

**UNIVERSIDADE METODISTA DE PIRACICABA**  
**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE REVESTIMENTOS DE  
PENTÓXIDO DE NIÓBIO APLICADOS POR ASPERSÃO TÉRMICA**

**MARIA JÚLIA XAVIER BELÉM**

**ORIENTADOR: Prof. Dr. CARLOS ROBERTO CAMELLO LIMA**

**SANTA BÁRBARA D'OESTE**

**2019**

**UNIVERSIDADE METODISTA DE PIRACICABA**  
**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE REVESTIMENTOS DE  
PENTÓXIDO DE NIÓBIO APLICADOS POR ASPERSÃO TÉRMICA**

**MARIA JÚLIA XAVIER BELÉM**

**ORIENTADOR: Prof. Dr. CARLOS ROBERTO CAMELLO LIMA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, da Universidade Metodista de Piracicaba – UNIMEP, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Produção.

**SANTA BÁRBARA D'OESTE**

2019

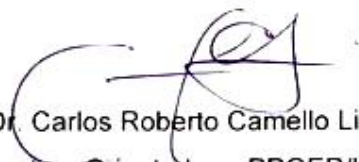
Ficha Catalográfica elaborada pelo Sistema de Bibliotecas da UNIMEP  
Bibliotecária: Marjory Harumi Barbosa Hito - CRB-8/9128.

B428a	<p>Belém, Maria Júlia Xavier Avaliação do desempenho de revestimentos de pentóxido de nióbio aplicados por aspersão térmica / Maria Júlia Xavier Belém. – 2019. 131 f. : il. ; 30 cm.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Camello Lima. Dissertação (Mestrado) – Universidade Metodista de Piracicaba, Engenharia de Produção, Santa Bárbara d'Oeste, 2019.</p> <p>1. Corrosão. 2. Erosão. 3. Engenharia de Produção. I. Lima, Carlos Roberto Camello. II. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU – 658.5</p>
-------	--

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE REVESTIMENTOS DE PENTÓXIDO DE NIÓBIO  
APLICADOS POR ASPERSÃO TÉRMICA**

**MARIA JULIA XAVIER BELÉM**

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 19 de fevereiro de 2019, pela Banca Examinadora constituída pelos Professores:



Prof. Dr. Carlos Roberto Camello Lima  
Presidente e Orientador – PPGE/UNIMEP



Prof. Dr. André Luis Helleno  
PPGE/UNIMEP



Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere  
DEMA/UFSCAR

## **AGRADECIMENTOS**

Inicio meus agradecimentos a Deus, fonte de toda sabedoria, por me conceder a oportunidade de cursar o mestrado.

Ao Professor Dr. Carlos Roberto Camello Lima, pela orientação durante esses anos, pelas sugestões valiosas e por me incentivar para meu crescimento acadêmico e pessoal.

Aos Professores Dr. Hipólito Carvajal Fals e Dr. Rodolfo Libardi, pelas contribuições e auxílio para desenvolvimento deste trabalho.

À OPT Brasil, empresa parceira, em especial ao Sr. Flávio Camargo, por fornecer as amostras utilizadas neste trabalho.

Ao Caio Avanzi, Carlos Alberto de Matos e João Carlos Malaquias, técnicos do Laboratório de Materiais e de Processos de Fabricação da UNIMEP, pelo suporte técnico nos ensaios.

Aos meus pais, Júlio e Ivete, e a minha irmã Natália, pelo incentivo, pela força e dedicação incondicional em todo percurso desta importante etapa da minha vida.

Aos meus amigos da faculdade, em especial Caroline Kühn, Everton Dias, Felipe de Campos Martins, Renan Stenico, e à secretária do PPGEF, Marta Helena Bragaglia, que de alguma forma contribuíram para a realização desta etapa.

Aos professores do PPGEF, pelas dicas durante o processo da pesquisa.

Aos meus amigos de longa data, Amadeus Miranda, Kaiany Cristina Domingues e Kelly Pereira, pelas palavras de carinho e incentivo.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

BELÉM, Maria Júlia Xavier. **AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE REVESTIMENTOS DE PENTÓXIDO DE NIÓBIO APLICADOS POR ASPERSÃO TÉRMICA**. 2019. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção), Universidade Metodista de Piracicaba, Santa Bárbara d'Oeste, SP.

## RESUMO

O pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ) possui características que proporcionam aplicações em revestimentos para proteção contra processos corrosivos. No entanto, percebe-se a falta de análises aprofundadas sobre as características de revestimentos de  $Nb_2O_5$  aplicados por Aspersão Térmica para proteção de substratos metálicos, especialmente em relação à resistência ao desgaste. Nesta pesquisa, foi estudada a resistência ao desgaste e à corrosão de revestimentos de  $Nb_2O_5$  com espessuras de 250, 350 e 550  $\mu m$ , depositados pelo processo de aspersão térmica a chama de baixa velocidade (*Flame Spray*). No processo de revestimento, entre o substrato de aço AISI 1020 e a camada de  $Nb_2O_5$ , foi aplicada uma camada de ligação NiAl de 50  $\mu m$  de espessura para melhorar a adesão. A caracterização microestrutural dos revestimentos foi realizada por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) auxiliada por análise química por Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS). Ainda, foi determinada a adesão do revestimento por meio do ensaio de tração (ASTM C633-13), analisada a resistência à corrosão (ASTM B177-16), avaliado o desgaste erosivo e abrasivo (ASTM G65-16) e a resistência ao desgaste e corrosão combinados, utilizando uma mistura com solução de cloreto de sódio (NaCl) e areia. Os resultados obtidos indicaram que revestimentos com menor espessura apresentam menor percentual de porosidade de 3,8% e maior tensão de adesão de 13,49 MPa. O ensaio de névoa salina constatou que a porosidade das camadas influenciou diretamente no aparecimento da corrosão vermelha, oriunda do substrato. Na erosão, a espessura e o ângulo de impacto influenciaram no comportamento dos revestimentos. Revestimentos de 250  $\mu m$  e 350  $\mu m$  apresentaram semelhança na resistência à abrasão e à erosão em ângulo reto. No ensaio de erosão-corrosão, os resultados mostraram que o  $Nb_2O_5$  é resistente à solução de NaCl. Porém, foi evidenciado que poros mais próximos do substrato facilitaram a penetração da solução corrosiva, o que levou a maior perda volumétrica em camadas de menor espessura. Revestimentos de  $Nb_2O_5$  apresentam-se como uma real possibilidade de aplicação na resistência ao desgaste e corrosão combinados.

**PALAVRAS-CHAVE:** Pentóxido de Nióbio, Adesão, Desgaste, Corrosão, Aspersão Térmica.

BELÉM, Maria Júlia Xavier. **PERFORMANCE EVALUATION OF NIOBIUM PENTOXIDE COATINGS APPLIED BY THERMAL SPRAYING**. 2019. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção), Universidade Metodista de Piracicaba, Santa Bárbara d'Oeste, SP.

### **ABSTRACT**

*Niobium pentoxide ( $Nb_2O_5$ ) has characteristics that provide applications in coatings to protect against corrosive processes. However, the lack of in-depth analyses on the characteristics of  $Nb_2O_5$  coatings applied by Thermal Spray for the protection of metallic substrates, especially in relation to the wear resistance. In this research, wear and corrosion resistance of  $Nb_2O_5$  coatings with thicknesses of 250, 350 and 550  $\mu m$  deposited by Flame Spray were studied. In the coating process between the AISI 1020 steel substrate and  $Nb_2O_5$  layer, a NiAl bond coat of 50  $\mu m$  thickness was applied to improve adhesion. Microstructural characterization of the coatings was performed by Optical Microscopy (OM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) assisted by chemical analysis by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS). Also, the coating was tested in tensile adhesion (ASTM C633-13), corrosion resistance (ASTM B177-16), erosive and abrasive wear (ASTM G65-16) and combined wear and corrosion resistance using a mixture of sodium chloride (NaCl) and sand solution. The results indicated that coatings with lower thickness have a lower percentage of porosity of 3.8% and a higher bond strength of 13.49 MPa. The salt spray test found that the porosity of the layers directly influences the appearance of red corrosion originating from the substrate. In erosion, the thickness and impact angle influenced the behavior of the coatings. Coatings of 250 and 350  $\mu m$  showed similarity in abrasion resistance and erosion at right angles. In the erosion-corrosion test, the results showed that  $Nb_2O_5$  is resistant to the NaCl solution. However, it was evidenced that pores closer to the substrate facilitated the penetration of the corrosive solution, which led to greater volumetric loss of thinner layers. Coatings of  $Nb_2O_5$  are presented as a possibility of application for combined wear and corrosion resistance.*

**KEYWORDS:** *Niobium Pentoxide, Adhesion, Wear, Corrosion, Thermal Spray.*

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	<b>IV</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>V</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>XI</b>
<b>LISTA DE QUADROS</b> .....	<b>XII</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS</b> .....	<b>XIII</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA .....	1
1.2. PROBLEMA DE PESQUISA .....	6
1.3. OBJETIVOS DO TRABALHO .....	7
1.3.1. OBJETIVO GERAL .....	7
1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	7
1.4. VISÃO MACRO DA PESQUISA .....	8
1.5. ESTRUTURA DO TRABALHO .....	9
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>10</b>
2.1. CORROSÃO .....	10
2.1.1. IMPORTÂNCIA DA CORROSÃO .....	14
2.1.2. CUSTO DA CORROSÃO .....	16
2.2. DESGASTE .....	19
2.2.1. DESGASTE ABRASIVO .....	20
2.2.2. DESGASTE EROSIVO .....	22
2.2.3. CUSTO DO DESGASTE .....	24
2.3. REVESTIMENTOS .....	26
2.4. ASPERSÃO TÉRMICA .....	28
2.5. NIÓBIO .....	37
<b>3. ABORDAGEM METODOLÓGICA</b> .....	<b>47</b>
3.1. CLASSIFICAÇÃO DA PESQUISA .....	47
3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	49
3.2.1. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS .....	50
3.2.2. ENSAIO DE ADESÃO .....	58
3.2.3. ENSAIO DE CORROSÃO: <i>SALT SPRAY</i> .....	61



3.2.4.	ENSAIOS DE DESGASTE .....	63
3.2.5.	ENSAIO DE EROSÃO-CORROSÃO .....	68
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>69</b>
4.1.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	69
4.2.	POROSIDADE.....	72
4.3.	RUGOSIDADE .....	73
4.4.	MICRODUREZA .....	74
4.5.	ENSAIO DE ADESÃO.....	76
4.6.	ENSAIO DE DESGASTE ABRASIVO .....	84
4.7.	ENSAIO DE DESGASTE EROSIVO.....	87
4.8.	ENSAIO DE CORROSÃO <i>SALT SPRAY</i> .....	92
4.9.	ENSAIO DE EROSÃO-CORROSÃO .....	95
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>99</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>102</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – PROBLEMA DE PESQUISA COM SUAS POSSÍVEIS CAUSAS E EFEITOS .....	7
FIGURA 2 – ETAPAS PARA DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA .....	8
FIGURA 3 – PRINCIPAIS FORMAS DA CORROSÃO METÁLICA .....	13
FIGURA 4 – IMPACTOS ECONÔMICOS E AMBIENTAIS PROVOCADOS PELA CORROSÃO .....	15
FIGURA 5 – PRINCIPAIS TIPOS DE DESGASTE E AS SUAS CAUSAS.....	20
FIGURA 6 – MECANISMOS DE DESGASTE ABRASIVO .....	21
FIGURA 7 – POSSÍVEIS MECANISMOS DE DESGASTE EROSIVO .....	23
FIGURA 8 – MÉTODOS UTILIZADOS PARA APLICAÇÃO DE REVESTIMENTOS .....	27
FIGURA 9 – ESQUEMA DE APLICAÇÃO DE REVESTIMENTO POR ASPERSÃO TÉRMICA .....	30
FIGURA 10 – ESTRUTURA LAMELAR DE UM REVESTIMENTO ASPERGIDO .....	30
FIGURA 11 – TIPOS DE POROSIDADE QUE PODEM ESTAR PRESENTES NO REVESTIMENTO ASPERGIDO TERMICAMENTE.....	31
FIGURA 12 – CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS DE ASPERSÃO TÉRMICA .....	33
FIGURA 13 – APRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA COMBINAÇÃO DA TEMPERATURA DO PROCESSO E VELOCIDADE DAS PARTÍCULAS PARA OS DIFERENTES PROCESSOS DE ASPERSÃO TÉRMICA.....	34
FIGURA 14 – ESQUEMA DE ASPERSÃO <i>FLAME SPRAY</i> UTILIZANDO MATERIAL NA FORMA DE PÓ .....	36
FIGURA 15 – DIAGRAMA DE FASES NIÓBIO / OXIGÊNIO.....	40
FIGURA 16– DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO POTENCIAL/pH PARA O SISTEMA Nb/H <sub>2</sub> O, 25°C .....	42
FIGURA 17 – MODIFICAÇÕES DE FASES DO Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> EM FUNÇÃO DA MUDANÇA DE TEMPERATURA.....	44
FIGURA 18 – ETAPAS REALIZADAS NO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	49
FIGURA 19 – PISTOLA DE ASPERSÃO FLAME SPRAY COM MATERIAL EM PÓ .....	52
FIGURA 20 – MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA UTILIZADO PARA ANÁLISE MICROESTRUTURAL DOS REVESTIMENTOS .....	54
FIGURA 21 – ESQUEMA DA ANÁLISE DE POROSIDADE: A) IMAGEM METALOGRÁFICA; B) CONVERTIDA EM IMAGEM BINÁRIA (p/b) .....	55
FIGURA 22 – EQUIPAMENTO PARA MEDIÇÃO DE RUGOSIDADE DOS REVESTIMENTOS: A) ARRANJO PARA MEDIÇÃO DE RUGOSIDADE; B) RUGOSÍMETRO MITUTOYO.....	56

FIGURA 23 – MICRODURÔMETRO SHIMADZU UTILIZADO PARA MEDIÇÃO DE MICRODUREZA DOS REVESTIMENTOS .....	57
FIGURA 24 – IMPRESSÕES DE MICRODUREZA AO LONGO DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO.....	58
FIGURA 25 – DISPOSITIVO DE COMPENSAÇÃO PARA TRAÇÃO NO ENSAIO ASTM C633 .....	59
FIGURA 26 – ESPECIFICAÇÕES DOS COMPONENTES PRESENTES NOS CORPOS DE PROVA E CLASSIFICAÇÃO DE FALHAS POTENCIAIS.....	60
FIGURA 27 – ESQUEMA DA PREPARAÇÃO DO CORPO DE PROVA DE TRAÇÃO .....	60
FIGURA 28 – MÁQUINA UNIVERSAL DE ENSAIOS MECÂNICOS.....	61
FIGURA 29 – EQUIPAMENTO DE ENSAIO <i>SALT SPRAY</i> : (A) CÂMARA DE NÉVOA SALINA; (B) AMOSTRAS POSICIONADAS NA PARTE INTERNA DA CÂMARA; (C) VISOR PARA AJUSTE DOS PARÂMETROS DO ENSAIO .....	62
FIGURA 30 – EQUIPAMENTO UTILIZADO EM ENSAIO DE DESGASTE ABRASIVO SEGUINDO A NORMA ASTM G65-16, COM DESTAQUE NA AMOSTRA SOFRENDO ABRASÃO DURANTE ENSAIO.....	65
FIGURA 31 – A) TRIBÔMETRO DE RECIPIENTE DE MISTURA; B) DETALHE DO RECIPIENTE DA MISTURA EROSIVA; C) DETALHE DO PORTA AMOSTRAS .....	66
FIGURA 32 – ANÁLISE DO BOND COAT NiAl: A) REGIÃO DE ANÁLISE EDS; B) RESULTADO EDS.....	70
FIGURA 33 – ANÁLISE DA INTERFACE REVESTIMENTO / BOND COAT: A) REGIÃO DE ANÁLISE EDS; B) RESULTADO EDS .....	70
FIGURA 34 – REVESTIMENTO COMO ASPERGIDO COM ESPESSURA DE 250 $\mu\text{m}$ .....	71
FIGURA 35 – REVESTIMENTO COMO ASPERGIDO COM ESPESSURA 350 $\mu\text{m}$ .....	71
FIGURA 36 – REVESTIMENTO COMO ASPERGIDO COM ESPESSURA DE 550 $\mu\text{m}$ .....	72
FIGURA 37. A) DESTAQUE DO BOND COAT NO REVESTIMENTO DE ESPESSURA 550 $\mu\text{m}$ ; B) DISTRIBUIÇÃO DAS ÁREAS DOS POROS NA ESPESSURA DO REVESTIMENTO.....	73
FIGURA 38 – RESULTADO DA ADESÃO DOS REVESTIMENTOS DE $\text{Nb}_2\text{O}_5$ COM DISTINTAS ESPESSURAS NO ENSAIO ASTM C633-13.....	77
FIGURA 39 – ANÁLISES DOS REVESTIMENTOS: A - C) FRATURA NO CILINDRO REVESTIDO COM 350 $\mu\text{m}$ , MACROGRAFIA DA FRATURA E RESULTADO DO EDS; D - F) FRATURA NO CILINDRO REVESTIDO COM 550 $\mu\text{m}$ , MACROGRAFIA DA FRATURA E RESULTADO DO EDS. ....	79
FIGURA 40 – RESULTADO DE PERDA DE VOLUME DOS REVESTIMENTOS APÓS ENSAIO DE DESGASTE ABRASIVO .....	84
FIGURA 41 – REVESTIMENTO APÓS ENSAIO DE DESGASTE ABRASIVO: A) SUPERFÍCIE COM DESGASTE SUPERFICIAL; B) MICROESTRUTURA DO REVESTIMENTO DESGASTADO .....	87

FIGURA 42 – RESULTADO MÉDIO DE PERDA DE VOLUME DOS REVESTIMENTOS APÓS ENSAIO DE DESGASTE EROSIVO .....	88
FIGURA 43 – SUPERFÍCIES DAS AMOSTRAS REVESTIDAS COM $Nb_2O_5$ APÓS OS ENSAIOS DE EROSIÃO COM DIFERENTES ESPESSURAS DE REVESTIMENTO E ÂNGULOS DE IMPACTO ERODIDOS: (A) 250 $\mu m$ E 30°, (B) 250 $\mu m$ E 90°, (C) 550 $\mu m$ E 30°, E (D) 550 $\mu m$ E 90° .....	90
FIGURA 44 – REVESTIMENTO DE 550 $\mu m$ APÓS ENSAIO DE DESGASTE EROSIVO: A - B) AMOSTRA UTILIZADA EM ÂNGULO DE 30° E MECANISMO DO DESGASTE; C-D) AMOSTRA UTILIZADA EM ÂNGULO DE 90° E MECANISMO DO DESGASTE .....	91
FIGURA 45 – AMOSTRAS UTILIZADAS NO ENSAIO <i>SALT SPRAY</i> EM TEMPO TOTAL DE 120 HORAS: A) 250 $\mu m$ ; B) 350 $\mu m$ ; C) 550 $\mu m$ .....	92
FIGURA 46 – PERDA DE MASSA DAS AMOSTRAS APÓS EXPOSIÇÃO DE 120 HORAS NA NÉVOA SALINA.....	93
FIGURA 47 – ANÁLISE DA SUPERFÍCIE CORROÍDA: A) MICROGRAFIA DO PRODUTO DA CORROSÃO; B) AMOSTRA COM REGIÃO CORROÍDA; C) RESULTADO EDS.....	94
FIGURA 48 – RESULTADO MÉDIO DE PERDA DE VOLUME DOS REVESTIMENTOS APÓS ENSAIO EROSIÃO-CORROSÃO.....	95
FIGURA 49 – IMAGEM SUPERFICIAL POR MEV APÓS ENSAIO EROSIÃO-CORROSÃO: A - B) REVESTIMENTO DE 250 $\mu m$ , EM ÂNGULO DE IMPACTO DE 30 E 90°, RESPECTIVAMENTE; C-D) REVESTIMENTO DE 550 $\mu m$ , EM ÂNGULO DE IMPACTO DE 30 E 90°, RESPECTIVAMENTE.....	97

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – COMPARAÇÃO DOS PROCESSOS DE ASPERSÃO TÉRMICA .....	35
TABELA 2 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO NIÓBIO .....	38
TABELA 3 – RELAÇÃO DA DUREZA DO NIÓBIO EM RELAÇÃO AO TEOR DE OXIGÊNIO ....	40
TABELA 4 – PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS ÓXIDOS DE NIÓBIO .....	41
TABELA 5 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PÓ DE PENTÓXIDO DE NIÓBIO .....	50
TABELA 6 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO AISI 1020 .....	51
TABELA 7 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ÓXIDO DE ALUMÍNIO UTILIZADO NO JATEAMENTO ABRASIVO.....	51
TABELA 8 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL METCO 450NS UTILIZADO COMO CAMADA DE LIGAÇÃO .....	52
TABELA 9 – PARÂMETROS UTILIZADOS NA ASPERSÃO DO REVESTIMENTO Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	53
TABELA 10 – VALORES RECOMENDADOS PARA COMPRIMENTO DE MEDIÇÃO .....	56
TABELA 11 – PARÂMETROS UTILIZADOS EM ENSAIO SALT SPRAY .....	63
TABELA 12 – PARÂMETROS DO ENSAIO DE ABRASÃO .....	65
TABELA 13 – RUGOSIDADE MÉDIA (Ra) DOS REVESTIMENTOS DE Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	74
TABELA 14 – RESULTADOS DE MICRODUREZA DOS REVESTIMENTOS DE Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	75
TABELA 15 – RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA O REVESTIMENTO DE Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	99

## LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – TIPOS DE POROSIDADE E SUAS RESPECTIVAS CARACTERÍSTICAS .....	32
QUADRO 2 – CLASSIFICAÇÃO DA PESQUISA .....	47
QUADRO 3 – CÁLCULO DAS ÁREAS DA FRATURA SOFRIDA NO ENSAIO DE ADESÃO ASTM C633-13 .....	78
QUADRO 4 – RESULTADO DA ANÁLISE DE IMAGEM DOS REVESTIMENTOS DE 250 $\mu\text{m}$ .....	81
QUADRO 5 – RESULTADO DA ANÁLISE DE IMAGEM DOS REVESTIMENTOS DE 350 $\mu\text{m}$ .....	82
QUADRO 6 – RESULTADO DA ANÁLISE DE IMAGEM DOS REVESTIMENTOS DE 550 $\mu\text{m}$ .....	83

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABRACO – Associação Brasileira de Corrosão

APS – *Air Plasma Spray*

BCL – *Battelle Columbus Laboratories*

CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

CVD – *Chemical Vapor Deposition*

D-Gun – Aspersão por detonação

DRX – Difração de Raios-X

EDS – *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*

FRX – Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

FS/FC – *Flame Spray Flexi Cords*

HV – *Hardness Vickers*

HVAF – *High Velocity Air Fuel*

HVOF – *High-Velocity Oxygen Fuel*

IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Pentóxido de Nióbio

NBS – *National Bureau of Standards*

NRC – *National Research Council*

PIB – Produto Interno Bruto

PVD – *Physical Vapor Deposition*

## 1. INTRODUÇÃO

Este capítulo apresenta uma contextualização do tema, a fim de indicar pontos que demonstrem a importância de estudar os processos de corrosão e desgaste, e a utilização de revestimentos para inibir a degradação de componentes no contexto industrial.

O uso de revestimentos garante proteção em superfícies de materiais expostos a ambientes agressivos. O pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) aplicado como revestimento pode ser considerado uma opção para aumentar a vida útil de equipamentos industriais e, com isso, diminuir custos de reparação ou troca de componentes degradados.

Para tanto, há a necessidade de investigar a camada de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , a fim de se obter uma melhor compreensão de como as características desse revestimento influenciam na proteção contra corrosão e desgaste de substratos metálicos.

Ainda, este capítulo apresenta o problema de pesquisa, os objetivos e a estrutura do trabalho.

### 1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA

Problemas causados por corrosão, desgaste ou a combinação desses modos de falha destrutivos podem ocasionar paralisações de plantas, desperdício de recursos, perda ou contaminação do produto, redução da eficiência, manutenção dispendiosa, além de prejudicar a segurança e inibir o progresso tecnológico (ROBERGE, 2000; SASTRI, 2015). Esses problemas custam às economias industriais centenas de bilhões de dólares por ano (DAVIS, 2001; HOLMBERG *et al.*, 2017).



Cerca de 20% da produção mundial do aço é destinada à reposição de partes de equipamentos, peças ou instalações que sofreram degradação por corrosão (FRAUCHES-SANTOS *et al.*, 2014). Entre 1% a 5% do Produto Interno Bruto (PIB) dos países é consumido pela corrosão (SRIDHAR, 2014).

O alto impacto econômico, ambiental e de segurança na sociedade causado pela corrosão é relacionado com seus custos diretos e indiretos, os quais podem ser observados pelos seguintes dados (MARTINS, 2012):

- A indústria naval consome 16 bilhões de dólares por ano nos EUA por conta de processos corrosivos;
- Na indústria automobilística, 300 milhões de dólares por ano são gastos na Finlândia e 0,25% do PIB nos EUA por danos causados pela corrosão;
- Na área da produção de energia, a corrosão consome 2% do PIB na Austrália (50 bilhões de dólares), 3-5% do PIB na Suíça (10-15 bilhões de dólares) e 4% do PIB nos EUA (300 bilhões de dólares);

Outro grande problema indesejável a que os componentes que operam em ambientes agressivos estão sujeitos é o desgaste. Desgaste é uma condição de serviço presente em várias aplicações da engenharia, com grandes consequências econômicas e técnicas (HURRICKS, 1972; HOLMBERG *et al.*, 2017). O custo do desgaste por abrasão pode representar de 1 a 4% do PIB de países industrializados (BAYER, 2002).

O uso de revestimentos de superfície aumenta a vida útil do componente, garantindo resistência aos materiais contra processos de corrosão e desgaste e, com isso, reduz o custo de substituição de peças. Tais revestimentos protetores podem ser produzidos por diferentes processos: método sol gel, deposição física em fase de vapor (PVD – *Physical Vapor Deposition*), deposição química em fase de vapor (CVD – *Chemical Vapour Deposition*), processos eletrolíticos de cromo duro e Aspersão Térmica (AL-MUTAIRI *et al.*, 2015).

O método Sol Gel é utilizado para aplicar revestimentos uniformes sobre toda uma superfície, com capacidade em aplicações em grandes áreas e substratos complexos, porém apresenta como desvantagem uma baixa adesão dos revestimentos e camadas finas, o que prejudica a resistência contra a corrosão, ao contrário da Aspersão Térmica, que apresenta revestimentos com maiores espessuras, melhor adesão e coesão e com maior resistência a processos de degradação (MAKHLOUF; TIGINYANU, 2011; DAVIS, 2004).

Já os métodos como PVD e CVD, utilizados para produzir revestimentos em escala industrial, requerem equipamentos caros e que devem ser operados sob condições de alto vácuo, sendo que revestimentos duros depositados por esses métodos podem apresentar baixa aderência com o material do substrato devido às baixas velocidades de deposição, ao contrário da Aspersão Térmica, que apresenta vantagens como a capacidade de depositar revestimentos de 15 µm até alguns milímetros de espessura em ar atmosférico, com alta taxa de deposição, além de ser considerado um dos processos mais importantes dentro da tecnologia de superfícies, com versatilidade em termos de economia, variedade de materiais que podem ser utilizados como revestimentos destinados a diversas aplicações (WHANG, 2011; MAKHLOUF; TIGINYANU, 2011).

Do ponto de vista industrial, o aspecto que ganha destaque na Aspersão Térmica é a taxa de deposição, que é muito maior do que todos os processos citados anteriormente (MAKHLOUF; TIGINYANU, 2011).

A aspersão a chama de baixa velocidade, também conhecida como *Flame Spray*, é o mais antigo dentre os processos de aspersão térmica, possuindo características como baixo investimento de capital, processo eficiente, relativa facilidade de operação, baixo custo de manutenção dos equipamentos e diversidade de materiais de aplicação (AMIN; PANCHAL, 2016).

A escolha do material a ser aplicado como revestimento protetor é definida de acordo a finalidade de operação; o óxido de nióbio tem sido estudado na proteção contra a corrosão de materiais metálicos (RODRIGUES *et al.*, 2014) e

em aplicações de alta tecnologia (LIMA, 2010). Entre os diferentes óxidos de nióbio ( $\text{NbO}$ ,  $\text{NbO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), o pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) é termodinamicamente estável e apresenta alta resistência contra processos de corrosão e desgaste (USHA *et al.*, 2015).

Atualmente, em aplicações industriais, quando são pretendidas menores taxas de desgaste, são utilizados metais duros à base de tungstênio (NAHVI; JAFARI, 2016), porém tais materiais apresentam diversas considerações a serem apontadas. O aumento dos custos da mão de obra e impostos na China, bem como custos de mineração e do consumo interno, fez com que se elevasse o preço do tungstênio (WOYDT; MOHRBACHER, 2015); as reservas globais exploradas de tungstênio estão contabilizadas em torno de 3,10 milhões de toneladas de conteúdo metálico, com uma escassez estimada em menos de 100 anos; já as reservas de nióbio, excedem largamente as do tungstênio, o que garante que o nióbio representa uma possibilidade de fornecimento e substituição do tungstênio (WOYDT *et al.*, 2016; OHJI *et al.*, 2016).

Outro material utilizado para resistência ao desgaste é o cobalto (Co), muitas vezes usado em liga com o carboneto de tungstênio (WC); entretanto, tais materiais originaram um espectro de riscos e problemas de saúde, causados pela formação de tetróxido de tricobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) e trióxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) em superfícies de WC e Co por oxidação e/ou tribo-oxidação, os quais são liberados no ambiente através de partículas que se desprendem no processo de desgaste (WOYDT *et al.*, 2016). O  $\text{WO}_3$  e o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  receberam classificações e rótulos notificados, no âmbito do regulamento REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*), com riscos à saúde humana (WOYDT *et al.*, 2018).

Outro exemplo de material que gera riscos à saúde é o cromo duro, amplamente utilizado em aplicações industriais que necessitam de revestimentos com alta resistência à corrosão e ao desgaste. O elemento cromo gera resíduos considerados prejudiciais à saúde e ao meio ambiente

(EUROPEAN PARLIAMENT AND COUNCIL, 2000), devendo ser substituído por outros materiais.

O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é registrado no regulamento REACH e, até o momento, não foi notificado nenhum perigo particular (WOYDT *et al.*, 2016). Além disso, o nióbio é conhecido como um dos metais existentes mais biocompatíveis, podendo ser utilizado em aplicações de resistência contra corrosão e desgaste, sem causar nenhum risco à saúde e ao meio ambiente (WOYDT *et al.*, 2018).

Assim, entre os materiais utilizados para obtenção dos revestimentos, o nióbio e suas ligas podem aumentar a proteção de equipamentos industriais, contribuindo para a redução de custos por diminuir a necessidade de reparação de danos provocados por processos de corrosão e desgaste (RIPOLL *et al.*, 2016), com alta disponibilidade e segurança à saúde e ao meio ambiente.

A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) é a principal produtora de nióbio do mundo, e garante atender os mais altos padrões ambientais, sendo a primeira companhia de mineração e metalurgia no mundo a ser certificada pela ISO 14001, em 1997, desenvolvendo projetos voltados para práticas de desenvolvimento sustentável e prevenção de poluição (WOYDT *et al.*, 2016; OHJI *et al.*, 2016).

Segundo o Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM), o nióbio é considerado um mineral estratégico para a Balança Comercial do Brasil (IBRAM, 2018). O material não é comercializado na sua forma metálica e, sim, como produtos finais de nióbio, tendo como principais produtos o pentóxido de nióbio e o ferronióbio (BRASIL, 2016).

Muitos estudos realizados utilizam o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  para obter camada protetora por meio de processos de aplicação como CVD, PVD e Sol-gel, e poucos por Aspersão Térmica (MARIANO, 2008; TAVARES, 2009; CONDE, 2014).

Mesmo nestes poucos estudos, percebe-se a falta de análises aprofundadas sobre as características de revestimentos  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  aplicados por Aspersão Térmica para proteção de componentes metálicos presentes em equipamentos

industriais, especialmente em relação à resistência ao desgaste. Por isso, esta pesquisa tem como principal finalidade analisar o desempenho dos revestimentos de  $Nb_2O_5$  aplicadas por *Flame Spray*, avaliando a influência da espessura, a adesão e a resistência à corrosão e ao desgaste, assim como a combinação desses processos destrutivos.

## 1.2. PROBLEMA DE PESQUISA

A corrosão, o desgaste ou a combinação desses processos causam falhas em componentes presentes em máquinas e equipamentos industriais, prejudicam o processo produtivo, atrasam o cronograma de produção e geram altos custos de manutenção, além de gerar riscos à saúde e ao meio-ambiente.

Existem materiais resistentes somente ao desgaste ou à corrosão, e outros utilizados na resistência combinada desses processos destrutivos. O  $Nb_2O_5$  aplicado por aspersão térmica é um material que pode ser utilizado para formar uma barreira entre o meio e o substrato, visto suas vantagens econômicas, sociais e ambientais sobre materiais que são utilizados para proteção contra processos de degradação. Os estudos encontrados na literatura destacam esse material sendo aplicado para proteção contra a corrosão, não sendo discutida sua aplicação e avaliada sua resistência ao desgaste. Assim, define-se esta carência como a lacuna de pesquisa a ser estudada.

A Figura 1 apresenta graficamente o problema de pesquisa, na parte central, apontando as suas principais causas e os seus efeitos. Neste trabalho, foi dado enfoque às possíveis causas, por meio de análises dos revestimentos, quanto à adesão, porosidade, microdureza, por exemplo.

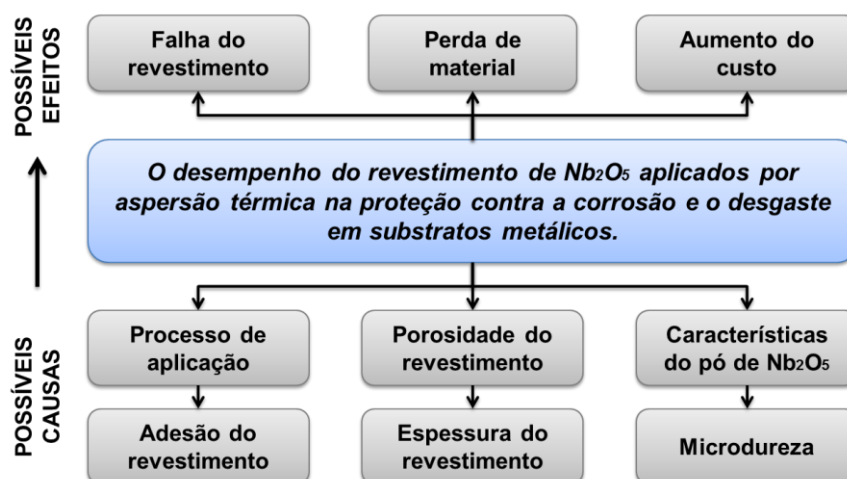


FIGURA 1 – PROBLEMA DE PESQUISA COM SUAS POSSÍVEIS CAUSAS E EFEITOS

### 1.3. OBJETIVOS DO TRABALHO

Os objetivos deste trabalho estão divididos em geral e específicos, conforme apresentados a seguir.

#### 1.3.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do trabalho é avaliar o desempenho de revestimentos de pentóxido de nióbio depositados por *Flame Spray* em solicitações de corrosão e desgaste.

#### 1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo geral desta pesquisa, pretende-se, especificamente:

- Caracterizar os revestimentos quanto às propriedades mecânicas e estruturais;

- Avaliar a influência da espessura sobre as propriedades mecânicas e estruturais de revestimentos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  depositados por aspersão *Flame Spray*;
- Investigar a influência da espessura na resistência à corrosão e ao desgaste por meio de ensaios que simulem ambientes agressivos.

#### 1.4. VISÃO MACRO DA PESQUISA

Para atingir os objetivos propostos na pesquisa, foram abordadas as etapas de revisão da literatura, seguida da abordagem metodológica utilizada, apresentação e discussões dos resultados obtidos e, por fim, as conclusões do trabalho. A Figura 2 mostra a visão macro da pesquisa.

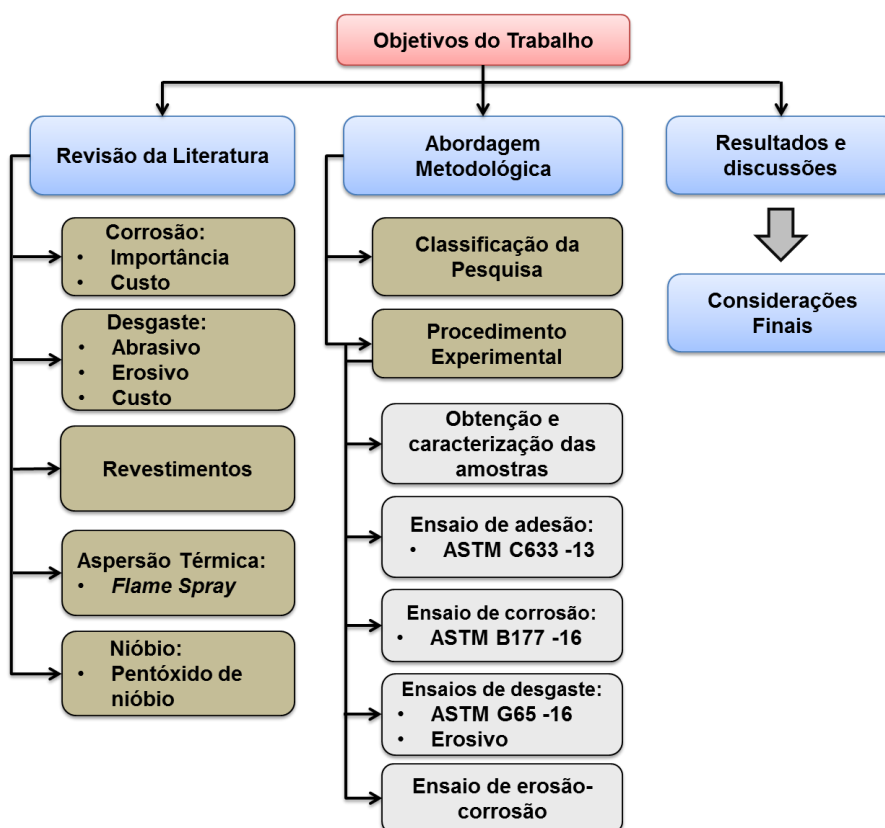


FIGURA 2 – ETAPAS PARA DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA

## 1.5. ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está estruturado em cinco capítulos:

Capítulo 1 – Introdução: é apresentada uma contextualização do tema, seguida do problema da pesquisa e dos objetivos do trabalho.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica: é apresentada uma visão geral dos temas abordados no trabalho: corrosão, desgaste, revestimentos, aspersão térmica e nióbio.

Capítulo 3 – Abordagem metodológica: é descrita a classificação da pesquisa, seguida do procedimento experimental utilizado no trabalho. São apresentadas as técnicas utilizadas para caracterização das amostras revestidas com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: MEV, porosidade, rugosidade e microdureza; e os ensaios para avaliar a adesão e a resistência dos revestimentos à corrosão e ao desgaste: ensaio de adesão (ASTM C633-13), ensaio de corrosão por *Salt Spray* (ASTM B177), ensaio de desgaste abrasivo (ASTM G65-16), ensaio de desgaste erosivo e ensaio de erosão-corrosão.

Capítulo 4 – Resultados e discussões: são apresentados e discutidos os resultados obtidos da caracterização mecânica e estrutural dos revestimentos, da adesão e dos ensaios realizados de corrosão e desgaste.

Capítulo 5 – Conclusões: são relatadas as conclusões do estudo, com uma reflexão sobre os objetivos iniciais do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.



## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Este capítulo apresenta um referencial teórico sobre os principais temas do presente trabalho.

Inicialmente, o texto aborda os conceitos e premissas da corrosão e destaca a importância do seu controle, com base em estudos sobre impacto ambiental e econômico. Em seguida, são apresentadas as definições e os principais tipos do desgaste, além de uma contextualização sobre o custo do desgaste.

Ainda, são abordados os temas sobre Revestimentos e a Aspersão Térmica, processo utilizado neste trabalho para obtenção dos revestimentos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Para finalizar o capítulo, são apresentadas as propriedades e algumas principais aplicações do material nióbio e de um dos seus principais subprodutos, o pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).

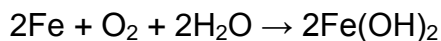
### **2.1. CORROSÃO**

A corrosão pode ser observada em diversas situações do nosso cotidiano, modificando materiais metálicos presente em pontes, meios de transportes, equipamentos industriais, de modo que prejudique a durabilidade e o desempenho dos mesmos, gerando altos custos devido a falhas e substituição de peças corroídas, além de causar possíveis acidentes prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana.

Gentil (2012) define a corrosão como um processo de deterioração das propriedades do material, que produz alterações prejudiciais e indesejáveis nos elementos estruturais, causados por uma reação química ou eletroquímica com o meio ambiente, podendo vir associados ou não a esforços mecânicos.

De acordo com a Norma ISO 8044 (2015), a corrosão é uma interação físico-química entre um metal com seu ambiente, alterando as propriedades do material, podendo comprometer a real função do metal, do ambiente ou do sistema técnico, dos quais faz parte.

Segundo Gentil (2012), o processo de corrosão envolve reações de oxirredução (reações redox). O fenômeno é simultâneo, na qual sempre que ocorre oxidação (perda de elétrons) ocorre também redução (ganho de elétrons). Para entender melhor este processo é necessário conhecer o material e o meio em que este está exposto. No caso dos aços-carbono comuns (97% de Fe, até 2% de C e outros elementos) expostos frequentemente ao ar, a oxidação do Fe ocorre por o elemento ser termodinamicamente instável na presença de O<sub>2</sub>. Na atmosfera, a ação conjunta do O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O torna o meio mais agressivo. O aço carbono ao reagir com esse meio forma uma camada porosa com produto da corrosão, conhecida como ferrugem. A formação da ferrugem pode ser representada de maneira simplificada pela seguinte reação (GENTIL, 2012):



De maneira geral, a corrosão é um ataque destrutivo, ocasionado pela reação do material com o ambiente em que está inserido, provocando um impacto oneroso e prejudicial em variadas atividades, presentes em indústrias como química, petroquímica e petrolífera (GROYSMAN, 2017).

O processo corrosivo é estudado em diversas áreas, como na indústria automotiva (LEBOZEC; BLANDIN; THIERRY, 2008), indústria nuclear (CATTANT; CRUSSET; FÉRON, 2008) e indústria de óleo e gás (KERMANI; HARROP, 1996). É amplamente estudado também na área de biomateriais, em implantes metálicos ortopédicos (GEETHA *et al.*, 2009; WITTE *et al.*, 2005) e materiais odontológicos (UPADHYAY *et al.*, 2006).

Gentil (2012) afirma que, no estudo dos processos corrosivos, é importante conhecer as diferentes formas de corrosão, podendo ser apresentadas

conforme a morfologia, as diferentes causas e seus mecanismos, os fatores mecânicos que podem vir associados, o meio corrosivo e a localização do dano.

Callister Jr. e Rethwisch (2015) classificaram oito principais formas da corrosão (Figura 3), baseadas por meio da aparência do metal corroído:

- Ataque uniforme: considerada a forma mais comum da corrosão. Ocorre de maneira igual em toda a superfície metálica;
- Corrosão galvânica: ocorre quando dois materiais diferentes estão em uma solução corrosiva ou condutora. O metal menos resistente corrói;
- Corrosão em fresta: ocorre em áreas com frestas ou em cantos, em superfícies expostas a corrosivos.
- Corrosão por pites: é extremamente localizada, resultando em buracos no metal;
- Corrosão intergranular: pode ser causada por existir impurezas nos limites dos grãos, prejudicando as propriedades mecânicas do metal;
- Lixiviação seletiva: acontece por meio da remoção de um elemento de liga sólida por meio de processos corrosivos;
- Corrosão erosão: ocorre por meio de ataque a um metal gerado por um movimento relativo entre partículas sólidas presentes em um fluido corrosivo e superfície metálica;
- Corrosão sob tensão: fissuras causadas pela combinação entre tensão de tração e um meio corrosivo.

Para prevenção da corrosão metálica, é necessária uma melhor compreensão das várias formas da corrosão, para que seja feita a escolha correta do método de prevenção (GENTIL, 2012).

Os métodos utilizados para prevenir a corrosão metálica incluem a modificação do ambiente corrosivo por uso de inibidores (FINŠGAR; JACKSON, 2014), alteração do processo por meio de proteção catódica e anódica (CARMONA; GARCÉS; CLIMENT, 2015), alteração do metal por adição de elementos de liga ou por tratamento térmico (SHI; YANG; LIAW, 2017), e aplicação de

revestimentos protetores orgânicos (KNUDSEN; FORSGREN, 2017), metálicos (QIAN *et al.*, 2015), inorgânicos ou materiais híbridos orgânico-inorgânicos (FIGUEIRA; SILVA; PEREIRA, 2015).



*FIGURA 3 – PRINCIPAIS FORMAS DA CORROSÃO METÁLICA*

*FONTE: ADAPTADO DE RIJEZA (2016)*

A aplicação de revestimentos resistentes à corrosão é um dos métodos mais utilizados e mais efetivos para proteger o aço. Os revestimentos formam uma barreira entre o metal e o meio corrosivo. Podem ser aplicados por imersão, eletrodeposição, deposição química em fase de vapor, deposição física em fase de vapor e aspensão térmica (GENTIL, 2012).

Revestimentos aplicados por aspensão térmica têm sido utilizados há décadas (MOSKOWITZ, 1993) sendo que, atualmente, novos métodos de aspensão e materiais são estudados (BALA *et al.*, 2014; VARDELLE, A. *et al.*, 2016) a fim de diminuir possíveis problemas que materiais metálicos enfrentam em

ambientes corrosivos. A aspersão térmica pode oferecer soluções altamente econômicas para esses problemas devido a sua velocidade, portabilidade e entrada de calor controlada para o metal base, evitando distorções, tensões e mudanças metalúrgicas. Com controles adequados de variáveis de processo, é possível revestir grandes áreas e diferentes tipos de substratos com resultados uniformes (FAUCHAIS; HEBERLEIN; BOULOS, 2014)

Para uma melhor compreensão da necessidade de se utilizar métodos para proteção de materiais metálicos contra processos corrosivos, como pintura, galvanoplastia, revestimento eletrolítico, aluminização por cimentação (para resistência à oxidação a alta temperatura), revestimento por soldagem e aspersão térmica (DAVIS, 2001), são apresentados a seguir pontos que sinalizam a importância de estudar a corrosão.

### **2.1.1. IMPORTÂNCIA DA CORROSÃO**

Javaherdashti (2000) aponta que a importância em estudar a corrosão está principalmente relacionada com motivos econômicos e ambientais. Para Ravie e Uhlig (2008), as três principais razões que reforçam a importância da corrosão são a economia, a segurança e a conservação. A primeira por ser importante reduzir as perdas econômicas resultantes da corrosão em componentes de máquinas de diversos setores. A segunda por a corrosão causar falhas no equipamento operacional, comprometendo a segurança de tudo que envolve a operação. E a terceira, é apontada a importância da conservação do equipamento, pois a perda de metal por corrosão é um desperdício não só do metal, mas também da energia, da água e do esforço humano.

Ravie e Uhlig (2008) dividiram as perdas decorrentes da corrosão em três categorias: desperdício de material e energia, impacto ambiental/saúde, e perda econômica, como mostrado na Figura 4.

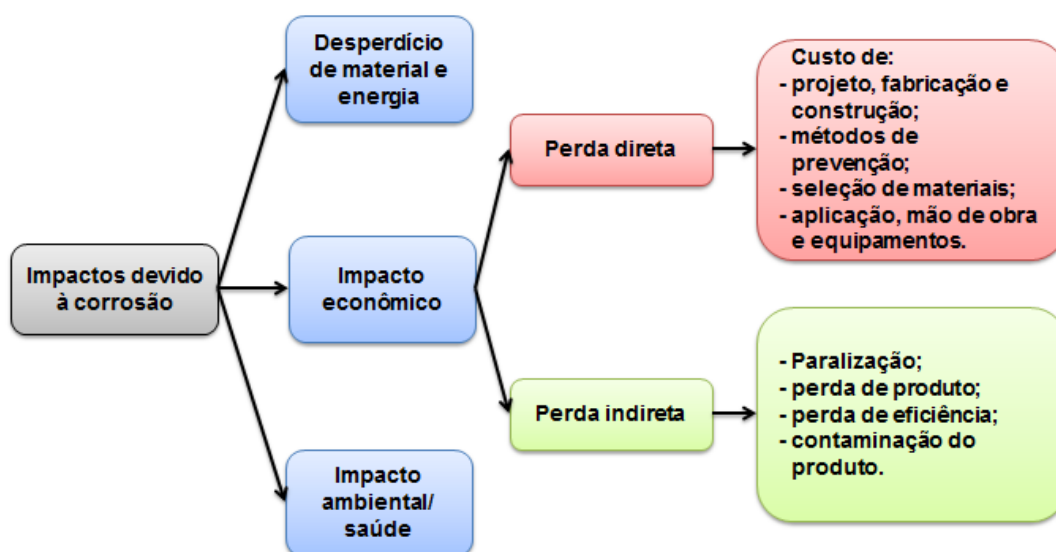


FIGURA 4 – IMPACTOS ECONÔMICOS E AMBIENTAIS PROVOCADOS PELA CORROSÃO

FORTE: BASEADO EM RAVIE E UHLIG (2008)

Quanto ao desperdício de energia e material, Javaherdashti (2000) diz que a energia utilizada para a produção de uma tonelada de aço, a partir do minério, seria maior que um consumo doméstico de uma família inglesa durante três meses; já para uma tonelada de aço reverter ao seu estado natural de menor energia, ou seja, se transformar em “ferrugem”, levaria apenas noventa segundos. Ainda, em relação ao desperdício de material, aproximadamente 50% de cada tonelada de aço em produção mundial são necessários para que se substitua o aço transformado em ferrugem (UHLIG, 1971).

Em relação ao impacto ambiental/saúde, Petrovic (2016) apresenta um *overview* de acidentes causados pela corrosão. Na pesquisa, é evidenciado um acidente ocorrido no ano 2000 no Novo México, que ocasionou as mortes de doze pessoas por haver um vazamento de gás, que levou a uma explosão de um gasoduto, na qual, após averiguação, houve indícios de que os danos apresentados no *pipeline* foram causados pela corrosão.

Em um estudo feito por Wood; Arellano; Wijk (2013), foram analisados 99 acidentes ocorridos em um período de quase cinquenta anos (1965 a 2012) em refinarias localizadas nos países da União Europeia e da OCDE (Organização

para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico). Os autores concluíram que muitos acidentes provocados pela corrosão de diversos equipamentos tiveram grandes consequências, particularmente em termos de impactos ao meio ambiente.

Outro caso envolvendo a corrosão e o meio ambiente é mostrado no estudo feito por Petrovic (2016). O acidente ocorreu em 2015, nos Estados Unidos da América, após uma tubulação sofrer corrosão, reduzindo 45% da sua espessura; a propagação de trincas ocasionou uma descarga de 540 m<sup>3</sup> de petróleo bruto em um dos litorais de maior diversidade biológica do país.

Para Sridhar (2014), organizações que se mostram preocupadas com a preservação do meio ambiente devem entender a importância da gestão da corrosão relacionada com a sustentabilidade, envolvendo pontos como reduzir a necessidade de fabricar materiais de substituição, resultando em menores taxas de emissões ao meio ambiente, aumentar a eficiência energética através do uso de materiais leves e outras medidas que possuem menor impacto ambiental, e garantir a segurança para as gerações atuais e futuras.

Quanto à perda econômica, Gentil (2012) afirma que a corrosão resulta em graves consequências e custos elevados. A estimativa é que o custo anual provocado pela corrosão alcance 3 a 4% do Produto Nacional Bruto nos países industrializados (ROBERGER, 2000).

### **2.1.2. CUSTO DA CORROSÃO**

Uhlig (1950) realizou o primeiro estudo sistemático sobre o impacto econômico provocado pela corrosão. O autor estimou o custo anual de perda direta da corrosão nos Estados Unidos da América, incluindo custo de controle de corrosão, em um total de 5,427 bilhões de dólares, o equivalente a 2,1% do PIB do país, no ano de 1949. A abordagem descrita na pesquisa ficou conhecida como método Uhlig que, posteriormente, foi utilizado pelo Japão em 1997, para

estimar o custo da corrosão no país em 3938,0 bilhões de ienes, equivalente a aproximadamente 1% do PIB japonês (SHIBATA, 2002).

Outro estudo em destaque sobre o custo da corrosão foi feito Hoar (1976). O método Hoar, como ficou conhecido, estimou o custo da corrosão e proteção nos maiores setores industriais do Reino Unido, chegando a um custo total provocado pela corrosão de 1365,0 milhões de libras, o correspondente, na época, a 3,5% do PIB do país. Ainda, o autor estimou um valor de 310,0 milhões de libras que poderia ser economizado se houvesse a mitigação correta da corrosão.

O custo da corrosão também foi estudado nos Estados Unidos da América pelo instituto NBS (*National Bureau of Standards*) em conjunto com o laboratório BCL (*Battelle Columbus Laboratories*). O relatório Battelle-NBS, como ficou conhecido, combinou a experiência de especialistas em corrosão com a economia, a fim de determinar o impacto econômico da corrosão na economia dos EUA para o ano base de 1975. Foi utilizada uma versão do Modelo Nacional de Entrada/Saída de Batelle para estimar o custo e explicar os efeitos diretos da corrosão em diversos setores. O relatório estimou um custo total de corrosão em 70 bilhões de dólares, o que equivale a 4,2% do PIB em 1975, sendo que 10 bilhões de dólares (15%) poderiam ser economizados se estivessem usando a tecnologia de prevenção de corrosão disponível, destacando uma incerteza de  $\pm 30\%$  para os custos totais de corrosão (NBS SPECIAL PUBLICATION, 1978).

A NACE *International* (*National Association of Corrosion Engineers*) e a FHWA (*Federal Highway Administration*), em 1998, conduziram um estudo realizado pela *CC Technologies Laboratories Inc.*, no qual foram combinados os métodos Uhlig e Hoar a fim de estimar o custo da corrosão nos EUA (KOCH *et al.*, 2002). Foram pesquisadas as categorias de infraestrutura, serviços públicos, transporte, produção/fabricação e governo, incluindo vinte e sete setores industriais. Como resultado, chegaram a um custo total de corrosão em torno de 276 bilhões de dólares por ano, equivalente a 3,1% do PIB dos EUA na época que se realizou a pesquisa.



Em relação à estimativa de custo global da corrosão, a NACE *International* analisou dados presentes em estudos representativos, disponíveis em diferentes regiões do mundo e então estimou um custo de corrosão global de 2,5 trilhões de dólares, o que corresponde a 3,4 % do produto global no ano de 2013 (KOCH *et al.*, 2016). Ainda, foi apontado que, se houvesse a implementação de melhores práticas de prevenção de corrosão, poderia resultar em uma economia global entre 15 a 35% do custo da corrosão, o que correspondia a 375 e 875 bilhões de dólares anuais.

A maioria desses estudos abordou os custos de corrosão em setores industriais e destacou a importância de práticas de controle de corrosão, significando que o foco foi em custos diretos da corrosão, mesmo afirmando que os custos indiretos tem um maior impacto econômico, porém são mais difíceis de estimar. Os pontos em comum destacados nos estudos são a importância de existir atividades de pesquisa e desenvolvimento na área de controle do processo corrosivo, e de compreender a necessidade de utilizar meios de proteção para uma redução significativa dos custos de corrosão.

Nesse sentido, o estudo feito por Hou *et al.* (2017) indica possíveis estratégias que podem ajudar na redução de custos associados à corrosão, apontando à importância do apoio a pesquisa básica e aplicada para a identificação das causas e dos fundamentos da corrosão, além da contribuição no desenvolvimento de tecnologias anticorrosivas.

No Brasil, não há estudos aprofundados com dados estatísticos sobre os custos anuais da corrosão. A Associação Brasileira de Corrosão (ABRACO) estimou o custo total anual da corrosão no Brasil na ordem de 16,75 bilhões de dólares, que correspondeu a 3% do PIB em 2003, e o custo direto anual da utilização de métodos de combate à corrosão foi estimado em 7,70 bilhões de dólares (1,38% do PIB em 2003). Ainda, segundo a ABRACO, se houvesse a adoção de práticas conhecidas e adequadas ao controle da corrosão, poderia ser economizado anualmente 1% do PIB do país, que equivaleu a 5,58 bilhões de dólares no ano de 2003 (COELHO, 2003).

## 2.2. DESGASTE

O desgaste ocorre em diversas situações industriais e causa altos custos devido a falhas de equipamentos, substituição de peças e tempo de inatividade durante os reparos. Além disso, o desgaste influencia a qualidade dos produtos envolvidos.

Hutchings e Shipway (2017) definem desgaste como o dano superficial, geralmente causado pela perda progressiva de material, em uma ou ambas superfícies em contato e movimento relativo. Uma pequena quantidade de perda de material provocada pelo desgaste pode ser suficiente para causar problemas de vibração ou desalinhamento, que pode levar a uma falha completa em, por exemplo, máquinas grandes e complexas.

A norma DIN 50320 (1979) define desgaste como a perda progressiva de material de uma superfície de um material sólido, provocada por ação mecânica, ou seja, a degradação é ocasionada pelo movimento relativo entre partícula sólida, líquida ou gasosa sobre uma superfície sólida.

O desgaste é considerado uma das principais causas que provocam a degradação dos componentes de engenharia, sendo estudado em diversos tipos de indústria, como na petroquímica (COOPER; DAVIS; WOOD, 1992; PRESTES *et al.*, 2013), mineração (KHAN; SAHA; GLENESK, 2010), energia (SLOT *et al.*, 2015) e aeroespacial (KORSUNSKY; TOROSYAN; KIM, 2008). O desgaste também é estudado em metais utilizados como biomateriais, aplicados em implantes metálicos ortopédicos (BUFORD; GOSWAMI, 2004; CHAN *et al.*, 1996).

O desgaste pode ocorrer em diversas formas, como por fricção, deslizamento, impacto, abrasão, erosão e outras condições de serviço associadas à corrosão. Bayer (1994) afirma que, para classificar o desgaste, os três pontos que devem ser observados são: a aparência dos danos (cavacos, riscamentos, lascamentos, fissuras e trincas, entre outros); os mecanismos físico-químicos que provocam a perda do material (oxidação, erosão, adesão e abrasão); e as

condições que provocam o desgaste (desgaste por deslizamento em alta tensão, rolamento, lubrificado ou não lubrificado, deslizamento metal-metal).

Geralmente, são considerados os principais tipos de desgaste: abrasivo, erosivo, adesivo e desgaste causado pela fadiga superficial (DAVIS, 2001), como mostra a Figura 5.

Segundo Wang *et al.*, (2008), a erosão e a abrasão são as principais causas de falhas de componentes e equipamentos industriais. O efeito da abrasão é particularmente evidente nas áreas industriais da agricultura, mineração, processamento mineral, movimentação de terra e, essencialmente, onde a sujeira, a rocha e os minerais são manuseados.

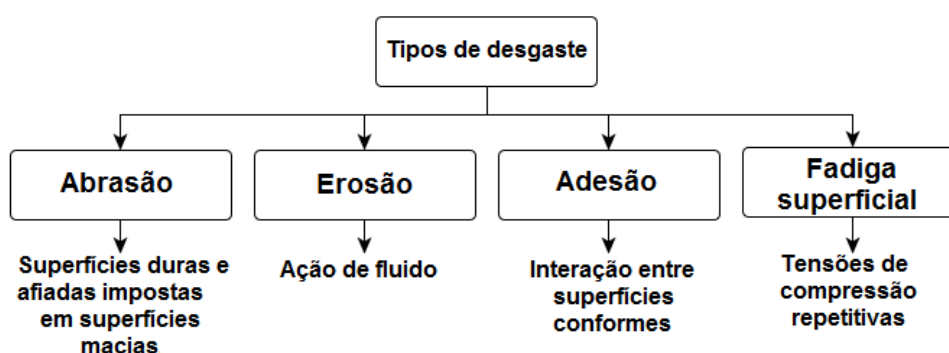


FIGURA 5 – PRINCIPAIS TIPOS DE DESGASTE E AS SUAS CAUSAS

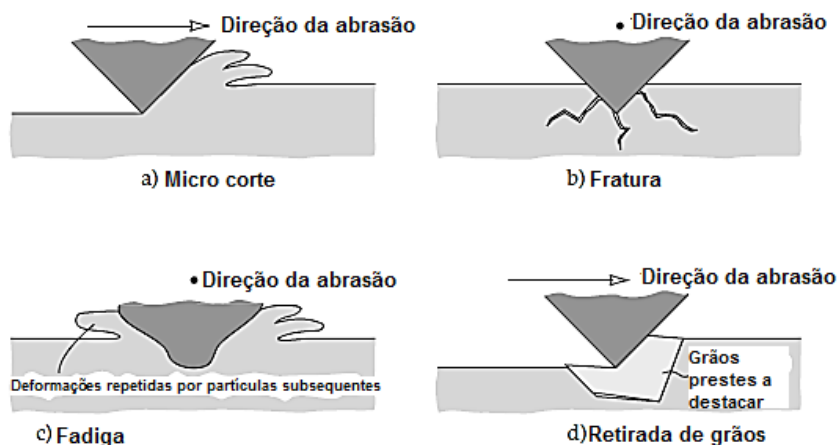
FONTE: ADAPTADO DE DAVIS (2001)

### 2.2.1. DESGASTE ABRASIVO

O desgaste abrasivo ocorre quando partículas duras ou protuberâncias deslizam ou são forçadas a se moverem contra e ao longo de uma superfície sólida com dureza igual ou maior, provocando a remoção ou degradação da superfície do material (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2014).

Segundo Stachowiak e Batchelor (2014), o desgaste abrasivo pode ocorrer devido a vários mecanismos, que podem atuar em conjunto, causando destruição da superfície. Os mecanismos apresentam características

diferentes, podendo remover o material por corte, fratura, fadiga e retirada de grãos, como mostra esquematicamente a Figura 6.



*FIGURA 6 – MECANISMOS DE DESGASTE ABRASIVO*

*FONTE: ADAPTADO DE STACHOWIAK; BATCHELOR (2014)*

Entre todos os problemas de desgaste que ocorrem nas indústrias, 50% são gerados pelo desgaste abrasivo (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2014). A base da resistência ao desgaste abrasivo dos materiais é a dureza e é geralmente reconhecido que os materiais duros permitem taxas de abrasão com menor velocidade do que os materiais mais macios. Porém, a dureza não deve ser o único critério de escolha do material resistente ao desgaste.

Vários estudos são realizados para avaliar a resistência de materiais e obter uma melhor compreensão quanto ao processo abrasivo existente em diversos campos, como a pesquisa feita por Xu; Vose; Stjohn (1993). Os autores estudaram os mecanismos de desgaste abrasivo, presentes em indústria de mineração, por meio de ensaios laboratoriais e de campo. É destacado que equipamentos de mineração utilizados para manusear materiais sólidos a granel podem apresentar danos severos, causados por abrasão. Nesse estudo, é apontada a importância de utilizar revestimentos resistentes ao desgaste para reduzir custos de manutenção.

Outro estudo sobre desgaste abrasivo em indústria de mineração foi realizado por Lin; Joseph; Curley (2017). Os autores afirmam que o desgaste abrasivo

reduz a eficiência operacional dos equipamentos, ocasionando uma perda significativa de produção devido à manutenção não planejada.

Buchanan; Shipway; McCartney (2007) avaliaram a taxa de desgaste abrasivo representando condições observadas em indústria de cana-de-açúcar. Os autores destacaram que, nesse setor, equipamentos sofrem desgaste em operação, causando perda de produtividade, além do alto custo para substituir os componentes desgastados.

O desgaste abrasivo também está presente em ferramentas industriais utilizadas para o processamento de plásticos, podendo reduzir a vida útil da ferramenta e interferir na qualidade do produto (BOBZIN *et al.*, 2016), ou mesmo em equipamentos de indústrias sucroalcooleiras, que apresentam condições críticas por estarem sujeitos à abrasão, como facas picadoras, responsáveis por paradas de manutenção para serem substituídas (LIMA; FERRARESI, 2009), e também em componentes industriais que trabalham em altas temperaturas, como na produção de aço ou na indústria química (VARGA, 2017).

### **2.2.2. DESGASTE EROSIVO**

O desgaste erosivo ocorre em diferentes máquinas industriais, provocando danos superficiais nos componentes. A erosão é causada, principalmente, pela colisão de partículas de deslizamento e pela ação de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos sobre a superfície do material, atuando como fonte de deterioração de componentes mecânicos de motores de aeronaves, equipamentos de processamento químico, entre outros (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2014; THAKUR; ARORA, 2013).

O tipo de erosão depende de diversos fatores (WHEELER; WOOD, 2005):

- Quanto ao impacto (operacionais): velocidade da partícula, ângulo de impacto, temperatura, número de partículas por unidade de área por unidade de tempo, corrosividade do meio;
- À partícula erosiva: tipo de material, tamanho, forma, densidade, dureza;
- Quanto ao material (superfície): tipo de material, morfologia, nível de tensões, dureza, densidade, rugosidade, tenacidade.

A erosão envolve diversos mecanismos de desgaste erosivo que são amplamente controlados pelo ângulo e velocidade de impacto, tipo e tamanho das partículas, como ilustra a Figura 7. Pesquisas são realizadas para uma melhor compreensão sobre os mecanismos de desgaste erosivo, como o estudo feito por Santana *et al.* (2012), que realizaram ensaios de desgaste erosivo para avaliar a resistência de revestimentos em diferentes ângulos de impacto, identificando a presença de possíveis mecanismos do desgaste erosivo.

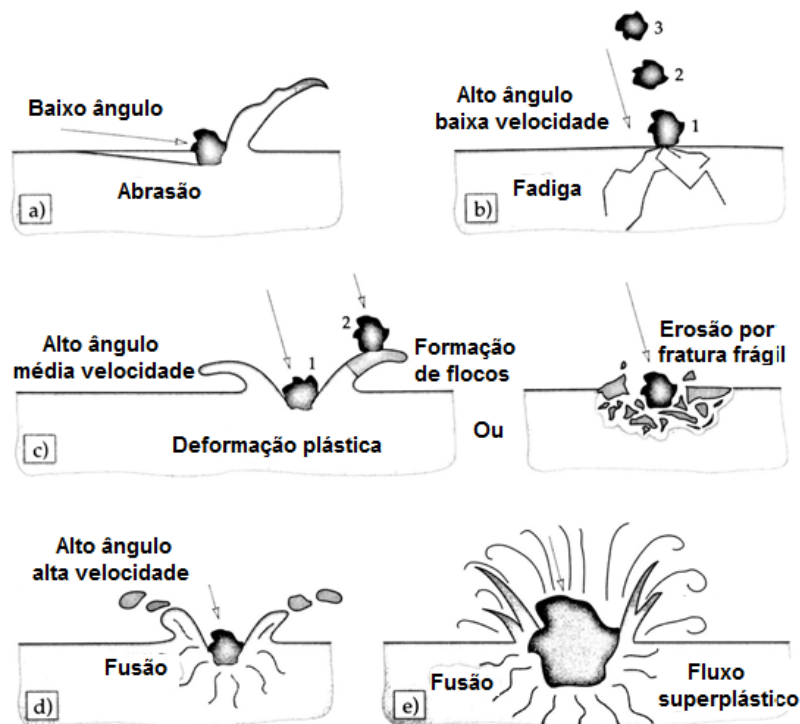


FIGURA 7 – POSSÍVEIS MECANISMOS DE DESGASTE EROSIVO  
 FONTE: ADAPTADO DE STACHOWIAK; BATCHELOR (2014)

Diversos processos industriais apresentam misturas de diferentes partículas sólidas, líquidas e gasosas, que podem ter contato com a superfície do material, causando erosão em equipamentos. Na indústria de petróleo e gás, partículas de areia, água, óleo e gás podem causar danos erosivos severos em máquinas e instalações de produção (ARABNEJAD *et al.*, 2015).

Mann *et al.* (2006) demonstraram que a utilização de revestimentos pode aumentar a resistência à erosão de componentes críticos da indústria petrolífera, resultando em significativa redução de custos.

A indústria de energia também apresenta fluxos de partículas que podem ocasionar erosão. Mann (2000) estudou o problema da erosão em estações hidrelétricas, causada por um fluido erosivo. O autor aponta que o desgaste erosivo é função de parâmetros como as propriedades do material base, velocidade e ângulo de impacto, dureza, tamanho e forma das partículas. Controlar esses parâmetros pode minimizar os efeitos da erosão, com menor remoção de material das máquinas e estruturas hidrelétricas, bem como o uso de revestimentos resistentes ao desgaste.

A presença do desgaste em diferentes setores industriais e os impactos econômicos que a degradação superficial de componentes causam, justifica a importância de estudar o desgaste. A seguir, são apresentados estudos sobre o custo do desgaste reforçando a necessidade de utilizar métodos para minimizar possíveis ações de degradação.

### **2.2.3. CUSTO DO DESGASTE**

O primeiro estudo relatado sobre o custo do desgaste foi feito por Jost, em 1966, em indústrias do Reino Unido. No relatório, foi reportado que, se houvesse a implementação de tecnologias tribológicas (incluindo o estudo do atrito, desgaste e lubrificação) na época, poderia ser economizado um valor de 515 milhões de libras, o que correspondia a 1,36% do PIB do Reino Unido naquele ano (JOST; SCHOFIELD, 1981).

Segundo Holmberg e Erdemir (2017), o estudo feito por Jost em 1966 foi considerado o principal contribuinte para a economia das indústrias do Reino Unido, na qual, após 10 anos da mitigação, foram economizados até 95% dos custos que eram gerados pelo desgaste, por meio da implantação de novas soluções para proteção contra o desgaste e outras ações tribológicas.

Outro estudo sobre o custo do desgaste foi realizado na Alemanha Ocidental, em 1976. O relatório mostrou que as perdas econômicas causadas pelo atrito e desgaste atingiam cerca de 10 bilhões de DM/ano, o que equivalia a 1% do PIB em 1975 (RESEARCH REPORT T76–38, 1976). Ainda, foi afirmado que cerca de 50% das perdas econômicas foram devidas ao desgaste abrasivo.

A perda estimada por causa do desgaste em diversos setores econômicos no Canadá, em 1986, foi de 3,913 bilhões de dólares por ano (SASTRI, 2015). Um relatório do Canadá, do *National Research Council* (NRC), concluiu que as principais indústrias do país poderiam ter economizado 22% de energia se houvesse a redução das perdas provocadas por desgaste em setores como papel e celulose, mineração, agricultura e nos serviços de transporte e eletricidade (MOLGAARD, 1984).

O desgaste gera custos de manutenção, além da redução de disponibilidade do equipamento e planta industrial, e isso justifica a necessidade de utilizar materiais resistentes e revestimentos de superfície (HURRICKS, 1972; HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017). Ainda, é apontado que a finalidade de revestimentos de superfície é alterar uma situação de desgaste existente de um tipo destrutivo para um tipo permissível, fornecendo uma camada superficial protetora para obter uma vida mais longa para o componente ou sistema.

A maioria dos estudos apresentados sobre o custo do desgaste destaca a importância da mitigação dos danos causados pelo desgaste em diversos setores e a utilização de métodos protetores, reforçando a necessidade de uma melhor compreensão desse processo de degradação por meio de estudos e análises práticas. Utilizar revestimentos com o objetivo de proteção de



superfícies contra o desgaste e, conseqüentemente, redução de custos trata-se de uma boa opção. É importante fazer uma correta seleção dos materiais e do método de aplicação dos revestimentos para garantir o aumento da resistência ao desgaste e, em geral, o aumento da eficiência do processo, tornando os componentes reconstruídos e/ou protegidos.

### 2.3. REVESTIMENTOS

Revestimentos de superfícies têm como finalidade diminuir a taxa de desgaste e aumentar a resistência à corrosão, podendo ainda ser utilizados em aplicações que requerem isolamento térmico e elétrico, além de compatibilidade biológica (DAVIS, 2004).

Os materiais utilizados como revestimentos podem ser metais/ligas, cerâmicas, polímeros e compósitos (SCHÜTZ *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2014). A finalidade de operação é que irá definir qual material será utilizado.

Revestimentos metal-cerâmicos (*cermets*) são aplicados em componentes metálicos industriais que requerem proteção contra o desgaste e corrosão, presentes em setores aeroespaciais, indústria petroquímica, entre outros (NAHVI; JAFARI, 2016). Um dos materiais mais utilizados como tais revestimentos protetores é o carboneto de tungstênio com cobalto (WC-Co), devido à excelente resistência ao desgaste que está relacionada à alta dureza dos carbonetos combinada com um nível significativo de ductilidade conferida pelo Co, o que faz ser amplamente utilizado em aplicações tribológicas, principalmente em condições severas de contato (NAHVI; JAFARI, 2016).

Porém, quando as superfícies de revestimentos de WC-Co passam por processos de oxidação e/ou tribo-oxidação, bem como por reações químicas (com fluidos metálicos), são formados e liberados no ambiente o trióxido de tungstênio ( $WO_3$ ) e o tetróxido de tricobalto ( $Co_3O_4$ ), classificados como óxidos que apresentam perigo à saúde humana (WOYDT *et al.*, 2016).

Nesse contexto, a pesquisa e desenvolvimento em ciência de revestimentos e tecnologia de superfície sustentam-se no aumento dos requisitos das indústrias para revestimentos de alto desempenho a um custo relativamente baixo, e no aumento da pressão regulatória para reduzir os resíduos perigosos (como o cromato hexavalente e os compostos orgânicos voláteis) que são produzidos em alguns tipos de revestimentos e resultam em poluição do ar e da água (MAKHLOUF; TIGINYANU, 2011). A busca por novos materiais de revestimentos e processos de aplicação que atendam os requisitos de operação aliados ao conceito sustentável é constante.

Existem vários métodos empregados para a aplicação de um revestimento em um substrato, como mostra a Figura 8, podendo as partículas estar no estado gasoso, solução ou fundido/semi fundido. A escolha do método de aplicação do revestimento depende principalmente da dimensão e tipo do substrato, do nível de adesão requerido, do material a ser aplicado, da disponibilidade e custo do equipamento (FAUCHAIS; HEBERLEIN; BOULOS, 2014).

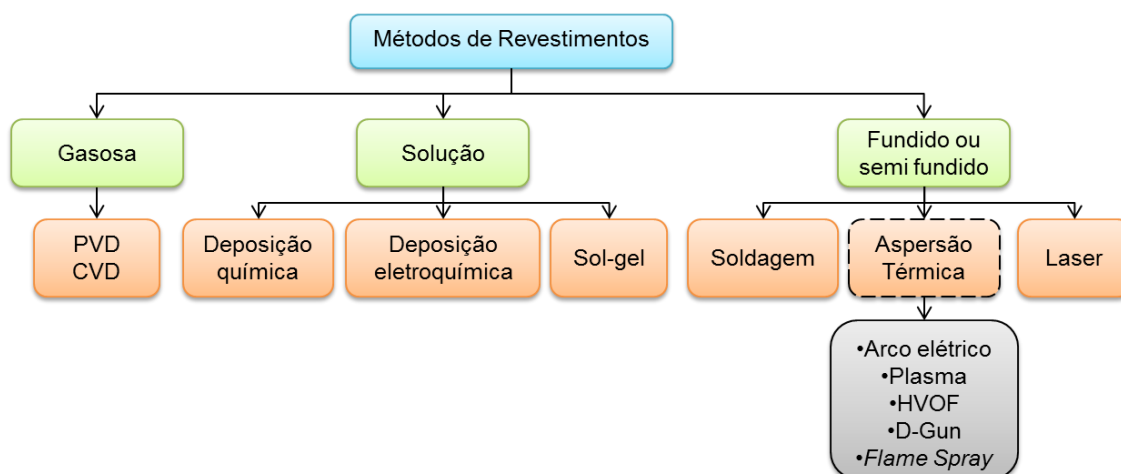


FIGURA 8 – MÉTODOS UTILIZADOS PARA APLICAÇÃO DE REVESTIMENTOS

FONTE: BASEADO EM HOLMBERG E MATTHEWS (2009)

Jazi (2012) afirma que revestimentos com espessura inferior a 20  $\mu\text{m}$  são aplicados por meio dos métodos PVD e CVD, para utilização em dispositivos ópticos e eletrônicos e ferramentas de corte. Ainda, segundo o autor, esses

métodos costumam ser de alto custo por requerer ambiente a vácuo e com limite de tamanho e forma do substrato. Já revestimentos superiores a 20  $\mu\text{m}$  até alguns milímetros de espessura, necessários quando o desempenho funcional depende da espessura da camada, como em revestimentos para barreira térmica (TBC), resistência à corrosão e ao desgaste, ou para restaurar partes de equipamentos industriais desgastados, são aplicados por meio de métodos como soldagem, deposição química ou eletroquímica e aspersão térmica (JAZI, 2012).

Dentre as diversas tecnologias de revestimento existentes atualmente, o processo de aspersão térmica apresenta a maior variedade de materiais que podem ser aplicados, de espessuras e possíveis características protetoras do revestimento (JAZI, 2012). Pesquisas nesta vertente crescem ano a ano em todo o mundo, envolvendo investimentos significativos em diversos setores industriais, além dos investimentos públicos nesta área (HERMAN; SAMPATH; MCCUNE, 2000; MATHEWS *et al.*, 2016; OLIVEIRA *et al.*, 2017).

#### **2.4. ASPERSÃO TÉRMICA**

Dentre os processos de obtenção de revestimentos, a aspersão térmica vem se destacando nos últimos anos por apresentar depósitos resistentes a processos de degradação. Quando comparada com outras tecnologias, a aspersão térmica apresenta menor custo, maior taxa de produção e menor impacto no meio ambiente, podendo substituir processos prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente (FAUCHAIS; HEBERLEIN; BOULOS, 2014; DAVIS, 2004).

Segundo Tan; Looney; Hashmi (1999), a aspersão térmica é um método econômico para restaurar a dimensão de componentes após a degradação induzida em operação e para obter superfícies resistentes ao desgaste e/ou à corrosão, sem distorcer as propriedades do material base.

Para Sampath (2010), o processo de aspersão térmica apresenta como principais vantagens: versatilidade em relação ao material de aplicação (metais, cerâmicas e polímeros na forma de arame, cordão e pó); capacidade de formar revestimentos em substratos de grande tamanho a temperaturas de substrato relativamente baixas; e capacidade de criar revestimentos espessos.

O processo de aspersão térmica se desenvolveu a partir do ano de 1910, por meio de experiências realizadas por uma equipe de pesquisadores orientada pelo engenheiro Max Ulrich Schoop, de Zurique, Suíça. Na época, o grupo de pesquisa liderado por Schoop apresentou o primeiro sistema de deposição, que consistiu de uma pistola de aspersão por arame, capaz de fundir o material metálico em chama oxiacetilênica, com alimentação uniforme por meio de jato de ar comprimido, resultando em um revestimento sobre uma superfície previamente preparada (LIMA; TREVISAN, 2007).

O avanço tecnológico trouxe o desenvolvimento de novos e melhores equipamentos e materiais para aspersão térmica, criando inúmeras oportunidades dentro da engenharia de superfície. É um método eficaz em termos de custo para preparar revestimentos amplamente utilizados em diversos setores, como aeroespacial, automotivo, indústria elétrica e eletrônica, aplicações médicas, papel e celulose, petróleo e indústrias químicas, fabricação de cerâmica e vidro e outros processos para proteção contra corrosão e desgaste (FAUCHAIS; HEBERLEIN; BOULOS, 2014).

Pawlowski (2008) define a aspersão térmica como um processo em que partículas fundidas, semifundidas ou sólidas são depositadas em um substrato previamente preparado.

Segundo Lima e Trevisan (2007), o material utilizado para aplicação dos revestimentos pode apresentar na forma sólida (cordão, arame ou vareta) ou em pó, nano ou micro estruturado. O equipamento utilizado no processo, chamado pistola de aspersão, utiliza gases combustíveis ou arco elétrico para gerar o calor sobre os materiais de aplicação que são acelerados por um gás ou ar comprimido, os quais impactam no substrato limpo e rugoso, formando

um depósito com alta aderência, por meio de ação mecânica, química, física ou uma combinação dessas. A Figura 9 apresenta um esquema do processo de aspersão térmica.

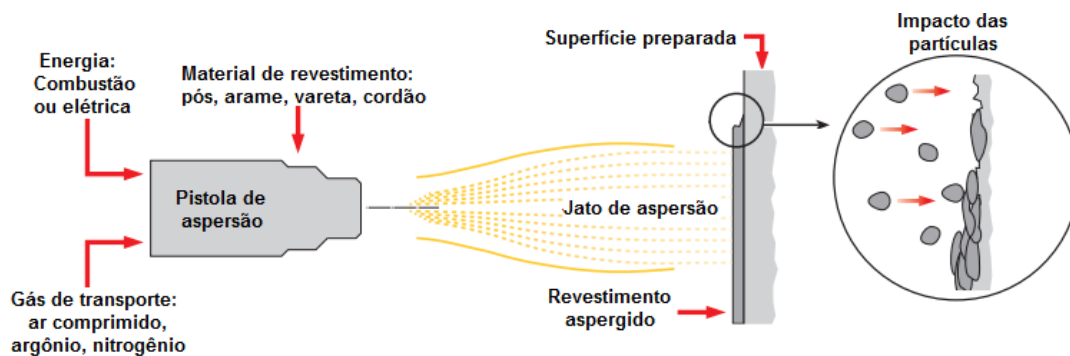


FIGURA 9 – ESQUEMA DE APLICAÇÃO DE REVESTIMENTO POR ASPERSÃO TÉRMICA

FONTE: ADAPTADO DE METCO (2016)

Os revestimentos aplicados por aspersão podem apresentar poros, óxidos e estruturas distintas que dependem do tipo de material de revestimento, do processo utilizado para deposição, na qual podem ser variadas a temperatura do processo e a velocidade das partículas, por exemplo. A seção transversal típica de um revestimento aspergido é ilustrada na Figura 10.

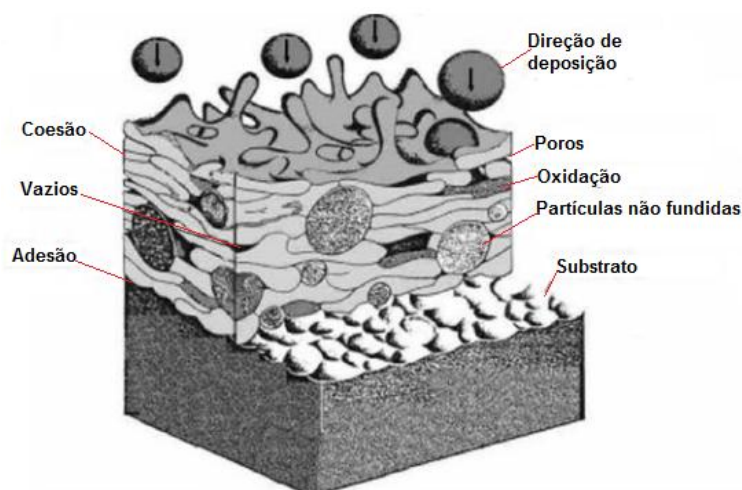


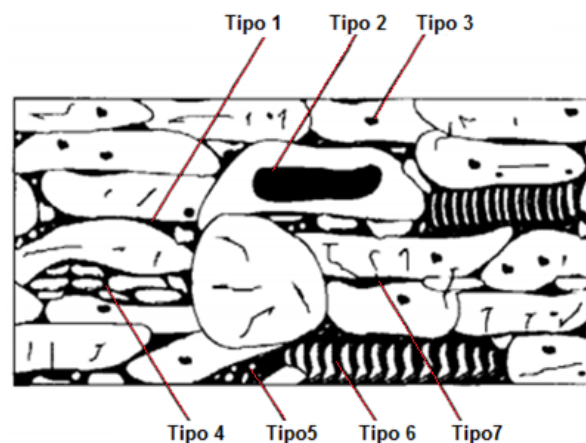
FIGURA 10 – ESTRUTURA LAMELAR DE UM REVESTIMENTO ASPERGIDO

FONTE: ADAPTADO DE MENDES (2010)

A porosidade é uma das propriedades mais importantes na aspersão térmica. A porosidade presente nos revestimentos pode permitir que substâncias líquidas ou gasosas penetrem até o substrato, acelerando o processo de degradação do metal base (PANOSSIAN, 2001).

A presença excessiva de poros no revestimento é considerada um fator crítico em relação à proteção do substrato; a formação de porosidade é controlada extensivamente pela temperatura e velocidade das gotículas. Vreijling (1998) classificou, com base na literatura, os tipos e as causas da porosidade, como mostra a Figura 11, seguida do Quadro 1.

Segundo Davis (2004), em alguns casos, a porosidade pode ser desejada, como em próteses de implantes médicos, em que 40% de porosidade são intencionalmente incluídos para permitir que a matéria óssea cresça no revestimento, acelerando a cicatrização do paciente e reduzindo o tempo de recuperação. A porosidade também é desejável em mancais lubrificados em uma faixa de 10 a 30% de porosidade no revestimento para que os lubrificantes possam se infiltrar.



*FIGURA 11 – TIPOS DE POROSIDADE QUE PODEM ESTAR PRESENTES NO REVESTIMENTO ASPERGIDO TERMICAMENTE*

*FONTE: ADAPTADO DE VREIJLING (1998)*

QUADRO 1 – TIPOS DE POROSIDADE E SUAS RESPECTIVAS CARACTERÍSTICAS

Tipo de porosidade	Características dos poros
1	Poros formado entre as lamelas, causado pela disposição de partículas separadas. Este tipo é relacionado com tamanho e forma das partículas e o tipo de material de aspersão.
2	A turbulência do fluxo de gás gera bolsões de gás, ocasionando este tipo de poro.
3	Bolha de gás, causada quando há dissolução do gás no metal fundido;
4	É causado pela desintegração de partículas sólidas proveniente do impacto.
5	Ocorre quando partículas parcialmente evaporadas sofrem condensação, geralmente contendo resíduos de pó.
6	Ocorre durante a solidificação do revestimento, formando uma morfologia texturizada, podendo surgir um rompimento da estrutura de revestimento.
7	Apresentam-se como micro trincas nas lamelas, originadas por solidificação, carga externa, resfriamento entre outros.

FONTE: BASEADO EM VREIJLING (1998)

A porosidade do revestimento é função das características das partículas, o grau de fusão das gotas aspergidas e o ângulo que impactam no substrato. O controle desses fatores pode ajudar a gerenciar os níveis finais de porosidade do revestimento. Mas, antes do controle da porosidade na aplicação do revestimento, é importante preparar a superfície que irá receber o depósito. A etapa de preparação das superfícies é de extrema importância para garantir a aderência adequada sobre o substrato e apresentar a resistência desejada, livre de impurezas residuais. A preparação é realizada seguindo três etapas (PAREDES; AMICO; D'OLIVEIRA, 2006):

- Limpeza: deve ser realizada para retirar qualquer corpo estranho presente na superfície que interfira na aspersão, como óleo, graxa, ferrugem e outros tipos de impurezas. Essa etapa deve garantir um substrato limpo por meio de processos químico, térmico ou mecânico. Os graus de limpeza segundo a norma ISO 8501 são Sa2, Sa2.1/2 e Sa3.
- Rugosidade superficial: são realizados processos de jateamento abrasivo ou mecânico antes da aspersão para gerar rugosidade superficial suficiente

para garantir uma ligação entre o revestimento e o substrato. Um dos principais jateamentos abrasivos é com o uso de óxidos inertes à base de alumínio garantindo superfícies rugosas e, conseqüentemente, excelente adesão do revestimento.

- Preaquecimento do substrato: essa etapa pode ser realizada utilizando a chama redutora da própria pistola de aspersão. Tem como finalidade retirar qualquer substância retida no substrato por meio da queima ou volatilização. Favorece a redução de tensões residuais que influenciam na adesão e coesão da camada. Ainda, podem interferir no desempenho do revestimento, quando se trata de resistência à corrosão ou oxidação.

Após a etapa de preparação superficial, deve-se conhecer o processo que irá realizar a aplicação do revestimento. Os processos de aspersão térmica podem ser classificados segundo diversos critérios: forma do material (pós, arames, varetas ou cordões flexíveis); aceleração das partículas (ar comprimido ou gás inerte); e aquecimento das partículas (combustão ou eletricidade). Fauchais; Heberlein e Boulos (2014) e Pawlowski (2008) classificam a aspersão térmica de acordo com o modo de geração dos fluxos das partículas fundidas ou semifundidas que ocorre por meio de gases de combustão ou por arco elétrico, como mostra a Figura 12.

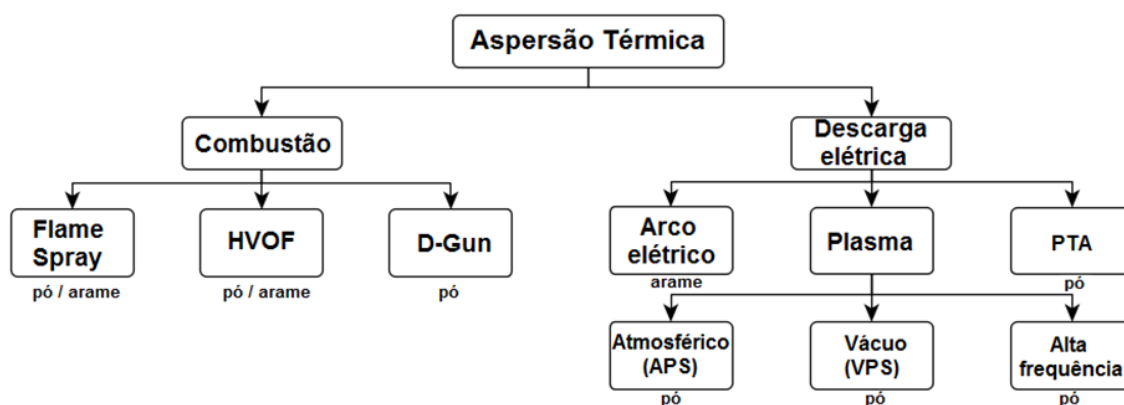


FIGURA 12 – CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS DE ASPERSÃO TÉRMICA

FONTE: ADAPTADO DE FAUCHAIS; HEBERLEIN; BOULOS (2014)



Os processos de aspersão apresentam diferentes temperaturas e velocidades, como mostra a Figura 13. Para Gomes (2016), a velocidade das partículas na aplicação é um fator importante para obtenção de camadas com estrutura densa, onde processos de maior velocidade, chamados supersônicos, como HVOF, HVOF, D-Gun e *Cold Spray* possibilitam a obtenção de revestimentos com maior densidade. Já processos com menor velocidade, como o *Flame Spray* e o Arco Elétrico, apresentam camadas com maior porosidade.

Conforme Cinca e Guilemany (2012), o processo de aspersão térmica apresenta diversas variáveis, como tamanho e velocidade das partículas, temperatura do processo, taxa de alimentação do pó, distância de aspersão, entre outros. O controle dessas variáveis garante a estrutura ideal do revestimento aplicado.

A escolha do método de aspersão é determinada pelas características do material de aplicação, requisito de desempenho do revestimento, economia e tamanho da peça a ser revestida (DAVIS, 2004). A Tabela 1 apresenta uma comparação de algumas características importantes dos processos de aspersão.

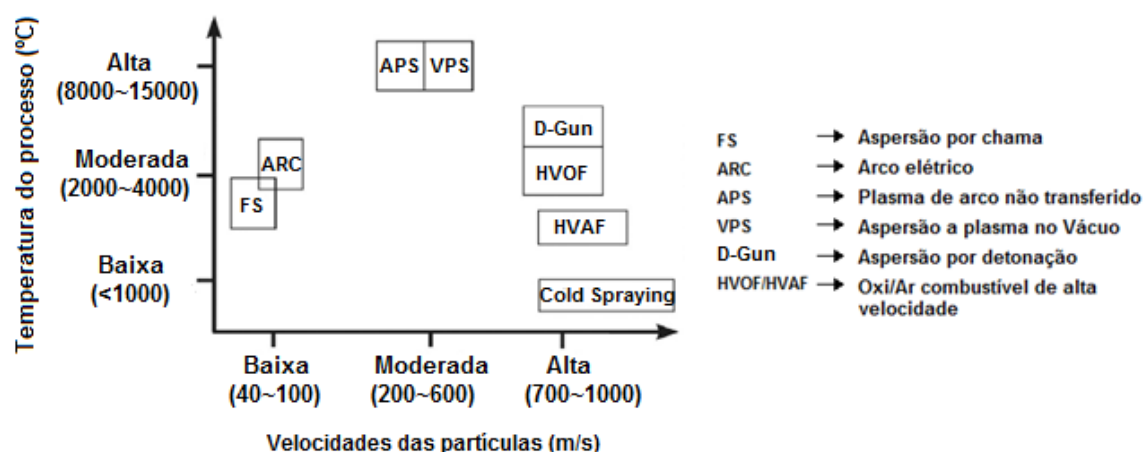


FIGURA 13 – APRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA COMBINAÇÃO DA TEMPERATURA DO PROCESSO E VELOCIDADE DAS PARTÍCULAS PARA OS DIFERENTES PROCESSOS DE ASPERSÃO TÉRMICA

FONTE: ADAPTADO DE BERGER (2015)

TABELA 1 – COMPARAÇÃO DOS PROCESSOS DE ASPERSÃO TÉRMICA

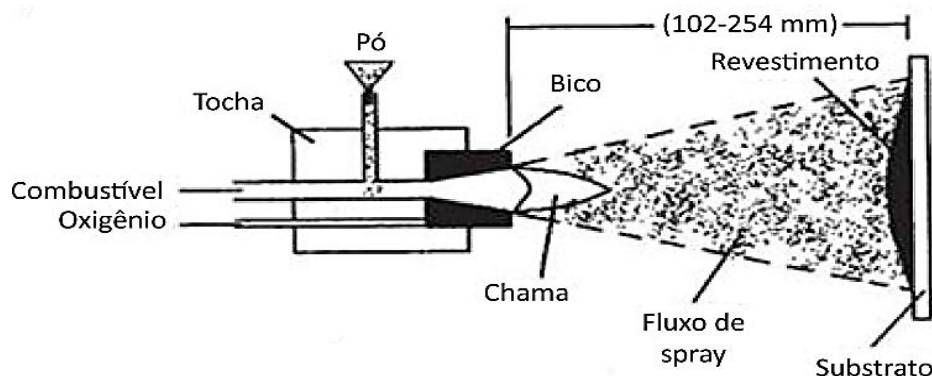
Processos	Temperatura da chama (°C)	Velocidade das partículas (m/s)	Resistência relativa adesiva (1 a 10)	Teor de óxido (%)	Custo relativo do processo (1 a 10)	Energia necessária (kW/kg)
Chama por pó	2200	30	3	6	3	11~22
Chama por arame	2800	180	4	4	3	11~22
HVOF	3100	610~1060	8	0,2	5	22~200
D-Gun	3900	910	8	0,1	10	220
Arco elétrico	5500	240	6	0,5~3	1	0,2~0,4
Plasma convencional	5500	240	6	0,5~1	5	13~22

FONTE: ADAPTADO DE DAVIS (2004)

#### - ASPERSÃO A CHAMA DE BAIXA VELOCIDADE – FLAME SPRAY

A aspersão a chama de baixa velocidade (*Flame spray*) é cronologicamente a primeira técnica de aspersão (PAWLOWSKI, 2008). Conforme Lima e Trevisan (2007), esse processo de aspersão utiliza o calor gerado da combustão proveniente da mistura de um gás combustível (acetileno ou propano) com o oxigênio para fundir o material de revestimento, que pode estar na forma de pó, vareta, arame ou cordão.

No processo, utilizando pó como material de aplicação, a alimentação do material (metal puro, liga, compósito, cerâmica, carboneto ou qualquer combinação destes) é, geralmente por gravidade, utilizando um funil ou alimentador de pó. As partículas são introduzidas na tocha por meio de um orifício central do bico da pistola, onde acontece o aquecimento através da chama oxicomustível, e o transporte do material até o substrato acontece por meio de um gás de arraste e do gás quente (FAUCHAIS; HEBERLEIN; BOULOS, 2014). A Figura 14 ilustra o esquema do processo *Flame Spray*, utilizando o pó como consumível.



*FIGURA 14 – ESQUEMA DE ASPERSÃO FLAME SPRAY UTILIZANDO MATERIAL NA FORMA DE PÓ*

*FONTE: LIMA E TREVISAN (2007)*

Durante a aspersão, a faixa de temperatura da superfície do substrato recomendada por Pawslowski (2008) deve ser entre 100 e 200 °C, para que as partículas apresentem boa aderência, formando um depósito adequado para as solicitações previstas. O tamanho das partículas do pó do material para aplicação como revestimento varia de 5 a 100  $\mu\text{m}$  (PAWSLOWSKI, 2008). A taxa de alimentação do pó pode variar de 50 a 100 g/min e a taxa de fluxo de gás de transporte deve ser entre 3 a 5 l/min (LIMA; TREVISAN, 2007).

A distância de aspersão deve estar na faixa de 120 a 250 mm (ESPALLARGAS, 2015). Geralmente, as velocidades do gás são abaixo de 100m/s, gerando velocidades de partícula de até 80 m/s (DAVIS, 2004). As temperaturas do jato de combustão são superiores a 2600 °C, sendo controladas ajustando a relação combustível/oxigênio (DAVIS, 2004).

Em relação à quantidade de poros presentes no revestimento, na aspersão por chama, a porosidade está em uma faixa de 10 a 20% (LIMA; TREVISAN, 2007). Em comparação com outros processos de aspersão, a aspersão por chama de pó apresenta revestimentos com menor resistência adesiva e coesiva, uma maior porosidade, devido à velocidade das partículas ser mais baixa que em outros processos (LIMA; TREVISAN, 2007).

Por meio do processo de aspersão térmica, podem ser aplicados diversos tipos de materiais para revestimentos. A seguir são descritas as principais

características do nióbio e do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , principal óxido de nióbio, que foi o material analisado neste trabalho como revestimento protetor.

## 2.5. NIÓBIO

O nióbio (Nb) é um metal descoberto pelo britânico Charles Hatchett, em 1801, que inicialmente o chamou de columbium, após análise de um minério chamado columbita. Foi confundido com o tântalo por esses elementos apresentarem características semelhantes. Posteriormente, em 1844, o alemão Henrich Rose identificou a diferença desses elementos e passou a chamar o metal de nióbio, em homenagem à deusa Niobe, filha de Tântalo, segundo a mitologia grega (GRIFFITH; MORRIS, 2003). Somente em 1950, a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) oficializou o nome do material para nióbio (GREENWOOD, 2003).

Na extração, o Nb não é encontrado na sua forma metálica, mas na forma de minerais, estando presente na maioria das rochas e minerais do tântalo. As principais jazidas do minério de nióbio no mundo estão localizadas no Brasil e no Canadá. Segundo dados do Departamento Nacional de Produção Mineral de 2016, o Brasil possui 98,2% das reservas mundiais de nióbio, os outros 1,8% pertencem ao Canadá e outros países. No Brasil, as reservas estão concentradas nos estados de Minas Gerais (Araxá e Tapira), Amazonas (São Gabriel da Cachoeira e Presidente Figueiredo) e Goiás (Catalão e Ouidor), sendo Araxá e Catalão as duas principais cidades que se destacam na produção de nióbio. Além de deter a maioria das reservas mundiais, o Brasil é o maior produtor mundial do nióbio, representando 93,7% da produção total do mundo em 2014 (BRASIL, 2016).

O nióbio apresenta versatilidade, vantagens econômicas, além de possuir alta disponibilidade em longo prazo (LIMA, 2010). É muito utilizado a fim de aumentar a resistência mecânica do aço sem alterar as propriedades do metal. Para isso, são adicionados em torno de 400 gramas de nióbio para cada

tonelada de aço. Uma vez que a quantidade de nióbio necessária para o aumento de resistência é comparativamente baixa, o microligamento de nióbio é utilizado na produção de aços de alta resistência para aplicações automotivas, considerada uma das abordagens mais eficientes em termos de custos para a engenharia automotiva (BHATTACHARYA, 2006; MOHRBACHER, 2006).

O nióbio pertence ao grupo de metais refratários, com elevado ponto de fusão (2468 °C), elevada resistência à corrosão e capacidade de formar camadas de óxidos protetores. As propriedades físico-químicas, apresentadas na Tabela 2, fazem com que o nióbio metálico seja aplicado em diversos campos (RANI *et al.*, 2014).

*TABELA 2 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO NIÓBIO*

Nº atômico	41
Massa atômica (g/mol)	92,906
Ponto de fusão (°C)	2468
Ponto de ebulição (°C)	4780
Estrutura cristalina	CCC
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	8,57
Condutividade térmica (W/m°C)	53,7
Coefficiente de expansão térmica (10 <sup>-5</sup> /°C)	0,73
Modulo de elasticidade (GPa)	102

*FONTE: BASEADO EM HAYNES (2014)*

As propriedades do nióbio atraem o interesse de engenheiros em diversas aplicações que necessitam de alta resistência à corrosão em diferentes meios, como em ácido nítrico, ácido naftênico, ácido sulfúrico, ácido crômico, sais e metais líquidos, (GRAHAM; SUTHERLIN, 2001), e em diversas aplicações de elevadas temperaturas (HEISTERKAMP; CARNEIRO, 2001), presentes na indústria automotiva, aeronáutica, petróleo e gás e indústrias químicas (LIMA, 2010), além de diversas aplicações no mercado eletrônico, em catalisadores, vidros ópticos e capacitores (ECKERT *et al.*, 2001).

Wojcik (2001) afirma que mais de 95% de todo o nióbio é utilizado como material de adição em ligas de aço e níquel. Apenas 1~2% é usado na forma de ligas à base de nióbio ou nióbio puro. Dentro dessa pequena porcentagem, a liga supercondutora de nióbio-titânio corresponde a mais da metade de todas as ligas de nióbio produzidas para alta temperatura e aplicações de resistência à corrosão.

Para consumo industrial, os principais produtos de nióbio utilizados são o ferronióbio, o pentóxido de nióbio, o nióbio metálico e as ligas de grau vácuo (LIMA, 2010). Mais de 90% da produção de nióbio é utilizada na indústria siderúrgica sob a forma de ferronióbio. O mercado do pentóxido de nióbio de alta pureza (>99,9%) ainda é muito pequeno, apesar de ser um material muito importante em áreas de alta tecnologia. Em 2000, cerca de 400~500 toneladas de pentóxido de nióbio de alta pureza foram utilizadas em todo o mundo. Desse total, destaca-se o Japão, que representou aproximadamente 40~50% do consumo; o resto do mundo representou 50~60% de consumo (OKADA, 2001; HEBDA, 2001).

As ligas de nióbio atraem a atenção de pesquisadores para uso em sistemas de materiais refratários, atendendo a capacidade de suportar altas temperaturas (< 2000 °C), como maior resistência em centenas de graus acima das superligas à base de níquel, por exemplo (MENON; MENDIRATTA; DIMIDUK, 2001). Porém, quando se aplica ligas à base de nióbio em temperaturas muito elevadas, seu uso é limitado por apresentar baixa resistência à oxidação.

O nióbio é caracterizado pela sua alta afinidade e energia de ligação ao oxigênio (HALBRITTER, 1987), sendo capaz de formar, espontaneamente, sobre o metal base, uma película de óxido, com baixa dissolução, não porosa e estável, e de espessura nanométrica, proporcionando alta resistência à corrosão em diversos meios que contém impurezas oxidantes (ROBIN, 2004). O diagrama de fases nióbio/oxigênio (Nb-O) é apresentado na Figura 15.

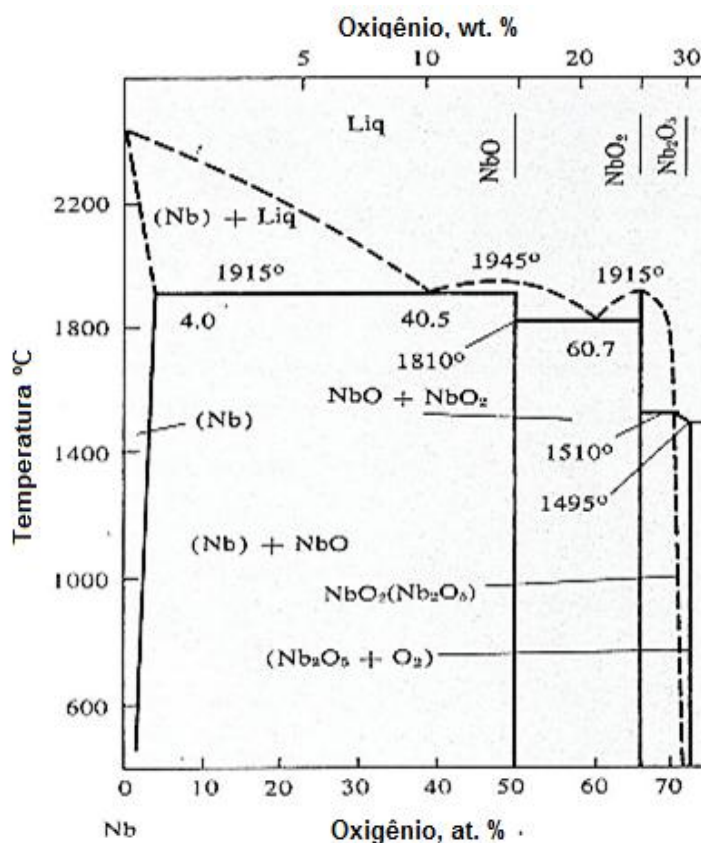


FIGURA 15 – DIAGRAMA DE FASES NIÓBIO / OXIGÊNIO  
 FONTE: ADAPTADO DE LYAKISHEV (1984)

A reação do nióbio com oxigênio modifica as propriedades mecânicas de tração e aumenta a dureza, como pode ser observado na Tabela 3. A introdução de oxigênio no nióbio faz com que haja um aumento significativo na força de ligação interatômica.

TABELA 3 – RELAÇÃO DA DUREZA DO NIÓBIO EM RELAÇÃO AO TEOR DE OXIGÊNIO

Teor de oxigênio (% em peso)	0,03	0,16	0,21	0,28	0,32	0,37	0,41	0,56
Dureza (HV)	87	194	208	248	280	315	330	390

FONTE: ADAPTADO DE LYAKISHEV (1984)

O tipo de óxido depende das condições a que o metal está exposto, podendo formar filmes de monóxido de nióbio (NbO), dióxido de nióbio (NbO<sub>2</sub>) ou pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (D'ALKAINE *et al.*, 1993).

Os diferentes filmes de óxidos de nióbio são formados de acordo com as seguintes reações (LUPTON; ALDINGER; SHULZE, 1983):



As características de cor, ponto de fusão e densidade dos óxidos são apresentadas na Tabela 4.

*TABELA 4 – PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS ÓXIDOS DE NIÓBIO*

Tipo de óxido	Coloração	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
NbO	Marrom escuro ou preto	1935	7,26
NbO <sub>2</sub>	Preto	1915	5,98
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Varia do branco ao preto	1490	4,95

*FONTE: ADAPTADO DE LYAKISHEV (1984)*

A Figura 16 apresenta o diagrama de equilíbrio potencial/pH do sistema nióbio/água (Nb-H<sub>2</sub>O), conhecido como diagrama de Pourbaix, a uma temperatura de 25 °C. O diagrama é um método gráfico que apresenta uma possibilidade de prever condições que podem ocorrer à corrosão, imunidade ou passivação (GENTIL, 2012).

As condições de estabilidade termodinâmica do sistema Nb-H<sub>2</sub>O são influenciadas pela presença de água e soluções aquosas, isentas de substâncias que formam complexos solúveis com o nióbio. A região denominada imunidade corresponde à estabilidade do nióbio metálico (Nb) e a região de passivação representa a estabilidade dos óxidos de nióbio.



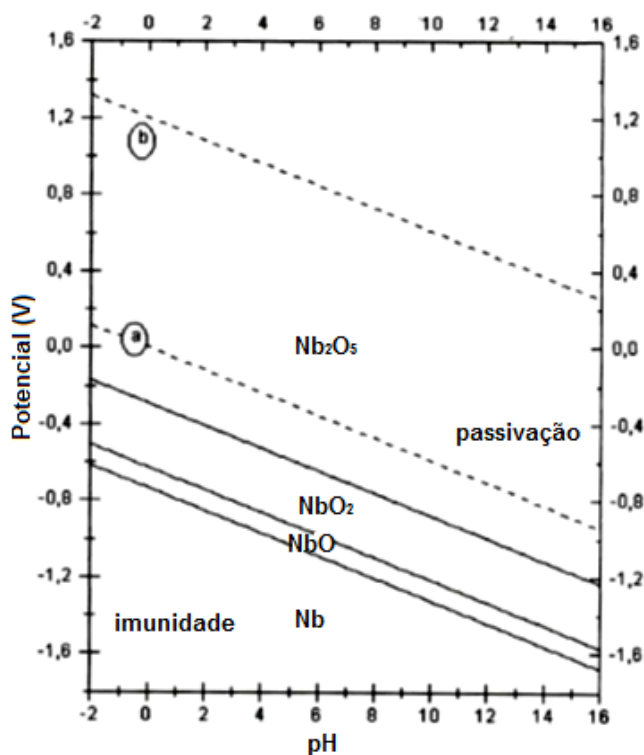


FIGURA 16– DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO POTENCIAL/pH PARA O SISTEMA Nb/H<sub>2</sub>O, 25°C

FONTE: ADAPTADO DE POURBAIX (1974)

Pode ser observado no diagrama que o dióxido de nióbio (NbO<sub>2</sub>) apresenta estabilidade na região abaixo da linha (a); porém, em presença de solução aquosa ácida, básica ou neutra, o NbO<sub>2</sub> tende a oxidar e formar o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Verifica-se o domínio do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em toda a faixa de pH e a tendência à passivação em meios oxidantes e redutores, ou seja, o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é o óxido mais termodinamicamente estável desse sistema.

O Nb puro e suas ligas têm como característica elevada resistência à corrosão em vários ambientes, devido a um filme de óxido de nióbio de passivação formado na superfície (HEISTERKAMP; CARNEIRO, 2001).

Segundo Nico; Monteiro; Graça (2016), os óxidos de nióbio, por possuírem diferentes propriedades, podem ser utilizados em diferentes aplicações tecnológicas, como células solares, condensadores eletrolíticos sólidos,

dispositivos fotossensíveis. Também pode ser aplicados como biomateriais em implantes metálicos (PAULINE; RAJENDRAN, 2017).

Portanto, as propriedades de resistência à corrosão e biocompatibilidade estão diretamente relacionadas à camada protetora de óxido que pode ser formada sobre a superfície do nióbio quando é exposto a ambientes contendo oxigênio (SOWA *et al.*, 2014).

#### - PENTÓXIDO DE NIÓBIO ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )

Entre os óxidos de nióbio, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é o material que vem chamando a atenção devido às suas características químicas e físicas únicas, como alta estabilidade química, propriedades que variam em função da sua rede cristalina e alta resistência à corrosão em meios ácidos e alcalinos (IDREES *et al.*, 2016; RANI *et al.*, 2014). O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é um dos principais óxidos de nióbio, apresentando resistência à corrosão e ao desgaste (GROBELNY *et al.*, 2016; KALISZ *et al.*, 2015).

As propriedades físicas do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , sendo material polimorfo, dependem da obtenção de fases cristalinas, como monoclinica (H- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), tetragonal (M- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), ortorrômbica (T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e pseudo-hexagonal (TT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), que são consideradas as mais comuns (RANI *et al.*, 2014; SCHÄFER; GRUEHN; SCHULTE, 1966). A fase cristalina H é termodinamicamente a mais estável, enquanto a fase TT é metaestável, podendo ser transformada para a fase H por meio de tratamento térmico apropriado (>1000 °C), como mostra a Figura 17 (KO; WEISSMAN, 1990).

Valencia-Balvín *et al.* (2014) destacam a importância de conhecer a estabilidade de fase e das energias de formação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , visto as diversas aplicações tecnológicas do material.

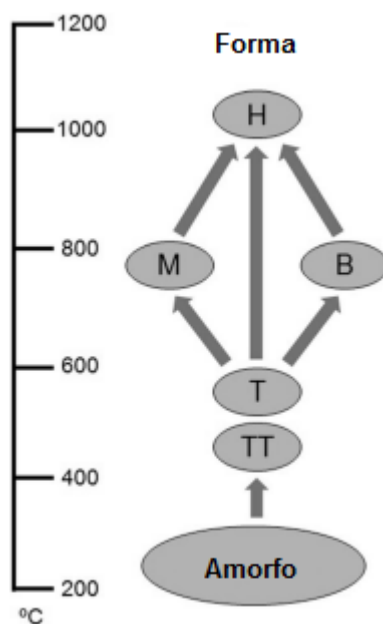


FIGURA 17 – MODIFICAÇÕES DE FASES DO  $Nb_2O_5$  EM FUNÇÃO DA MUDANÇA DE TEMPERATURA

FONTE: BASEADO EM KO; WEISSMAN (1990)

Por apresentar propriedades eletrônicas e ópticas, o pentóxido de nióbio tem sido amplamente estudado em sensores de gases (RANI *et al.*, 2013), catalisadores (PRASETYOKO *et al.*, 2005), dispositivos electrocrômicos (AEGERTER, 2001; AVELLANEDA; PAWLICKA; AEGERTER, 1998; MARUYAMA; ARAI, 1993), células solares (AEGERTER, 2001; BAREA *et al.*, 2011; LE VIET *et al.*, 2010a) e sistemas de vidro (SANGHI *et al.*, 2010; USHA *et al.*, 2015). Além disso, o óxido de nióbio apresenta alta resistência ao desgaste e à corrosão, estabilidade termodinâmica e biocompatibilidade (VELTEN *et al.*, 2004), ampliando as aplicações da engenharia para uso como biomateriais em aplicações ortopédicas (PAULINE; RAJENDRAN, 2014).

Amaravathy *et al.* (2014) avaliaram o revestimento de  $Nb_2O_5$  para aplicações biomédicas visando a substituir materiais metálicos que apresentam limites de aplicação por serem susceptíveis à corrosão e ao desgaste. Os autores constataram que o óxido de nióbio sobre o magnésio apresentou

biocompatibilidade, facilitando a formação de hidroxiapatita, além de proteger a superfície, reduzindo consideravelmente a taxa de corrosão.

Silva *et al.* (2015) estudaram o comportamento do pentóxido de nióbio em aplicações odontológicas. No estudo, foram avaliadas as propriedades físico-químicas e biológicas do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  como agente radiopacificador (característica importante para diferenciar o material de estruturas anatômicas adjacentes, como osso e tecido dentário) em materiais à base de silicato de cálcio. Como resultado, o material se mostrou biocompatível, apresentando propriedades adequadas à aplicação como agente radiopacificante e com tempo de endurecimento superior, em comparação com o agregado trióxido mineral (MTA) contendo óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), que é um material muito utilizado na odontologia.

Outro campo de aplicação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é no desenvolvimento de dispositivos baseados em baterias de lítio (AEGERTER, 2001) e supercapacitores, para armazenamento de energia sustentável com estabilidade em longo prazo, ciclo de vida muito prolongado, cumprindo as restrições ambientais e potenciais de operação segura (RANI *et al.*, 2014).

Por apresentar baixa condutividade elétrica, a maioria das aplicações do óxido de nióbio é focada em baterias de lítio de baixa voltagem (LE VIET *et al.*, 2010b), com poucas aplicações em supercapacitores, como mostram Kim *et al.* (2017). Nesse estudo, os autores aplicaram o pentóxido de nióbio em supercapacitores híbridos (HSC - *Hybrid Supercapacitor*), utilizando o carbono como agente condutivo para resolver o problema de baixa condutividade elétrica do óxido.

Liu *et al.* (2016) utilizaram pó de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , apresentando morfologia de nanotubos obtida por anodização eletroquímica, no desenvolvimento de filmes de óxido em células solares sensibilizadas por corantes (DSSC - *dye sensitized solar cell*), que oferecem o potencial de geração de energia limpa, confiável e econômica. Como resultado, a célula solar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentou melhor desempenho, com alta tensão de circuito aberto e longa vida útil dos elétrons,

quando comparada com a célula de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), comumente utilizada em DSSC.

Em aplicações que requerem proteção contra a corrosão em superfícies metálicas, revestimentos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  são uma boa opção, por apresentarem alta resistência corrosiva, sem modificar características como ductilidade e tenacidade do aço (RODRIGUES *et al.*, 2014).

O pentóxido de nióbio, por se apresentar quimicamente inerte a agentes corrosivos, é considerado uma excelente opção para reduzir custos na proteção de equipamentos industriais e de implantes metálicos por meio de aplicações de revestimentos. Vários métodos de deposição podem ser usados para produzir camadas protetoras à base de óxido de nióbio, como técnicas de sol-gel (PREMKUMAR *et al.*, 2018), deposição química em fase de vapor (SILVEIRA *et al.*, 2012), métodos de deposição física em fase de vapor (PILLIS *et al.*, 2016; RAMÍREZ *et al.*, 2010) e aspensão térmica (MIRANDA; CARVALHO; PEREIRA, 2010; REGIS JR. *et al.*, 2012; CONDE, 2014).

### 3. ABORDAGEM METODOLÓGICA

Este capítulo apresenta a abordagem metodológica utilizada no desenvolvimento da pesquisa. Os itens a seguir descrevem a classificação desta pesquisa, os procedimentos experimentais e os ensaios realizados.

#### 3.1. CLASSIFICAÇÃO DA PESQUISA

Segundo Prodanov e Freitas (2013), a Pesquisa Científica deve ser sistemática, metódica e crítica, visando a obter conhecimentos científicos de um ou mais aspectos do assunto em estudo e o seu produto deve contribuir para o avanço do conhecimento humano.

Para o desenvolvimento do trabalho, esta pesquisa foi classificada quanto a sua natureza, sua maneira de abordar o problema, seus objetivos e os procedimentos técnicos utilizados (GIL, 2002). O Quadro 2 apresenta uma melhor visualização do enquadramento da pesquisa.

QUADRO 2 – CLASSIFICAÇÃO DA PESQUISA

<b>Classificação</b>	<b>Característica</b>
Quanto à natureza	<b>Aplicada</b>
Quanto à abordagem	<b>Quantitativa</b>
Quanto aos objetivos	<b>Explicativa</b>
Quanto ao procedimento	<b>Experimental</b>

Quanto a sua natureza, esta pesquisa foi classificada como aplicada por avaliar a resistência do material óxido de nióbio por meio de ensaios de corrosão e desgaste, gerando conhecimentos voltados para aplicações práticas (PRODANOV; FREITAS, 2013).

Quanto à forma de abordar o problema, esta pesquisa foi classificada como quantitativa, em que os resultados obtidos nos diversos ensaios serão descritos em números para, posteriormente, analisá-los e classificá-los, utilizando métodos e técnicas estatísticas (GODOY, 1995).

A pesquisa, quanto aos objetivos, foi classificada como explicativa. Na pesquisa explicativa, fatores como o meio que os equipamentos industriais estão expostos foram estudados para entender de que forma tal condição contribui na ocorrência dos fenômenos de degradação. Pelo fato de explicar a razão, o porquê das coisas, esse tipo de pesquisa é a que mais aprofunda o conhecimento da realidade (GIL, 2002).

Na pesquisa, o objetivo é proporcionar maior familiaridade com o tema em estudo, ou seja, facilitar a compreensão de como o uso dos revestimentos estudados pode minimizar possíveis falhas causadas por desgaste e corrosão em equipamentos industriais.

Quanto ao procedimento, que se refere à maneira pela qual são obtidos os dados utilizados no estudo, esta pesquisa é experimental. Serão realizados ensaios de corrosão e desgaste, com o objetivo de simular ambientes agressivos em que os componentes estão sujeitos. Serão observados os efeitos após os ensaios em estudo para analisar o comportamento dos revestimentos, avaliando a resistência do material.

Prodanov e Freitas (2013) afirmam que a pesquisa experimental é caracterizada por a manipulação direta das variáveis relacionadas com o objeto de estudo, proporcionando a análise da relação entre as causas e os efeitos de determinado fenômeno.

### 3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste tópico, são apresentadas as etapas referentes à parte experimental do trabalho, onde são descritos os materiais, equipamentos e procedimentos utilizados para obtenção das amostras e execução dos ensaios. Foram utilizados 4 corpos de prova para cada ensaio, realizados aleatoriamente em relação a suas espessuras.

O fluxograma da Figura 18 apresenta os ensaios realizados no procedimento experimental, bem como as amostras com suas dimensões especificadas, as variáveis de influência (podem ser manipuladas para verificar a influência que exercem sobre o resultado) e as variáveis de resposta (resultados obtidos após cada ensaio).

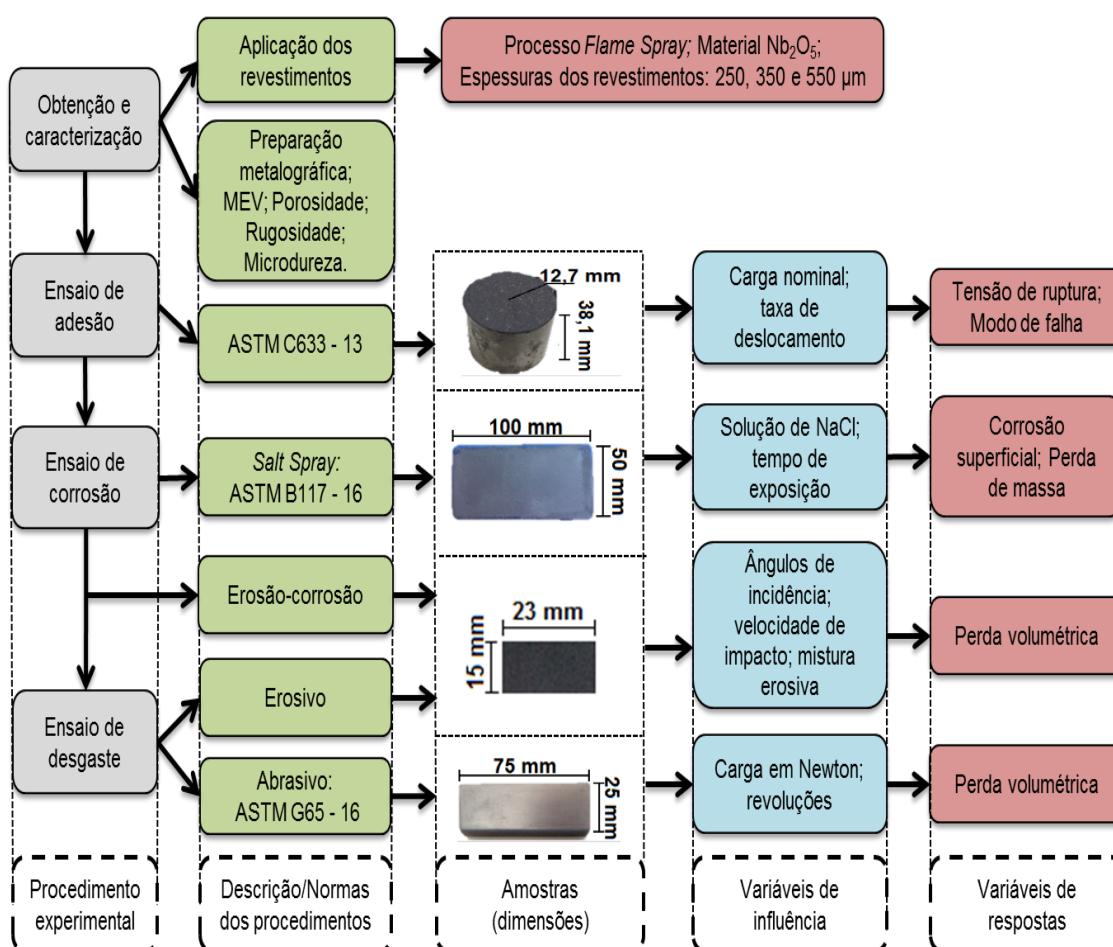


FIGURA 18 – ETAPAS REALIZADAS NO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL



### 3.2.1. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

Nesta primeira etapa do procedimento experimental é descrito como foi realizada a aplicação dos revestimentos, seguido da caracterização das amostras mediante análises de MEV, medições de porosidade, rugosidade e microdureza. Logo após, são descritos as avaliações quanto a resistência à corrosão por meio do ensaio normalizado de névoa salina (*Salt Spray*), ao desgaste abrasivo (ASTM G65-16), o desgaste erosivo e quanto à erosão-corrosão.

#### 3.2.1.1. APLICAÇÃO DO REVESTIMENTO $Nb_2O_5$ POR *FLAME SPRAY*

Para o desenvolvimento deste trabalho, o material de revestimento utilizado foi o pentóxido de nióbio na forma de pó, fabricado pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração), empresa localizada em Araxá, Minas Gerais. A composição química do  $Nb_2O_5$  é apresentada na Tabela 5.

TABELA 5 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PÓ DE PENTÓXIDO DE NIÓBIO

Elemento	Concentração
<b><math>Nb_2O_5</math></b>	<b>99,1%</b>
Ta	914 ppm
K	607 ppm
Ti	450 ppm
Fe	318 ppm
Si	278 ppm
Al	192 ppm
P	21 ppm
Na	14 ppm
C	<15 ppm
S	14 ppm

Na obtenção dos corpos de prova, foram utilizados substratos de aço carbono AISI 1020, considerado um material de baixo custo e comumente utilizado na indústria. A composição química do aço AISI 1020 está indicada na Tabela 6.

TABELA 6 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO AISI 1020

Elemento	C	Mn	P máx.	S máx.	Fe
Concentração (% em peso)	0,18 a 0,23	0,30 a 0,60	0,04	0,05	Balanço

A preparação dos substratos de aço e aplicação dos revestimentos foi realizada pela empresa OPT Brasil, localizada na cidade de Santo Antônio de Posse, SP, reconhecida por contribuir no desenvolvimento de pesquisas relacionadas à engenharia de superfícies.

Primeiramente, foi realizada a preparação das amostras por meio de limpeza dos substratos com jateamento ao metal branco, grau de limpeza Sa3, conforme Norma ISO 8501-1 (2007), com o objetivo de retirar possíveis vestígios de graxa, óleo ou outro tipo de sujeira que prejudique a aplicação dos revestimentos. Os substratos de aço foram submetidos ao jateamento abrasivo com óxido de alumínio, utilizando pistola de bico de 6 mm, a uma pressão de 101,5 Psi e distância de jateamento de 100 mm. A função do jateamento é remover qualquer tipo de impureza e conferir uma rugosidade ao substrato, garantindo forte ligação mecânica entre a camada de ligação (*bond coat*) e o metal base, para posteriormente receber o revestimento de óxido de nióbio. A composição química do óxido de alumínio é mostrada na Tabela 7.

TABELA 7 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ÓXIDO DE ALUMÍNIO UTILIZADO NO JATEAMENTO ABRASIVO

Elemento	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
Concentração (% em peso)	99,42	0,03	0,43

Após os substratos passarem pelo jateamento abrasivo, foi aplicada uma camada de ligação de NiAl (Metco 450NS). A composição do material está indicada na Tabela 8. A função dessa camada é criar uma rugosidade para fornecer uma melhor adesão do revestimento Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com o substrato de aço carbono, diminuindo as tensões residuais. Normalmente, a espessura da camada de ligação varia entre 60 a 160 µm (DAVIS, 2004). Neste trabalho,

durante a aspersão da base NiAl, foram realizados dois passes cruzados, obtendo camadas em torno de 50  $\mu\text{m}$ .

*TABELA 8 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL METCO 450NS UTILIZADO COMO CAMADA DE LIGAÇÃO*

Elemento	Níquel, Ni	Alumínio, Al	Outros
Concentração (% em peso)	94,01	4,65	1,34

Após todo o processo de limpeza e aplicação das camadas de ligação, as amostras foram submetidas à etapa de aplicação do revestimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . O processo utilizado para aplicação dos revestimentos foi a aspersão térmica a chama convencional, ou *Flame Spray*. Esse processo é considerado de baixo custo operacional e fácil aplicabilidade.

Para a deposição dos revestimentos, foi utilizada uma pistola de aspersão TeroDyn System 2000 - Eutectic Castolin, com reservatório para material em pó, como mostra a Figura 19. O ângulo de aspersão foi de 90°, ou seja, o bico da pistola ficou perpendicular ao substrato, a uma distância de 120 mm, durante a aplicação da camada protetora.



*FIGURA 19 – PISTOLA DE ASPERSÃO FLAME SPRAY COM MATERIAL EM PÓ*

Foram obtidos revestimentos com espessuras de 250, 350 e 550  $\mu\text{m}$ . Inicialmente, foram feitas 2 aplicações de 6 passes cada, obtendo

revestimentos com espessura final em torno de 250  $\mu\text{m}$ . Para obter revestimentos com espessura final em torno de 350  $\mu\text{m}$ , foram feitas 3 aplicações de 6 passes cada. Por fim, foram realizadas 5 aplicações de 6 passes cada, conferindo revestimentos com espessura final de aproximadamente 550  $\mu\text{m}$ . Os parâmetros utilizados durante a aplicação das camadas estão presentes na Tabela 9.

**TABELA 9 – PARÂMETROS UTILIZADOS NA ASPERSÃO DO REVESTIMENTO  $\text{Nb}_2\text{O}_5$**

Taxa de alimentação	25 g/min
Distância de aspersão	120 mm
Pressão do oxigênio	38 Psi
Pressão do acetileno	60 Psi
Ar comprimido	60 Psi
Velocidade de aspersão	140 mm/s

Após a aplicação dos revestimentos, foram realizadas etapas de caracterização das amostras revestidas, incluindo medições de rugosidade e preparação metalográfica (corte, embutimento e polimento) para análises da microestrutura por MEV, porosidade e medições de microdureza.

### **3.2.1.2. PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA**

Para realização das análises por MEV e medição da microdureza, as amostras foram embutidas e polidas. As amostras foram cortadas na seção transversal do revestimento, utilizando o equipamento cortadeira metalográfica (*Cut-off*) Panambra Struers, modelo Mesotom, no Laboratório de Materiais da UNIMEP. Os cortes foram feitos por compressão, para evitar o possível destacamento do revestimento do substrato. Foi utilizado um disco diamantado Arotec, de diâmetro 200 mm e espessura de 1,6 mm.

Em seguida, as amostras cortadas foram embutidas em uma resina sintética (baquelite), utilizando uma embutidora a quente Panambra Struers, modelo TempoPress 2. As amostras embutidas foram lixadas em uma lixadeira Arotec, modelo APL – 4D, utilizando sequencialmente as lixas: 220, 320, 400, 600 e 1200 mesh, rotacionando 90° ao avançar para a próxima lixa, visando à remoção de danos provenientes do corte das amostras e a eliminação de riscos de maior profundidade presentes na superfície. Finalmente, na etapa de polimento, utilizou-se pasta de diamante Tipo S com granulometria de 0,25 µm para obtenção de superfícies isentas de marcas que interfiram nas análises.

### 3.2.1.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A análise por MEV no revestimento foi feita por meio de um microscópio ZEISS modelo EVO MA15 (Figura 20), do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LabMEV) da UNICAMP.

Por meio da MEV, a morfologia dos revestimentos foi analisada, sendo possível visualizar poros, trincas e óxidos presentes nas camadas aspergidas. Foi realizada a medida da espessura das camadas e feita análise por Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS - *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*), para identificar a composição química da amostra em pontos específicos da microestrutura.

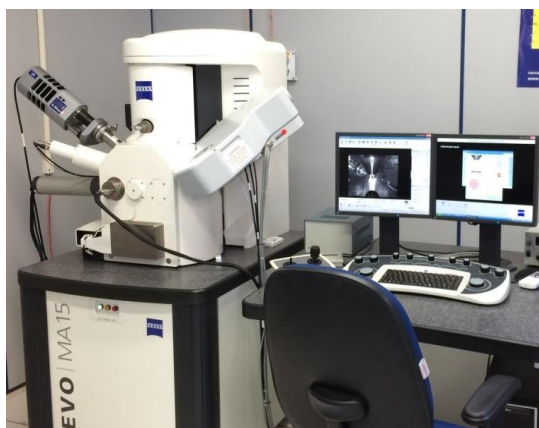


FIGURA 20 – MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA UTILIZADO PARA ANÁLISE MICROESTRUTURAL DOS REVESTIMENTOS (FONTE: UNICAMP, 2017)

### 3.2.1.4. POROSIDADE DO REVESTIMENTO

Para caracterizar a quantidade de poros e sua distribuição percentual dentro do revestimento ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NiAl}$ ), utilizou-se a técnica de análise de imagem (DESHPANDE *et al.*, 2004), que consiste de uma metodologia de processamento digital das imagens metalográficas realizadas no MEV.

Inicialmente, as imagens metalográficas foram convertidas em imagens binárias (p / b), como mostra a Figura 21. As áreas e a distribuição dos poros dentro da imagem do MEV foram determinadas. A variação da área de poros foi determinada com a altura (espessura) em intervalos de  $0,5 \mu\text{m}$  em todas as áreas da imagem. Por fim, foram obtidos valores percentuais da porosidade dos revestimentos.

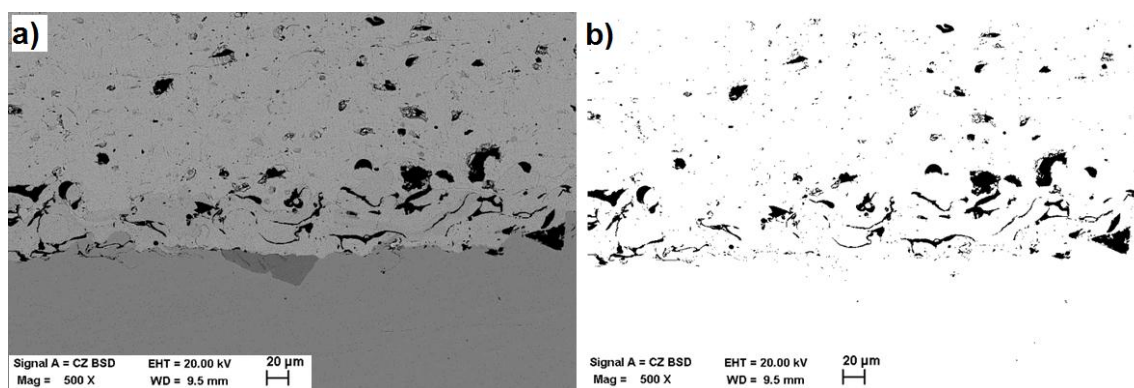


FIGURA 21 – ESQUEMA DA ANÁLISE DE POROSIDADE: A) IMAGEM METALOGRÁFICA; B) CONVERTIDA EM IMAGEM BINÁRIA (P/B)

### 3.2.1.5. RUGOSIDADE

Os principais parâmetros utilizados para avaliação da rugosidade são: rugosidade média ( $R_a$ ), rugosidade média parcial ( $R_z$ ) e máxima distância do pico e vale ( $R_y$ ).

Neste trabalho, foi utilizado o parâmetro  $R_a$  para realizar as medições da rugosidade dos revestimentos. O equipamento usado foi um Rugosímetro eletromecânico – Mitutoyo, Sufitest – 211, apresentado na Figura 22, juntamente com o arranjo para medição, do Laboratório de Metrologia da

UNIMEP, Campus Santa Bárbara d'Oeste. Os revestimentos passaram por uma etapa de acabamento superficial, por meio de lixamento (600 mesh), para obter superfícies com menor rugosidade apropriadas aos ensaios de desgaste.

A rugosidade da superfície se refere a regiões com irregularidades formadas por picos e vales. Para realizar a medição, é necessário definir a altura ou profundidade média dessas irregularidades em um pequeno comprimento chamado *cut-off* ( $l_e$  – comprimento da amostragem). A norma ABNT NBR ISO 4288 (2008) recomenda valores para o comprimento de amostragem de acordo com a rugosidade que a superfície apresenta. A Tabela 10 apresenta os parâmetros recomendados para medição da rugosidade.

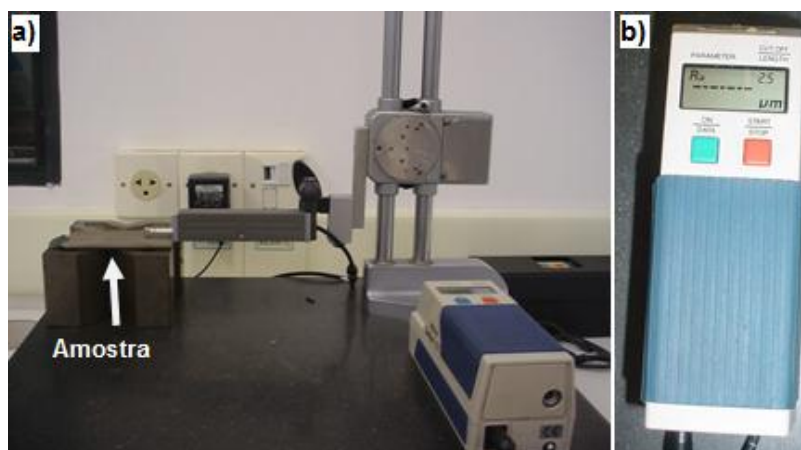


FIGURA 22 – EQUIPAMENTO PARA MEDIÇÃO DE RUGOSIDADE DOS REVESTIMENTOS: A) ARRANJO PARA MEDIÇÃO DE RUGOSIDADE; B) RUGOSÍMETRO MITUTOYO

TABELA 10 – VALORES RECOMENDADOS PARA COMPRIMENTO DE MEDIÇÃO

Rugosidade $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	Comprimento de amostragem $l_e$ (mm)	Comprimento de medição $l_m$ (mm)
$R_a \leq 0,02$	0,08	0,40
$0,02 < R_a \leq 0,1$	0,25	1,25
$0,1 < R_a \leq 2$	0,80	4,00
$2 < R_a \leq 10$	2,50	12,50
$10 < R_a$	8,00	40,00

FONTE: ADAPTADO DE ABNT NBR 4288 (2008)

### 3.2.1.6. MICRODUREZA

As medidas de microdureza da camada foram realizadas utilizando um microdurômetro marca Shimadzu, modelo HMV 2T, mostrado na Figura 23.

No ensaio de dureza, é utilizada a penetração estática, onde uma esfera (cone de diamante ou pirâmide com base quadrada) é forçada, por meio de uma carga aplicada, para dentro do material analisado, e a medida de dureza é fornecida pela área da profundidade de penetração.

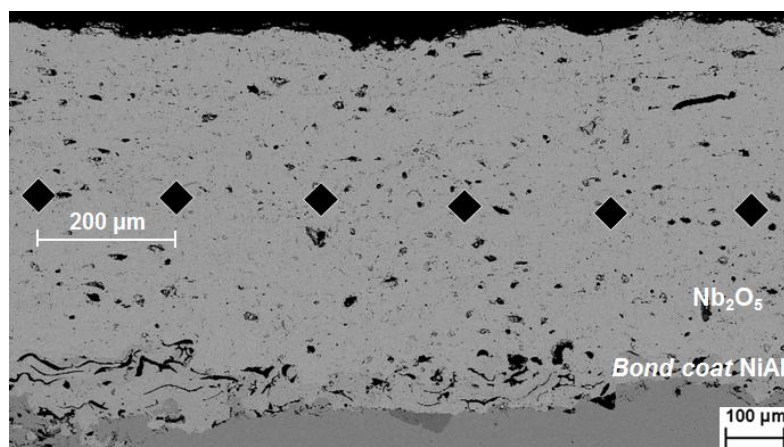


*FIGURA 23 – MICRODURÔMETRO SHIMADZU UTILIZADO PARA MEDIÇÃO DE MICRODUREZA DOS REVESTIMENTOS*

Para realização das medidas de microdureza, as amostras foram embutidas e polidas, de acordo com a Norma DIN 50133, na qual foi utilizada uma pirâmide de diamante de base quadrada e uma carga de 50 g ( $HV_{0,05}$ ) em um tempo de 15 segundos.

As seis medidas de microdureza Vickers foram realizadas ao longo da seção transversal dos revestimentos, em intervalos de 200  $\mu\text{m}$  entre as penetrações, como mostra o esquema da Figura 24.





*FIGURA 24 – IMPRESSÕES DE MICRODUREZA AO LONGO DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO*

### **3.2.2. ENSAIO DE ADESÃO**

Após análise estrutural, foi avaliada a adesão dos revestimentos, seguindo a norma ASTM C633-13. Do ponto de vista industrial, a adesão é considerada a propriedade mais importante de um revestimento. Para medir a resistência da ligação entre um revestimento aplicado por aspersão térmica e um substrato, são utilizados ensaios de adesão à tração, que são realizados como um meio de controle de qualidade ou como método de inspeção.

Neste trabalho, foi realizado um ensaio de adesão à tração seguindo a norma ASTM C633-13 (2013). Os quatro corpos de prova utilizados foram cilíndricos com diâmetro de 25,4 mm. A norma propõe a junção do corpo de prova que contém a camada aspergida com uma contraparte de dimensões iguais, em aço AISI 1020. A junção é feita utilizando um adesivo, que deve possuir alta resistência ao cisalhamento. Após a cura do adesivo, o dispositivo é montado no equipamento de tração e ajustada uma velocidade de deslocamento entre 0,013 e 0,021 mm/s, até que haja a separação dos corpos de prova. Para isso, foi necessário fabricar um dispositivo de compensação para aplicação da carga de tração, como mostra a Figura 25.

A Figura 26 apresenta esquematicamente os diferentes modos de fratura geralmente encontrados em ensaios de resistência à tração de revestimentos aplicados por aspersão térmica.

Para este trabalho, foi utilizado o adesivo epóxi Scotch Weld DP-470 de dois componentes, de marca 3M, que possui resistência nominal ao cisalhamento de 31 MPa (4500 psi). Foi utilizado um aplicador e bico misturador específico para aplicação do adesivo sobre a superfície do cilindro de aço AISI 1020, que, posteriormente, foi unido concentricamente com o outro cilindro contraparte, sem revestimento.

Os corpos de prova unidos com o adesivo foram posicionados em um suporte que facilita a etapa de junção dos cilindros, como mostra a Figura 27, posicionados verticalmente e com uma leve pressão (peso sobre as amostras), para garantir a junção. O tempo de cura do adesivo foi de 48 horas a temperatura ambiente.

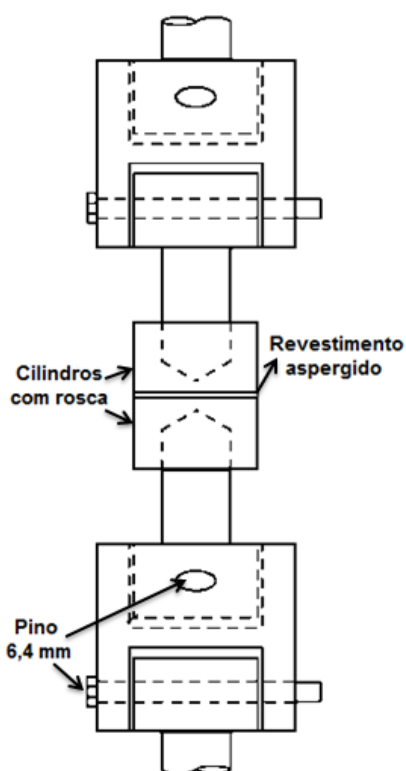


FIGURA 25 – DISPOSITIVO DE COMPENSAÇÃO PARA TRAÇÃO NO ENSAIO ASTM C633

FONTE: ADAPTADO DE ASTM C633-13 (2013)

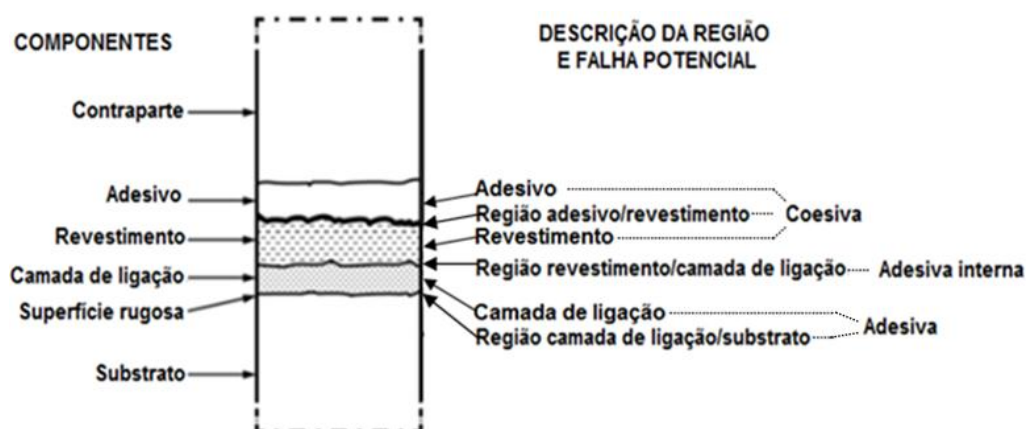


FIGURA 26 – ESPECIFICAÇÕES DOS COMPONENTES PRESENTES NOS CORPOS DE PROVA E CLASSIFICAÇÃO DE FALHAS POTENCIAIS

FONTE: ADAPTADO DE ASTM C633 (2013)



FIGURA 27 – ESQUEMA DA PREPARAÇÃO DO CORPO DE PROVA DE TRAÇÃO

No ensaio, a tração foi realizada utilizando a máquina universal eletromecânica e microprocessada de ensaios mecânicos, modelo EMIC 23-20, marca EMIC, de capacidade 20 kN (2000 kgf), apresentada na Figura 28. Foi aplicada uma carga de tração máxima de 15 kN com taxa de deslocamento de 0,02 mm/s. Após o rompimento, o corpo de prova aspergido e a contraparte foram avaliados e a região da fratura foi analisada por meio de microscopia e análise de imagem. Para definir a resistência adesiva/coesiva das amostras, a força máxima suportada foi dividida pela área da seção transversal do corpo de prova.

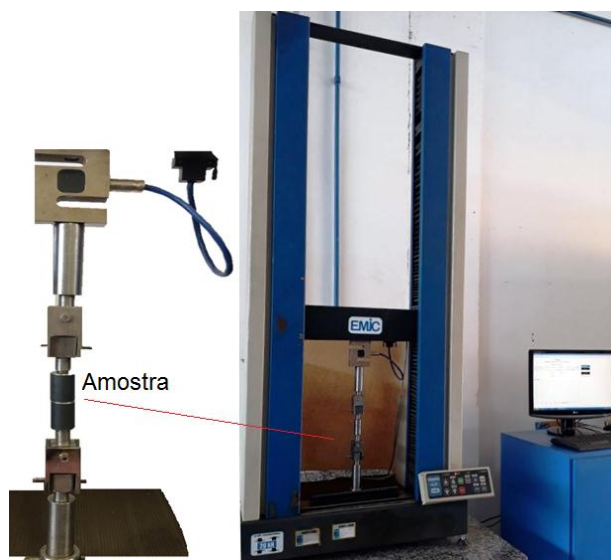


FIGURA 28 – MÁQUINA UNIVERSAL DE ENSAIOS MECÂNICOS

### 3.2.3. ENSAIO DE CORROSÃO: *SALT SPRAY*

Foi realizado ensaio de corrosão *Salt Spray* (névoa salina) a fim de comparar o a resistência à corrosão.

O ensaio *Salt Spray* é composto de uma câmara de névoa que produz atmosfera de umidade controlada, simulando ambientes de altíssima umidade relativa, apresentando resultados que acontecem nas condições reais de intemperismo, acelerando o processo de corrosão e reduzindo a durabilidade dos materiais.

A Norma ASTM B117-16 (2016) se refere à prática padrão para operação do equipamento de *Salt Spray* utilizado no ensaio de corrosão de superfícies pintadas e revestimentos metálicos. A Norma define como as amostras devem ser preparadas, como devem ser dispostas, sua limpeza e informações sobre a construção do equipamento utilizado para realizar o ensaio.

Nesta pesquisa, para esse ensaio, foram utilizados corpos de prova de substrato aço AISI 1020 com dimensões (100 x 50 x 6) mm. O material  $Nb_2O_5$  foi aspergido termicamente em todas as faces das amostras.

O período de exposição das amostras na névoa deve ser conforme as especificações do material a ser analisado. No caso das amostras revestidas com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , as análises foram feitas a cada 24 horas em um total de 120 horas de ensaio, no laboratório metalúrgico da TM Service, localizado em Piracicaba, interior do estado de São Paulo.

O equipamento usado foi câmara de névoa salina (Figura 29), constituído, além da câmara, de um reservatório para a solução de sal, distribuidores de névoa salina homogênea e sem entupimento, coletores de névoa (verifica a distribuição da névoa salina no interior da câmara), suportes de amostras, purga da câmara de ensaio (garante o processo de limpeza da câmara por insuflamento de ar, eliminando a névoa salina), e meios necessários para controle dos parâmetros.



**FIGURA 29 – EQUIPAMENTO DE ENSAIO SALT SPRAY: (A) CÂMARA DE NÉVOA SALINA; (B) AMOSTRAS POSICIONADAS NA PARTE INTERNA DA CÂMARA; (C) VISOR PARA AJUSTE DOS PARÂMETROS DO ENSAIO**

No ensaio *Salt Spray*, o equipamento foi conectado ao ar comprimido, isento de água e óleo a uma pressão constante, e fez-se o abastecimento do saturador, realizado automaticamente através de uma mangueira. No abastecimento de uma parte da câmara, chamada de jaqueta d'água, foi colocada água destilada garantindo assim a homogeneidade da temperatura no interior da câmara, conforme a norma. Foi preparada a solução de água com cloreto de sódio, também descrita na norma, e o tanque da câmara foi abastecido com a solução preparada. Após toda vedação da câmara para impedir que o meio externo seja contaminado, e as mangueiras de exaustão devidamente instaladas, as amostras foram posicionadas em 15° nos suportes para iniciar o ensaio, com as temperaturas ajustadas nos controladores.

Os parâmetros utilizados nesse ensaio, de acordo com a norma ASTM B117 - 16 estão apresentados na Tabela 11.

*TABELA 11 – PARÂMETROS UTILIZADOS EM ENSAIO SALT SPRAY*

Temperatura da câmara	35°C
Temperatura do saturador	47°C
Volume da solução salina coletada no interior da câmara	1,3~1,5 ml/h
Densidade da solução coletada	1,03 g/cm <sup>3</sup> ;
pH da solução coletada e medida	7,0 ~ 7,1;
Solução de cloreto de sódio	5%

#### **3.2.4. ENSAIOS DE DESGASTE**

Os ensaios de desgaste abrasivo e erosivo foram realizados com o objetivo de analisar a resistência aos dois tipos de desgaste dos revestimentos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de espessuras diferentes. A seguir, são descritos os ensaios.

### 3.2.4.1. DESGASTE ABRASIVO

O ensaio de desgaste abrasivo foi realizado de acordo com a Norma ASTM G65-16. Refere-se a um método de ensaio padrão para medir a abrasão usando um equipamento de roda de borracha e, como abrasivo, areia seca com tamanho de grão e composição controlados.

Foram utilizadas quatro amostras de cada espessura com dimensões (25 x 75 x 12,5) mm, para obter uma maior confiabilidade nos resultados. A Norma G65 diz que o acabamento da superfície da amostra deve ser de aproximadamente 0,8  $\mu\text{m}$ .

Para medição da taxa de desgaste, as amostras foram pesadas antes e após o ensaio de abrasão em uma balança digital Shimadzu, modelo AY220, peso máximo de 220 g e precisão de 0,001 g.

Para simular o fenômeno de desgaste, o abrasivo foi inserido entre a amostra padronizada e um anel de borracha com dureza especificada. O corpo de prova foi pressionado, com uma carga especificada pela norma, contra a roda de borracha que executa um movimento giratório. Simultaneamente, é introduzido um fluxo de areia a uma vazão de 400 g/min, fazendo com que ocorra o fenômeno de abrasão sobre a superfície a ser analisada. O equipamento utilizado no ensaio é mostrado na Figura 30.

A Norma ASTM G65 (2016) apresenta procedimentos (Tabela 12) para especificar o grau de resistência ao desgaste do material que será ensaiado. Tais procedimentos recomendam carga em Newton, revolução em ciclos e abrasão linear em metros. Para avaliação da resistência a abrasão do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , foi seguido o procedimento B, apresentando uma carga de 130 Newtons e 2000 revoluções.

A resistência ao desgaste abrasivo das amostras foi avaliada pela variação de massa das amostras, ou seja, quanto de massa ela perdeu após a abrasão. Posteriormente, o valor da perda de massa foi normalizado para perda de

volume, de acordo com a Equação 1, utilizando a densidade do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ASTM G-65, 2016).

$$\text{Perda de volume} = \frac{\text{Perda de massa (g)}}{\text{Densidade } \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)} \cdot 1000 \quad (\text{mm}^3) \quad (\text{Eq. 1})$$

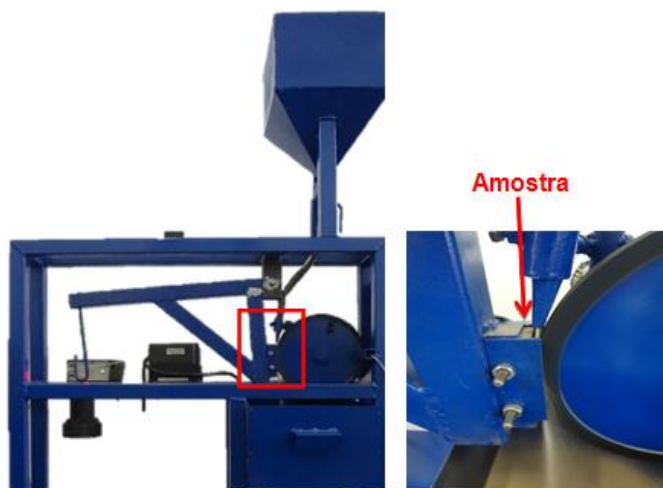


FIGURA 30 – EQUIPAMENTO UTILIZADO EM ENSAIO DE DESGASTE ABRASIVO SEGUINDO A NORMA ASTM G65-16, COM DESTAQUE NA AMOSTRA SOFREDO ABRASÃO DURANTE ENSAIO

TABELA 12 – PARÂMETROS DO ENSAIO DE ABRASÃO

Procedimento	Força (Newton)	Revoluções (ciclos)	Abrasão linear (metros)
A	130	6000	4309
<b>B</b>	<b>130</b>	<b>2000</b>	<b>1436</b>
C	130	100	71,8
D	45	6000	4309
E	130	1000	718

FONTE: ASTM G65 (2016)

Para a análise quantitativa dos resultados, foi utilizado o programa Excel, no qual foram construídas planilhas e plotados gráficos para facilitar a apresentação e compreensão dos resultados.



### 3.2.4.2. DESGASTE EROSIVO

Para o ensaio de desgaste erosivo, foram utilizadas 4 amostras revestidas de cada espessura com dimensões de (10 x 23 x 3) mm. Foi utilizado um equipamento adaptado em laboratório, que consiste em uma furadeira de bancada Schulz, modelo FSB 16P, modificada, acoplando dispositivos para utilização como um Tribômetro (Figura 31). O equipamento apresenta características como: motor elétrico de 127 V; frequência de 60 Hz; rotação disponível máxima de 1725 rpm; e potência de 0,5 CV.

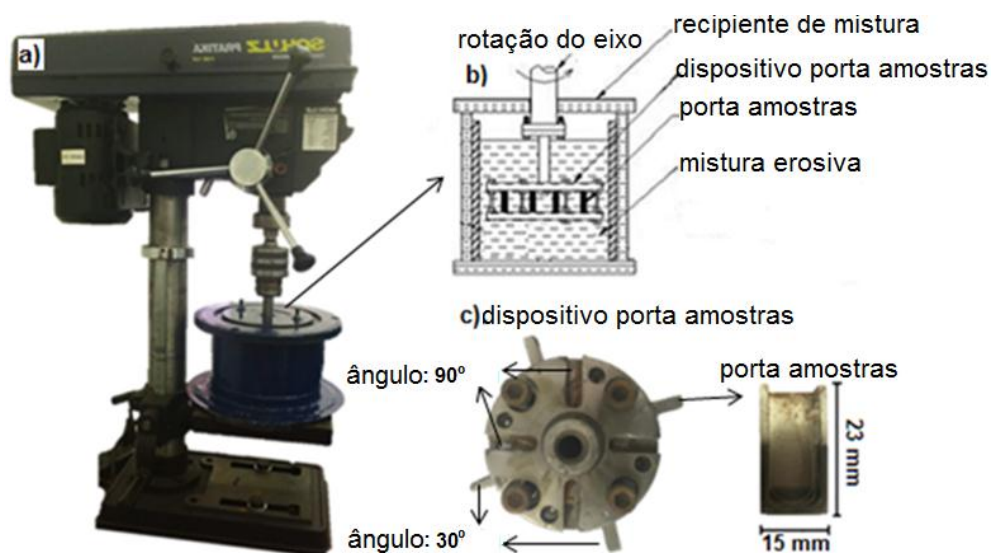


FIGURA 31 – A) TRIBÔMETRO DE RECIPIENTE DE MISTURA; B) DETALHE DO RECIPIENTE DA MISTURA EROSIVA; C) DETALHE DO PORTA AMOSTRAS

Para este trabalho, utilizou-se como partículas abrasivas areia de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), de marca Jundu, especificada pelo fabricante como 30/40 SE, de granulometria de 300/420  $\mu\text{m}$ .

Dentro do recipiente de aço inoxidável são adicionados 700 g de água e 300 g da areia, mistura usada para o ensaio de desgaste erosivo. As amostras são encaixadas em porta amostras de aço inoxidável, e o encaixe das mesmas se deu por meio de um dispositivo (Fig. 31c), que possui como opção, variar o ângulo de impacto para  $30^\circ$  ou  $90^\circ$ . O dispositivo é colocado dentro do recipiente com a mistura de areia e água, e então, encaixado na furadeira, formando assim o equipamento designado tribômetro.

Outro fator importante nesse ensaio é a velocidade de impacto, a qual está diretamente relacionada com as dimensões do dispositivo porta-amostras.

A velocidade de impacto ( $V_{Impacto}$ ) foi calculada através da Equação 2, onde  $n$  representa o número de rotações por minuto do dispositivo porta-amostras, de 1550 rpm, e o  $D_{med}$  é o diâmetro médio, que corresponde a 115 mm.

$$V_{Impacto} = \frac{\pi . D_{med} . n}{60 \times 10^3} \quad (mm/s) \quad (Eq. 2)$$

Portanto, os ensaios de desgaste são realizados de acordo com os seguintes parâmetros:

- Temperatura ambiente (~ 29 °C);
- Velocidade das partículas: 9,33 m/s;
- Ângulo de impacto: 30° e 90°.

Para cada amostra, o tempo do ensaio foi de 1 hora. As amostras, após a hora corrida, foram retiradas do dispositivo, lavadas, removida a umidade utilizando acetona pura, secando-as em seguida com um secador a uma temperatura aproximada de 180 °C em poucos segundos para não haver influência no peso final.

Para obter a perda de massa, foi utilizada uma balança digital Shimadzu, modelo AY220, peso máximo de 220 g e precisão de 0,001 g. Com isso, avaliou-se o comportamento no desgaste erosivo dos revestimentos com a diferença da massa inicial com a massa final, obtida pós ensaio. Em seguida, os resultados de perda de massa foram normalizados para perda de volume, de acordo com a Equação 1 (pág. 64). As análises quantitativas dos resultados foram realizadas utilizando o programa Excel, por meio de planilhas e gráficos para facilitar a visualização e a apresentação dos resultados.

### 3.2.5. ENSAIO DE EROSÃO-CORROSÃO

O ensaio teve o intuito de avaliar o comportamento dos revestimentos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em um meio erosivo-corrosivo. Para isso, foi utilizado o mesmo equipamento e mesmos parâmetros do ensaio de desgaste erosivo, com ângulo de impacto das partículas erosivas de  $30^\circ$  e  $90^\circ$  e velocidade de 9,33 m/s; porém, usou-se uma mistura erosiva-corrosiva, composta de 700 g de uma solução de 3,5% de NaCl em água destilada e 300 g de areia de quartzo. A solução de NaCl foi preparada no laboratório de Engenharia Química da UNIMEP/*Campus* SBO, utilizando água destilada e cloreto de sódio com  $\text{pH}=6,4$ .

As amostras foram posicionadas no tribômetro (Fig. 31, pág. 65) e ensaiadas uma hora dentro da mistura de NaCl e areia. O pH da solução erosiva foi coletado e medido durante todos os ensaios, sendo este entre 6,4 a 7. As análises foram feitas por meio da pesagem direta antes e depois do ensaio e transformadas em perda volumétrica. Foi avaliado o mecanismo de falha erosivo-corrosivo usando análises das imagens obtidas no MEV, no modo elétrons secundários (SE).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados e as discussões realizados neste trabalho. Primeiramente, é apresentada a análise MEV realizada nos revestimentos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . São mostrados os valores medidos de rugosidade e microdureza, e análises de adesão. Ainda, são apresentados os resultados da resistência do material em meios agressivos obtidos por meio de ensaios de corrosão por névoa salina, de desgaste abrasivo e erosivo, e combinação de erosão-corrosão.

### 4.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Por meio da MEV, foi possível analisar a microestrutura dos revestimentos aspergidos e medir as espessuras das camadas. Para todas as amostras, foi depositada uma camada de ligação (*bond coat*) NiAl, de espessura em torno de 50  $\mu\text{m}$ , entre o substrato e o revestimento. Essa camada apresenta forte ligação com o substrato e é responsável por produzir uma superfície rugosa para que as partículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  possam aderir ao substrato de aço carbono, formando o revestimento. As Figuras 32 e 33 apresentam as micrografias e análises EDS realizadas no *bond coat* (Fig. 32) e na interface *bond coat*/revestimento (Fig. 33).

O impacto das partículas aspergidas (*splat*) no *bond coat* gerou uma estrutura lamelar, como pode-se observar na Figura 32, com a presença de poros alongados, que são formados por espaços vazios entre os *splats*. A Figura 32b mostra o resultado da análise de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) realizada no *bond coat* (Fig. 32a), indicando a presença dos principais elementos, Ni e Al, no *bond coat*.

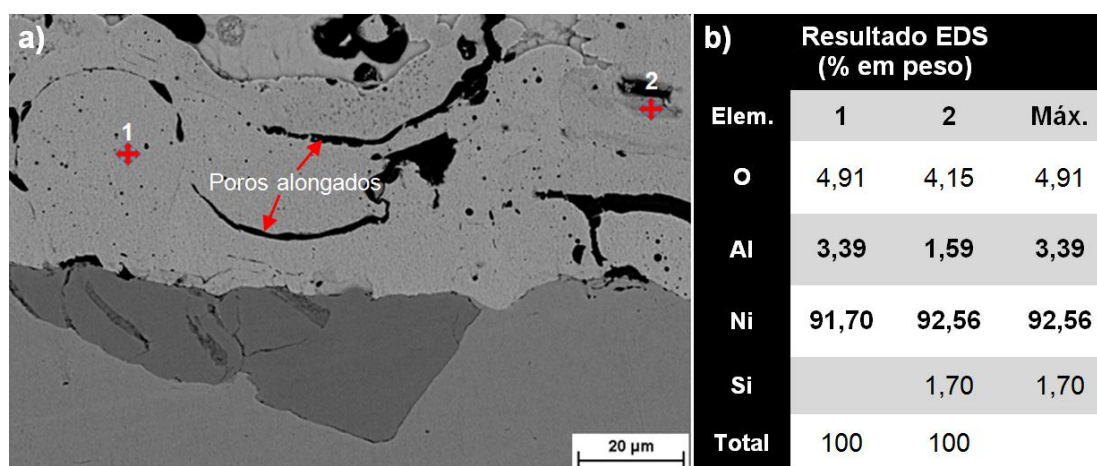


FIGURA 32 – ANÁLISE DO BOND COAT NiAl: A) REGIÃO DE ANÁLISE EDS; B) RESULTADO EDS

A Figura 33b mostra o resultado da análise EDS realizada na interface do *bond coat* com o revestimento (Fig. 33a), indicando os elementos Ni e Al no *bond coat* (ponto 1) e Nb e O presentes no revestimento de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ponto 2). Ainda, pode-se observar poros globulares (forma arredonda) e interlamelares (forma alongada).

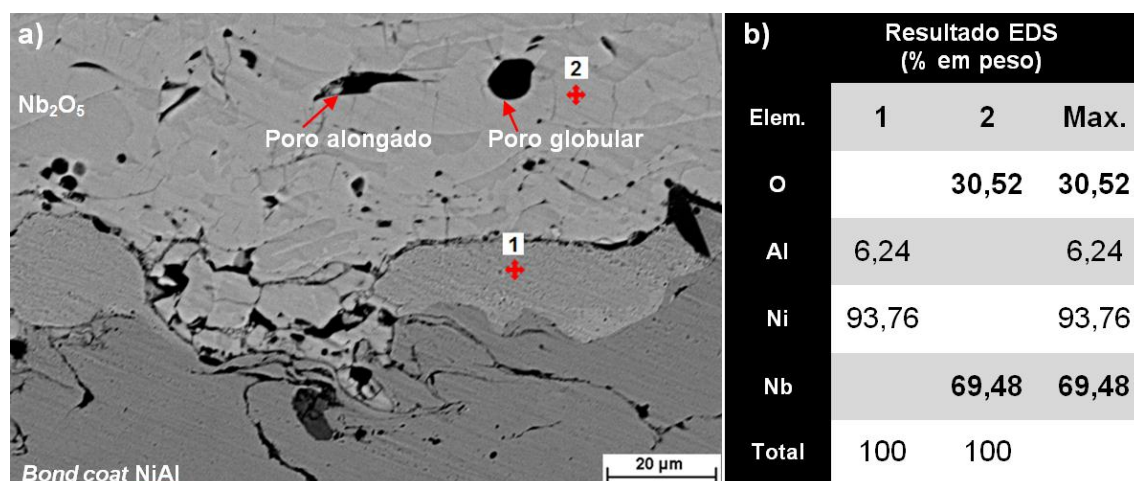


FIGURA 33 – ANÁLISE DA INTERFACE REVESTIMENTO / BOND COAT: A) REGIÃO DE ANÁLISE EDS; B) RESULTADO EDS

Todas as amostras receberam o *bond coat* e, em seguida, foram depositadas camadas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com três espessuras diferentes, formando revestimentos com 250  $\mu\text{m}$ , 350  $\mu\text{m}$  e 550  $\mu\text{m}$ , como mostram as micrografias dos revestimentos como aspergidos, nas Figuras 34, 35 e 36, respectivamente.

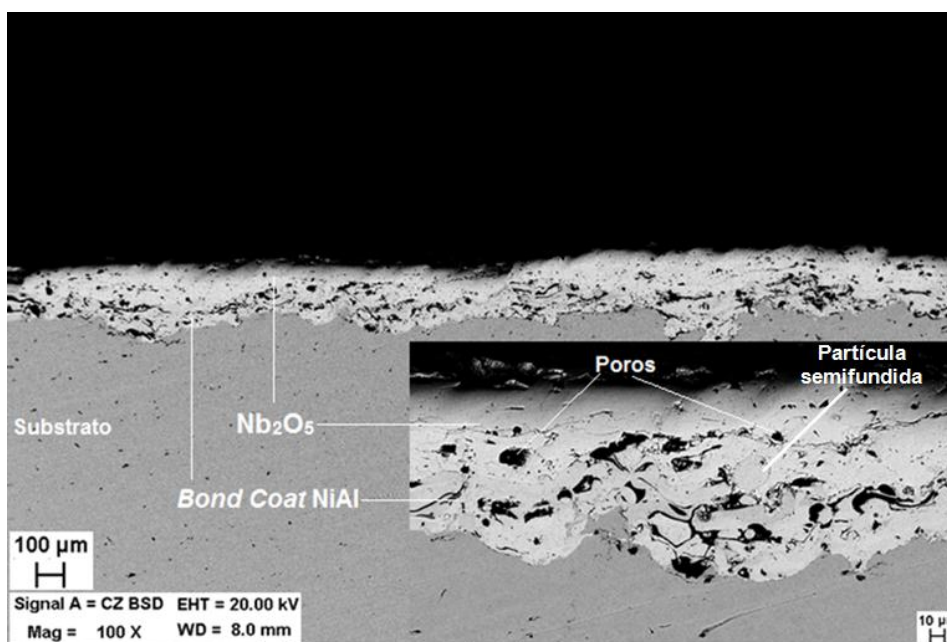


FIGURA 34 – REVESTIMENTO COMO ASPERGIDO COM ESPESSURA DE 250  $\mu\text{m}$

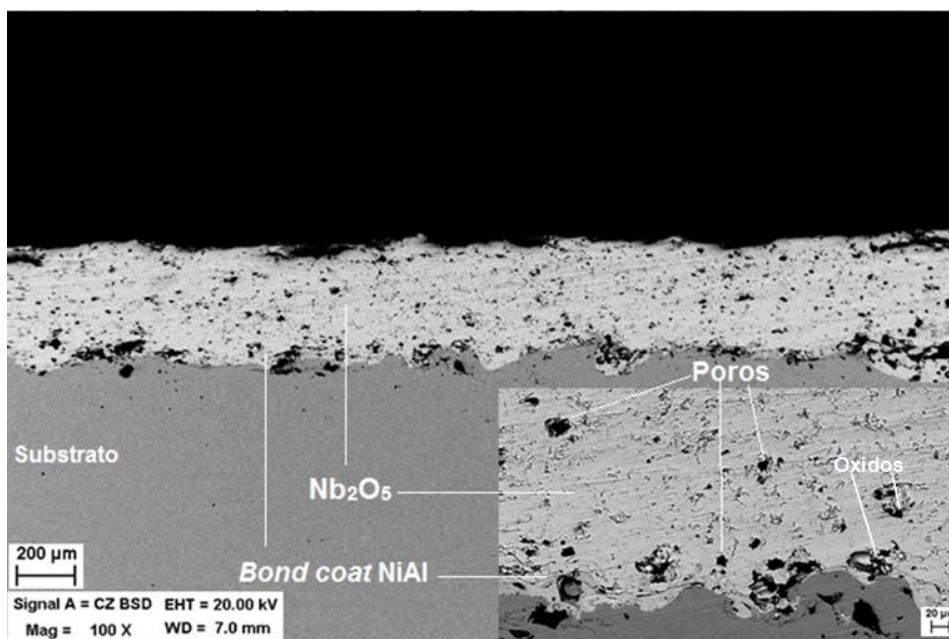


FIGURA 35 – REVESTIMENTO COMO ASPERGIDO COM ESPESSURA 350  $\mu\text{m}$



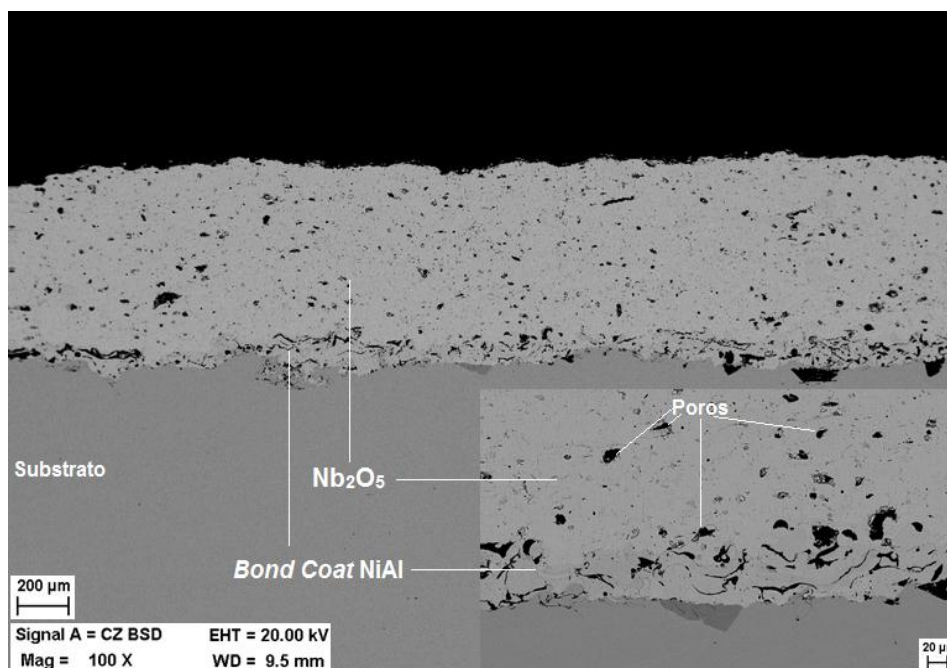


FIGURA 36 – REVESTIMENTO COMO ASPERGIDO COM ESPESSURA DE 550  $\mu\text{m}$

Na aplicação dos revestimentos com o processo de aspersão a chama de baixa velocidade, as partículas, ao impactaram no substrato, formaram poros globulares (de forma arredonda e escuro) que se estendem por toda a microestrutura dos revestimentos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , aumentando a quantidade desse tipo de poro com o aumento da espessura. Além dos poros entre as lamelas que formam a camada protetora, é observada a presença de partículas semifundidas (formato arredondado, típico das partículas de pó), e óxidos, formados durante a aspersão.

#### 4.2. POROSIDADE

Por meio da técnica de análise de imagem foi possível analisar a porosidade da seção transversal do revestimento ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$  + bond coat NiAl). Os revestimentos de 250 e 350  $\mu\text{m}$  apresentaram um percentual médio de poros de 3,8% e o revestimento com espessura de 550  $\mu\text{m}$ , 4,2%. O aumento da porosidade pode diminuir a dureza dos revestimentos e aumentar a taxa de desgaste abrasivo,

como aponta Li *et al.* (2016). Ainda, uma maior quantidade de poros pode prejudicar a resistência à corrosão, contribuindo para a deterioração do substrato, diminuindo a vida útil dos materiais revestidos (ZHANG *et al.*, 2016).

Independente da espessura do revestimento, foram observados poros de maior área e alongados presentes no *bond coat*. A Figura 37 mostra que poros com áreas de até 50  $\mu\text{m}^2$  estão com maior presença no *bond coat*.

Conforme classificação feita por Vreijling (1998) (Pág. 31), foram observados de forma mais característica poros do Tipo 1 (formado entre as lamelas), principalmente no *bond coat*; no revestimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  constatou-se do Tipo 3 (poros nas lamelas, efeito bolha de gás); e na interface *bond coat*/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$  observou-se do Tipo 2 (vazios maiores, efeito bolsões de gás). Essa característica é importante porque os defeitos presentes na camada (poros, microtrincas) podem interferir diretamente nos resultados dos ensaios de adesão e desgaste.

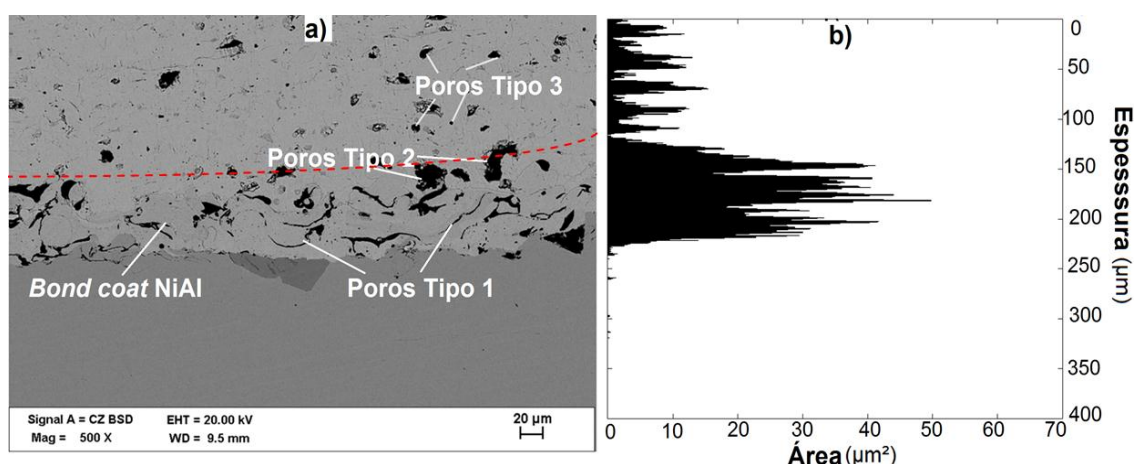


FIGURA 37. A) DESTAQUE DO BOND COAT NO REVESTIMENTO DE ESPESSURA 550  $\mu\text{m}$ ; B) DISTRIBUIÇÃO DAS ÁREAS DOS POROS NA ESPESSURA DO REVESTIMENTO

### 4.3. RUGOSIDADE

Pode-se observar nas micrografias das Figuras 34 a 36 as irregularidades nas superfícies dos revestimentos, evidenciando uma rugosidade característica de revestimentos aplicados por aspersão térmica à chama de baixa velocidade.



Para medir a rugosidade superficial das amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aspergidas, foram realizadas sete medições ao longo da superfície antes e após lixamento superficial, que permitiu reduzir a rugosidade em até dez vezes.

Os resultados obtidos de rugosidade estão presentes na Tabela 13.

TABELA 13 – RUGOSIDADE MÉDIA (Ra) DOS REVESTIMENTOS DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Amostras	Medidas (µm)							Média	Desvio Padrão
	1	2	3	4	5	6	7		
Como aspergida	8,72	9,36	8,46	8,24	8,86	8,57	9,14	<b>8,76</b>	0,39
Após lixamento	1,08	0,73	1,14	0,82	0,73	0,83	0,62	<b>0,85</b>	0,19

Os revestimentos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentaram uma rugosidade média de 8,76 µm, formada por irregularidade dos *splats* na superfície da camada. Resultados similares de rugosidade foram obtidos por Palathai; Tharajak; Sombatsompop (2008) e Belem; Fals; Lima (2017), na qual aplicaram revestimentos por meio do processo de aspersão de baixa velocidade e distância de aspersão similar a utilizada neste estudo.

O ensaio de desgaste abrasivo exige que as superfícies das amostras apresentem uma superfície menos rugosa, para evitar problemas na roda de borracha; por isso, todas as amostras foram submetidas à etapa de lixamento (lixa 600 mesh), apenas para remover o material mais grosseiro que fica na superfície do revestimento após aspersão. A rugosidade média final foi de 0,85µm.

#### 4.4. MICRODUREZA

Os valores de microdureza Vickers do revestimento foram obtidos por meio de seis medições ao longo das seções transversais dos revestimentos de

espessuras diferentes. A Tabela 14 apresenta os valores obtidos para os revestimentos de 250, 350 e 550  $\mu\text{m}$ .

Os diferentes valores de microdureza dentro de um mesmo revestimento foram ocasionados pela presença de óxidos, partículas semifundidas e poros existentes em diferentes pontos em uma mesma camada, como podem ser observados nas Figuras 34 a 36. Os valores de microdureza também variaram em função da espessura. Considerando-se os valores absolutos, o revestimento de 250  $\mu\text{m}$  apresentou um valor médio de 652  $\text{HV}_{0,05}$ . O revestimento de 350  $\mu\text{m}$  apresentou o maior valor médio da microdureza, com 696  $\text{HV}_{0,05}$ . O revestimento de 550  $\mu\text{m}$  teve o menor valor médio de microdureza de 633  $\text{HV}_{0,05}$ , que pode ser explicado devido à maior quantidade de defeitos (poros, microtrincas) presentes na microestrutura. Se considerados os desvios da medida central, pode-se considerar uma dureza similar para as distintas espessuras dos revestimentos.

TABELA 14 – RESULTADOS DE MICRODUREZA DOS REVESTIMENTOS DE  $\text{Nb}_2\text{O}_5$

Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Medidas ( $\text{HV}_{0,05}$ )						Média	Desvio Padrão
	1	2	3	4	5	6		
250	601	644	710	659	655	644	652	35
350	680	612	770	775	560	776	696	94
550	551	625	581	727	571	740	633	82

A microdureza é uma das propriedades importantes em revestimentos quando é pretendida resistência ao desgaste. O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  geralmente não é a escolha ideal para aplicações mecânicas devido a sua dureza ( $<6 \text{ GPa} \cong 612 \text{ HV}$ ), como afirmam Mirabal-Rojas *et al.* (2016). Neste trabalho, os revestimentos apresentaram maior microdureza, com um valor médio de  $660 \pm 32 \text{ HV}$ . Porém, quando se tem solicitações combinadas de desgaste e corrosão, por exemplo, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  tem características vantajosas, devido à alta resistência à corrosão apresentada pelo material.

Ainda, os revestimentos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  deste estudo apresentaram maior microdureza do que obtidos por outros processos de deposição que utilizam plasma (*Magnetron Sputtering*) e *Dual Ion Beam Sputtering*, obtidos nos trabalhos de Ramirez *et al.* (2010) e Çetinorgu *et al.* (2009), que obtiveram microdureza menor que  $6 \text{ GPa} \cong 612\text{HV}$ , o que indica que o processo de aspersão térmica apresenta revestimentos com boas propriedades mecânicas.

A microdureza do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é relativamente baixa em comparação com carbetos de W e Cr. No estudo feito por Lima *et al.* (2014) foram obtidos valores de 1064 e 1020  $\text{HV}_{0,3}$ , para os materiais WC10Co4Cr e WC12Co, respectivamente, quase duas vezes maior que os revestimentos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  obtidos neste trabalho.

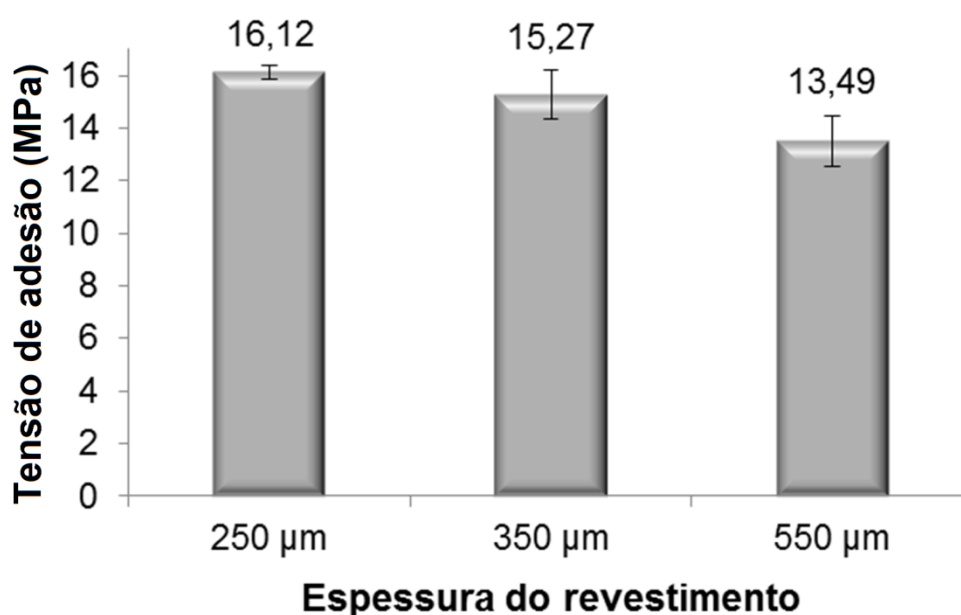
Porém, a dureza não deve ser o único critério de escolha do material resistente ao desgaste. Deve-se conhecer o tipo de carga que o material está sujeito, bem como as partículas abrasivas/erosivas, o ângulo de impacto dessas partículas, combinações com outros processos de degradação, aspectos ambientais, entre outros fatores (ZAFAR; SHARMA, 2016; WOYDT *et al.*, 2018).

#### **4.5. ENSAIO DE ADESÃO**

A adesão dos revestimentos ao substrato foi medida por meio do ensaio de tração, seguindo a Norma ASTM C633-13. Foram usados quatro corpos de prova revestidos para cada espessura. O valor médio da tensão de adesão para cada corpo de prova foi obtido pela divisão da carga máxima de ruptura (fornecida no ensaio) pela área da seção transversal do corpo de prova testado, como indicado na norma de referência. A Figura 38 mostra os valores médios de tensão de adesão dos revestimentos com espessuras de 250  $\mu\text{m}$ , 350  $\mu\text{m}$  e 550  $\mu\text{m}$ .

Observou-se que o revestimento de menor espessura teve a maior tensão de adesão, com um valor médio de 16,12 MPa e o revestimento de 550  $\mu\text{m}$  apresentou a menor adesão, suportando uma tensão de adesão média de

13,49 MPa até a ruptura. Comparando com a maior tensão de adesão (16,12 MPa), pode-se observar que o aumento da camada de 200  $\mu\text{m}$  (350 para 550  $\mu\text{m}$ ) diminuiu a adesão em 15%, enquanto o aumento de 100  $\mu\text{m}$  (250 para 350  $\mu\text{m}$ ) diminuiu apenas 6% e garantiu um valor médio mais próximo da maior adesão obtida neste estudo. Pode-se afirmar, portanto, que a tensão de adesão foi inversamente proporcional ao aumento das camadas.





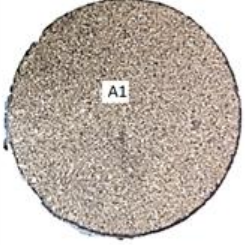

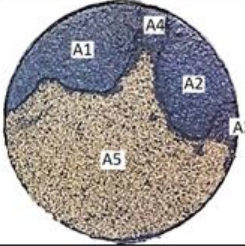
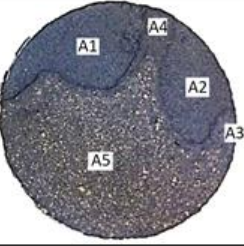
*FIGURA 38 – RESULTADO DA TENSÃO DE ADESÃO DOS REVESTIMENTOS DE  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  COM DISTINTAS ESPESSURAS NO ENSAIO ASTM C633-13*

A norma ASTM C633 não indica qual deve ser o valor mínimo de tensão de adesão para considerar o revestimento aspergido termicamente aprovado; o revestimento deve ter uma adesão necessária para que o componente revestido tenha o desempenho e a vida útil esperada.

Os modos de falha dos corpos de prova cilíndricos revestidos foram analisados pela técnica de análises de imagem das superfícies. Foi calculada a área total da região de fratura e o valor percentual das áreas equivalentes de cada modo de falha (adesivo, coesivo), como mostra o Quadro 3. Pode-se observar que os cilindros revestidos com espessuras de 250 e 350  $\mu\text{m}$  tiveram modo de falha

semelhante, com apenas uma área calculada. Já para o revestimento de 550  $\mu\text{m}$ , a fratura ocorreu de diferentes modos, indicados pelas áreas A1 a A5.

QUADRO 3 – CÁLCULO DAS ÁREAS DA FRATURA SOFRIDA NO ENSAIO DE ADESÃO ASTM C633-13

Espessura dos revestimentos	Cilindro com revestimento	Contraparte	Cálculo das áreas			
			Área (mm <sup>2</sup> )	Perímetro (mm)	Área (%)	
250 $\mu\text{m}$						
			A1	506,45	79,75	100
350 $\mu\text{m}$						
			A1	506,45	79,75	100
550 $\mu\text{m}$						
			A1	88,411	46,234	17,5
			A2	71,040	34,854	14,0
			A3	11,772	17,664	2,3
A4	18,394	20,276	3,6			
A5	316,832	77,727	62,6			

Após cálculos das áreas, foram feitas análises do modo de falha ocorrido nas superfícies dos corpos de prova cilíndricos revestidos e rompidos no ensaio de adesão.

Conforme a norma ASTM C633 (2013), os diferentes modos de falha dos revestimentos aplicados por aspersão térmica podem ser coesivo (quando ocorre na interface do adesivo com o revestimento, ou dentro do revestimento), adesivo interno (quando ocorre na interface revestimento com o *bond coat*) e

adesivo (quando ocorre na interface *bond coat* com o substrato, ou dentro do *bond coat*).

A Figura 39 indica a região de fratura e a composição química obtida por EDS, comprovando o tipo de modo de falha ocorrido em cada corpo de prova.

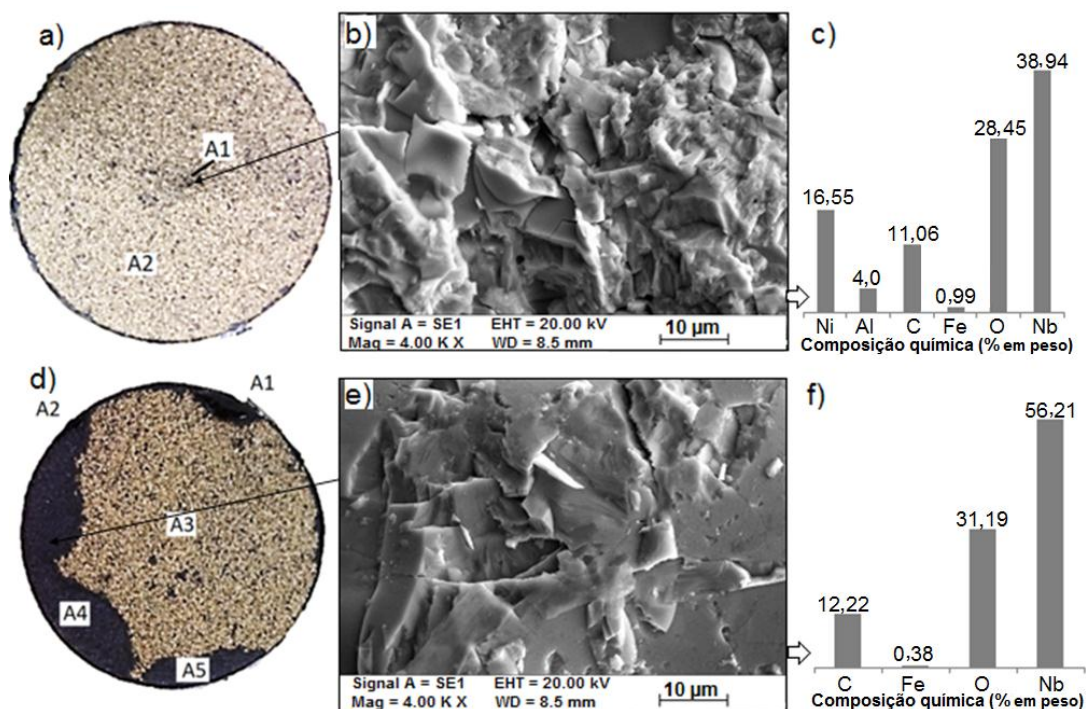


FIGURA 39 – ANÁLISES DOS REVESTIMENTOS: A - C) FRATURA NO CILINDRO REVESTIDO COM 350 μm, MACROGRAFIA DA FRATURA E RESULTADO DO EDS; D - F) FRATURA NO CILINDRO REVESTIDO COM 550 μm, MACROGRAFIA DA FRATURA E RESULTADO DO EDS.

Falhas coesivas aconteceram nos revestimentos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de maior espessura (550 μm), provocadas pela presença de defeitos na formação heterogênea dos revestimentos, onde apareceram vazios entre as lamelas, porosidades e óxidos, além de partículas parcialmente fundidas. Este resultado também foi observado no trabalho de Varavallo *et al.* (2012), onde avaliaram a influência do processo de aspersão térmica nos modos de falhas em revestimentos obtidos por HVOF e *Arc Spray*.

O processo de aspersão térmica influencia na adesão das camadas. O processo HVOF, com velocidades supersônicas de partículas e alta temperatura de deposição, garante, menores lamelas, menor quantidade de

vazios e porosidade e, assim, melhor adesão das camadas. O processo *Flame Spray* apresenta uma menor adesão dos revestimentos, atribuída à menor velocidade e temperatura no processo, com maior tamanho de lamelas, óxidos interlamelares, vazios e poros.

Os resultados das análises do modo de falha para todos os corpos de prova das três diferentes espessuras estão apresentados nos Quadros 4, 5 e 6, indicando a região de fratura e os valores percentuais das áreas, seguidos da nomenclatura do modo de falha sofrido.

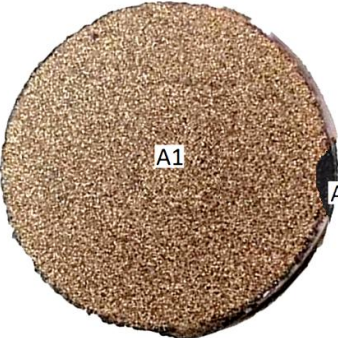

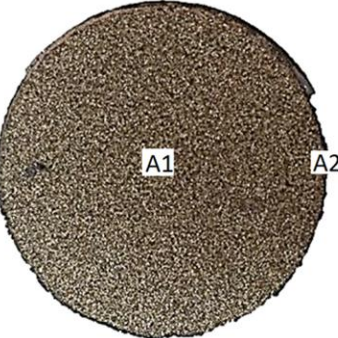





Os corpos de prova revestidos com espessuras de 250 e 350  $\mu\text{m}$  apresentaram o modo de falha adesivo interno, de forma mais significativa. Este tipo de falha ocorre na interface do *bond coat* com o revestimento, sendo preferível em revestimentos aplicados por aspersão térmica.

Já as amostras revestidas com espessura de 550  $\mu\text{m}$  apresentaram falhas do tipo coesiva, ou seja, fraturas dentro do revestimento. Como pode ser observado no Quadro 6, neste tipo de fratura, as trincas se originaram nas bordas do revestimento e se propagaram por dentro da camada de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , favorecida pela interligação dos defeitos internos (poros, vazios e óxidos interlamelares), diminuindo desta forma a resistência adesiva.

Para Varavallo *et al.* (2012), as falhas coesivas devem ser evitadas para garantir a aplicação eficiente de um revestimento. São necessários estudos sobre as variáveis envolvidas na falha coesiva para eliminá-las do processo. Ainda, segundo os autores, uma das maneiras de minimizar a falha coesiva é reduzindo a espessura da camada, pois a espessura ideal da camada seria aquela em que a fratura seja do tipo adesiva interna (revestimento / *bond coat*).

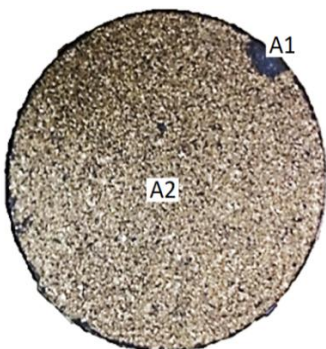
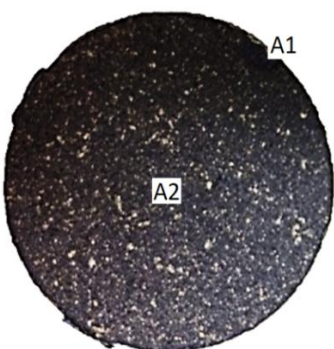
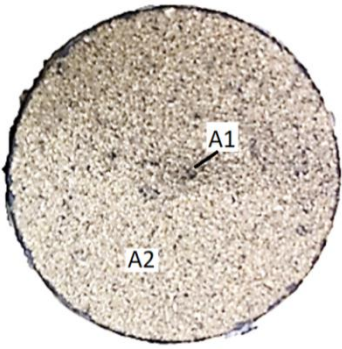
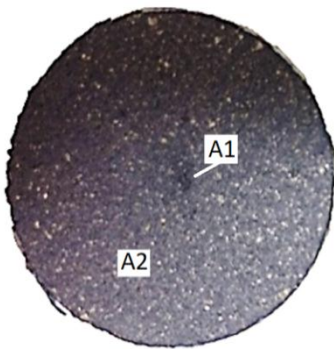
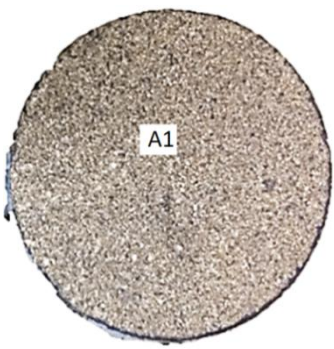
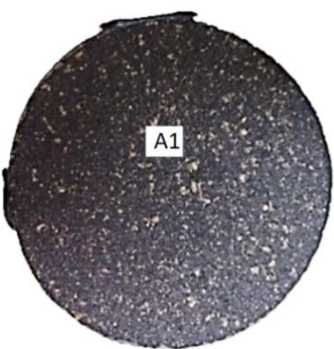
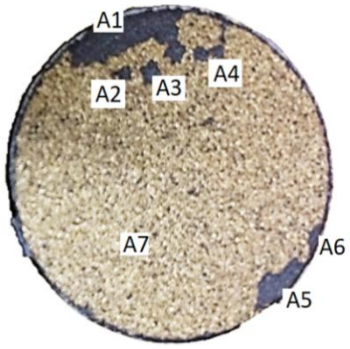
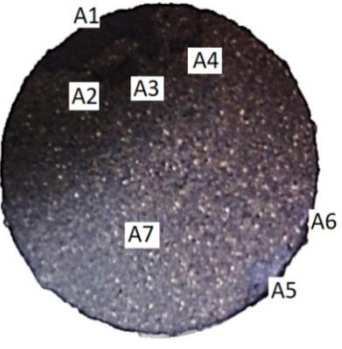


QUADRO 4 – RESULTADO DA ANÁLISE DE IMAGEM DOS REVESTIMENTOS DE 250  $\mu\text{m}$

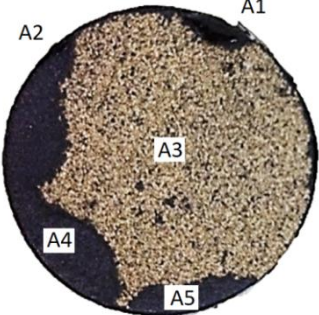
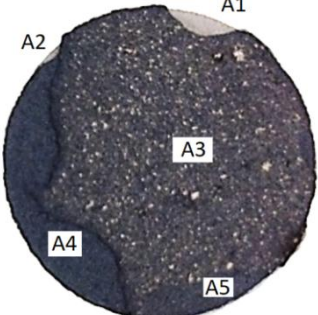
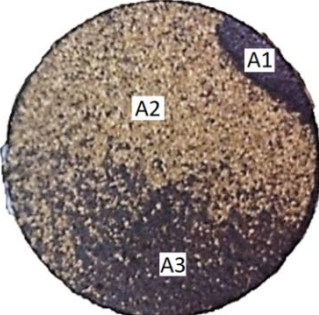
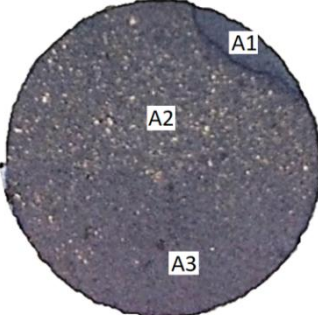
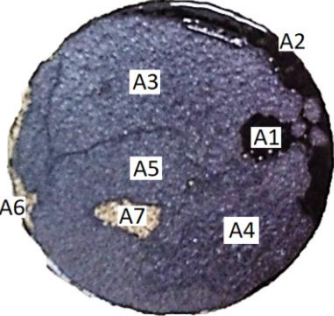
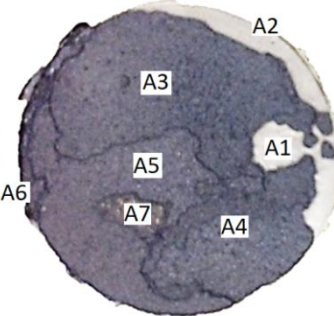
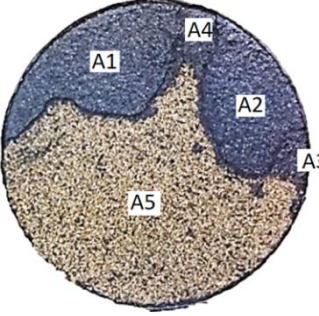
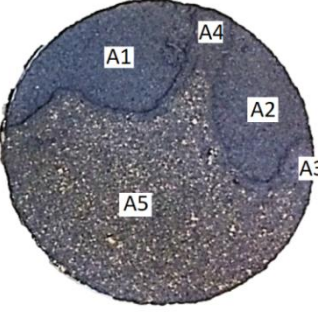
REGIÃO FRATURADA		ANÁLISE DA REGIÃO FRATURADA / MODO DE FALHA
Cilindro com revestimento	Contraparte	
		<p>Fratura de 99% na interface <i>bond coat</i> com revestimento (A1).</p> <p>99% de modo de falha adesivo interno.</p> <p>1% de modo de falha coesivo.</p>
		<p>Fratura de 99,8 % na interface <i>bond coat</i> com revestimento (A1).</p> <p>99,8% de modo de falha adesivo interno.</p> <p>0,2 % de modo de falha coesivo.</p>
		<p>Fratura de 100% na interface <i>bond coat</i> com revestimento.</p> <p>100% de modo de falha adesivo interno.</p>
		<p>Fratura de 100% na interface <i>bond coat</i> com revestimento.</p> <p>100% de modo de falha adesivo interno.</p>



QUADRO 5 – RESULTADO DA ANÁLISE DE IMAGEM DOS REVESTIMENTOS DE 350  $\mu\text{m}$

REGIÃO FRATURADA		ANÁLISE DA REGIÃO FRATURADA / MODO DE FALHA
Cilindro com revestimento	Contraparte	
		<p>Fratura de 99% na interface <i>bond coat</i> com revestimento (A2).</p> <p>99% de modo de falha adesivo interno.</p> <p>1% de modo de falha coesivo.</p>
		<p>Fratura de 99,8 % na interface <i>bond coat</i> com revestimento (A2).</p> <p>99,8% de modo de falha adesivo interno.</p> <p>0,2 % de modo de falha coesivo.</p>
		<p>Fratura de 100% na interface <i>bond coat</i> com revestimento.</p> <p>100% de modo de falha adesivo interno.</p>
		<p>Fratura de 91,86% na interface <i>bond coat</i> com revestimento (A7).</p> <p>91,9% de modo de falha adesivo interno.</p> <p>8,1% de modo de falha coesivo.</p>

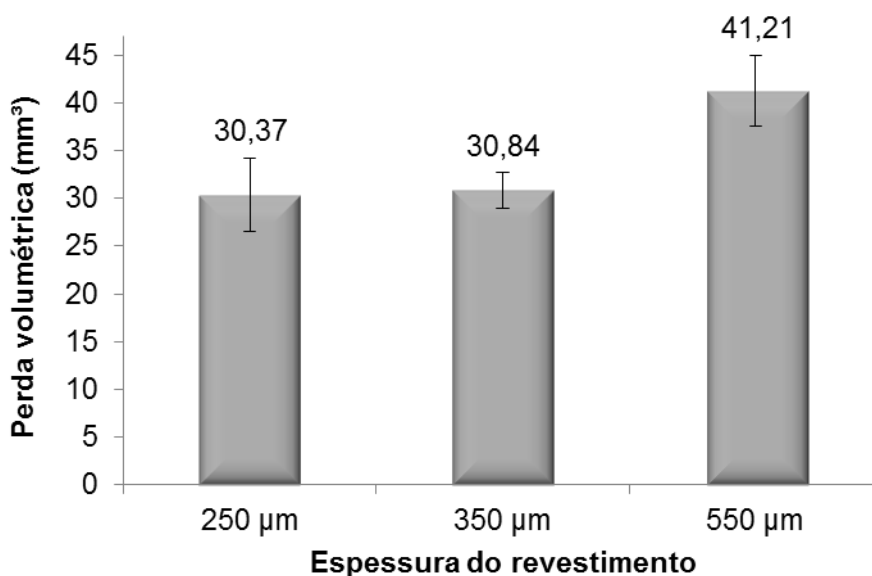
QUADRO 6 – RESULTADO DA ANÁLISE DE IMAGEM DOS REVESTIMENTOS DE 550  $\mu\text{m}$ 

REGIÃO FRATURADA		ANÁLISE DA REGIÃO FRATURADA / MODO DE FALHA
Cilindro com revestimento	Contraparte	
		<p>Fratura de 75,7% na interface <i>bond coat</i> com revestimento (A3).</p> <p>75,7% de modo de falha adesivo interno.</p> <p>24,3% de modo falha coesivo.</p>
		<p>Fratura de 66,5% na interface <i>bond coat</i> com revestimento (A2).</p> <p>66,5% de modo de falha adesivo interno.</p> <p>33,5% de modo de falha coesivo.</p>
		<p>Fratura de 83,8% no revestimento (A3 + A4 + A5).</p> <p>95,1% de modo de falha coesivo.</p> <p>4,9% de modo falha adesivo interno.</p>
		<p>Fratura de 63% na interface <i>bond coat</i> com revestimento (A5).</p> <p>62,6% de modo de falha adesivo interno.</p> <p>37,4% de modo de falha coesivo.</p>

#### 4.6. ENSAIO DE DESGASTE ABRASIVO

A avaliação da resistência à abrasão foi realizada por meio do ensaio de desgaste de roda de borracha, seguindo a norma ASTM G65-16.

Para avaliar a resistência ao desgaste abrasivo do revestimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , as amostras com as três diferentes espessuras foram pesadas antes e após ensaio a fim de se obter a variação de massa ocasionada pela perda de material devida ao desgaste. Posteriormente, os resultados obtidos de perda de massa (g) foram alterados para perda de volume ( $\text{mm}^3$ ) utilizando a Equação 1 (Pág. 64), considerando a densidade do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de  $4,95 \text{ g/cm}^3$ . Os resultados médios estão presentes no gráfico da Figura 40.



*FIGURA 40 – RESULTADO DE PERDA DE VOLUME DOS REVESTIMENTOS APÓS ENSAIO DE DESGASTE ABRASIVO*

Os corpos de prova com espessuras de 250  $\mu\text{m}$  e 350  $\mu\text{m}$  apresentaram resultados similares, com desgaste de 30,37  $\text{mm}^3$  e 30,84  $\text{mm}^3$ , respectivamente, significando que a variação de 100  $\mu\text{m}$  de espessura não alterou o comportamento do revestimento quanto à resistência à abrasão.

Já os revestimentos de 550  $\mu\text{m}$  apresentaram desgaste médio de 41,21  $\text{mm}^3$ , o que indica que o aumento de 300  $\mu\text{m}$ , em comparação com o revestimento de menor espessura, diminuiu a resistência ao desgaste abrasivo. Isso pode ser explicado pela maior quantidade de defeitos como poros, existentes na camada de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de maior espessura, como mostra a Fig. 36 (pág. 71), que interferiram nas propriedades mecânicas, aumentando a perda do material ao sofrer abrasão.

Como analisado, os revestimentos com espessura de 550  $\mu\text{m}$  tiveram falha com maior frequência dentro do revestimento (Quadro 6, pág. 82), apresentando modo de falha coesivo, o que leva a admitir que a maior perda de massa desse revestimento foi devida à menor coesão das camadas. Até uma espessura de 350  $\mu\text{m}$ , os revestimentos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentam melhor adesão e melhor resistência ao desgaste, concluindo-se que se torna inadequado aplicar revestimentos acima de 350  $\mu\text{m}$  quando se pretende resistência ao desgaste abrasivo.

No estudo feito por Lima *et al.*(2014), foi realizado o ensaio do desgaste da roda de borracha, utilizando o mesmo procedimento seguido neste estudo para revestimentos WC10Co4Cr e WC12Co. O material WC10Co4Cr, com maior dureza (1064  $\text{HV}_{0,3}$ ), teve a maior resistência à abrasão, com uma perda volumétrica de cerca de 1,8  $\text{mm}^3$ . Neste estudo, a menor perda volumétrica do revestimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi com menor espessura, com dureza em torno de 652  $\text{HV}_{0,05}$  foi de 30,37  $\text{mm}^3$ . Com isso, pode-se observar a importância da dureza do material na resistência à abrasão.

Outro estudo abordando a importância da dureza dos revestimentos em relação à resistência ao desgaste abrasivo foi feito por Berghaus *et al.* (2008). Revestimentos compostos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  depositados através de *Air Plasma Spray* (APS) e HVOF foram analisados. Os autores realizaram o mesmo ensaio de abrasão ASTM G65 e observaram que o revestimento aplicado pelo processo plasma apresentou maior dureza e melhor resistência por desgaste abrasivo do que as amostras HVOF. Em comparação às amostras de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , os revestimentos HVOF apresentaram maior dureza (790HV) e melhor

resistência à abrasão, com perda de volume em torno de  $13\text{mm}^3$ , o que correspondeu a uma perda de 43% menor do que os revestimentos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de menor espessura.

Porém, foi observado por Zou *et al.*, (2014) que a formação de camadas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sobre superfícies revestidas com diferentes ligas (titânio, por exemplo) contribui para o aumento da dureza e, conseqüentemente, uma maior resistência ao desgaste, com uma menor perda de massa, podendo ser considerado uma alternativa para uso em aplicações biomédicas.

Na resistência ao desgaste, a dureza do material é uma importante propriedade para revestimentos aspergidos. Porém, Buchanan *et al.* (2007) afirmam que outros fatores, além da dureza do material, são fundamentais para analisar a resistência ao desgaste, como a microestrutura dos revestimentos e outros fatores, como o ambiente em que o material está inserido e a carga aplicada sobre o mesmo, tornando o desgaste um processo complexo, muitas vezes, de difícil análise.

O mecanismo de desgaste abrasivo do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi analisado na superfície desgastada e na microestrutura após o ensaio, na região central do revestimento de  $550\ \mu\text{m}$ , que sofreu maior desgaste. Independente da espessura, as amostras apresentam o mesmo material e, portanto, o mesmo mecanismo de desgaste sofrido por ser um material frágil. Porém, a proporção do mecanismo de desgaste muda de acordo com a resistência abrasiva das amostras com diferentes espessuras.

A superfície apresentou deformação plástica, com riscos (microcortes) ao longo da região desgastada, que são característicos da direção do desgaste, como mostra a Figura 41. Ainda, o revestimento sofreu desgaste por fadiga superficial devido ao impacto repetido das partículas erodentes. Microtrincas iniciadas na superfície desgastada se propagaram na estrutura e causaram fragilidade entre as lamelas, permitindo a perda de material, levando a menor resistência ao desgaste abrasivo.



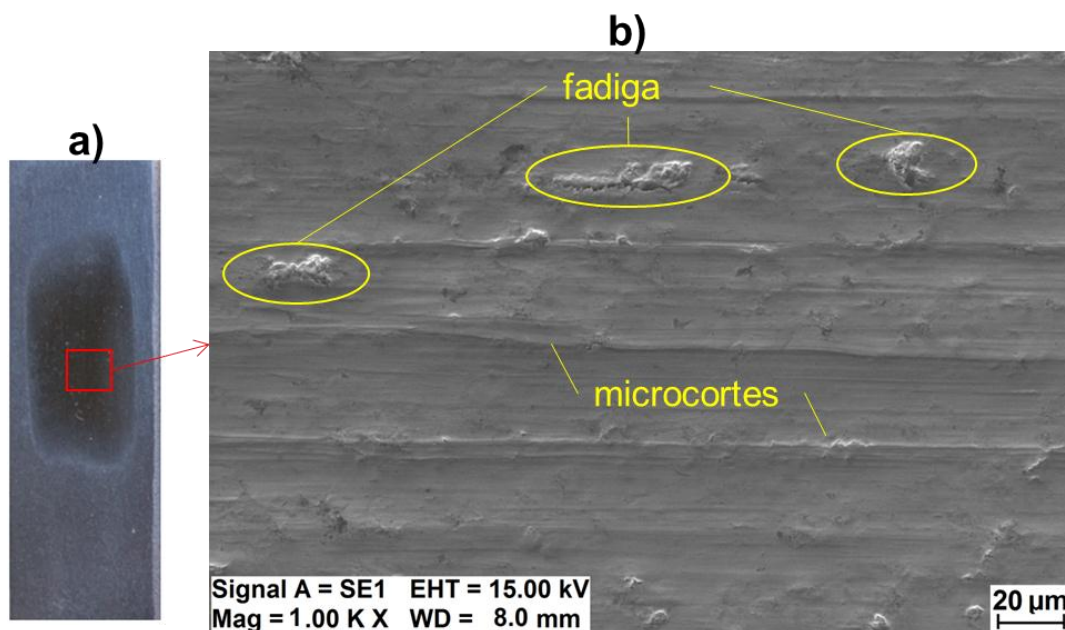


FIGURA 41 – REVESTIMENTO APÓS ENSAIO DE DESGASTE ABRASIVO: A) SUPERFÍCIE COM DESGASTE SUPERFICIAL; B) MICROESTRUTURA DO REVESTIMENTO DESGASTADO

#### 4.7. ENSAIO DE DESGASTE EROSIVO

O ensaio de desgaste erosivo foi realizado com ângulos de incidência das partículas de  $30^\circ$  e  $90^\circ$ , a uma velocidade de 9,33 m/s, com duração de 1 hora. A resistência ao desgaste foi avaliada pela perda de massa sofrida após o ensaio e depois normalizada para perda de volume. Os resultados médios estão presentes no gráfico da Figura 42.

Observou-se que, em geral, a perda de material foi menor em ângulo de impacto de  $30^\circ$ . O revestimento de 550  $\mu\text{m}$  apresentou maior resistência erosiva em baixo ângulo do que os demais revestimentos em mesmo ângulo, com uma perda volumétrica média de 5,56  $\text{mm}^3$ , enquanto os revestimentos de 250 e 350  $\mu\text{m}$  tiveram uma perda de 10,61  $\text{mm}^3$  e 13,59  $\text{mm}^3$ , respectivamente.

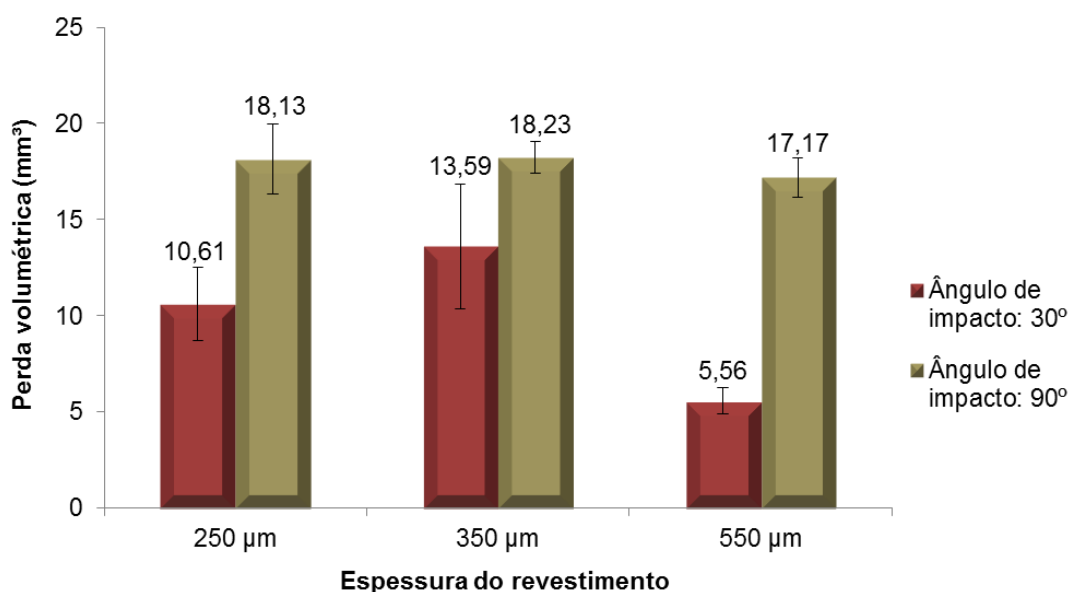


FIGURA 42 – RESULTADO MÉDIO DE PERDA DE VOLUME DOS REVESTIMENTOS APÓS ENSAIO DE DESGASTE EROSIVO

Os revestimentos de menores espessuras tiveram comportamento similar na resistência ao desgaste. Para ângulo de impacto das partículas de 90°, as camadas de 250 µm e 350 µm apresentaram perda volumétrica de 18,13 mm<sup>3</sup> e 18,23 mm<sup>3</sup>, respectivamente, enquanto o revestimento de 550 µm apresentou uma melhor resistência à erosão com uma perda de 17,17 mm<sup>3</sup>. Se considerados os desvios das medidas, pode-se afirmar que não houve variação significativa no desgaste erosivo das amostras para o ângulo de incidência de 90°.

A resistência ao desgaste em maior ângulo de incidência dos revestimentos com espessuras de 250 e 350 µm foi similar para ambos, o que indica que a diferença de espessura entre esses revestimentos é significativa quando se tem menor ângulo de 30°.

A resistência ao desgaste erosivo dos revestimentos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi inferior quando comparada com revestimentos de carbeto de W e Cr, analisados no estudo feito por Mojena *et al.* (2017). Os autores observaram que os revestimentos aplicados por *Flame Spray Flexi Cords* (FS/FC), em ensaio de erosão similar ao realizado neste estudo em ângulo de impacto das partículas de 90°, apresentaram perda de 29,99 mm<sup>3</sup>, para o material WC10Co4Cr e

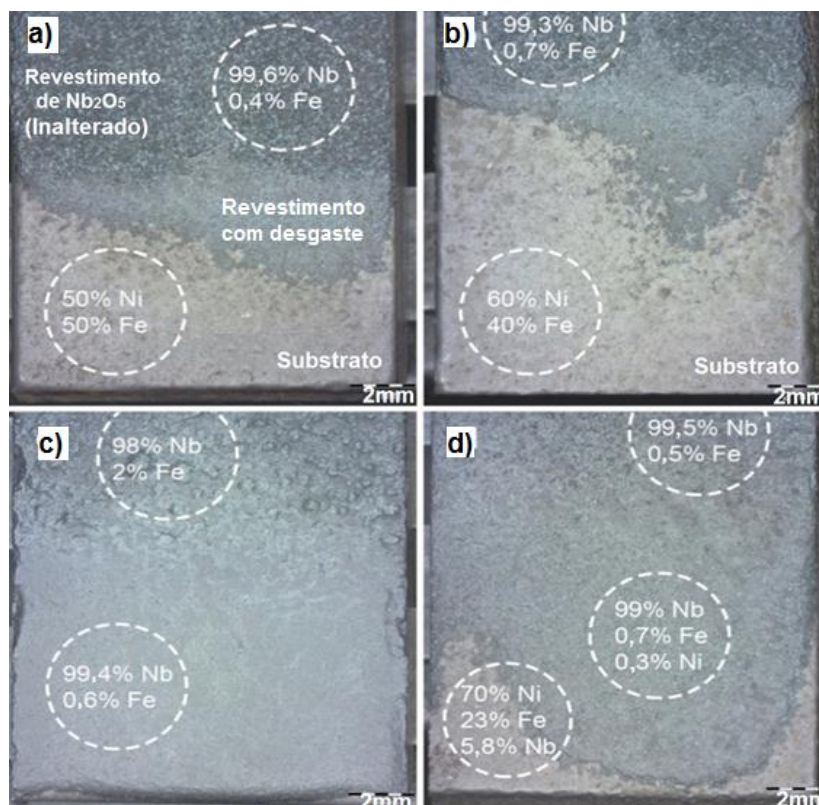
21,84 mm<sup>3</sup>, para o material Cr3C2NiCr; quando aplicados por HVOF, tiveram uma menor perda de 2,80 mm<sup>3</sup> (WC10Co4Cr) e 10,48 mm<sup>3</sup> (Cr3C2NiCr), em ensaio com 6 horas de duração. Para os revestimentos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> deste trabalho, em ensaio com 1h de duração, as perdas chegaram a 18,23 mm<sup>3</sup>, em ângulo de impacto de 90°, o que mostrou que revestimentos de carbetos obtidos por HVOF apresentam uma resistência superior à erosão do que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aplicado por *Flame Spray*.

Para analisar se a camada de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi consumida durante o ensaio, foram realizadas análises das composições químicas superficiais por meio de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX). A Figura 43 apresenta as superfícies das amostras após a erosão dos revestimentos de 250 e 550 μm para ângulos de impacto de 30° e 90°.

Foi verificado que o revestimento de 250 μm teve um maior desgaste, constatado pela composição química obtida dos materiais Ni e Fe (Fig. 43a e 43b), que correspondem à camada de ligação e substrato, ou seja, houve a retirada total da camada de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na região analisada, principalmente em ângulo de 90° (Fig. 43b), o que comprova a maior perda de massa do material em menor espessura, como pode ser observado no gráfico da Figura 42.

Para os revestimentos de 550 μm (Fig. 43c e 43d), os resultados de análise química na superfície das amostras mostraram uma menor taxa de desgaste da camada de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em ângulo de impacto de 30°. Em maior ângulo de impacto (90°) teve maior perda de material, destacando o 23% de Fe (Fig. 43d) que indica o aparecimento do substrato sem revestimento protetor.





**FIGURA 43**– SUPERFÍCIES DAS AMOSTRAS REVESTIDAS COM  $Nb_2O_5$  APÓS OS ENSAIOS DE EROSIÃO COM DIFERENTES ESPESSURAS DE REVESTIMENTO E ÂNGULOS DE IMPACTO ERODIDOS: (A) 250  $\mu m$  E 30°, (B) 250  $\mu m$  E 90°, (C) 550  $\mu m$  E 30°, E (D) 550  $\mu m$  E 90°

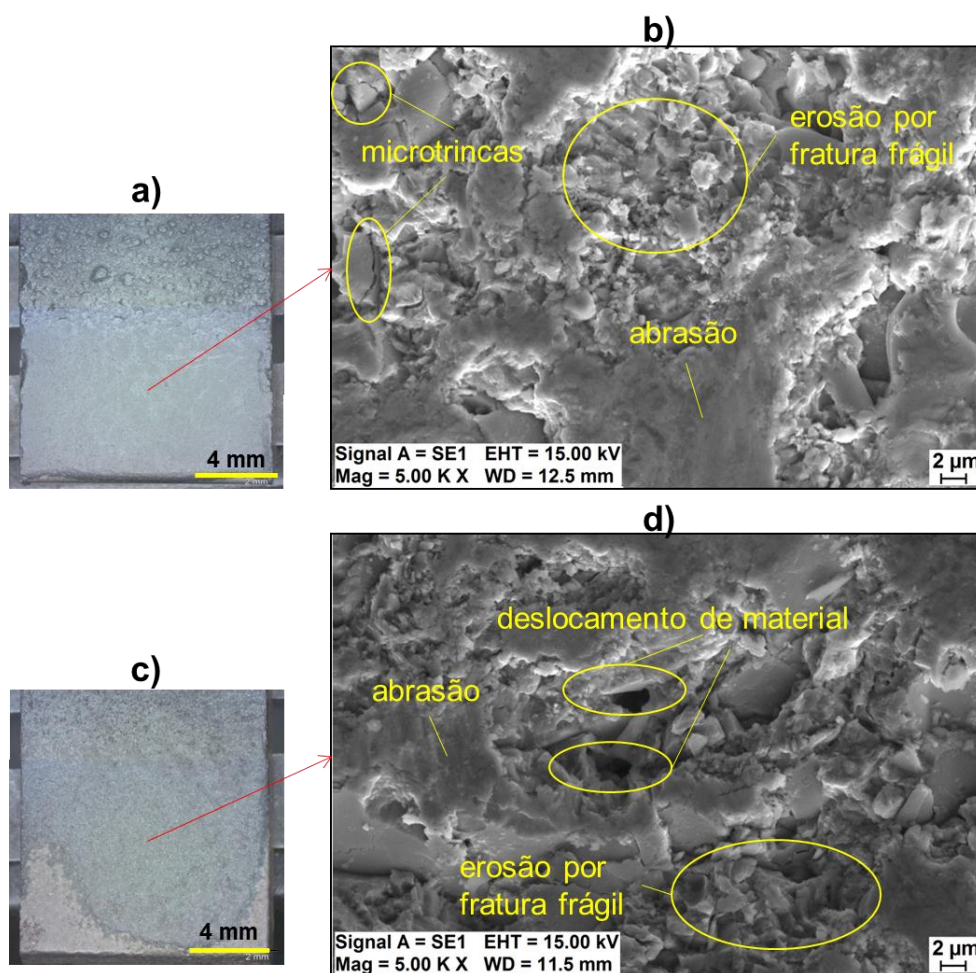
Os mecanismos de desgaste erosivo estão associados com o ângulo de incidência do erodente. Materiais frágeis são mais resistentes à erosão em baixos ângulos de impacto, enquanto que materiais dúcteis resistem melhor em altos ângulos de impacto das partículas (90°). Com isso, a influência desses ângulos nas taxas de erosão pode ser explicador, por exemplo, em função da natureza do material alvo. Como o  $Nb_2O_5$  é considerado um material frágil, foi observado uma menor resistência em ângulo de 90°.

Em menores ângulos de impacto, normalmente há uma maior resistência à erosão, e quando estão próximos da perpendicular, a erosão se dá por colisão frontal, sendo que as superfícies desgastadas apresentam aspectos diferentes da observada na abrasão. As análises das superfícies desgastadas foram realizadas por meio de MEV a fim de destacar os principais fenômenos

ocorridos. A Figura 44 apresenta as superfícies do revestimento de 350  $\mu\text{m}$  após ensaio em ângulo de 30° (Fig. 44a) e 90° (Fig. 44c).

No baixo ângulo de impacto, o erodente provocou microtrincas e, por ser considerado um material frágil, a remoção do revestimento se deu por fratura frágil. Também é possível observar marcas de abrasão na Figura 44b.

Observa-se, na Figura 44d, com ângulo de impacto reto (90°), que a fratura nas lamelas do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  resultou em perda de material devido ao modo frágil, podendo ser observadas microfraturas e vazios, pela retirada de material.



**FIGURA 44 – REVESTIMENTO DE 550  $\mu\text{m}$  APÓS ENSAIO DE DESGASTE EROSIVO: A - B) AMOSTRA UTILIZADA EM ÂNGULO DE 30° E MECANISMO DO DESGASTE; C-D) AMOSTRA UTILIZADA EM ÂNGULO DE 90° E MECANISMO DO DESGASTE**

#### 4.8. ENSAIO DE CORROSÃO SALT SPRAY

Os revestimentos foram avaliados quanto à resistência a corrosão por meio do ensaio de névoa salina (*Salt Spray*). Os resultados foram analisados a olho nu e por MEV. A Figura 45 ilustra a macro morfologia dos revestimentos antes e após o ensaio realizado em duas amostras de cada espessura.

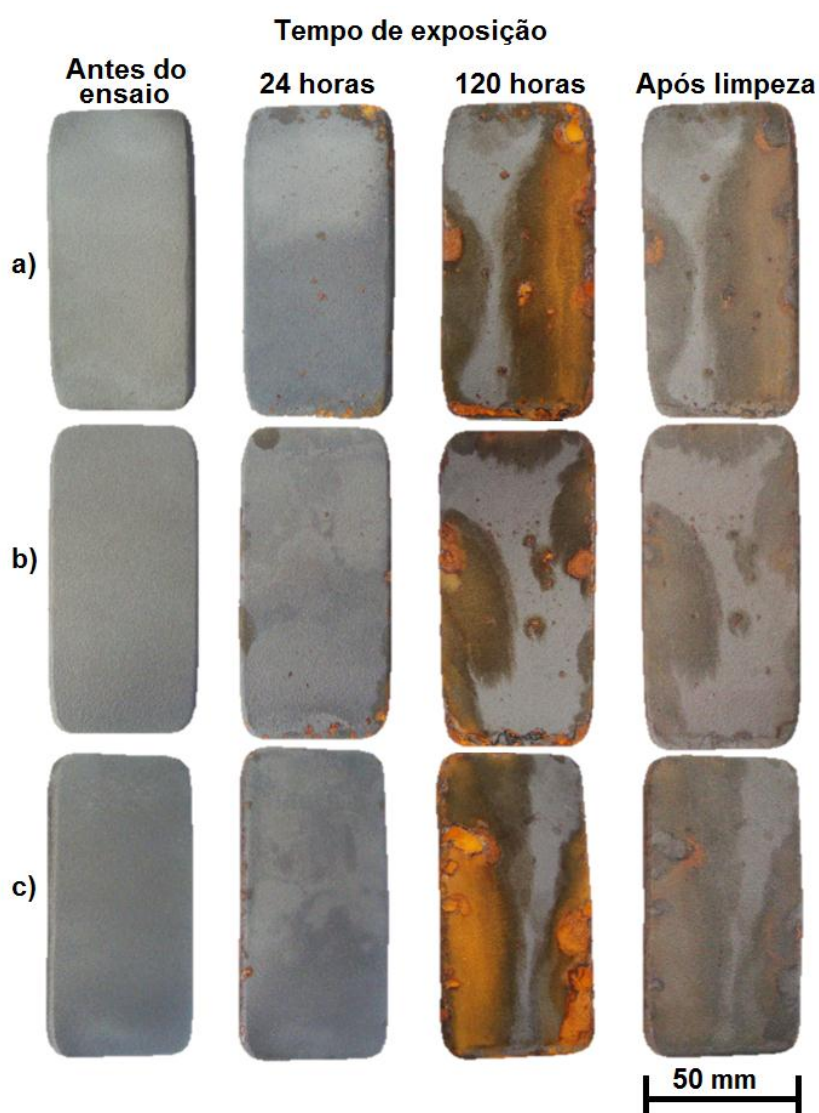


FIGURA 45 – AMOSTRAS UTILIZADAS NO ENSAIO SALT SPRAY EM TEMPO TOTAL DE 120 HORAS: A) 250  $\mu\text{m}$ ; B) 350  $\mu\text{m}$ ; C) 550  $\mu\text{m}$

Nas 24 horas de ensaio iniciais, pode ser observado o surgimento de alguns pontos vermelhos nas superfícies expostas à solução salina (5% de NaCl). As

superfícies de ambas as amostras tiveram uma maior taxa de corrosão vermelha (oriunda do substrato) após 120 horas. No ensaio de *Salt Spray*, a corrosão torna-se mais evidente após um longo período de exposição das amostras na solução salina.

Nos corpos de prova (a) a (c) (Fig. 45), pode ser observada uma maior taxa de corrosão nos cantos das amostras causada, provavelmente, por falhas presentes (poros e trincas) no revestimento proveniente do processo de aspersão utilizado, não havendo indícios de corrosão do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , que fica evidente pelas regiões centrais intactas.

Após ensaio, as amostras passaram por etapa de limpeza, retirando o óxido superficial que se formou, sendo feita então a pesagem dos três corpos de prova, para analisar a variação de massa sofrida, sendo os resultados apresentados na Figura 46. Pode-se observar que as amostras tiveram valores próximos de perda de massa, sendo que o revestimento de menor espessura teve maior perda de massa (51,7 mg), proveniente da presença de poros alongados na camada de ligação (Fig. 32, pág. 69) e da menor espessura da camada, que facilitou a infiltração do meio corrosivo.

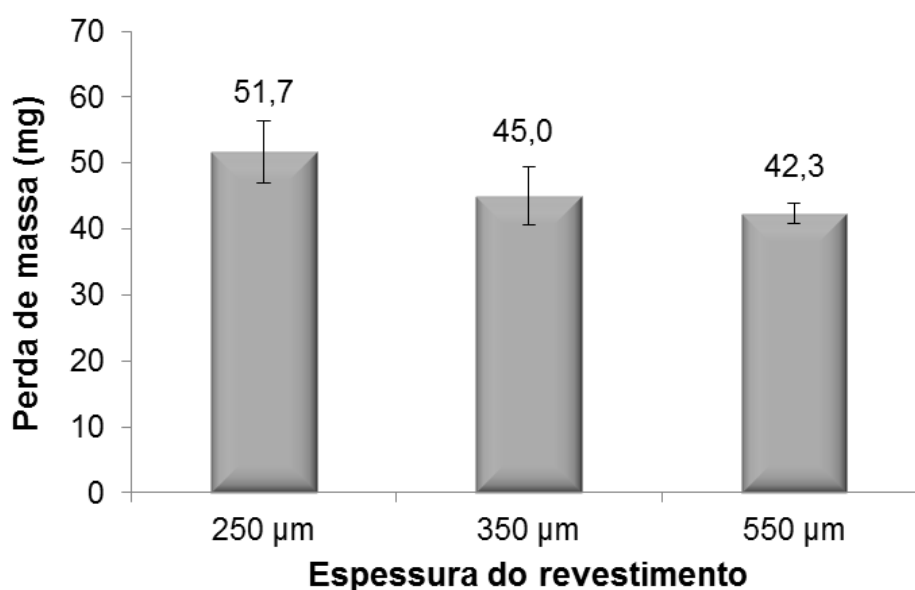


FIGURA 46 – PERDA DE MASSA DAS AMOSTRAS APÓS EXPOSIÇÃO DE 120 HORAS NA NÉVOA SALINA



A Figura 47 mostra o revestimento após ensaio de corrosão. Por meio da análise EDS realizada na região corroída, foi possível identificar que o produto da corrosão era composto de metais (Fe e Mn) e de O, Na e Cl, proveniente da corrosão sofrida pelo substrato de aço AISI 1020.

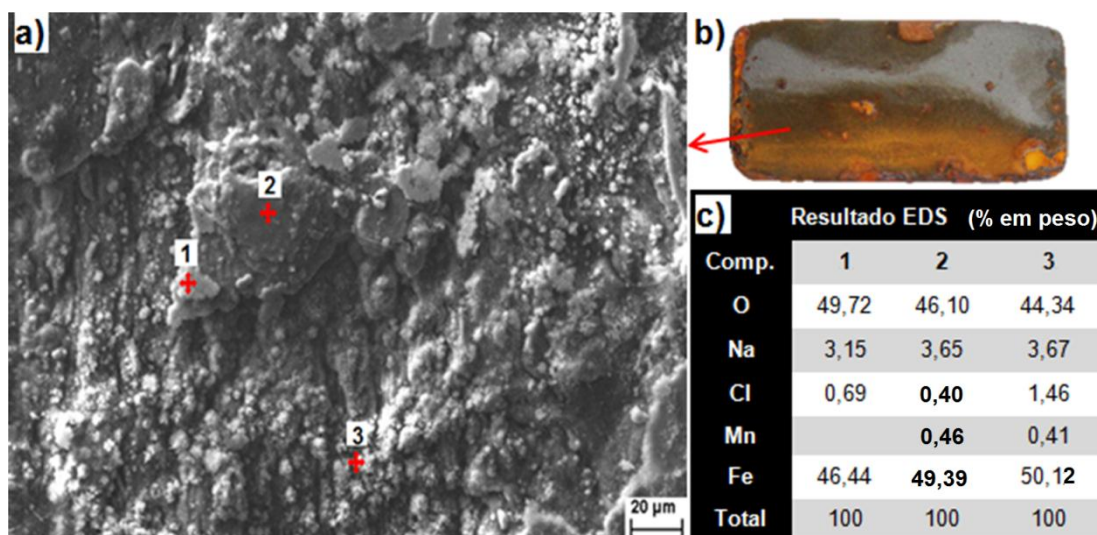


FIGURA 47 – ANÁLISE DA SUPERFÍCIE CORROÍDA: A) MICROGRAFIA DO PRODUTO DA CORROSÃO; B) AMOSTRA COM REGIÃO CORROÍDA; C) RESULTADO EDS

O resultado EDS nos três pontos analisados (Figura 47) indica uma maior concentração dos elementos oxigênio (44 ~ 49 %) e ferro (46 ~ 50%) no produto da corrosão. A presença de poros e microfissuras na microestrutura do *bond coat*/revestimento, como observado nas Figuras 32 e 33 (pág. 69), pode ter facilitado a penetração da solução agressiva através do revestimento, o que resultou na corrosão do substrato metálico.

O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é considerado altamente resistente à corrosão em ambientes contendo cloreto de sódio, quando formada uma camada com mínima ou nenhuma porosidade, como mostra o estudo de Abreu (2016). O autor utilizou uma tinta epóxi de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , que proporcionou um revestimento livre de poros superficiais e garantiu alta proteção anticorrosiva, apresentando um comportamento quimicamente inerte em meio corrosivo contendo NaCl, seguindo especificações da ASTM B117, similar ao ensaio feito neste estudo.

A quantidade de poros existente no revestimento aplicado pelo processo *Flame Spray* provocou a falha da camada de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , levando à corrosão do substrato. Assim, um método eficaz para minimizar essa inconveniência é a aplicação de selantes ou a refusão das camadas, a fim de minimizar os poros e impedir a penetração do eletrólito até o substrato, evitando assim a falha prematura do componente ou peça.

#### 4.9. ENSAIO DE EROSÃO-CORROSÃO

A influência da sinergia do fenômeno de erosão-corrosão na perda de massa dos revestimentos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi analisada utilizando-se um tribômetro de recipiente de mistura, contendo partículas abrasivas em solução de NaCl. Nos ensaios, foi variado o ângulo de incidência das partículas em  $30^\circ$  e  $90^\circ$ , a uma velocidade de 9,33 m/s, durante 1 hora. A resistência foi avaliada por meio da medição da perda de massa sofrida após o ensaio e depois normalizada para perda de volume. Os resultados médios de perdas volumétricas em cada condição são mostrados no gráfico da Figura 48.

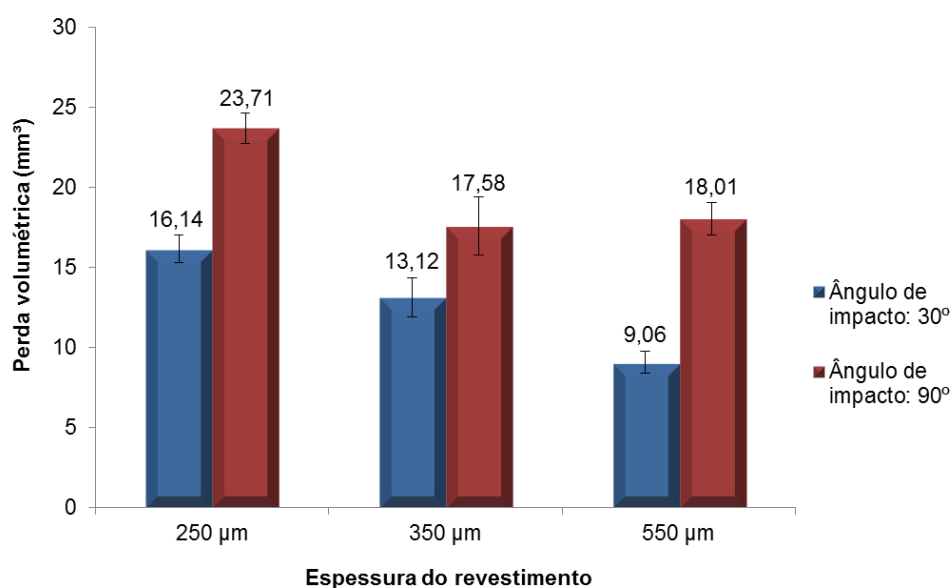


FIGURA 48 – RESULTADO MÉDIO DE PERDA DE VOLUME DOS REVESTIMENTOS APÓS ENSAIO EROSÃO-CORROSÃO

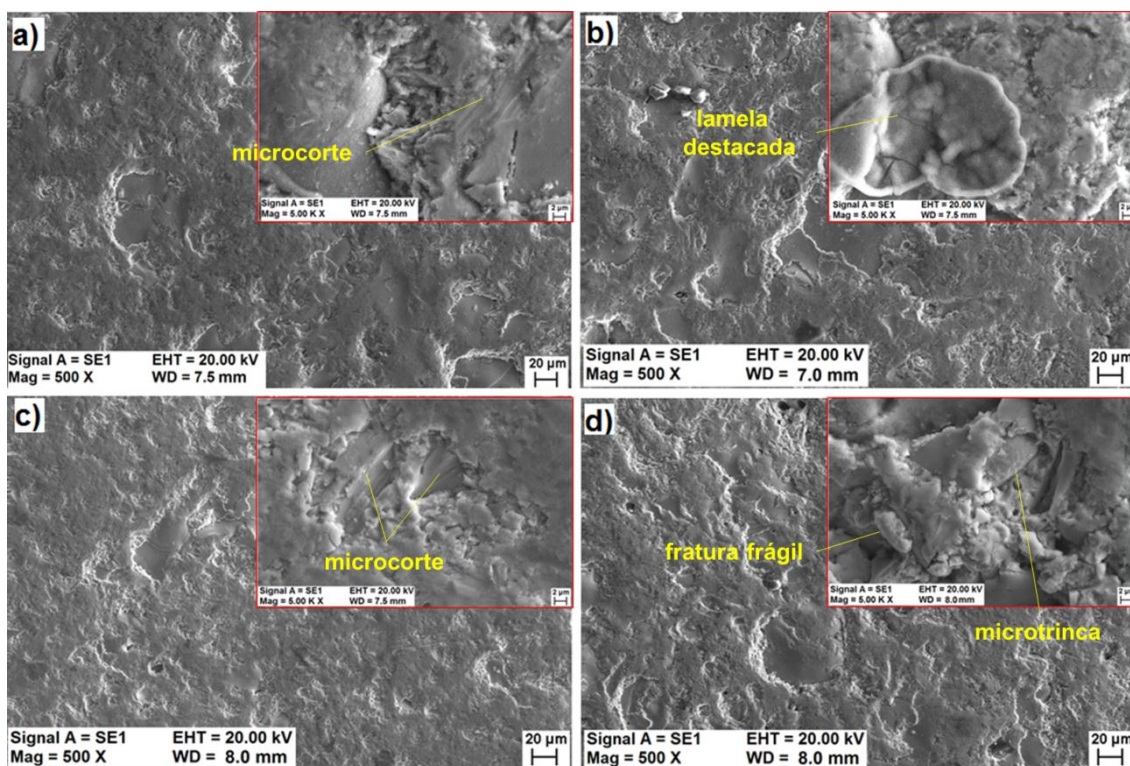
Os resultados apresentados na Figura 48 permitem verificar que o revestimento de menor espessura (250  $\mu\text{m}$ ) teve a maior perda volumétrica, independentemente dos ângulos de impacto do erodente. A menor perda volumétrica (9,06  $\text{mm}^3$ ) ocorreu no revestimento de 550  $\mu\text{m}$  com ângulo de 30°.

Quando o ângulo foi de 90°, os revestimentos de 350  $\mu\text{m}$  e 550  $\mu\text{m}$ , apresentaram perdas volumétricas sem diferenças significativas, de 17,58  $\text{mm}^3$  e 18,01  $\text{mm}^3$ , respectivamente. Isto significa que, quando o ângulo de impacto das partículas foi de 90°, a variação de espessura de 350  $\mu\text{m}$  para 550  $\mu\text{m}$  não influenciou na perda de massa durante o fenômeno de erosão-corrosão.

Os resultados dos ensaios de erosão-corrosão mostraram que a solução de NaCl influenciou na perda volumétrica dos revestimentos, ou seja, o efeito sinérgico do processo de desgaste erosivo-corrosivo incrementou a degradação do material. Em comparação com os resultados do ensaio de desgaste erosivo puro (Fig. 42, pág. 87), foi observado que a solução de NaCl teve menor influência nos revestimentos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com espessura de 350  $\mu\text{m}$ . Para as outras duas espessuras (250  $\mu\text{m}$  e 550  $\mu\text{m}$ ), houve um aumento da perda volumétrica, possivelmente provocado pela maior penetração do NaCl pelos defeitos do revestimento, provocando a corrosão e perda de massa do substrato.

Geralmente, a corrosão corresponde à penetração de íons eletrólitos no substrato por meio de defeitos (poros, trincas) presentes nos revestimentos. A extensão da penetração depende do número de tais defeitos. A menor camada de 250  $\mu\text{m}$  apresentou poros interligados mais próximos do substrato o que facilitou a solução corrosiva penetrar no substrato de aço, aumentando a perda de massa em relação às maiores espessuras.

A Figura 49 apresenta as superfícies do revestimento após ensaio de erosão-corrosão em ângulo de 30° e 90° com espessuras de 250  $\mu\text{m}$  (Fig. 49a e 49b) e 550  $\mu\text{m}$  (Fig. 49c e 49d).



**FIGURA 49 – IMAGEM SUPERFICIAL POR MEV APÓS ENSAIO EROSIÃO-CORROSÃO: A - B) REVESTIMENTO DE 250  $\mu\text{m}$ , EM ÂNGULO DE IMPACTO DE 30 E 90°, RESPECTIVAMENTE; C-D) REVESTIMENTO DE 550  $\mu\text{m}$ , EM ÂNGULO DE IMPACTO DE 30 E 90°, RESPECTIVAMENTE**

As análises das imagens obtidas no MEV sobre as superfícies após ensaio erosão-corrosão relevaram que o mecanismo da remoção de material foi influenciado pela abrasão e erosão. Não houve indício de corrosão superficial, o que pode ser atribuído ao  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ser resistente a esse tipo de solução corrosiva, como afirmam Graham e Sutherland (2001), que comprovaram que camada passiva de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  formada não se degrada em ambiente contendo cloreto de sódio.

Marcas abrasivas formadas por microcortes podem ser observadas nas Figuras 49a e 49c. Ainda, observa-se nas superfícies das amostras revestidas a ocorrência de falhas por fratura dúctil.

Nas Figuras 49b e 49d, o revestimento apresentou crateras causadas principalmente pela colisão das partículas de areia, justificando o mecanismo



de desgaste erosivo frágil, sendo mais visível em ângulo de impacto de 90°. O impacto normal e repetido das partículas de areia de quartzo causou a formação de microtrincas e a remoção do material na superfície na forma de pequenos pedaços, como observado nas imagens (Fig. 49b e 49d).

A Tabela 15 apresenta o resumo dos resultados obtidos para o revestimento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em todos os ensaios realizados neste trabalho.

TABELA 15 – RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA O REVESTIMENTO DE  $Nb_2O_5$ 

Espessura do Revestimento ( $\mu\text{m}$ )	Porosidade (%)	Rugosidade média Ra ( $\mu\text{m}$ )		Microdureza média ( $HV_{0,05}$ )	Adesão (MPa)	Corrosão Perda de massa (mg)	Desgaste Abrasivo Perda volumétrica ( $\text{mm}^3$ )	Desgaste Erosivo Perda volumétrica ( $\text{mm}^3$ )		Erosão-Corrosão Perda volumétrica ( $\text{mm}^3$ )	
		Antes	Após lixamento					30°	90°	30°	90°
250	3,8	8,76	0,85	652	16,12	51,7	30,37	10,61	18,13	16,14	23,71
350	3,8	8,76	0,85	696	15,27	45,0	30,84	13,69	18,23	13,12	17,58
550	4,2	8,76	0,85	633	13,49	42,3	41,21	5,56	17,17	9,06	18,01

Conforme dados da Tabela resumo apresentada acima, os revestimentos de menores espessuras (250 e 350  $\mu\text{m}$ ) apresentaram maior adesão, menor porosidade e maiores valores de microdureza e, conseqüentemente, menor perda volumétrica no ensaio de desgaste abrasivo. No desgaste erosivo, apresentaram comportamentos similares, com maiores perdas volumétricas do que o revestimento de 550  $\mu\text{m}$ .

O revestimento de maior espessura (550  $\mu\text{m}$ ) apresentou maior porosidade percentual, menor resistência à abrasão, devido a maior perda de massa, porém em ensaio de erosão com mistura de areia e solução líquida, a menor espessura do revestimento não protegeu o substrato tão bem quanto espessuras em torno de 550  $\mu\text{m}$ .

## 5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados e discussões apresentados, pode-se chegar às seguintes conclusões:

- Foram obtidas camadas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com três espessuras e morfologia típica de revestimentos obtidos por aspersão a chama de baixa velocidade (*Flame Spray*). A porosidade de 3,8 e 4,2% corresponde aos valores típicos de revestimentos aplicados por este processo de aspersão.
- Revestimentos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com menor espessura (250  $\mu\text{m}$ ) apresentaram maior adesão ao substrato. A menor tensão de adesão do revestimento de 550  $\mu\text{m}$  foi provocada pela fraca coesão interlamelar e a maior presença de defeitos, como poros interlamelares, vazios e óxidos.
- A espessura dos revestimentos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  influenciou na resistência ao desgaste abrasivo. Conclui-se que quando é pretendida maior resistência à abrasão torna-se inviável aplicar revestimentos com espessuras acima de 350  $\mu\text{m}$ , mais precisamente de 550  $\mu\text{m}$ , por apresentarem menor coesão das camadas e, conseqüentemente, maior perda de massa, ou seja, menor resistência à abrasão.
- A resistência ao desgaste erosivo foi influenciada pela espessura da camada e ainda pelo ângulo de impacto das partículas erodentes. Revestimento com 550  $\mu\text{m}$  de espessura apresentou melhor resistência ao desgaste erosivo em ângulo de impacto de 30°. Revestimentos de 250  $\mu\text{m}$  e 350  $\mu\text{m}$  apresentaram comportamento semelhante em ângulo de 90°, com uma menor resistência à erosão.
- Conclui-se que se torna inadequado aplicar revestimentos com espessuras menores que 350  $\mu\text{m}$  quando se pretende melhor resistência ao desgaste erosivo; por ser o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ser considerado um material frágil,

a menor resistência à erosão ocorreu em alto ângulo de impacto das partículas.

- O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mostrou-se resistente à solução de NaCl utilizada nos ensaios de névoa salina e erosão-corrosão. Porém, foi evidenciado que poros mais próximos do substrato facilitaram a penetração da solução corrosiva, o que levou a maior perda de material em menores camadas.
- Revestimentos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  aplicados por aspensão térmica a chama podem ser vantajosos para as indústrias, ao conjugar alta taxa de deposição, camadas espessas e menor custo; outro fator importante é a possibilidade de aplicação desses revestimentos para resistência ao desgaste e corrosão combinados.

#### Sugestões para Trabalhos Futuros

- Como trabalhos futuros, sugere-se realizar um estudo mais aprofundado sobre a resistência à tribocorrosão de revestimentos de pentóxido de nióbio aplicados por aspensão térmica, com variação do agente corrosivo e maior variação dos ângulos de incidência do erodente..
- Ainda, recomenda-se realizar um tratamento superficial, apontando a técnica de refusão a laser como alternativa para selar os poros presentes nos revestimentos, visando a aumentar a proteção do substrato metálico.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR ISO 4288. **Especificações geométricas do produto (GPS) – Rugosidade:** Método do perfil-regras e procedimentos para avaliação de rugosidade. ABNT, Brasil, 2008.

ABREU, F. T. **Estudo das propriedades da tinta epóxi Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aplicada na indústria química.** 165 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de São João Del-Rei (UFSJ), São João Del Rei, 2016.

AEGERTER, M. A. Sol-gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 68, n. 3–4, p. 401–422, 2001.

AL-MUTAIRI, S. *et al.* Microstructural characterization of HVOF/plasma thermal spray of micro/nano WC–12% Co powders. **Surface and Coatings Technology**, v. 264, p. 175-186, 2015.

AMARAVATHY, P. *et al.* Novel sol gel coating of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on magnesium alloy for biomedical applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 244, p. 131-141, 2014.

AMIN, S; PANCHAL, H. A review on thermal spray coating processes. **International Journal of Current Trends in Engineering & Research**, v. 2, n. 4, p. 556 - 563, 2016.

ARABNEJAD, H. *et al.* Evaluation of Solid Particle Erosion Equations and Models for Oil and Gas. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition. **Society of Petroleum Engineers**, p. 1-21, 2015.

ASTM B117-16. **Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus.** ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

ASTM C633-13, **Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings.** ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

ASTM E2109-01. **Standard Test Methods for Determining Area Percentage Porosity in Thermal Sprayed Coatings.** ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.

ASTM G65-16. **Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus.** ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

AVELLANEDA, C. O.; PAWLICKA, A.; AEGERTER, M. A. Two methods of obtaining sol-gel Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films for electrochromic devices. **Journal of Materials Science**, v. 33, n. 8, p. 2181–2185, 1998.

BALA, N. *et al.* Cold spray coating process for corrosion protection: a review. **Surface Engineering**, v. 30, n. 6, p. 414-421, 2014.

BAREA, E. *et al.* Origin of efficiency enhancement in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coated titanium dioxide nanorod based dye sensitized solar cells. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 9, p. 3414, 2011.

BAYER, R. G. **Fundamentals of wear failures.** Materials Park, OH: ASM International, 2002.

BAYER, R. G. **Mechanical Wear Prediction and Prevention.** New York: Marcel Dekker, 1994.

BELÉM, M. J. X.; FALS, H. C.; LIMA, C. R. C. Evaluating the oxidation resistance of bond coats on thermal barrier coatings. **Welding International**, v. 31, n. 9, p. 661-668, 2017.

BERGER, L. M. Application of hardmetals as thermal spray coatings. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 49, n. 1, p. 350–364, 2015.

BERGHAUS, J. *et al.* Mechanical and thermal transport properties of suspension thermal-sprayed alumina-zirconia composite coatings. **Journal of thermal spray technology**, v. 17, n. 1, p. 91-104, 2008.

BHATTACHARYA, D. Role of Niobium in Advanced Sheet Steels for Automotive Applications. *In: International Symposium on Niobium*

**Microalloyed Sheet Steels for Automotive Applications**, Araxa, Minas Gerais, Brazil, p. 275-284, 2006.

BOBZIN, K. *et al.* (Cr,Al)N/(Cr,Al)ON Oxy-nitride Coatings deposited by Hybrid dcMS/HPPMS for Plastics Processing Applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 308, p. 394–403, 2016.

BRASIL. **Sumário Mineral 2015**: Departamento Nacional de Produção Mineral. Brasília: DNPM, 146 p., 2016.

BUCHANAN, V. E.; SHIPWAY, P. H.; MCCARTNEY, D. G. Microstructure and abrasive wear behaviour of shielded metal arc welding hardfacings used in the sugarcane industry. **Wear**, v. 263, n. 1–6. p. 99–110, 2007.

BUFORD, A.; GOSWAMI, T. Review of wear mechanisms in hip implants: Paper I - General. **Materials and Design**, v. 25, n. 5, p. 385–393, 2004.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Fundamentals Materials science and Engineering**: An Integrated Approach. 5. ed. Hoboken: John Wiley and Sons Inc., 2015.

CARMONA, J.; GARCÉS, P.; CLIMENT, M. A. Efficiency of a conductive cement-based anodic system for the application of cathodic protection, cathodic prevention and electrochemical chloride extraction to control corrosion in reinforced concrete structures. **Corrosion Science**, v. 96, p. 102–111, 2015.

CARVALHO, L. J. de. **Estudo do comportamento de revestimentos à base de Nióbio aplicados por Aspersão Térmica a Chama, na corrosão de aços ao carbono em presença de ácidos naftênicos e sulfetos em altas temperaturas**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2004.

CATTANT, F.; CRUSSET, D.; FÉRON, D. Corrosion issues in nuclear industry today. **Materials Today**, v. 11, n. 10, p. 32–37, 2008.

ÇETINÖRGÜ, E. *et al.* Mechanical and thermoelastic characteristics of optical thin films deposited by dual ion beam sputtering. **Applied optics**, v. 48, n. 23, p. 4536-4544, 2009.

CHAN, F. W. *et al.* Engineering Issues and Wear Performance of Metal on Metal Hip Implants. **Clinical Orthopaedics and Related Research**, v. 333, p. 96–107, 1996.

CINCA, N.; GUILMANY, J. M. Thermal spraying of transition metal aluminides: An overview. **Intermetallics**, v. 24, p. 60–72, 2012.

COELHO, J. F. P. **Palestra sobre a nova ABRACO: E no BRASIL?** (2003). Disponível em: <http://www.abraco.org.br/NAbracoP/slide0.htm#MARCA>. Acesso em: 26 abr. 2018.

CONDE, E. **Avaliação de revestimentos de pentóxido de nióbio aplicados por aspersão térmica**. 85 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2014.

COOPER, D.; DAVIS, F. A.; WOOD, R. J. K. Selection of wear-resistant materials for the petrochemical industry. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 25, n. 1, p. A195–A204, 1992.

COSTA, R. C. *et al.* Avaliação da resistência a corrosão de revestimentos metálicos depositados por aspersão térmica a arco: uma aplicação em trocadores de calor. **Soldagem & Inspeção**, v. 19, n. 4, p. 292-301, 2014.

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

DAVIS, J. R. (Ed.). **Handbook of Thermal Spray Technology**. 1. ed. Materials Park, OH: ASM International, 2004.

DAVIS, J. R. (Ed.). **Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance**. Materials Park, OH: ASM International, p. 319, 2001.

DESHPANDE, S. *et al.* Application of image analysis for characterization of porosity in thermal spray coatings and correlation with small angle neutron scattering. **Surface and coatings technology**, v. 187, n. 1, p. 6-16, 2004.



DIN 50320. **Verschleiß - Begriffe, Analyse von Verschleißvorgängen, Gliederung des Verschleißgebietes.** Beuth Verlag, Berlin 1979.

ECKERT, J. *et al.* Processing of Columbite-Tantalite Ores and Concentrates for Niobium and Niobium Compounds in Electronic Applications. *In: Niobium Science & Technology: Proceedings of the International Symposium Niobium*, Orlando, Florida, USA, 2001.

ESPALLARGAS, N. (Ed.). **Future development of thermal spray coatings: Types, designs, manufacture and applications.** London: Elsevier, 2015.

EUROPEAN PARLIAMENT AND COUNCIL. **Directive 2000/53/EC on end-of-life vehicles.** Official Journal of the European Union, v. L, n. 269, p. 34–42, 2000.

FAUCHAIS, P. L.; HEBERLEIN, J. V. R.; BOULOS, M. I. **Thermal Spray Fundamentals: From Powder to Part.** 1. ed. New York: Springer Science & Business Media, 2014.

FIGUEIRA, R. B.; SILVA, C. J. R.; PEREIRA, E. V. Organic–inorganic hybrid sol–gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 12, n. 1, p. 1–35, 2015.

FINŠGAR, M.; JACKSON, J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. **Corrosion Science**, v. 86, p. 17–41, 2014.

FRAUCHES-SANTOS, C. *et al.* A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos. **Revista Virtual Química**, v. 6, n. 2, p. 293–309, 2014.

GEETHA, M. *et al.* Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review. **Progress in Materials Science**, v. 54, n. 3, p. 397–425, 2009.

GENTIL, V. Corrosão. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GIL, A. C. **Como elaborar projetos de pesquisa.** 4. ed. São Paulo: Atlas, 2002.

GODOY, A. S. Introdução à pesquisa qualitativa e suas possibilidades. **RAE - Revista de Administração de Empresas**, São Paulo, v. 35, n. 2, p. 57-63, 1995.

GOMES, M. N. V. **Desenvolvimento de composto de Fe<sub>3</sub>Al-k nanométrico em matriz de alumínio para revestimento depositado por aspersão térmica chama pó**. 299 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2016.

GRAHAM, R. A.; SUTHERLIN, R. C. Niobium and niobium alloys in corrosive applications. *In: Niobium Science & Technology: Proceedings of the International Symposium Niobium*, Orlando, Florida, USA, 2001.

GREENWOOD, N. N. Vanadium to niobium: from confusion through clarity to complexity. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1-4, p.5-11, 2003.

GRIFFITH, W. P.; MORRIS, P. J. T. Chemist and discoverer of niobium. **Notes and Records of the Royal Society**, v. 57, n. 3, p. 299–316, 2003.

GROBELNY, M. *et al.* Functional Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> film and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + CuO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + Graphene, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + CuO + Graphene composite films to modify the properties of Ti6Al4V titanium alloy. **Thin Solid Films**, v. 616, p. 64–72, 2016.

GROYSMAN, A. Corrosion problems and solutions in oil, gas, refining and petrochemical industry. **Koroze a ochrana materialu**, v. 61, n. 3, p. 100-117, 2017.

HALBRITTER, J. On the oxidation and on the superconductivity of niobium. **Applied Physics A**, v. 43, n. 1, p. 1-28, 1987.

HAYNES, W. M. (Ed.). **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 95. ed. New York: CRC Press, 2014.

HEBDA, J. Niobium alloys and high temperature applications. *In: Niobium Science & Technology: Proceedings of the International Symposium Niobium*, Orlando, Florida, USA, 2001.

HEISTERKAMP, F.; CARNEIRO, T. Niobium: Future possibilities – technology and the market place. *In: Niobium Science & Technology: Proceedings of the International Symposium Niobium*, Orlando, Florida, USA, 2001.

HERMAN, H.; SAMPATH, S.; MCCUNE, R. **Thermal spray: current status and future trends**. *MRS bulletin*, v. 25, n. 7, p. 17-25, 2000.

HOAR, T. P. Review Lecture: Corrosion of Metals: Its Cost and Control. *In: Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 348, n. 1652, p. 1–18, 1976.

HOLMBERG, K. *et al.* Global energy consumption due to friction and wear in the mining industry. **Tribology International**, v. 115, p. 116-139, 2017.

HOLMBERG, K.; ERDEMIR, A. Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions. **Friction**, v. 5, n. 3, p. 263–284, 2017.

HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A. **Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering**. 2. ed. Amsterdã: Elsevier Science, 2009.

HOU, B. *et al.* The cost of corrosion in China. **npj Materials Degradation**, v. 1, n. 1, p. 10, 2017.

HURRICKS, P. L. Review Paper: Some Aspects of the Metallurgy Surface Coatings and Wear Resistance. **Wear**, v. 22, p. 291–320, 1972.

HUTCHINGS, I.; SHIPWAY, P. **Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials**. 2. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2017.

IBRAM. **ECONOMIA MINERAL DO BRASIL**. 2018. Disponível em: <http://portaldamineracao.com.br/wp-content/uploads/2018/02/economia-mineral-brasil-mar2018-2.pdf?x73853>. Acesso em: 27 abr. 2018.

IDREES, F. *et al.* Template-free synthesis of highly ordered 3D-hollow hierarchical Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> superstructures as an asymmetric supercapacitor by using inorganic electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 216, p. 332–338, 2016.

ISO 8044: 2015. **Corrosion of metals and alloys - Basic terms and definitions**. Geneva, Switzerland, 2015.

ISO 8501-1: 2007. **Preparation of steel substrates before application of paints and related products - Visual assessment of surface cleanliness. Part 1:** Rust grades and preparation grades of uncoated steel substrates and of steel substrates after overall removal of previous coatings. Geneva, Switzerland, 2007.

JAVAHERDASHTI, R. How corrosion affects industry and life. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 47, n. 1, p. 30–34, 2000.

JAZI, H. S. (Ed.). **Advanced Plasma Spray Applications**. Rijeka: InTech, 2012.

JOST, H. P.; SCHOFIELD, J. Energy Saving Through Tribology: A Techno-Economic Study. *In: Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, v. 195, p. 151–173, 1981.

KALISZ, M. *et al.* Comparison of mechanical and corrosion properties of graphene monolayer on Ti–Al–V and nanometric Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> layer on Ti–Al–V alloy for dental implants applications. **Thin Solid Films**, v. 589, p. 356–363, 2015.

KERMANI, B.; HARROP, M. D. The Impact of Corrosion on Oil and Gas Industry. **SPE Production & Operations**, v. 11, n. 3, p. 186–190, 1996.

KHAN, T. I.; SAHA, G.; GLENESK, L. B. Nanostructured composite coatings for oil sand's applications. **Surface Engineering**, v. 26, n. 7, p. 540–545, 2010.

KIM, K. *et al.* Niobium oxide nanoparticle core–amorphous carbon shell structure for fast reversible lithium storage. **Electrochimica Acta**, v. 240, p. 316–322, 2017.

KNUDSEN, O. Ø. YSTEIN; FORSGREN, A. **Corrosion Control Through Organic Coatings**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2017.

KO, E. I.; WEISSMAN, J. G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**, v. 8, n. 1, p. 27–36, 1990.

KOCH, G. *et al.* **International Measures of Prevention , Application , and Economics of Corrosion Technologies Study**. NACE International, 73 p., 2016.

KOCH, G. H. *et al.* **Corrosion costs and preventive strategies in the United States**. NACE International, 12 p., 2002.

KORSUNSKY, A. M.; TOROSYAN, A. R.; KIM, K. Development and characterization of low friction coatings for protection against fretting wear in aerospace components. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 16, p. 5690–5699, 2008.

LE VIET, A. *et al.* Nanostructured Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> polymorphs by electrospinning for rechargeable lithium batteries. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 1, p. 664–671, 2010b.

LE VIET, A. *et al.* Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Photoelectrodes for Dye-Sensitized Solar Cells: Choice of the Polymorph. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 21795–21800, 2010a.

LEBOZEC, N.; BLANDIN, N.; THIERRY, D. Accelerated corrosion tests in the automotive industry: A comparison of the performance towards cosmetic corrosion. **Materials and Corrosion**, v. 59, n. 11, p. 889–894, 2008.

LI, C. J. *et al.* Microstructure and properties of porous abradable alumina coatings flame-sprayed with semi-molten particles. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 25, n. 1-2, p. 264-272, 2016.

LIMA, A. C.; FERRARESI, V. A. Análise da microestrutura e da resistência ao desgaste de revestimento duro utilizado pela indústria sucroalcooleira. **Soldagem e Inspecao**, v. 14, n. 2, p. 140–150, 2009.

LIMA, C. C.; TREVISAN, R. **Aspersão térmica: fundamentos e aplicações**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2007.

LIMA, C. R. C. *et al.* Assessment of abrasive wear of nanostructured WC-Co and Fe-Based coatings applied by HP-HVOF, flame, and wire arc spray. **Journal of thermal spray technology**, v. 23, n. 7, p. 1097-1104, 2014.

LIMA, J. M. G. DE. **Relatório Técnico 20: Perfil de Mineração do Nióbio**. Brasil: MME, 49 p., 2010.

LIN, Z.; JOSEPH, T. G.; CURLEY, M. Specific energy and the modified rubber wheel abrasion test. **Wear**, v. 370–371, p. 9–16, 2017.

LIU, X. *et al.* Niobium pentoxide nanotube powder for efficient dye-sensitized solar cells. **New Journal of Chemistry**, v. 40, n. 7, p. 6276–6280, 2016.

LUPTON, D.; ALDINGER, F.; SHULZE, K. Niobium in Corrosive Environments. *In: Niobium Proceedings of the International Symposium*, p. 533–561, TMS, 1983.

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

MAKHLOUF, A. S. H.; TIGINYANU, I. (Eds.). **Nanocoatings and ultra-thin films: Technologies and applications.** 1. ed. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited, 2011.

MANN, B. S. High-energy particle impact wear resistance of hard coatings and their application in hydroturbines. **Wear**, v. 237, n. 1, p. 140–146, 2000.

MANN, B. S.; ARYA, V.; MAITI, A. K.; RAO, M. U. B.; JOSHI, P. Corrosion and erosion performance of HVOF/TiAlN PVD coatings and candidate materials for high pressure gate valve application. **Wear**, v. 260, n. 1–2, p. 75–82, 2006.

MARIANO, C. **Obtenção de revestimentos de nióbio depositados por aspersão térmica para proteção à corrosão marinha.** 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2008.

MARTINS, J. I. F. P. A corrosão: a outra perspectiva de abordagem. **Corrosão e Proteção de Materiais**, v. 31, n. 3/4, p. 59, 2012.

MARUYAMA, T.; ARAI, S. Electrochromic properties of niobium oxide thin films prepared by radio-frequency magnetron sputtering method. **Applied Physics Letters**, v. 63, n. 7, p. 869–870, 1993.

MATHEWS, P. A. *et al.* Patent Trends of Detonation Spray Coating Technology. **Recent Patents on Mechanical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 9-19, 2016.

MENDES, M. W. D. **Revestimentos a base de Ta/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produzidos por aspersão térmica**. 130 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, 2010.

MENON, E. S. K.; MENDIRATTA, M. G.; DIMIDUK, D. M. Oxidation behavior of complex niobium based alloys. *In: Niobium Science & Technology: Proceedings of the International Symposium Niobium*, Orlando, Florida, USA, 2001.

METCO. **An Introduction to Thermal Spray**. n. 6, p. 9, 2016. Disponível em: <http://www.Oerlikon.Com/Metco/En/Products-Services/Coating-Equipment/Thermal-Spray/>. Acesso em: 6 mar. 2018.

MIRABAL-ROJAS, R. *et al.* Effect of the addition of Si into Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coatings on their structural, optical, and mechanical properties. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 34, n. 4, p. 041518, 2016.

MIRANDA, L. R. M.; CARVALHO, L. J.; PEREIRA, A. C. G. **Niobium-based compositions and coatings, niobium oxides and their alloys applied by thermal spraying and their use as an anticorrosive**. U.S. Patent n. 7,651,731, 26 jan. 2010.

MOHRBACHER, H. Niobium microalloyed automotive sheet steel—A cost effective solution to the challenges of modern body engineering. *In: International Symposium on Niobium Microalloyed Sheet Steels for Automotive Applications*, Araxá, Minas Gerais, Brazil, p. 1-23, 2006.

MOJENA, M. A. R. *et al.* Neural network analysis for erosive wear of hard coatings deposited by thermal spray: Influence of microstructure and mechanical properties. **Wear**, v. 376, p. 557-565, 2017.

MOLGAARD, J. Economic losses due to friction and wear—research and development strategies. *In: A Workshop Report, National Research Council Canada*, Associate Committee on Tribology, 1984.

MOSKOWITZ, L. N. Application of HVOF thermal spraying to solve corrosion problems in the petroleum industry-an industrial note. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 2, n. 1, p. 21–29, 1993.

NAHVI, S. M.; JAFARI, M. Microstructural and mechanical properties of advanced HVOF-sprayed WC-based cermet coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 286, p. 95-102, 2016.

NBS SPECIAL PUBLICATION. **Economic effects of metallic corrosion in the United States**: A Report to NBS by Battelle Columbus Laboratories. p. 258, 1978.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1–37, 2016.

OHJI, T. *et al.* (Eds.). **Advances in Materials Science for Environmental and Energy Technologies V**. Hoboken: John Wiley and Sons Inc., 2016.

OKADA, T. Manufacturing of special niobium oxides for optical and ceramic applications. *In: Niobium Science & Technology: Proceedings of the International Symposium Niobium*, Orlando, Florida, USA, 2001.

OLIVEIRA, B. S. *et al.* Thermal Spraying Processes and Amorphous Alloys: Macro-Indicators of Patent Activity. **Materials Research**, v. 20, p. 89-95, 2017.

OLUYORI, T. *et al.* Performance Evaluation Effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Particulate on the Microstructural, Wear and Anti-corrosion Resistance of Zn–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Coatings on Mild Steel for Marine Application. **Journal of Bio-and Tribo-Corrosion**, v. 3, n. 4, p. 51, 2017.

PALATHAI, T.; THARAJAK, J.; SOMBATSOMPOP, N. Hardness, adhesion index and microstructure of PEEK coating on Al or Fe substrate by LVOF flame spray. **Materials Science and Engineering: A**, v. 485, n. 1-2, p. 66-73, 2008.

PANOSSIAN, Z. **Revestimentos Metálicos para Proteção contra Corrosão**. Florianópolis: Associação de Metalurgia e Materiais, 2001.



PAREDES, R. S. C.; AMICO, S. C.; D'OLIVEIRA, A. S. C. M. The effect of roughness and pre-heating of the substrate on the morphology of aluminium coatings deposited by thermal spraying. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 9, p. 3049–3055, 2006.

PAULINE, S. A.; RAJENDRAN, N. Corrosion behaviour and biocompatibility of nanoporous niobium incorporated titanium oxide coating for orthopaedic applications. **Ceramics International**, v. 43, n. 2, p. 1731–1739, 2017.

PAULINE, S. A.; RAJENDRAN, N. Effect of Sr on the bioactivity and corrosion resistance of nanoporous niobium oxide coating for orthopaedic applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 36, n. 1, p. 194–205, 2014.

PAWLOWSKI, L. **The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings**. 2. ed. Chichester, UK: John Wiley and Sons Ltd., 2008.

PETROVIC, Z. **Catastrophes caused by corrosion**. Vojnotehnicki glasnik, v. 64, n. 4, p. 1048–1064, 2016.

PILLIS, M. F. *et al.* Corrosion of thin, magnetron sputtered Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films. **Corrosion Science**, v. 102, p. 317–325, 2016.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution**. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974.

PRASETYOKO, D. *et al.* Preparation and characterization of bifunctional oxidative and acidic catalysts Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TS-1 for synthesis of diols. **Materials Chemistry and Physics**, v. 93, n. 2–3, p. 443–449, 2005.

PREMKUMAR, K. P. *et al.* Antibacterial effects, biocompatibility and electrochemical behavior of zinc incorporated niobium oxide coating on 316L SS for biomedical applications. **Applied Surface Science**, v. 427, p. 1166–1181, 2018.

PRESTES, E. *et al.* Hot-erosion of nano-bonded refractory castables for petrochemical industries. **Ceramics International**, v. 39, n. 3, p. 2611–2617, 2013.

PRODANOV, C. C.; FREITAS, E. C. **Metodologia do trabalho científico: métodos e técnicas da pesquisa e do trabalho acadêmico**. 2. ed. Novo Hamburgo: Feevale, 2013.

QIAN, Y. *et al.* The Application of Anti-Corrosion Coating for Preserving the Value of Equipment Asset in Chloride-Laden Environments: A Review. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, p. 10756–10780, 2015.

RAMÍREZ, G. *et al.* Amorphous niobium oxide thin films. **Journal of non-crystalline Solids**, v. 356, n. 50-51, p. 2714-2721, 2010.

RANI, R. A. *et al.* Nanoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hydrogen gas sensor. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 176, p. 149–156, 2013.

RANI, R. A. *et al.* Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: Fundamental properties, synthesis methods and applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 38, p. 15683–15703, 2014.

REGIS JR., O. R. *et al.* Development of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Cu composite as AISI 1020 steel thermal spray coating for protection against corrosion by soil in buried structures. **Quimica Nova**, v. 35, n. 8, p. 1517–1521, 2012.

RESEARCH REPORT (T76–38). **Tribologie (Code BMFT-FBT76-38), Bundesministerium Fur Forschung und Technologie (Federal Ministry for Research and Technology)**, West Germany, 1976.

REVIE, R. W.; UHLIG, H. H. **Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering**. 4. ed. Hoboken: John Wiley and Sons Inc., 2008.

RIJEZA. **Tipos de corrosão metálica: conheça suas formas e veja como evita-las**. 2016. Disponível em: <http://www.rijeza.com.br/novidades/tipos-de-corrosao-metalica-conheca-suas-formas-e-veja-como-evita-las>. Acesso em: 6 mar. 2018.

RIPOLL, M. R. *et al.* The role of niobium in improving toughness and corrosion resistance of high speed steel laser hardfacings. **Materials & Design**, v. 99, p. 509–520, 2016.

ROBERGE, P. R. **Handbook of corrosion engineering**. 2. ed. New York: McGraw, 2000.

ROBIN, A. Comparative study of Nb, Nb-10W, and Nb-16Ta-12W corrosion behavior in sodium hydroxide solutions. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 12, p. 1915–1923, 2004.

RODRIGUES, P. R. P. *et al.* Niobium pentoxide coating replacing zinc phosphate coating. **Revista Materia**, v. 19, n. 2, p. 105–116, 2014.

SAMPATH, S. Thermal spray applications in electronics and sensors: Past, present, and future. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 19, n. 5, p. 921–949, 2010.

SANGHI, S. *et al.* Influence of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the structure, optical and electrical properties of alkaline borate glasses. **Materials Chemistry and Physics**, v. 120, n. 2–3, p. 381–386, 2010.

SANTANA, Y. Y. *et al.* Influence of mechanical properties of tungsten carbide–cobalt thermal spray coatings on their solid particle erosion behaviour. **Surface Engineering**, v. 28, n. 4, p. 237–243, 2012.

SASTRI, V. S. **Challenges in Corrosion: costs, causes, consequences and control**. Hoboken: John Wiley and Sons Inc., 2015.

SCHÄFER, H.; GRUEHN, R.; SCHULTE, F. **The Modifications of Niobium Pentoxide**. *Angewandte Chemie International Edition in English*, v. 5, n. 1, p. 40–52, 1966.

SCHÜTZ, A. *et al.* High temperature (salt melt) corrosion tests with ceramic-coated steel. **Materials Chemistry and Physics**, v. 159, p. 10–18, 2015.

SHI, Y.; YANG, B.; LIAW, P. Corrosion-Resistant High-Entropy Alloys: A Review. **Metals**, v. 7, n. 2, p. 43, 2017.

SHIBATA, T. Cost of Corrosion in Japan. **Corrosion Science and Technology**, v. 31, n. 2, p. 97–102, 2002.

SILVA, G. F. *et al.* Niobium pentoxide as radiopacifying agent of calcium silicate-based material: evaluation of physicochemical and biological properties. **Clinical Oral Investigations**, v. 19, n. 8, p. 2015–2025, 2015.

SILVEIRA, C. B. Da. *et al.* Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coating of glass fibres applied by chemical vapour deposition. **Surface Engineering**, v. 28, n. 1, p. 68–72, 2012.

SLOT, H. M. *et al.* Leading edge erosion of coated wind turbine blades: Review of coating life models. **Renewable Energy**, v. 80, p. 837–848, 2015.

SOWA, M. *et al.* Modification of niobium surfaces using plasma electrolytic oxidation in silicate solutions. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 18, n. 11, p. 3129–3142, 2014.

SRIDHAR, N. Technical Aspects of the Risk Management of Corrodible Systems-Guest Editorial. **Corrosion**, v. 70, n. 11, p. 1079, 2014.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. **Engineering Tribology**. 4. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2014.

TAN, J. C.; LOONEY, L.; HASHMI, M. S. J. Component repair using HVOF thermal spraying. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 92–93, p. 203–208, 1999.

TAVARES, R. C. **Caracterização do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como alternativa na proteção anticorrosiva na indústria do petróleo**. 141 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2009.

THAKUR, L.; ARORA, N. A comparative study on slurry and dry erosion behaviour of HVOF sprayed WC-CoCr coatings. **Wear**, v. 303, n. 1–2, p. 405–411, 2013.

UHLIG, H. H. **The Cost of Corrosion to The United States**. Corrosion - National Association of Corrosion Engineers, v. 6, n. 1, p. 29–33, 1950.

UHLIG, H.H. **Corrosion and Corrosion Control**, 2. ed. Hoboken: John Wiley and Sons Inc., 1971.

UPADHYAY, D. *et al.* Corrosion of alloys used in dentistry: A review. **Materials Science and Engineering A**, v. 432, n. 1–2, p. 1–11, 2006.

USHA, N. *et al.* Niobium pentoxide ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) thin films: Rf Power and substrate temperature induced changes in physical properties. **Optik**, v. 126, n. 19, p. 1945–1950, 2015.

VALENCIA-BALVÍN, C. *et al.* First-principles equation of state and phase stability of niobium pentoxide. **Computational Materials Science**, v. 81, p. 133–140, 2014.

VARAVALLO, R. *et al.* F. Adhesion of Thermally Sprayed Metallic Coating. *In: 18th International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering*. ASTM International, 2012.

VARDELLE, A. *et al.* The 2016 thermal spray roadmap. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 25, n. 8, p. 1376-1440, 2016.

VARGA, M. High temperature abrasive wear of metallic materials. **Wear**, v. 376–377, p. 443–451, 2017.

VARMA, P. R. *et al.* Application of niobium enriched ormosils as thermally stable coatings for aerospace aluminium alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 16, p. 3992-3998, 2011.

VELTEN, D. *et al.* Biocompatible  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  thin films prepared by means of the sol-gel process. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 15, n. 4, p. 457–461, 2004.

VREIJLING, M. P. W. **Electrochemical Characterisation of Metallic Thermally Sprayed Coatings**. 158 f. Tese (Doutorado). Delft University of Technology (TU Delft), Delft, 1998.

WANG, K. *et al.* Corrosion resistant polymer derived ceramic composite environmental barrier coatings. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 15, p. 3597–3606, 2014.

WANG, Q. *et al.* Performance study of abrasive wear and erosive wear of WC-12Co coatings sprayed by HVOF. In: **Nanoelectronics Conference, 2008. INEC 2008. 2nd IEEE International**, p. 340.

WHANG, S. H. (Ed.). **Nanostructured metals and alloys: Processing, microstructure, mechanical properties and applications**. 1. ed. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited, 2011.

WHEELER, D. W.; WOOD, R. J. K. Erosion of hard surface coatings for use in offshore gate valves. Second International Conference on Erosive and Abrasive **Wear**, v. 258, n. 1–4, p. 526–536, 2005.

WITTE, F. *et al.* In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. **Biomaterials**, v. 26, n. 17, p. 3557–3563, 2005.

WOJCIK, C. Thermomechanical processing and properties of niobium alloys. In: **Niobium Science & Technology: Proceedings of the International Symposium Niobium**, Orlando, Florida, USA, 2001.

WOOD, M. H.; ARELLANO, A. L. V.; WIJK, V. L. **Corrosion - Related Accidents in Petroleum Refineries: Lessons learned from accidents in EU and OECD countries**. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2013.

WOYDT, M. *et al.* Niobium carbide for wear protection—tailoring its properties by processing and stoichiometry. **Metal Powder Report**, v. 71, n. 4, p. 265-272, 2016.

WOYDT, M. *et al.* Potentials of niobium carbide (NbC) as cutting tools and for wear protection. International. **Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 72, p. 380-387, 2018.

WOYDT, M.; MOHRBACHER, H. The use of niobium carbide (NbC) as cutting tools and for wear resistant tribosystems. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 49, p. 212-218, 2015.

XU, L.; VOSE, C.; STJOHN, D. Abrasive wear study of selected white cast irons as liner materials for the mining industry. **Wear**, v. 162–164, p. 820–832, 1993.

ZAFAR, S.; SHARMA, A. K. Abrasive and erosive wear behaviour of nanometric WC–12Co microwave clads. **Wear**, v. 346, p. 29-45, 2016.

ZHANG, S. D. *et al.* Effect of porosity defects on the long-term corrosion behaviour of Fe-based amorphous alloy coated mild steel. **Corrosion Science**, v. 110, p. 57-70, 2016.

ZHENG, C. *et al.* Wear behavior of HVOF sprayed WC coating under water-in-oil fracturing fluid condition. **Tribology International**, v. 115, p. 28-34, 2017.

ZOU, L. *et al.* Unusual dry sliding tribological behavior of biomedical ultrafine-grained TiNbZrTaFe composites fabricated by powder metallurgy. **Journal of Materials Research**, v. 29, n. 7, p. 902-909, 2014.