade dessas irregularidades e, portanto, com grande capacidade de armazenamento de hidrogênio, resultando em substratos com maior imunidade à fragilização pelo hidrogênio por longos períodos de tempo.

A respeito da diferença de comportamento entre os revestimentos de níquel e cobalto aspergidos por HVOF na proteção contra fragilização por hidrogênio, conforme observado nas curvas de tração na **Figura 74** e na **Figura 75**, o revestimento de cobalto se mostra mais eficiente que o revestimento de níquel na proteção do substrato contra a fragilização por hidrogênio. Considerando que os valores de densidade de corrente de troca - diagrama de Volcano [201] e força de ligação hidrogênio-metal [202], [203] são semelhantes para os metais níquel e cobalto puros, então provavelmente as diferenças de desempenho dos revestimentos estão relacionados com as características das camadas aspergidas ao invés dos metais puros. Neste contexto, a diferença mais relevante entre as camadas de níquel e cobalto estudadas foi o valor de dureza (sessão 3.1). Considerando que a dureza do metal puro de cobalto (227 ± 9 HV) é menor que do níquel puro (273 ± 5 HV) e que a dureza do revestimento de cobalto (497 ± 25 HV) é maior que a do revestimento de níquel (388 ± 40 HV), existe um indício de que a formação de óxidos durante a aspersão foi maior no revestimento de cobalto, resultando em aumento de dureza - conforme relatado na literatura a relação entre aumento de óxidos e aumento de dureza de revestimentos aspergidos [204]. Conforme discutido na sessão 3.2.4, os óxidos devem influenciar no efeito barreira à passagem de hidrogênio das camadas, o que deve ter levado ao melhor desempenho frente à fragilização por hidrogênio do revestimento de cobalto em comparação ao níquel nas curvas tensão-deformação.

No entanto, cabe salientar que os revestimentos aspergidos de níquel e cobalto apresentam morfologia e propriedades semelhantes, principalmente uniformidade morfológica e baixo teor de porosidades, como foi mostrado na sessão 3.1 do presente trabalho, bem como já foi citado em trabalhos anteriores avaliando estes revestimentos [15]. Tais fatores levaram a um comportamento semelhante no modo de aprisionamento de hidrogênio, onde foram observados os mesmos locais de aprisionamento de hidrogênio em imagens de microimpressão (em especial, concentração de hidrogênio nas interfaces dos revestimentos conforme exibido na **Figura 85** e na **Figura 87**). Desta forma, diferenças no aprisionamento de hidrogênio entre as camadas de níquel e cobalto do presente estudo não se devem a diferenças entre mecanismos e locais de aprisionamento de hidrogênio nas camadas, mas sim na maior quantidade de hidrogênio absorvido nestes sítios no revestimento de cobalto.

6.4 Conclusões

- Os revestimentos aspergidos de níquel e cobalto, se mostraram como barreira a passagem de hidrogênio, inibindo a redução de propriedades mecânicas do substrato em curvas tensão deformação, apresentando alta capacidade de absorção de hidrogênio na quantificação por massa de hidrogênio.
- Análises de microimpressão revelaram acúmulo preferencial de hidrogênio nas camadas aspergidas, confirmando o efeito barreira à passagem do hidrogênio dos revestimentos. Ocorreu acúmulo preferencial de hidrogênio em regiões de interfaces entre passes, e próximas a descontinuidades nos revestimentos, mostrando a relação entre os defeitos presentes nas camadas e o aprisionamento de hidrogênio.
- Distribuição heterogênea de prata, e, portanto, de hidrogênio, ao longo da secção transversal dos revestimentos, com regiões de aglomeração em contraste com regiões com prata finamente dispersa, mostram que as armadilhas de hidrogênio nas camadas são de diferentes origens e tamanhos tendo relação com a heterogeneidade dos revestimentos, com a microestrutura e com as tensões residuais resultantes do processo de formação dos revestimentos.

- O melhor desempenho contra a fragilização por hidrogênio do revestimento de cobalto, observado em testes de tração, está relacionado à maior quantidade de armadilhas do hidrogênio no revestimento de cobalto.
- O uso de revestimentos de níquel e cobalto obtidos por aspersão térmica mostrou-se eficiente contra a entrada de hidrogênio, devido à presença de alta densidade de descontinuidades. Assim, é possível depositar um revestimento com alta densidade de descontinuidades variando os parâmetros do processo resultando em maior proteção contra a fragilização por hidrogênio.

7. CONCLUSÕES

- Foram obtidos revestimentos de níquel e cobalto por aspersão térmica HVOF com baixa presença de defeitos, baixa porosidades e com presença de óxidos favorecidos pelas elevadas temperaturas de partículas atingidas durante aspersão. Óxidos presentes na camada levaram a maiores valores de dureza dos revestimentos e se apresentam como pontos de iniciação da ruptura dos revestimentos, conforme análise da morfologia de fratura por MEV.
- Com relação à corrosão, valores de E_{corr} dos revestimentos de níquel e de cobalto com espessura de camada de 200 μm e do revestimento de cobalto com 100 μm são próximos aos valores de E_{corr} dos metais puros indicando que estes atuaram como barreira à passagem do eletrólito corrosivo. Já os revestimentos de níquel com 100 μm apresentaram valores de E_{corr} próximos ao do substrato, indicando o contato do eletrólito com o substrato e ocorrência de corrosão galvânica. Foi determinada espessura crítica entre 100 μm e 200 μm para o revestimento de níquel, e de 100 μm ou menos para o revestimento de cobalto não apresentarem porosidades passantes.
- Perda de passivação e corrosão internas nos revestimentos de níquel levaram a elevados valores de densidade de corrente nos revestimentos de níquel, já os revestimentos de cobalto apresentaram comportamento mais próximo ao metal puro. A influência da rugosidade é menos importante do que a influência observada pela variação da espessura do revestimento no comportamento frente a corrosão.
- Com relação à proteção contra fragilização por hidrogênio, os revestimentos de níquel e cobalto se mostraram como barreira a passagem de hidrogênio, inibindo a redução de propriedades mecânicas do substrato em curvas tensão deformação, apresentando alta capacidade de absorção de hidrogênio na quantificação por massa de hidrogênio. Análises de microimpressão revelaram acúmulo preferencial de hidrogênio nas camadas aspergidas, em regiões de interfaces entre passes, e próximas a descontinuidades nos revestimentos, mostrando a relação entre os defeitos presentes nas camadas e o aprisionamento de hidrogênio. Distribuição heterogênea de hidrogênio ao longo da secção transversal dos revestimentos mostra que as armadilhas de hidrogênio nas ca-

camadas são de diferentes origens e tamanhos tendo relação com a heterogeneidade, com a microestrutura e com as tensões residuais dos revestimentos.

- No presente trabalho, a técnica de microimpressão foi aplicada com sucesso na visualização dos locais de aprisionamento de hidrogênio em revestimentos aspergidos. Adicionalmente, o uso da aspersão térmica contra a entrada de hidrogênio nos materiais se confirma como potencial neste estudo. A associação entre as descontinuidades da camada aspergida com o aprisionamento de hidrogênio permite manufacturar camadas com grande quantidade dessas irregularidades, através da modificação dos parâmetros do processo, resultando em substratos protegidos contra a fragilização pelo hidrogênio.

7. TRABALHOS E PATENTES RELACIONADOS AO TEMA

A seguir são citados dados referentes ao artigo publicado e pedido de patente realizada com resultados do presente trabalho:

Pedido de Patente de Invenção (PI) realizada junto a SEDETEC-UFRGS ao INPI (Instituto Nacional da Propriedade Industrial), intitulada: “*Método de prevenção da fragilização por hidrogênio de componentes a partir de revestimentos por aspersão térmica*”. Autores: Cristiane de Souza Brandolt, Leandro Câmara Noronha, Célia de Fraga Malfatti e Roberto Moreira Schroeder. Número do Processo: **BR 10 2016 025088 9**.

Artigo publicado: CS Brandolt et al. *Microprint technique applied in Ni and Co HVOF coatings for determination of the hydrogen entrapment mechanisms*. Surface and Coatings Technology 362 (25) 262-273. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.111>

8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Realização de ensaios de fragilização por hidrogênio em amostras com revestimentos aspergidos com microestrutura mais heterogênea, com presença de particulados dispersos, constituída de camada *bi-layer* ou com mistura dois ou mais materiais de pós no revestimento. O objetivo seria uma avaliação mais clara dos mecanismos de aprisionamento de hidrogênio, em especial a influência de heterogeneidades nas camadas, com o uso de revestimentos que possuam estas características mais explícitas.
- A realização de ensaios de fragilização por hidrogênio em tubulações de tamanho real, mas, em escala piloto, revestidas ou em campo, para uma avaliação em escala real do efeito dos revestimentos na proteção contra fragilização por hidrogênio dos materiais de tubulação.
- Estudo de outros materiais de revestimentos e outros processos de aspersão térmica como uso contra a fragilização por hidrogênio em materiais para avaliação da variedade de processos e revestimentos aspergidos capazes de proteger um substrato contra este dano.
- Realização de ensaios de fragilização por hidrogênio e corrosão com revestimentos obtidos com diferentes parâmetros, empregando simultaneamente o equipamento *Accura-Spray 3G* para avaliação do efeito da velocidade e temperatura de partícula nas propriedades dos revestimentos e por consequência nos seu desempenho, bem como para obtenção de revestimentos com propriedades ótimas para estas aplicações.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

- [1] *API Specification for Casing and Tubing - ISO 11960 : 2004, Petroleum and natural gas for wells.* USA, 2006.
- [2] J. E. Thomas, *Fundamentos de Engenharia de Petróleo.* 2001.
- [3] S. D. Zhu, J. F. Wei, Z. Q. Bai, G. S. Zhou, J. Miao, and R. Cai, “Failure analysis of P110 tubing string in the ultra-deep oil well,” *Eng. Fail. Anal.*, vol. 18, no. 3, pp. 950–962, 2011.
- [4] T. Covered, “Analysis of High-Collapse Grade P110 Coupling Failures - A Case Study by Element Materials Technology,” 2010.
- [5] N. Lin *et al.*, “Comparison of surface fractal dimensions of chromizing coating and P110 steel for corrosion resistance estimation,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 311, pp. 330–338, 2014.
- [6] M. M. El Rayes, H. S. Abdo, and K. A. Khalil, “Erosion - Corrosion of cermet coating,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 1117–1137, 2013.
- [7] R. M. H. Pombo Rodriguez, R. S. C. Paredes, S. H. Wido, and A. Calixto, “Comparison of aluminum coatings deposited by flame spray and by electric arc spray,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 1, pp. 172–179, 2007.
- [8] J. M. Guilemany, J. M. Miguel, S. Armada, S. Vizcaino, and F. Climent, “Use of scanning white light interferometry in the characterization of wear mechanisms in thermal-sprayed coatings,” *Mater. Charact.*, vol. 47, no. 3–4, pp. 307–314, 2001.
- [9] F. P. Motta, “Propriedades de revestimentos de nióbio obtidos por aspersão térmica a plasma sobre aço API 5L X65,” Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.
- [10] J. R. Davis, *Handbook of Thermal Spray Technology.* ASM International, 2004.
- [11] L. Pawlowski, *The science and engineering of thermal spray coatings.* 2008.
- [12] R. C. Souza, H. J. C. Voorwald, and M. O. H. Cioffi, “Fatigue strength of HVOF sprayed Cr₃C₂–25NiCr and WC-10Ni on AISI 4340 steel,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 203, no. 3–4, pp. 191–198, 2008.
- [13] G. Marginean and D. Utu, “Cyclic oxidation behaviour of different treated CoNiCrAlY coatings,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 20, pp. 8307–8311, 2012.
- [14] J. Kawakita, S. Kuroda, and T. Kodama, “Evaluation of through-porosity of HVOF sprayed coating,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 166, no. 1, pp. 17–23, 2003.
- [15] C. S. Brandolt, M. R. Ortega-Vega, T. L. Menezes, R. M. Schroeder, and C. de F. Malfatti, “Corrosion behavior of nickel and cobalt coatings obtained by high-velocity oxy-fuel (HVOF) thermal spraying on API 5CT P110 steel,” *Mater. Corros.*, vol. 67, no. 4, pp. 368–377, 2016.
- [16] C. Taltavull, A. J. Lopez, B. Torres, A. Atrens, and J. Rams, “Optimisation of the high velocity oxygen fuel (HVOF) parameters to produce effective corrosion control coatings on AZ91 magnesium alloy,” *Mater. Corros.*, vol. 66, no. 5, pp. 423–433, 2015.
- [17] Y. Wang *et al.*, “Effect of processing parameters on the microstructures and corrosion behaviour of high-velocity oxy-fuel (HVOF) sprayed Fe-based amorphous metallic coatings,” vol. 110016, no. 9, pp. 801–810, 2013.
- [18] G. Bolelli, A. Milanti, L. Lusvarghi, L. Trombi, H. Koivuluoto, and P. Vuoristo, “Wear and impact behaviour of High Velocity Air-Fuel sprayed Fe-Cr-Ni-B-C alloy coatings,” *Tribology Int.*, vol. 95, pp. 372–390, 2016.
- [19] W. Liu, F. Shieu, and W. Hsiao, “Enhancement of wear and corrosion resistance of

- iron-based hard coatings deposited by high-velocity oxygen fuel (HVOF) thermal spraying,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 249, pp. 24–41, 2014.
- [20] K. Szymański, A. Hernas, G. Moskal, and H. Myalska, “Thermally sprayed coatings resistant to erosion and corrosion for power plant boilers - A review,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 268, pp. 153–164, 2015.
- [21] F. Shao, K. Yang, H. Zhao, C. Liu, L. Wang, and S. Tao, “Effects of inorganic sealant and brief heat treatments on corrosion behavior of plasma sprayed Cr₂O₃ – Al₂O₃ composite ceramic coatings,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 276, pp. 8–15, 2015.
- [22] H. R. Bakhsheshi-rad, E. Hamzah, A. F. Ismail, M. Daroonparvar, and M. Kasiri-asgariani, “Microstructural , mechanical properties and corrosion behavior of plasma sprayed NiCrAlY / nano-YSZ duplex coating on Mg – 1 . 2Ca – 3Zn alloy,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 10, pp. 15272–15277, 2015.
- [23] S. Wang, J. Cheng, S. Yi, and L. Ke, “Corrosion resistance of Fe-based amorphous metallic matrix coating fabricated by HVOF thermal spraying,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 24, no. 1, pp. 146–151, 2014.
- [24] Z. H. Wen, Y. Bai, J. F. Yang, J. Huang, and L. Zhang, “Effect of vacuum remelting on microstructure and wear resistance of NiCrMoY coatings deposited by supersonic atmospheric plasma spraying,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 281, pp. 62–67, 2015.
- [25] W. J. Botta *et al.*, “Corrosion and wear properties of FeCrMnCoSi HVOF coatings,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 357, no. 15, pp. 993–1003, 2018.
- [26] a. Ibrahim and C. C. Berndt, “Fatigue and deformation of HVOF sprayed WC–Co coatings and hard chrome plating,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 456, no. 1–2, pp. 114–119, 2007.
- [27] Q. Yang, W. Zhou, X. Zheng, Z. Niu, Z. Li, and B. Zou, “Investigation of shot peening combined with plasma-sprayed CuNiIn coating on the fretting fatigue behavior of Ti-6Al-4V dovetail joint specimens,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 358, pp. 833–842, 2019.
- [28] S. C. Cha, H. W. Gudenau, and G. T. Bayer, “Comparison of corrosion behaviour of thermal sprayed and diffusion-coated materials,” *Mater. Corros.*, vol. 53, pp. 195–205, 2002.
- [29] L. Gu *et al.*, “Oxidation behavior of plasma sprayed Al @ NiCr with cyclic thermal treatment at different temperatures,” *Corros. Sci.*, vol. 55, pp. 164–171, 2012.
- [30] S. Matthews, B. James, and M. Hyland, “High temperature erosion–oxidation of Cr₃C₂–NiCr thermal spray coatings under simulated turbine conditions,” *Corros. Sci.*, vol. 70, pp. 203–211, 2013.
- [31] A. J. López, M. D. López, and M. V Utrilla, “High temperature corrosion and wear behavior of HVOF-sprayed coating of Al₂O₃ -NiAl on AISI 304 stainless steel,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 359, pp. 35–46, 2019.
- [32] J. C. Tan, L. Looney, and M. S. J. Hashmi, “Component repair using HVOF thermal spraying,” *Mater. Process. Technol.*, vol. 93, pp. 203–208, 1999.
- [33] C. W. Mossor, “Electrical Breakdown of Thermal Spray Alumina Ceramic Applied to AlSiC Baseplates Used in Power Module Packaging by,” Virginia Polytechnic Institute, 1999.
- [34] S. Zhang, C. Li, C. Li, G. Yang, and M. Liu, “Application of high velocity oxygen fuel flame (HVOF) spraying fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 301, pp. 62–71, 2016.
- [35] H. Tsukuda, A. Notomi, and N. Hisatome, “Application of Plasma Spraying to Tubular-

- Type Solid Oxide Fuel Cells Production,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 9, no. September, pp. 364–368, 2000.
- [36] M. S. Morsi, S. A. Abd, E. Gwad, M. A. Shoeib, and K. F. Ahmed, “Effect of Air Plasma Sprays Parameters on Coating Performance in Zirconia – Based Thermal Barrier Coatings,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, pp. 2811–2831, 2012.
- [37] A. Ganvir, R. Filomena, N. Markocsan, N. Curry, and S. Joshi, “Experimental visualization of microstructure evolution during suspension plasma spraying of thermal barrier coatings,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 2–3, pp. 470–481, 2019.
- [38] I. C. Lavos-Vareto, S. Woly nec, M. C. Z. Deboni, and B. König, “In Vitro and In Vivo Biocompatibility Testing of Ti-6Al-7Nb Alloy with and without Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coating,” *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 58, no. 6, pp. 727–733, 2001.
- [39] P. Gkomoza, G. S. Lampropoulos, M. Vardavoulis, D. I. Pantelis, P. N. Karakizis, and C. Sarafoglou, “Microstructural investigation of porous titanium coatings, produced by thermal spraying techniques, using plasma atomization and hydride-dehydride powders, for orthopedic implant,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 357, no. 15, pp. 947–956, 2019.
- [40] Y. Wang *et al.*, “Microstructural evolution of plasma sprayed submicron-/nano- zirconia-based thermal barrier coatings,” 2015.
- [41] K. Xu, A. Wang, Y. Wang, X. Dong, X. Zhang, and Z. Huang, “Surface nanocrystallization mechanism of a rare earth magnesium alloy induced by HVOF supersonic microparticles bombarding,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 3, pp. 619–626, 2009.
- [42] K. Premkumar and K. R. Balasubramanian, “Evaluation of cyclic oxidation behavior and mechanical properties of nanocrystalline composite HVOF coatings on SA 210 grade C material,” *Eng. Fail. Anal.*, vol. 97, pp. 635–644, 2019.
- [43] P. Gao *et al.*, “Simultaneous increase of friction coefficient and wear resistance through HVOF sprayed WC-(nano WC-Co),” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 363, no. 15, pp. 379–389, 2019.
- [44] X. Chen, Y. Gong, X. Suo, J. Huang, Y. Liu, and H. Li, “Construction of mechanically durable superhydrophobic surfaces by thermal spray deposition and further surface modification,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 356, pp. 639–644, 2015.
- [45] M. J. Brown, “On the Hydrogen Embrittlement of Oil and Gas Grade Alloy 718 and Alloy,” 2017.
- [46] J. Ovejero-García, “Una mirada a daño por hidrógeno en materiales metálicos.” pp. 7–8, 2009.
- [47] R. A. Oriani, “Hydrogen Embrittlement of Steels,” *Ann. Rev. Mater. Sci.*, vol. 8, pp. 327–57, 1978.
- [48] C. D. S. Brandolt, L. C. Noronha, G. E. N. Hidalgo, A. S. Takimi, R. M. Schroeder, and C. D. F. Malfatti, “Niobium coating applied by HVOF as protection against hydrogen embrittlement of API 5CT P110 steel,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 322, 2017.
- [49] T. E. Pérez and J. Ovejero-García, “Direct Observation of Hydrogen Evolution in the Electron Microscope Scale,” *Scr. Metall.*, vol. 16, pp. 161–164, 1982.
- [50] J. Ovejero-García, “Hydrogen microprint technique in the study of hydrogen in steels,” *J. Mater. Sci.*, vol. 20, pp. 2623–2629, 1985.
- [51] J. G. de Souza Junior, “Revestimentos à base de nióbio e nióbio-ferro obtidos por aspersão térmica hipersônica sobre aço API 5L X70,” 2011.
- [52] L. C. Noronha, “Revestimentos de nióbio obtidos por aspersão térmica hipersônica

- (HVOF) sobre aço API 5CT P110,” UFRGS, 2014.
- [53] C. Duplex and D. W. Nicral, “Dissertação de Mestrado ‘ Conjugados Duplex de WC-Co / NiCrAl ou NiCr , processados por aspersão térmica , para aplicações em meios corrosivos e / ou desgaste ,” 2000.
- [54] T. Materials, “The Materials Information Company,” *Technology*, vol. 2, p. 3470, 2001.
- [55] M. M. Javadi, “Effect of Zinc and Aluminium Thermal Spray Coatings on Hydrogen Embrittlement in Marine Industry,” in *Thermal Spray 2008: Thermal Spray Crossing Borders, Proceedings from the International Thermal Spray Conference*, 2008, pp. 1471-1475 (5).
- [56] Q. Lu, S. Paul, M. D. F. Harvey, P. Woollin, and M. F. Gittos, “The Influence of Thermally Sprayed Aluminum Coatings in Controlling the Hydrogen Embrittlement of Welded Superduplex and Supermartensitic Stainless Steels,” *NACE Int.*, 2014.
- [57] C. S. Brandolt, J. G. Souza Jr., S. R. Kunst, M. R. Ortega-Vega, R. M. Schroeder, and C. F. Malfatti, “Niobium and Niobium-iron Coatings on API 5LX 70 Steel Applied with HVOF,” *Mater. Res.*, vol. 17, no. 4, pp. 866–877, 2014.
- [58] G. E. Totten, *Steel Heat Treatment: Metalurgy and Technologies*, 2nd ed. Oregon: Portland, 2006.
- [59] M. A. Cohen and S. S. Hansen, *Microestrutural Control in Microalloyed Steels. MiCon 78: Optimization of Processing, Proprieties and Service Performance Trough Microestrutural Control*. Denver, 1979.
- [60] P. L. Fauchais, J. V. R. Heberlein, and M. I. Boulos, *Thermal Spray Fundamentals*. 2014.
- [61] J. A. Browning, “US Patent 4, 416, 421,” 1983.
- [62] L. C. O. Couto, “A aspersão térmica/metalização contra o desgaste na indústria do petróleo.,” *Informetalização*, vol. 3, p. 4, 2011.
- [63] V. V. Sobolev and J. M. Guilemany, “Flattening of droplets and formation of splats in thermal spraying: a review of recent work - Part 1,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 8, no. 1, pp. 87–101, 1999.
- [64] J. A. Gan and C. C. Berndt, “Review on the oxidation of metallic thermal sprayed coatings: A case study with reference to rare-earth permanent magnetic coatings,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 22, no. 7, pp. 1069–1091, 2013.
- [65] S. Deshpande, S. Sampath, and H. Zhang, “Mechanisms of oxidation and its role in microstructural evolution of metallic thermal spray coatings - Case study for Ni-Al,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 18–19, pp. 5395–5406, 2006.
- [66] J. Alcalá, F. Gaudette, S. Suresh, and S. Sampath, “Instrumented spherical micro-indentation of plasma-sprayed coatings,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 316, no. 1–2, pp. 1–10, 2001.
- [67] K. Volenik, V. Novak, J. Dubsky, P. Chraska, and K. Neufuss, “Properties of alloy steel coatings oxidized during plasma spraying,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 234–236, pp. 493–496, 1997.
- [68] R. Q. Guo, C. Zhang, Q. Chen, Y. Yang, N. Li, and L. Liu, “Study of structure and corrosion resistance of Fe-based amorphous coatings prepared by HVOF and HVOF,” *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 7, pp. 2351–2356, 2011.
- [69] A. Rabiei, D. R. Mumm, J. W. Hutchinson, R. Schweinfest, M. Rühle, and a. G. Evans, “Microstructure, deformation and cracking characteristics of thermal spray ferrous coatings,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 269, no. 1–2, pp. 152–165, 1999.

- [70] C. de S. Brandolt, L. C. Noronha, L. R. Lima, A. S. Takimi, R. M. Schroeder, and C. de F. Malfatti, "Caracterização de revestimentos de nióbio obtidos por aspersão térmica a chama hipersônica em substrato de aço API 5CT P 110," in *67 ABM International Congress*, 2012, pp. 2447–2454.
- [71] L. C. Casteletti, F. A. Pires, G. S. Takeya, C. A. Picon, and G. Tremiliosi-Filho, "Avaliação da resistência à corrosão do aço AISI 420 depositado por processos variados de aspersão térmica," *Rev. Esc. Minas*, vol. 63, no. 1, pp. 87–90, 2010.
- [72] C. S. Brandolt, "Revestimentos de níquel e cobalto aplicados por aspersão térmica por chama hipersônica (HVOF) em aço API 5CT P110," UFRGS, 2014.
- [73] R. Lima and B. Marple, "High Weibull Modulus HVOF Titania Coatings," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 12, no. 2, pp. 240–249, 2003.
- [74] Z. Yin, S. Tao, X. Zhou, and C. Ding, "Evaluating microhardness of plasma sprayed Al₂O₃ coatings using Vickers indentation technique," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 22, pp. 7090–7096, 2007.
- [75] R. S. Lima, A. Kucuk, and C. C. Berndt, "Evaluation of microhardness and elastic modulus of thermally sprayed nanostructured zirconia coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 135, no. 2–3, pp. 166–172, 2001.
- [76] M. F. Hasan, J. Wang, and C. Berndt, "Evaluation of the mechanical properties of plasma sprayed hydroxyapatite coatings," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 303, pp. 155–162, 2014.
- [77] J. Stokes and L. Looney, "Predicting quenching and cooling stresses within HVOF deposits," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 17, no. 5–6, pp. 908–914, 2008.
- [78] T. W. Clyne and S. C. Gill, "Residual Stresses in Thermal Spray Coatings and Their Effect on Interfacial Adhesion: A Review of Recent Work," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 5, no. 4, p. 401, 1996.
- [79] S. Sampath, X. Y. Jiang, J. Matejicek, L. Prchlik, A. Kulkarni, and A. Vaidya, "Role of thermal spray processing method on the microstructure, residual stress and properties of coatings: An integrated study of Ni-5 wt. % Al bond coats," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 364, no. 1–2, pp. 216–231, 2004.
- [80] C. Lyphout, P. Nylén, A. Manescu, and T. Pirling, "Residual stresses distribution through thick HVOF sprayed inconel 718 coatings," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 17, no. 5–6, pp. 915–923, 2008.
- [81] K. E. Schneider, V. Belashchenko, M. Dratwinski, S. Siegmann, and A. Zagorski, *Thermal Spraying for Power Generation Components*. Wiley-VCH, 2006.
- [82] C. M. Cotell *et al.*, "Thermal Spray Coatings," in *ASM Handbook, Volume 5: Surface Engineering*, vol. 5, 1994, pp. 497–509.
- [83] R. W. Trice and K. T. Faber, "Role of Lamellae Morphology on the Microstructural Development and Mechanical Properties of Small-Particle Plasma-Sprayed Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 4, pp. 889–896, 2000.
- [84] A. P. Newbery and P. S. Grant, "Droplet splashing during arc spraying of steel and the effect on deposit microstructure," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 9, no. 2, pp. 250–258, 2000.
- [85] R. Schwetzke and H. Kreye, "Microstructure and Properties of Tungsten Carbide Coatings Sprayed with Various High-Velocity Oxygen Fuel Spray Systems," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 8, no. September, pp. 433–439, 1999.
- [86] D. A. Stewart, P. H. Shipway, and D. G. McCartney, "Abrasive wear behaviour of conventional and nanocomposite HVOF-sprayed WC – Co coatings," *Wear*, pp. 789–798,

- 1999.
- [87] A. Kumar, A. Sharma, and S. K. Goel, “Erosion behaviour of WC – 10Co – 4Cr coating on 23-8-N nitronic steel by HVOF thermal spraying,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 370, pp. 418–426, 2016.
- [88] O. Maranhão, “Aspersão térmica de ferro fundido branco multicomponente,” Universidade de São Paulo, 2006.
- [89] Petrobras, “PETROBRAS N2568 - Revestimentos Anticorrosivos Aplicados por Aspersão Térmica.” 2011.
- [90] D. J. Varacalle Jr., L. B. Lundberg, and R. S. Hartley, “Surface preparation via Grit-Blasting for Thermal Spraying,” Loveland, Ohio, 1995.
- [91] L. Zhao, M. Maurer, F. Fischer, R. Dicks, and E. Lugscheider, “Influence of spray parameters on the particle in-flight properties and the properties of HVOF coating of WC-CoCr,” *Wear*, vol. 257, no. 1–2, pp. 41–46, 2004.
- [92] J. A. Picas, E. Rupérez, M. Punset, and A. Forn, “Influence of HVOF spraying parameters on the corrosion resistance of WC-CoCr coatings in strong acidic environment,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 225, pp. 47–57, 2013.
- [93] E. Nunes, P. Analista, D. Pesquisa, and E. N. Pollnow, “A Aplicação de Revestimentos de Cromo Duro e os Riscos à Saúde e ao Meio Ambiente,” *Rizeza Metal.*, p. 6.
- [94] J. A. Picas, A. Forn, and G. Matthäus, “HVOF coatings as an alternative to hard chrome for pistons and valves,” *Wear*, vol. 261, no. 5–6, pp. 477–484, 2006.
- [95] A. Takimi, L. Possamai, and C. P. Bergmann, “Revestimentos depositados por aspersão térmica hipersônica (HVOF) como alternativa ao cromo duro.”
- [96] M. Amiriyan, H. D. Alamdari, C. Blais, S. Savoie, R. Schulz, and M. Gariépy, “Dry sliding wear behavior of Fe₃Al and Fe₃Al/TiC coatings prepared by HVOF,” *Wear*, vol. 342–343, pp. 154–162, 2015.
- [97] Z. Geng, S. Li, D. L. Duan, and Y. Liu, “Wear behaviour of WC–Co HVOF coatings at different temperatures in air and argon,” *Wear*, vol. 330–331, pp. 348–353, 2015.
- [98] M. H. Enayati, F. Karimzadeh, M. Jafari, a. Markazi, and a. Tahvilian, “Microstructural and wear characteristics of HVOF-sprayed nanocrystalline NiAl coating,” *Wear*, vol. 309, no. 1–2, pp. 192–199, 2014.
- [99] M. R. Ramesh, S. Prakash, S. K. Nath, P. K. Sapra, and B. Venkataraman, “Solid particle erosion of HVOF sprayed WC-Co/NiCrFeSiB coatings,” *Wear*, vol. 269, no. 3–4, pp. 197–205, 2010.
- [100] B. S. Mann, V. Arya, a. K. Maiti, M. U. B. Rao, and P. Joshi, “Corrosion and erosion performance of HVOF/TiAlN PVD coatings and candidate materials for high pressure gate valve application,” *Wear*, vol. 260, no. 1–2, pp. 75–82, 2006.
- [101] M. S. Mahdipoor, F. Tarasi, C. Moreau, a. Dolatabadi, and M. Medraj, “HVOF sprayed coatings of nano-agglomerated tungsten-carbide/cobalt powders for water droplet erosion application,” *Wear*, vol. 330–331, pp. 338–347, 2015.
- [102] M. M. Verdian, K. Raeissi, and M. Salehi, “Corrosion performance of HVOF and APS thermally sprayed NiTi intermetallic coatings in 3.5% NaCl solution,” *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 3, pp. 1052–1059, 2010.
- [103] N. Cinca, C. R. C. Lima, and J. M. Guilemany, “An overview of intermetallics research and application: Status of thermal spray coatings,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 2, no. 1, pp. 75–86, 2013.
- [104] B. S. L. Bezerra, “Estudo para prevenção de falhas de hastes de Bombeio de petróleo

- através de aplicação de Revestimento NiCr,” 2007.
- [105] W. Zhao, Y. Wang, L. Dong, K. Wu, and J. Xue, “Corrosion mechanism of NiCrBSi coatings deposited by HVOF,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 190, pp. 293–298, 2005.
- [106] G. Bolelli, R. Giovanardi, L. Lusvardi, and T. Manfredini, “Corrosion resistance of HVOF-sprayed coatings for hard chrome replacement,” *Corros. Sci.*, vol. 48, no. 11, pp. 3375–3397, 2006.
- [107] R. M. H. P. Rodriguez, J. Maurílio, and R. S. C. Paredes, “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 Petróleo & Gás*, p. 6.
- [108] J. Saaedi, H. Arabi, T. W. Coyle, S. Mirdamadi, and H. Ghorbani, “Corrosion resistance of Ni-50Cr HVOF coatings on 310S alloy substrates in a metal dusting atmosphere,” *Mater. Corros.*, vol. 62, no. 9, pp. 823–835, 2011.
- [109] M. Karbasi, M. R. Z. Ghavidel, and A. Nekahi, “Corrosion behavior of HVOF sprayed coatings of Ni-TiC and Ni-(Ti,W)C SHS produced composite powders and Ni + TiC mixed powder,” *Mater. Corros.*, vol. 65, no. 5, pp. 485–492, 2014.
- [110] P. Fauchais and A. Vardelle, “Thermal Sprayed Coatings Used Against Corrosion and Corrosive Wear,” *Adv. Spray Appl.*, pp. 3–39, 2012.
- [111] F. Vargas, G. Latorre, and I. Uribe, “Behavior of thermal spray coatings against hydrogen attack,” *CT&F - Ciencia, Tecnol. y Futur.*, vol. 2, pp. 65–74, 2003.
- [112] G. Krauss, *Steels: Processing, Structure, and Performance*. ASM International, 2003.
- [113] A. G. Silva, “Estudo do comportamento eletroquímico do nióbio sob carregamentos e descarregamento de hidrogênio,” UFPR, 2007.
- [114] J. a. Picas, M. Punset, M. T. Baile, E. Martín, and a. Forn, “Effect of oxygen/fuel ratio on the in-flight particle parameters and properties of HVOF WC-CoCr coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, pp. S364–S368, 2011.
- [115] G. Mauer, R. Vaßen, and D. Stöver, “Comparison and Applications of DPV-2000 and Accuraspray-g3 Diagnostic Systems,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 16, no. 3, pp. 414–424, 2007.
- [116] J. Ćwiek, “Prevention methods against hydrogen degradation of steel,” *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, vol. 43, no. 1, pp. 214–221, 2010.
- [117] A. S. M. International and H. Committee, “ASM Metals HandBook Volume 15 - Casting.pdf.”
- [118] V. Gentil, *Corrosão*, 3º. Rio de Janeiro: LTC, 1996.
- [119] M. E. Stroe, “Hydrogen embrittlement of ferrous materials,” Université Libre De Bruxelles, 2006.
- [120] F. V. Gonçalves, “Influência da Temperatura de Revenido na Fragilização por Hidrogênio do Aço ABNT 10B22-Modificado,” Federal University of Rio Grande do Sul, 2013.
- [121] G. M. Pressouyre and I. M. Bernstein, “Quantitative Analysis of Hydrogen Trapping,” *Mater. Trans. A*, vol. 9, pp. 1571–1580, 1978.
- [122] G. M. Pressouyre, “A Classification of Hydrogen Traps in Steel,” *Metal. Trans. A*, vol. 10A, pp. 1571–1573, 1979.
- [123] F. G. Wei and K. Tsuzaki, “Quantitative Analysis on Hydrogen Trapping of TiC Particles in Steel,” vol. 37, no. February, pp. 331–353, 2006.
- [124] J. Ovejero-García, “Hydrogen microprint technique in the study of hydrogen in steels,”

- J. Mater. Sci.*, vol. 20, no. 7, pp. 2623–2629, 1985.
- [125] G. V. P. Gaunkar, A. M. Huntz, and P. Lacombe, “Analysis of the characteristics of the technique of high resolution autoradiography on thin foils,” *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, vol. 30, no. 12, pp. 761–780, 1979.
- [126] K. Ichitani, S. Kuramoto, and M. Kanno, “Quantitative evaluation of detection efficiency of the hydrogen microprint technique applied to steel,” *Corros. Sci.*, vol. 45, no. 6, pp. 1227–1241, 2003.
- [127] M. I. Luppo and J. Ovejero-García, “The Influence of Microstructure on the Trapping and Diffusion of Hydrogen in a Low Carbon Steel,” *Corros. Sci.*, vol. 32, no. 10, pp. 1125–1136, 1991.
- [128] J. Ovejero-García, “Contribución de la Micro Impresión de Hidrógeno al Conocimiento de la Fragilización por Hidrógeno de los Aceros,” *Rev. SAM*, pp. 4–16, 2015.
- [129] J. Hyun, “Hydrogen Embrittlement in TRIP and TWIP Steels,” Pohang University of Science and Technology, 2012.
- [130] S. L. Asher, “Investigating the Mechanism of Transgranular Stress Corrosion Cracking in Near-Neutral pH Environments on Buried Fuel Transmission Pipelines,” Georgia Institute of Technology, 2007.
- [131] W. C. Luu, P. W. Liu, and J. K. Wu, “Hydrogen transport and degradation of a commercial duplex stainless steel,” vol. 44, pp. 1783–1791, 2002.
- [132] J. Yao and J. R. Cahoon, “Experimental studies of grain boundary diffusion of hydrogen in metals,” *Acta Metall. Mater.*, vol. 39, no. 1, pp. 119–126, 1991.
- [133] K. Ichitani and M. Kanno, “Visualization of hydrogen diffusion path by a high sensitivity hydrogen microprint technique,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 4, pp. 239–248, 2008.
- [134] H. K. Yalçı and D. V. Edmonds, “Application of the hydrogen microprint and the microautoradiography techniques to a duplex stainless steel,” *Mater. Charact.*, vol. 34, no. 2, pp. 97–104, 1995.
- [135] G. Itoh, N. Haramura, and T. Ihara, “Behavior of hydrogen in an Ni₃Al compound investigated by means of hydrogen microprint technique,” *Nippon Kinzoku Gakkaiishi/ Journal Japan Inst. Met.*, vol. 63, no. 5, pp. 593–596, 1999.
- [136] M. I. Luppo and J. Ovejero-García, “New Application of the Hydrogen Microprint Technique for the Study of Hydrogen Behaviour in Steels\T,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 14, pp. 682–684, 1995.
- [137] J. A. Ronevich, J. G. Speer, G. Krauss, and D. K. Matlock, “Improvement of the Hydrogen Microprint Technique on AHSS Steels,” *Metallogr. Microstruct. Anal.*, vol. 1, no. 2, pp. 79–84, 2012.
- [138] S. Kuramoto, K. Ichitani, A. Nagao, and M. Kanno, “Effect of gelatin hardening on hydrogen visualization in steels by hydrogen microprint technique,” *Tetsu-to-hagané*, vol. 86, no. 1, pp. 17–23, 1999.
- [139] M. Yoshioka, A. Ueno, and H. Kishimoto, “Analysis of hydrogen behaviour in crack grown tests of γ -TiAl by means of the hydrogen microprint technique,” *Intermetallics*, vol. 12, pp. 23–31, 2004.
- [140] T. Ohmisawa, S. Uchiyama, and M. Nagumo, “Detection of hydrogen trap distribution in steel using a microprint technique,” *J. Alloys Compd.*, vol. 356–357, pp. 290–294, 2003.
- [141] N. M. Sakihara and K. Minosh, “Fatigue crack growth properties and hydrogen visuali-

- zation under irreversible hydrogen charged condition in cold drawn high strength steel,” *Japan Soc. Mech. Eng.*, pp. 1214–1220, 2010.
- [142] H. Matsunaga and H. Noda, “Visualization of Hydrogen Diffusion in a Hydrogen-Enhanced Fatigue Crack Growth in Type 304 Stainless Steel,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 42, no. 9, pp. 2696–2705, 2011.
- [143] Y. Momotani, A. Shibata, D. Terada, and N. Tsuji, “Hydrogen Embrittlement Behavior at Different Strain Rates in Low-carbon Martensitic Steel,” *Mater. Today Proc.*, vol. 2, pp. S735–S738, 2015.
- [144] A. Nagao, S. Kuramoto, and M. Kanno, “Detection and Visualization of Hydrogen in Aluminum,” *J. Japan Inst. Light Met.*, vol. 49, no. 2, pp. 89–96, 1999.
- [145] K. Koyama, G. Itoh, and M. Kanno, “Visualizing Technique of Impurity Hydrogen Evolved from Aluminium during Deformation,” *J. Japan Inst. Met.*, vol. 61, no. 4, pp. 366–367, 1997.
- [146] R. Koyama and G. Itoh, “Hydrogen emission at grain boundaries in tensile-deformed Al-9%Mg alloy by hydrogen microprint technique,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 24, pp. 2102–2106, 2014.
- [147] M. I. Luppó, A. Hazarabedian, and J. Ovejero-García, “Effects of delta ferrite on hydrogen embrittlement of austenitic stainless steel welds,” *Corros. Sci.*, vol. 41, pp. 87–103, 1999.
- [148] A. Hazarabedian, M. I. Luppó, and J. O. -García, “Hydrogen Embrittlement on Austenitic Stainless Steels and their Welds,” in *XII World Hydrogen Energy Conference*, 1998, pp. 1813–1821.
- [149] L. M. F. Gomes and I. L. Müller, “Corrosão sob tensão em aço aspergido termicamente utilizado em componentes de estruturas offshore,” in *1º Seminário e Workshop em Engenharia Oceânica - SEMENGO*, 2004, p. 8.
- [150] Z. Wang, A. Kulkarni, S. Deshpande, T. Nakamura, and H. Herman, “Effects of pores and interfaces on effective properties of plasma sprayed zirconia coatings,” *Acta Mater.*, vol. 51, no. 18, pp. 5319–5334, 2003.
- [151] N. Ma, L. Guo, Z. Cheng, H. Wu, F. Ye, and K. Zhang, “Improvement on mechanical properties and wear resistance of HVOF sprayed WC-12Co coatings by optimizing feedstock structure,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 320, pp. 364–371, 2014.
- [152] X. C. Zhang, B. S. Xu, F. Z. Xuan, S. T. Tu, H. D. Wang, and Y. X. Wu, “Porosity and effective mechanical properties of plasma-sprayed Ni-based alloy coatings,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 8, pp. 4362–4371, 2009.
- [153] NACE, *NACE TM 177/90. Laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking in H2S environments*. 1990.
- [154] A. International, “ASTM E1920-03. Standard Guide for Metallographic Preparation of Thermal Sprayed Coatings.” 2008.
- [155] “Bruker Corporation. Vision 64 5.60. Help.” 2014.
- [156] J. G. La Barbera-sosa, Y. Y. Santana, M. H. Staia, D. Chicot, J. Lesage, and J. Caro, “Microstructural and mechanical characterization of Ni-base thermal spray coatings deposited by HVOF,” vol. 202, pp. 4552–4559, 2008.
- [157] J. Gong, H. Miao, Z. Peng, and L. Qi, “Effect of peak load on the determination of hardness and Young’s modulus of hot-pressed Si₃N₄ by nanoindentation,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 354, no. 1–2, pp. 140–145, 2003.
- [158] J. Gong, H. Miao, Z. Zhao, and Z. Guan, “Load-dependence of the measured hardness

- of Ti (C , N) -based cermets,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 303, pp. 179–186, 2001.
- [159] S. Saber-Samandari, “Micromechanical properties of hydroxyapatite coatings using nanoindentation techniques,” The University of Melbourne, 2008.
- [160] M. Watanabe *et al.*, “Effect of nitrogen flow rate on microstructures and mechanical properties of metallic coatings by warm spray deposition,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 232, pp. 587–599, 2013.
- [161] A. Ibrahim, R. S. Lima, C. C. Berndt, and B. R. Marple, “Fatigue and mechanical properties of nanostructured and conventional titania (TiO₂) thermal spray coatings,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, pp. 7589–7596, 2007.
- [162] S. Kumar, G. Bae, and C. Lee, “Influence of substrate roughness on bonding mechanism in cold spray,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 304, pp. 592–605, 2016.
- [163] J. M. Guilemany, J. Fernandez, J. Delgado, A. V Benedetti, and F. Climent, “Effects of thickness coating on the electrochemical behaviour of thermal spray Cr₃C₂ – NiCr coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 153, pp. 107–113, 2002.
- [164] M. P. W. Vreijling, R. Hofman, E. P. M. van Westing, G. M. Ferrari, and J. H. W. de Wit, “The use of electrochemical measurement techniques towards quality control and optimisation of corrosion properties of thermal spray coatings,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 289–292, pp. 595–606, 1998.
- [165] R. Hofman, M. P. W. Vreijling, G. M. Ferrari, and J. H. W. de Wit, “Electrochemical Methods for Characterisation of Thermal Spray Corrosion Resistant Stainless Steel Coatings,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 289–292, pp. 641–654, 1998.
- [166] T. Hong and M. Nagumo, “Effect of surface roughness on early stages of pitting corrosion of Type 301 stainless steel,” *Corros. Sci.*, vol. 39, no. 9, pp. 1665–1672, 1997.
- [167] J. M. Guilemany, N. Cinca, S. Dosta, and a. V. Benedetti, “Corrosion behaviour of thermal sprayed nitinol coatings,” *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 1, pp. 171–180, 2009.
- [168] E. Sadeghimeresht, N. Markocsan, P. Nylén, and S. Björklund, “Corrosion performance of bi-layer Ni/Cr₂C₃ – NiCr HVOF thermal spray coating,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 369, pp. 470–481, 2016.
- [169] A. Trentin, S. Vezzù, S. Rech, S. Gulizia, and M. Jahedi, “Biocompatibility of titanium coatings deposits on CoCr by cold spray,” in *International Thermal Spray Conference*, 2011.
- [170] M. F. O. S. Filho, A. J. A. Buschinelli, A. Kirsten, J. Voyer, and H. Kreye, “Influence of Process Parameters on the Quality of Thermally Sprayed X46Cr13 Stainless Steel Coatings,” *J. Brazilian Soc. Mech. Sci. Eng.*, vol. XXVI, no. 1, pp. 18–21, 2004.
- [171] L. Zhao and E. Lugscheider, “Influence of the spraying processes on the properties of 316L stainless steel coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 162, no. 1, pp. 6–10, 2003.
- [172] J. E. Cho, S. Y. Hwang, and K. Y. Kim, “Corrosion behavior of thermal sprayed WC cermet coatings having various metallic binders in strong acidic environment,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 8, pp. 2653–2662, 2006.
- [173] J. D. S. Peltz, “Efeito do processo de ‘Shot Peening’ na morfologia da superfície, resistência a corrosão e a resistência a oxidação do aço inoxidável ferrítico AISI 430,” UFRGS, 2013.
- [174] W. M. Zhao, Y. Wang, T. Han, K. Y. Wu, and J. Xue, “Electrochemical evaluation of corrosion resistance of NiCrBSi coatings deposited by HVOF,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 183, no. 1, pp. 118–125, 2004.
- [175] M. M. Liu, H. X. Hu, and Y. G. Zheng, “Effects of three sealing methods of aluminum

- phosphate sealant on corrosion resistance of the Fe-based amorphous coating,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 309, pp. 579–589, 2017.
- [176] I. Park and S. Kim, “Corrosion behavior in seawater of arc thermal sprayed Inconel 625 coatings with sealing treatment,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 325, no. 25, pp. 729–737, 2017.
- [177] L. M. Zhang *et al.*, “Influence of sealing treatment on the corrosion behavior of HVOF sprayed Al-based amorphous/nanocrystalline coating,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 353, no. 15, pp. 263–273, 2018.
- [178] S. García-Rodríguez, A. J. López, B. Torres, and J. Rams, “316L stainless steel coatings on ZE41 magnesium alloy using HVOF thermal spray for corrosion protection,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 287, pp. 9–19, 2016.
- [179] A. . Human, B. Roebuck, and H. . Exner, “Electrochemical polarisation and corrosion behaviour of cobalt and Co(W,C) alloys in 1 N sulphuric acid,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 241, no. 1–2, pp. 202–210, 1998.
- [180] M. Mottern and J. Myers, “Polarization Behavior of Iron-Cobalt Alloys in Sulfuric Acid Solutions.pdf,” in *CITC Colloquium on Corrosion and Electrochemical Thermodynamics*, 1968, pp. 197–205.
- [181] F. M. Al-Kharafi and W. a. Badawy, “Electrochemical behaviour of vanadium in aqueous solutions of different pH,” *Electrochim. Acta*, vol. 42, no. 4, pp. 579–586, 1997.
- [182] R. J. Smith, R. E. Hummel, and J. R. Ambrose, “The passivation of nickel in aqueous solutions of the passivation of nickel using optical and electrochemical techniques,” *Corr. Sci.*, vol. 27, no. 8, pp. 815–826, 1987.
- [183] N. Sato and K. Kudo, “An ellipsometric study of anodic passivation of nickel in borate buffer solution,” *Electrochim. Acta*, vol. 19, no. 8, pp. 461–470, 1974.
- [184] N. Sato and G. Okamoto, “Anodic Passivation of Nickel in Sulfuric Acid Solutions,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 110, no. 6, p. 605, 1963.
- [185] J. Oudar and P. Marcus, “Role of adsorbed sulphur in the dissolution and passivation of nickel and nickel-sulphur alloys,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. 48–67, 1979.
- [186] K. Ichitani, S. Kuramoto, and M. Kanno, “Quantitative evaluation of detection efficiency of the hydrogen microprint technique applied to steel,” *Corros. Sci.*, vol. 45, no. 6, pp. 1227–1241, 2003.
- [187] E. M. K. Hillier and M. J. Robinson, “Permeation measurements to study hydrogen uptake by steel electroplated with zinc-cobalt alloys,” *Corros. Sci.*, vol. 48, no. 5, pp. 1019–1035, 2006.
- [188] J. Ovejero-García, “Contribución de la Microimpresión de Hidrógeno al Conocimiento de la Fragilización por Hidrógeno de los Aceros,” *Rev. SAM*, vol. 1, pp. 4–16, 2015.
- [189] ASTM, *ASTM D5373: Standard Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke*. 1997, p. 6.
- [190] M. Moshref-javadi, H. Edris, A. Shafyei, and H. Salimi-Jazi, “Diffusion behavior of hydrogen through thermally sprayed coating of 316L stainless steel,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 9, pp. 6409–6419, 2017.
- [191] K. Horikawa and K. Yoshida, “Visualization of hydrogen distribution in tensile-deformed Al-5%Mg alloy investigated by means of hydrogen microprint technique with EBSP analysis,” *Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal Japan Inst. Met.*, vol. 68, no. 12, pp. 1043–1046, 2004.
- [192] L.M.Wang, C.C.Chen, J.W.Yeh, and S.T.Ked, “The microstructure and strengthening

- mechanism of thermal spray coating NixCo_{0.6}Fe_{0.2}CrySizAlTi_{0.2} high-entropy alloys,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 126, no. 3, pp. 880–885, 2011.
- [193] J. H. Holbrook, H. J. Cialone, E. W. Collings, E. J. Drauglis, P. M. Scott, and M. E. Mayfield, *Control of hydrogen embrittlement of metals by chemical inhibitors and coatings*. Woodhead Publishing Limited, 2012.
- [194] G. T. Murray, J. P. Bouffard, and D. Briggs, “Retardation of Hydrogen Embrittlement of 17-4 PH Stainless Steels by Nonmetallic Surface Layers,” *Metall. Trans. A*, vol. 18A, pp. 162–164, 1987.
- [195] K. S. Forcey and D. K. Ross, “The formation of hydrogen permeation barriers on steels by aluminising,” vol. 182, pp. 36–51, 1991.
- [196] G. R. Caskey, “Diffusion of Tritium in Rutile (TiO₂),” *Mater. Sci. Eng.*, vol. 14, pp. 109–114, 1974.
- [197] G. W. Hollenberg, E. P. Simonen, and G. Kalinin, “Fusion Engineering and Design Tritium / hydrogen barrier development,” vol. 28, pp. 190–208, 1995.
- [198] H. Umeda, G. Itoh, and Y. Kato, “Effect of heat treatment condition on the hydrogen content in Al–4%Mg alloys,” *J. Japan Inst. Light Met.*, vol. 56, no. 4, pp. 203–209, 2006.
- [199] W. C. Luu and J. K. Wu, “The influence of microstructure on hydrogen transport in carbon steels,” *Corros. Sci.*, vol. 38, no. 2, pp. 239–245, 1996.
- [200] T. G. Wang, S. S. Zhao, W. G. Hua, J. B. Li, J. Gong, and C. Sun, “Estimation of residual stress and its effects on the mechanical properties of detonation gun sprayed WC-Co coatings,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 3, pp. 454–461, 2010.
- [201] J. K. Nørskov *et al.*, “Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution,” *J. of The Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 3, pp. J23–J26, 2005.
- [202] N. W. Alcock, “The Bond Energy in a Metal is a Linear Function of Atomic Size,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 165, no. 4, pp. 339–343, 1990.
- [203] J. G. Eberhart and S. Horner, “Bond-Energy and Surface-Energy Calculations in Metals,” *J. Chem. Educ.*, vol. 87, no. 6, pp. 608–612, 2010.
- [204] J. R. Davis, “Coating Structures, Properties, and Materials,” in *Handbook of Thermal Spray Technology*, 2004, pp. 47–53.