



Special Issue on Polymers and Composites

## Revestimentos de nióbio e nióbio-ferro 60% obtidos por HVOF sobre aço API 5L X70

*Coatings of niobium and niobium-iron 60% obtained by HVOF process on API 5L  
X70 steel substrate*

C.S. Brandolt\*, J.S. Garcia, R.M. Schroeder, C.F. Malfatti

*LAPEC Laboratório de Pesquisa em Corrosão, UFRGS Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, setor 4, prédio  
75, 3308 9405, Porto Alegre, Brazil*

### Resumo

O desenvolvimento de novas aplicações para o Nb tem despertado o interesse, devido a sua excelente resistência à corrosão. Além disso, o Brasil possui as maiores reservas mundiais deste metal. Visando melhorar as propriedades dos revestimentos obtidos, outros metais têm sido misturados com Nb. Nesse contexto, o presente trabalho teve por objetivo a obtenção e caracterização de revestimentos de nióbio e nióbio-ferro aplicados pelo processo de aspersão térmica hipersônica (HVOF) sobre o aço API 5L X70. O processo de aspersão térmica por HVOF vem se destacando para a obtenção de revestimento para proteção contra corrosão e desgaste. A partir dessa técnica é possível obter revestimentos com maior coesão, menor porosidade, associando a isso um baixo custo comparado com outros processos de aspersão térmica. A morfologia dos revestimentos obtidos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e difração de raios-X (DRX). Os resultados mostraram que houve a formação de óxidos durante o processo de obtenção dos revestimentos. Além disso, observou-se que o revestimento de nióbio-ferro 60% não apresentou regiões de porosidade, enquanto a presença desses defeitos foi observada para o revestimento de nióbio.

© 2013 Sociedade Portuguesa de Materiais (SPM). Publicado por Elsevier España, S.L. Todos os direitos reservados.

*Palavras chave:* morfologia; revestimento; nióbio; HVOF; aço API 5L X70.

### Abstract

The development of new applications for niobium has aroused interest due to excellent corrosion resistance. Furthermore, Brazil has the world's largest reserves of this metal. In this context, this study aimed to obtain niobium and niobium-iron coatings by the high velocity oxy-fuel (HVOF) process, on API 5L X70 steel substrate. The HVOF thermal spray process is getting increasing importance for obtaining coatings for protection against corrosion and wear. This technique allows obtaining coatings with more cohesion, less porosity, associating the low cost compared to other thermal spray processes. The morphology of the coatings obtained was examined by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results showed the formation of oxides during the process, which can lead to increased hardness and wear resistance. Furthermore, it was observed that the coating of niobium-iron 60% showed no regions of porosity, while the presence of such defects was observed for the niobium coating. This can be associated with a further fusion of the particles of niobium-iron 60% mixing compared to pure Nb coating.

© 2013 Sociedade Portuguesa de Materiais (SPM). Published by Elsevier España, S.L. All rights reserved.

*Keywords:* morphology; coating; niobium; HVOF; API 5L X70 steel.

\*Corresponding author.

*E-mail address:* [csbrandolt@gmail.com](mailto:csbrandolt@gmail.com) (C.S. Brandolt)

## 1. Introdução

Para determinadas aplicações específicas, como em tubulações que operem em temperaturas elevadas e em presença de fluidos altamente corrosivos, a seleção de revestimento protetores requer uma rigorosa especificação dos requisitos a serem atendidos.

Neste contexto, existe um grande interesse pela aplicação de revestimentos de nióbio, principalmente pela excelente resistência a corrosão deste elemento, superior à dos aços inoxidáveis [1].

O nióbio forma uma camada passiva estável e espontânea de  $Nb_2O_5$  [2] ao ar e em meios anódicos, sendo resistente a uma ampla faixa de variação de pH e potenciais, além de boa resistência à manutenção de sua passivação em presença de meios oxidantes e redutores [3,4].

A aspersão térmica consiste de um grupo de processos por meio dos quais se deposita, sobre uma superfície previamente preparada, camadas de materiais metálicos ou não metálicos. Dentre os processos conhecidos, o processo de aspersão por HVOF é aquele que permite obter menor porosidade e maior aderência, devido às maiores velocidades atingidas pelas partículas, o que propicia maior achatamento e adesão das mesmas durante o impacto delas sobre o substrato [5,6].

A adição de ferro ao pó de nióbio, pode promover uma mais efetiva união plástica e metalúrgica durante a formação do revestimento, aumentando sua compactação e diminuindo sua porosidade.

Nesse contexto, o presente trabalho teve por objetivo obter e caracterizar, comparativamente, revestimentos de nióbio e nióbio-60% ferro, aplicados sobre o substrato de aço API 5LX70.

## 2. Parte experimental

### 2.1. Materiais

O substrato utilizado neste trabalho foi o aço API 5L X70, cuja composição química está apresentada na Tabela 1 e propriedades mecânicas apresentadas na Tabela 2. O material foi obtido a partir de um tubo, com dimensões de 170 mm de diâmetro e 13 mm de espessura, fabricado pela empresa Mannesman.

Tabela 1. Composição química do aço.

%C	%Mn	%Si	%P	%S	%Ti	%Nb	%V
0,167	1,48	0,210	0,018	0,002	0,015	0,040	0,034

Tabela 2. Propriedades mecânicas do aço.

Limite de escoamento	Limite de resistência	Alongamento à ruptura
522,3 MPa	643,6 Mpa	20,8%

Utilizou-se pó de nióbio fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) localizada em Araxá-MG.

Quanto ao tamanho de partícula, o pó de nióbio, o pó de ferro e a mistura apresentaram respectivamente, diâmetro médio de 37,6  $\mu\text{m}$ , 54, 2  $\mu\text{m}$  e 41,76  $\mu\text{m}$ .

### 2.2. Preparação das amostras

Para a obtenção dos corpos de prova, uma parte do tubo foi destinada para usinagem. A partir do tubo de 170 mm de diâmetro e 13 mm de espessura, foram usinados corpos de prova em forma de barra com dimensões 120 x 20 x 9 mm. A Fig. 1 mostra a posição dos corpos de prova em relação ao tubo.

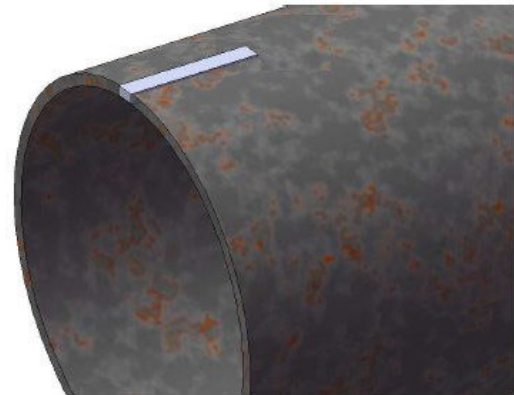


Fig. 1. Ilustração mostrando a posição de retirada dos corpos de prova [Adaptada da referência 7].

A preparação dos corpos de prova para a aspersão térmica foi realizada de acordo com as seguintes etapas.

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

Para a obtenção da mistura de pó de nióbio-ferro 60%, os pós de nióbio e ferro foram colocados em um misturador de duplo cone com rotação média de 24 rpm durante 2,5 horas.

### 2.3. Aspersão térmica hipersônica

Após a preparação do substrato realizou-se a deposição do nióbio metálico e da mistura nióbio-ferro 60% pelo processo de aspersão térmica à chama oxicomustível de alta velocidade (HVOF) na empresa Rijeza Indústria Metalúrgica Ltda, localizada em São Leopoldo-RS. O equipamento utilizado foi uma Pistola DJ 2700 Sulzer Metco com alimentador de pó 9MP-DJ Sulzer Metco (Fig. 2).



Fig. 2. Aspersão térmica pelo processo HVOF.

Os parâmetros empregados para a obtenção dos filmes no presente trabalho estão descritos na Tab. 3. Esses parâmetros foram determinados com base nos ensaios experimentais de Maranhão [8], de modo a obter uma relação oxigênio total / combustível de 4,6, próxima da razão de máxima temperatura para o propano.

Tabela 3. Parâmetros utilizados na aspersão térmica por HVOF nos revestimentos.

Vazão de oxigênio (l/min)	252
Vazão de propano (l/min)	68
Vazão de ar comprimido (l/min)	302,4
Vazão de azoto - gás de arraste (l/min)	65
Pressão de oxigênio (bar)	12,3
Pressão de propano (bar)	8
Pressão de ar comprimido (bar)	8
Pressão de azoto - gás de arraste (bar)	11,5
Distância de aspersão (mm)	20
Taxa de deposição (g/min)	38
Velocidade da pistola (m/s)	0,2
Número de camadas	7

O fluxograma da Fig. 3 resume as etapas realizadas para a obtenção do revestimento.

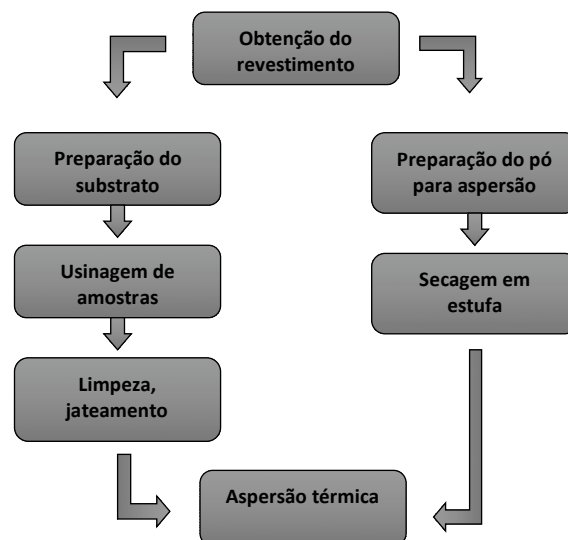


Fig. 3. Fluxograma das etapas de elaboração dos revestimentos.

O aspecto das amostras retiradas do tubo na condição como usinada, jateada, revestida com nióbio e revestida com nióbio-ferro 60% mostra-se na Fig. 4.

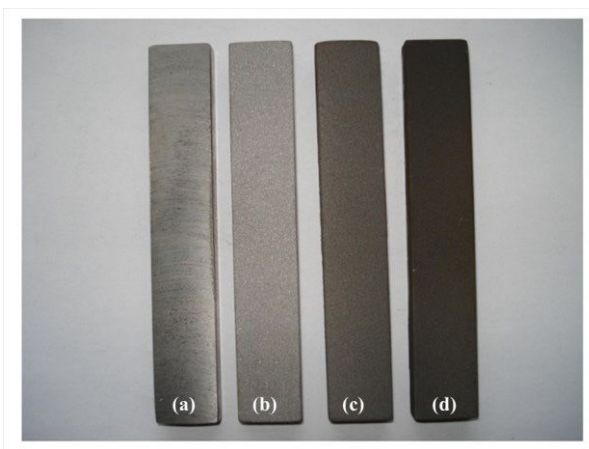


Fig. 4. Amostra de aço na condição: a) como usinada, b) jateada, c) revestida com nióbio e d) revestida com nióbio-ferro 60%.

### 2.4. Caracterização dos revestimentos

Foram realizadas as análises dos pós de Nb e Fe e dos revestimentos obtidos empregando-se a técnica de difração de raios-X (DRX). O equipamento utilizado foi um difratômetro de marca Bruker-Axs-Siemens, Modelo D5000, com goniômetro  $\theta$ - $\theta$ . A radiação é  $K\alpha$  em tubo de Cobre e parâmetros operacionais utilizados foram 40 kV e 25 mA. O objetivo principal da análise dos pós foi a confirmação das fases presentes nos pós antes da aplicação do revestimento para verificar a formação de fases, bem como, o surgimento de óxidos

dos metais após o processo de aspersão térmica.

A morfologia dos revestimentos foi avaliada com uso de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), no centro de microscopia da UFRGS. Foi utilizado um microscópio JEOL 6060, com sistema computacional de aquisição de imagens. As amostras foram observadas em vista de topo para identificação da morfologia superficial e também em corte transversal. A espessura da camada de revestimento foi obtida com o uso do programa Image J, a partir das imagens em corte transversal.

A rugosidade superficial foi determinada empregando-se um perfilômetro de contato CETR (modelo PRO5003D) do Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) da UFRGS.

### 3. Resultados e discussão

#### 3.1. Análise microestrutural: Difração de raios-X (DRX)

As análises por difração de raios-X (DRX) das amostras do pó de nióbio e do pó de ferro são apresentadas na Fig. 5 e na Fig. 6, respectivamente. Observa-se que além do nióbio metálico, há também a presença de nitreto de nióbio (Fig. 5). Já o pó de ferro contém somente ferro metálico (Fig. 6). Nota-se também a ausência de óxidos nos dois pós utilizados.

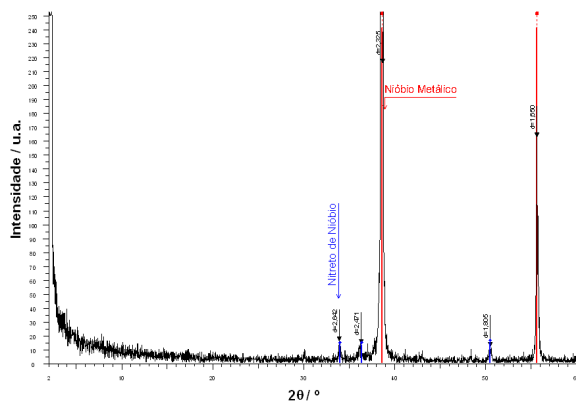


Fig. 5. Difratograma de raios-X do pó de nióbio.

Com o objetivo de avaliar a formação de óxidos no revestimento de nióbio metálico depositados por aspersão térmica, foi realizado ensaio de difração por raios-X (DRX) nos revestimentos. A Fig. 7 e a Fig. 8 apresentam os difratogramas obtidos dos recobrimientos de nióbio e nióbio-ferro 60% respectivamente.

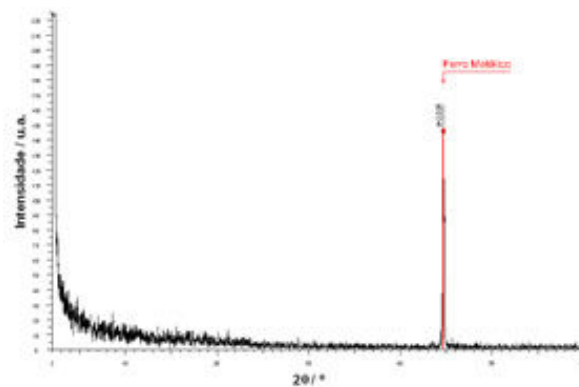


Fig. 6. Difratograma de raios-X do pó de ferro.

Para o revestimento de Nb (Fig. 7) além do Nb foram identificadas a presença de NbO (monóxido de nióbio) e NbO<sub>2</sub> (dióxido de nióbio). Para o revestimento obtido a partir da mistura Nb-Fe 60% (Fig. 8), foram detectados os mesmos picos observados para o revestimento de Nb além do pico relacionado ao ferro. Esses resultados estão de acordo com resultados obtidos por outros autores. Mariano [9] depositou nióbio metálico por aspersão térmica a chama convencional (FS) e identificou somente a presença de NbO. Fenineche [10] e Cherigui [11] depositaram nióbio-ferro50% por HVOF e encontraram somente NbO<sub>2</sub>, no entanto, ressaltaram que presença de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> também é possível devido ao fenômeno de oxidação ser significativo no processo HVOF. Em outro trabalho, Cherigui [12] depositou por HVOF nióbio-ferro 32,8% e também identificou apenas o NbO<sub>2</sub>.

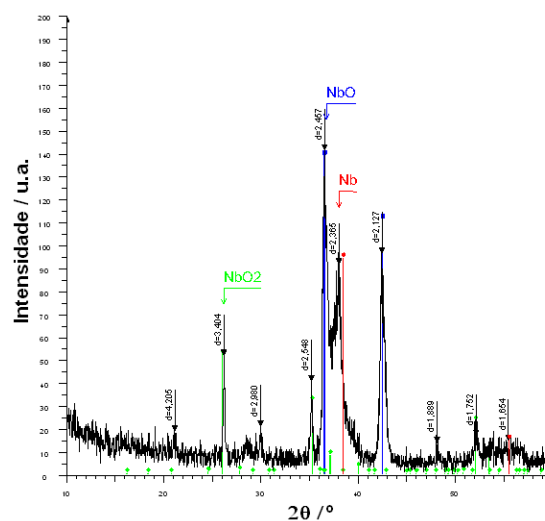


Fig. 7. Difratograma de raios-X do revestimento de nióbio.

A oxidação típica dos materiais aspergidos termicamente pode influenciar significativamente as propriedades e o desempenho das camadas. Os óxidos formados durante a aspersão podem modificar as propriedades do material depositado e intensificam a diferença entre substrato metálico e revestimento. Com relação às propriedades mecânicas, esses óxidos normalmente aumentam a dureza e a resistência ao desgaste da camada, assim como pode ser observado nos resultados de Motta [13].

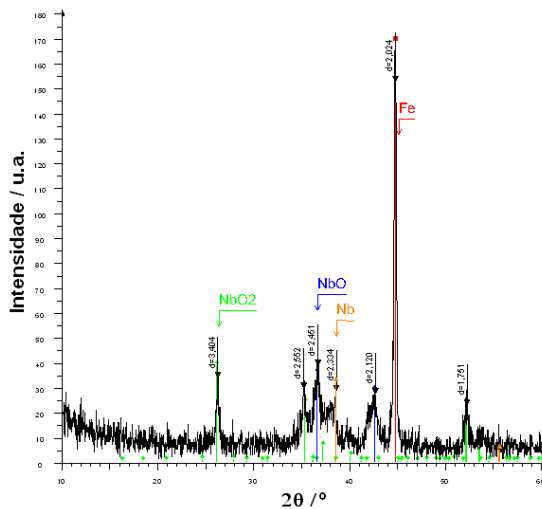


Fig. 8. Difractograma de raios-X do revestimento de nióbio-ferro 60%.

### 3.2. Análise Morfológica: Microscopia Eletrônica de Varredura

A Fig. 9 mostra a seção transversal do aço revestido com nióbio. A espessura média obtida para o revestimento de nióbio foi de 267  $\mu\text{m}$  com desvio padrão de 31,9. É possível observar que o revestimento apresenta algumas regiões mais porosas envoltas por uma “matriz” mais compacta. Essas regiões mais porosas concentram-se próximas da superfície do aço.

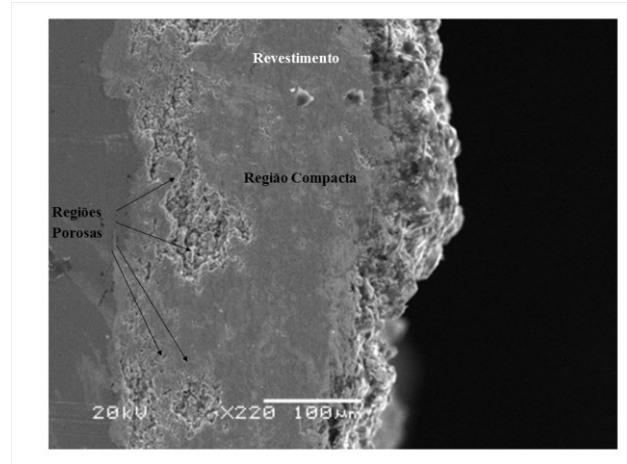


Fig. 9. Seção transversal do aço revestido com nióbio.

A Fig. 10 mostra com maior aumento a região compacta indicada na Fig. 9. Fica evidenciado que a região compacta é formada por lamelas mais ou menos paralelas à superfície com pequenas regiões porosas.

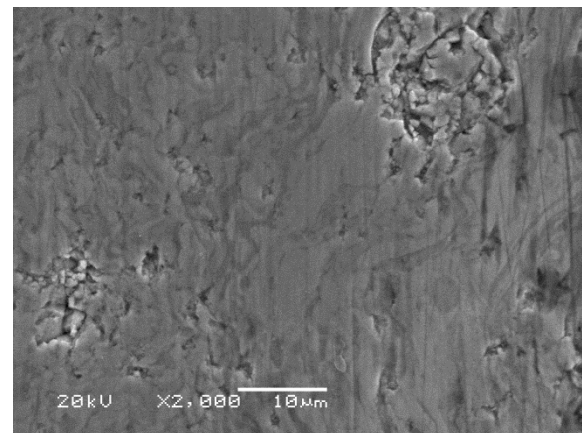


Fig. 10. Ampliação da Fig. 9, na região compacta.

Na Fig. 11 está apresentada com maior ampliação a estrutura de partículas das regiões porosas do revestimento, onde pode-se observar um aglomerado de partículas não fundidas e espaços vazios (poros) entre essas partículas, indicando ineficiente união plástica e metalúrgica.

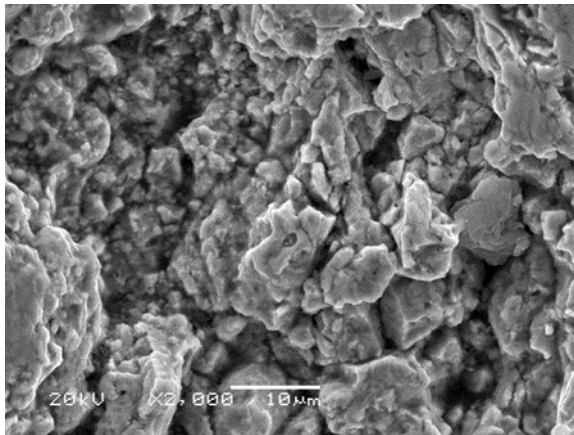


Fig. 11. Ampliação da Fig. 9 exibindo região porosa.

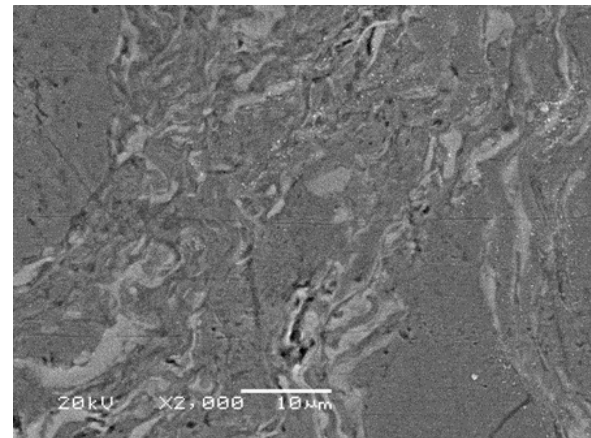


Fig. 13. Ampliação da Fig. 12 exibindo região lamelar.

A Fig. 12 e a Fig. 13 mostram a seção transversal do aço revestido com nióbio-ferro 60%. A espessura média obtida para o revestimento de nióbio-ferro 60% foi de 294 µm com desvio padrão de 17,7. Observa-se uma estrutura lamelar mais pronunciada e sem regiões de porosidades.

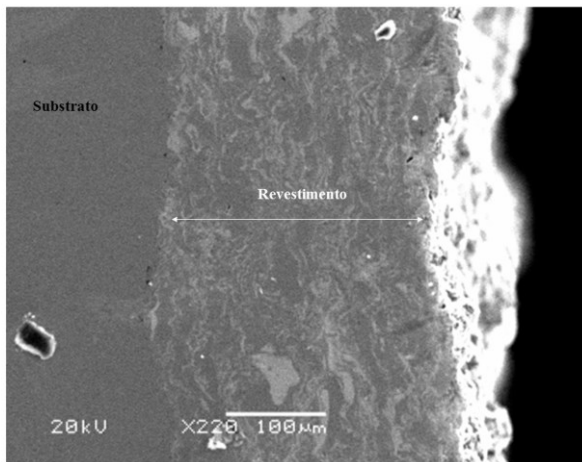


Fig. 12. Seção transversal do aço revestido com nióbio-ferro 60%.

Durante o choque das partículas do pó, fundidas ou semifundidas (com baixa resistência mecânica), as mesmas deformam-se sobre a superfície, promovendo a cobertura das irregularidades superficiais, fundindo-se umas sobre as outras, liberando calor para o substrato formando uma estrutura lamelar durante o processo de solidificação do revestimento. Esse processo é muito rápido e pode não ocorrer perfeitamente, dando origem à formação de regiões porosas [14].

A ausência de porosidade perceptível no revestimento de nióbio-ferro 60% e a presença desses defeitos no revestimento de nióbio parecem estar associadas a uma maior fusão das partículas resultantes da mistura nióbio-ferro 60% em relação ao revestimento de nióbio puro, devido à menor temperatura de fusão do ferro ( $T_f = 1538\text{ °C}$ ) comparativamente ao nióbio ( $T_f = 2469\text{ °C}$ ). A formação de maiores lamelas, observadas no revestimento de nióbio-ferro 60%, também estão possivelmente associadas, com a temperatura de fusão das partículas da mistura, que promove maior união metalúrgica e aglomeração entre as partículas fundidas em detrimento da união plástica.

Outro fator que parece estar relacionado à porosidade e à sua maior concentração próxima da superfície do aço é a ineficiência do pré-aquecimento do substrato para a aplicação do revestimento de nióbio. Os resultados obtidos por Mellali [15] indicam que as primeiras camadas depositadas são mais influenciadas pelo pré-aquecimento, pois nesse caso o contato ocorre entre o material de base e o material depositado. Examinando a interface entre camada e aço, conclui-se que houve um bom preenchimento do material depositado nas irregularidades da superfície do aço jateado para ambos os revestimentos. Não são observados espaços vazios entre substrato e recobrimento e, no caso do nióbio (Fig. 9), as porosidades praticamente não chegam à interface.

Os valores de rugosidade para todos os sistemas estudados são exibidos na Tabela 4. Na tabela são apresentados valores de rugosidade média ( $R_a$ ), de rugosidade quadrática média ( $R_{ms}$  ou  $R_q$ ) e de Rugosidade máxima ou pico a pico ( $R_y$ ).

Tabela 4. Rugosidade ( $\mu\text{m}$ ) dos sistemas estudados.

Sistema	$R_{\text{ms}}$ Médio	Desvio Padrão	$R_a$ Médio	Desvio Padrão	$R_y$ Médio	Desvio Padrão
Aço jateado	5,9465	1,3629	4,9847	1,3163	24,721	3,7682
Placa de Nb	0,1494	0,0115	0,1143	0,0081	1,0987	0,1475
Aço revestido c/ Nb	7,8058	3,2191	6,1259	2,6107	42,2474	15,8575
Aço revestido c/ Nb- Fe60%	11,2087	5,0344	9,2817	3,9502	46,0853	21,9784

A partir da imagem de topo da superfície da amostra de nióbio (Fig. 14), observa-se que a superfície do revestimento de nióbio é formada por aglomerado de partículas, bem como, partículas que chegam a ter menos de  $1 \mu\text{m}$  e regiões menos rugosas, resultando dessa forma em uma superfície bastante irregular. Além disso, é possível observar microtrincas nas regiões menos rugosas do revestimento e microporosidades no revestimento.

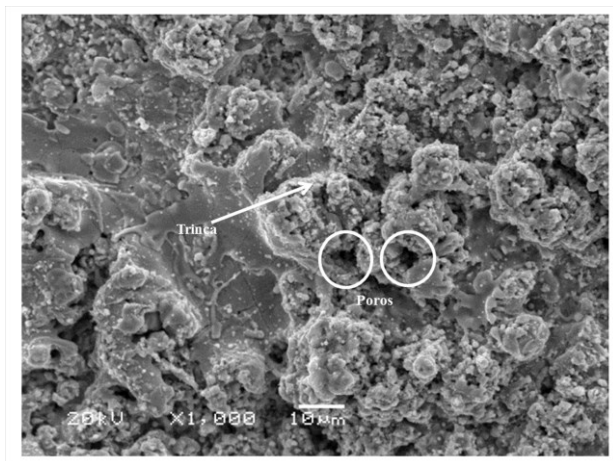


Fig. 14. Superfície do revestimento de nióbio.

Essa estrutura na superfície indica que nos últimos passes não há compactação e aglomeração suficiente das partículas, por não receberem os outros passes que preencheriam esse nível com mais material e por estarem submetidos à temperatura e pressão diferenciados em relação à região mais interna do revestimento.

A Fig. 15 mostra o aspecto superficial do revestimento de nióbio-ferro 60%. É possível observar uma

estrutura semelhante aquela observada para o revestimento de nióbio, porém, além da presença de aglomerados de partículas arredondados, também são observados aglomerados alongados. Além disso, a superfície apresenta um aspecto de maior compactação do revestimento e com menor quantidade de trincas, comparativamente ao revestimento de nióbio.

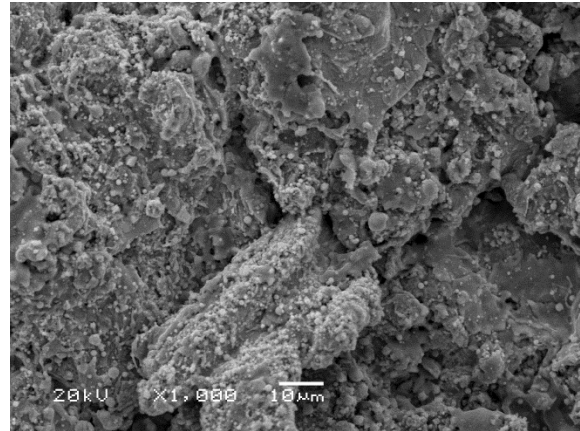


Fig. 15. Superfície do revestimento de nióbio-ferro 60%.

#### 4. Conclusões

Os resultados obtidos mostraram que ocorreu formação de óxidos em ambos os revestimentos obtidos. Entretanto, não se detectou óxidos de ferro no recobrimento nióbio-ferro 60%.

Quanto a morfologia, o revestimento nióbio apresentou grandes regiões de porosidade, enquanto que o revestimento de nióbio-ferro 60% apresentou apenas microporosidades. Isso pode estar associado a uma maior fusão das partículas resultantes da mistura nióbio-ferro 60% em relação ao revestimento Nb puro. Foi possível observar que a superfície dos revestimentos é bastante irregular e existe a presença de microtrincas e de porosidades, entretanto essas irregularidades são menos numerosas no revestimento de nióbio-ferro 60%.

#### Agradecimentos

A CBMM pelo fornecimento de pó de Nb para realização deste trabalho. À Rijeza Metalurgia pela infraestrutura para aplicação dos revestimentos. Ao CNPQ e à Capes pelo apoio financeiro.

## Referências

- [1] R.A. Graham, R.C. Sutherlin. Niobium and niobium alloys in corrosive applications. Available from: [http://www.cbmm.com.br/portug/sources/techlib/science techno/table\\_content/sub\\_3/images/pdfs/024.pdf](http://www.cbmm.com.br/portug/sources/techlib/science techno/table_content/sub_3/images/pdfs/024.pdf). Accessed in: 02/09/2013.
- [2] C.V.D'alkaine, L.M.M. De Souza and F.C. Nart. *Corros. Sci.* **34 (1)**, 109 (1993).
- [3] K.A.S. Quelhas, Estudo da Corrosão do Nióbio em Meio Metanólico [Thesis], Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.
- [4] R.C.T. Tavares, Caracterização do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como Alternativa na Proteção Anticorrosiva na Indústria do Petróleo [Dissertation], Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
- [5] Joint Service Pollution Prevention Opportunity Handbook, High Velocity Oxy-Fuel Thermal Spray. Available from: [http://p2library.nfesc.navy.mil/P2\\_Opportunity\\_Handbook/1\\_3.html](http://p2library.nfesc.navy.mil/P2_Opportunity_Handbook/1_3.html). Accessed in: 02/09/2013.
- [6] J. Kawakita, S. Kuroda, T. Kodama. *Surf. Coat. Technol.* **166**, 17 (2003).
- [7] G. Zanon, Comportamento à fratura de defeitos circunferenciais em dutos submarinos instalados por bobinamento [Dissertation], Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
- [8] O. Maranhão, Aspersão térmica de ferro fundido branco multicomponente [Thesis], São Paulo, Universidade de São Paulo, 2006.
- [9] C. Mariano, Obtenção de Revestimentos de Nióbio Depositados por Aspersão Térmica para Proteção à Corrosão Marinha [Dissertation], Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 2008.
- [10] N.E. Fenineche, M Cherigui, H.I Feraoun, H Aourag, C Coddet. *Mater. Sci. Eng. B* **107**, 27 (2004).
- [11] M Cherigui, H.I Feraoun, N.E Fenineche, H Aourag, C Coddet. *Mater. Chem. Phys.* **85**, 113 (2004).
- [12] M Cherigui, NE Fenineche, C Coddet. *Surf. Coat. Technol.* **192**, 19 (2005).
- [13] F.P. Motta. Propriedades de Revestimentos de Nióbio Obtidos por Aspersão Térmica a Plasma sobre Aço Api 51 X65 [Dissertation], Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.
- [14] P.V. Marques, Aspersão térmica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.
- [15] M. Mellali, P. Fauchais, A. Grimaud. *Surf. Coat. Technol.* **81**, 275 (1996).