

# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI CAMPUS ALTO PARAOPEBA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Análise Experimental e Computacional da Camada de Interdifusão na Interface Aço C-Mn / Inconel 625

DIEGO BERTOLDO FRANCISCO

**OURO BRANCO - MG** 

2020

# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI CAMPUS ALTO PARAOPEBA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DIEGO BERTOLDO FRANCISCO

## ANÁLISE EXPERIMENTAL E COMPUTACIONAL DA CAMADA DE INTERDIFUSÃO NA INTERFACE AÇO C-MN / INCONEL 625

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del-Rei, como pré-requisito para a obtenção do grau de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Prado Baston

OURO BRANCO – MG 2020

#### Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB) e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F819a	Francisco, Diego Bertoldo . Análise Experimental e Computacional da Camada de Interdifuaão na Interface Aço C-Mn / Inconel 625 / Diego Bertoldo Francisco ; orientador Eduardo Prado Baston Ouro Branco, 2020. 59 p.
	Dissertação (Mestrado - Engenharia Química) Universidade Federal de São João del-Rei, 2020.
	<ol> <li>Aço C-Mn/Inconel 625. 2. Camada de Interdifusão. 3. Coeficiente de Difusão de Massas .</li> <li>Tratamento Térmico. I. Baston, Eduardo Prado , orient. II. Título.</li> </ol>

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE DIEGO BERTOLDO FRANCISCO, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI, EM 15 DE JULHO DE 2020.

BANCA EXAMINADORA:

1......

Prof. Dr. Eduardo Prado Baston PPGEQ-DEQUI/UFSJ

Prof. Dr. Jua llas Bosch Neto

PPGEQ-DEQUI/UFSJ

Prof. Dr. Vice raz da Trindade Filho

VSB

As pessoas costumam amar a verdade quando esta as ilumina, porém tendem a odiá-la quando as confronta. (Santo Agostinho)

#### Agradecimentos

Primeiramente ao meu Jesus, Mestre e Senhor, por me conduzir todos os segundos da minha caminhada, nas dificuldades me dando forças e nas alegrias me abraçando e celebrando. Todas as graças e glórias sejam dadas ao Meu Salvador.

À Virgem Maria, Mãe de amor que abre os caminhos e não cessa de interceder por tudo que se passa em minha vida. Aos Anjos e Santos do Meu Deus que sempre estão comigo no dia a dia.

À minha mãe Rosilda por todo cuidado e carinho, sempre rezando e me motivando a cada dia buscar meus objetivos. Ao meu pai Geraldo, por ter me ensinado a sonhar alto e que nosso esforço sempre tem recompensa. Agradeço também minha irmã Tamara pelas palavras de motivação e pelo exemplo de dedicação aos estudos e aos objetivos de sua vida. Agradeço a todos os outros familiares de coração, por sempre estarem comigo.

Aos meus amigos por todas as orações, partilhas, escuta das dificuldades e ótimos conselhos para que a caminhada se mantivesse. De modo especial todos os novos amigos conquistados no mestrado e todo aprendizado com os mesmos.

Aos companheiros de trabalho da VSB por todo incentivo, descontração em alguns momentos e interesse por esse projeto, me fazendo acreditar que seria realizado com sucesso.

Ao meu orientador, Dr. Eduardo Prado Baston, pela amizade e por ter aceitado esse desafio, sempre buscando o entendimento das minhas dificuldades, e ajudando no meu crescimento pessoal, ensinando conteúdos além do mestrado.

Ao Dr. Vicente Braz da Trindade Filho, meu co-orientador, mas que por questões burocráticas não conseguimos cadastrá-lo no programa, agradeço por acreditar nos meus objetivos, pela motivação de seguir a caminhada, e todo ensinamento profissional que tanto me ajudou, sendo um verdadeiro espelho para meu futuro.

À Universidade Federal de São João Del Rei pela oportunidade, e todos os membros do PPGEQ pela disponibilidade e ajuda nesses anos de estudos.

#### Resumo

Na indústria de óleo e gás, tubulações de aço C-Mn são utilizadas com muita frequência, em várias etapas do processo de extração e condução do petróleo, sendo aplicados como revestimento de poços. Estas aplicações chegam a grandes profundidades onde as operações são mais complexas devido a esforços internos e externos além da corrosão que é potencializada pelas altas concentrações de sulfeto de hidrogênio  $(H_2S)$  e o dióxido de carbono  $(CO_2)$  presentes no petróleo. Para atender essa demanda, se faz necessário à busca por novos materiais e processos de produção que apresentem características de resistências aos esforços mecânicos e à corrosão, a fim de garantir a segurança dessas operações, prevenindo de impactos ambientais. Neste contexto esse estudo foi realizado utilizando amostras de tubos de aço C-Mn com revestimento de uma superliga de níquel denominada Inconel 625, preparadas por aspersão térmica combinando o processo tratamento térmico no conjunto metal base e revestimento, variando-se o tempo de aquecimento (10, 30, 60 e 120 min) e temperatura do forno (950 e 1050 °C). Após o experimento, foram realizadas análises microestruturais, análises do perfil de composição química e curvas de fração mássica. De acordo com os resultados obtidos desenvolveu-se um modelo matemático a partir da Segunda Lei de Fick, aplicado a um software de simulação, para validação dos resultados obtidos no laboratório com o objetivo de estimar os coeficientes de difusão para cada um dos elementos (Fe, Ni e Cr) contidos nas amostras, na área de interface entre o substrato e revestimento. Os resultados demonstram que o aumento da temperatura durante o processo de tratamento térmico aumentou a região de interdifusão entre o substrato e o revestimento e que as diferenças encontradas para os coeficientes de difusão do Fe, Ni e Cr, presentes nas amostras, com outros estudos encontrados na literatura estão relacionadas aos seguintes fatores: presença de diferentes elementos e concentrações no material, interferindo na movimentação dos compostos estudados e, também, à difusão em contornos de grãos que, devido aos arranjos desordenados das estruturas interferem diretamente na resistência ao transporte, consequentemente, nos resultados dos coeficientes de difusão.

*Palavras-chaves:* Aço C-Mn/Inconel 625; Camada de Interdifusão; Coeficiente de Difusão de Massa; Tratamento Térmico.

#### Abstract

In the oil and gas industry, C-Mn steel pipes are used very often, in many stages of the process of extraction and conduction of oil, being applied as casing for wells. Those applications reach great depths where the operations are more complex due to internal and external efforts in addition to corrosion that is enhanced by high concentrations of hydrogen sulphide  $(H_2S)$  and carbon dioxide  $(CO_2)$  that are present in oil. With the purpose of understanding this demand, it was necessary to search for new materials and processes of production that have aspects of resistance to mechanical efforts and corrosion, in order to guarantee the security in the operations, preventing environmental impacts. In this context this study was conducted using samples of C-Mn steel pipes coated with a nickel-based super alloy denominated Inconel 625. The materials were prepared by thermal spraying, combining the thermal treatment process, varying the time taken to heat (10, 30, 60 and 120 minutes) and temperature (950 and 1050 °C). After the experiment, microstructural analyses were performed, the pattern of chemical composition and mass fraction curves were analyzed. According to the results, a mathematical model was developed from Flick's Second Law, which was applied to a software of simulation, for the validation of the results obtained in the laboratory to estimate the diffusion coefficients of each element (Fe, Ni and Cr) present in the samples, in the interface area between substrate and coating. The results show that the increase of temperature during the process of thermal treatment increased the interdiffusion region between substrate and coating and the differences found in the diffusion coefficients of Fe, Ni e Cr, present in the samples, in correlation with studies of the literature related to the subject, are connected to two factors: the presence of different elements and concentrations in the material, interfering in the movement of the studied compounds and also the diffusion on grain boundary that, because of structural disorderly arrangements interfere directly in the resistance to transportation, consequently, in the results of diffusion coefficients.

*Keywords*: Steel C-Mn/Inconel 625; Interdiffusion Layer; Mass Diffusion Coefficient; Thermal treatment.

# SUMÁRIO

LIS	A DE FIGURAS	III
LIS	A DE TABELAS	V
LIS	A DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	VI
1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVOS	3
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3	. PRODUÇÃO DE TUBOS PARA EXTRAÇÃO E CONDUÇÃO DE PETRÓLEO	4
	2. TRATAMENTO TÉRMICO	6
	6. Corrosão	7
3	. Superligas de Níquel	9
3	5. Aspersão Térmica	11
3	5. DIFUSÃO DE MASSA	14
Ĵ	5.1. Leis de Fick	15
ć	5.2. Coeficiente de Difusão	15
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	17
2	. MATERIAIS	17
	4.1.1. Substrato	17
	4.1.2. Revestimento e processo de aspersão térmica	
	4.1.3. Parâmetros de tratamento térmico	
	4.1.4. Análise microestrutural	
	4.1.5. Análise das curvas de fração mássica do Fe, Cr e Ni	
	4.1.6. Simulação dos coeficientes de difusão via software	
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4	. MATERIAL PRÉ-TRATAMENTO TÉRMICO	27
4	2. ANÁLISE MICROESTRUTURAL APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO	
5	8. PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ELEMENTOS FE, CR E NI NO CONJUNT	Ö
F	VESTIMENTO SUBSTRATO NO MEV/EDS	

7.	RE	FERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	. 44
6.	CO	NCLUSÕES	. 43
	AMOST	TRAS NO MEV/EDS	. 31
	5.4.	CURVAS DE FRAÇÃO MÁSSICA EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DE DIFUSÃO PARA AS	

# Lista de Figuras

Figura 1.Formas de Corrosão (PONTE, 2013)
Figura 2. Representação esquemática do processo de deposição de um revestimento pela
técnica de aspersão térmica (FILHO, 2004)12
Figura 3. Amostras de tubo de aço C-Mn revestido com Inconel 625 para tratamento térmico
em diferentes temperatura e tempo (Próprio autor, 2019)
Figura 4. Processo de aspersão térmica por chama (MECÂNICA INDUSTRIAL, [s.d.]) 19
Figura 5. Forno mufla para realização do processo de tratamento térmico (Próprio autor,
2019)
Figura 6. Diagrama de preparação de amostras para análise no MEV (Próprio autor, 2019) 2
Figura 7. Amostras embutidas em resina de acrílico (Próprio autor, 2019)
Figura 8. Lixadeira metalográfica (Próprio autor, 2019).
Figura 9. Politriz metalográfica (Próprio autor, 2019).
Figura 10. Lavadora Ultrassônica (Próprio autor, 2019)
Figura 11. Microscópio Óptico (MO) (Próprio autor, 2019).
Figura 12. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (Próprio autor, 2019)
Figura 13. Microestrutura da amostra antes do tratamento térmico com aumento de 100 vezes
e (b) Curva de fração mássica para os elementos Cr, Fe, Ni, Mo e Mn (Próprio autor, 2019).28
Figura 14. Microestrutura da amostra 3 após tratamento térmico:(a) aumento de 76 vezes e (b)
aumento de 500 vezes (Próprio autor, 2019)
Figura 15.Delimitação da área de análise no MEV/EDS para perfil de composição química da
amostra – aumento de 400 vezes (Próprio autor, 2019)
Figura 16. Perfil de composição química da amostra para o elementos (aumento de 500x): (a)
Fe, (b) Cr e (c) Ni (Próprio autor, 2019)
Figura 17.Curva de fração mássica para os elementos Fe, Cr e Ni – Amostra 1 MEV/EDS
(Próprio autor, 2019)
Figura 18.Curva de fração mássica para os elementos Fe, Cr e Ni – Amostra 2 MEV/EDS
(Próprio autor, 2019)
Figura 19.Curva de fração mássica para os elementos Fe, Cr e Ni – Amostra 3 MEV/EDS
(Próprio autor, 2019)
Figura 20.Curva de fração mássica para os elementos Fe, Cr e Ni – Amostra 4 MEV/EDS
(Próprio autor, 2019)

Figura 21.Curva de fração mássica para os elementos Fe, Cr e Ni – Amostra 5 MEV/EDS	
(Próprio autor, 2019)	34
Figura 22. Curva de fração mássica para os elementos Fe, Cr e Ni – Amostra 6 MEV/EDS	
(Próprio autor, 2019)	34
Figura 23. Curva de fração mássica para os elementos Fe, Cr e Ni – Amostra 7 MEV/EDS	
(Próprio autor, 2019)	35
Figura 24.Curva de fração mássica para os elementos Fe, Cr e Ni – Amostra 8 MEV/EDS	
(Próprio autor, 2019)	35
Figura 25. Curva de fração mássica em função da distância do Fe na amostra 1 (Próprio	
autor, 2019)	38
Figura 26. Curva de fração mássica em função da distância do Cr na amostra 1 (Próprio	
autor, 2019)	38
Figura 27. Curva de fração mássica em função da distância do Ni na amostra 1(Próprio auto	or,
2019)	39

# Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Grau dos tubos de aço, processos de fabricação, tratamento térmico e temperatura
de têmpera conforme a norma API 5CT (adaptado) (API 5CT, 2005)5
<b>Tabela 2.</b> Composição química do Inconel 625 (VALENCIA et al., 1994).10
Tabela 3. Classificação dos processos de aspersão térmica segundo o modo de aquecimento na
pistola (FILHO, 2004)13
Tabela 4.Composição química (% em massa) grau L80 T1 (Adaptado) (API 5CT, 2005)17
Tabela 5.Propriedades mecânicas especificadas, grau L80 T1 (Adaptado) (API 5CT, 2005).17
Tabela 6. Amostras e parâmetros utilizados no processo de tratamento térmico (Próprio autor,
2019)
<b>Tabela 7.</b> Coeficientes de difusão do Fe para as 8 amostras (Próprio autor, 2019)39
<b>Tabela 8.</b> Coeficientes de difusão do Cr para as 8 amostras (Próprio autor, 2019)40
<b>Tabela 9.</b> Coeficientes de difusão do Ni para as 8 amostras (Próprio autor, 2019)40
Tabela 10. Parâmetros e valores dos coeficientes de difusão adaptados para as temperaturas
de 950 e 1050 °C (Laik, 2008)
Tabela 11. Parâmetros e valores dos coeficientes de difusão adaptados para as temperaturas de
950 e 1050 °C (Brandes e Brook, 1992)

### Lista de Abreviaturas e Símbolos

API - American Petroleum Institute – Instituto Americano de Petróleo;

**ISO** – International Organization for Standardization - Organização Internacional para Padronização;

CFC – cúbica de face centrada;

HIC – hidrogênio induzido craking;

CNC – controle numérico computadorizado;

MEV – microscópio eletrônico de varredura;

EDS - espectroscopia de raios X por dispersão em energia;

**MPa** – mega pascal;

**HRC** - dureza Rockwell C;

μm – micrômetro.

## 1. INTRODUÇÃO

Na indústria de produção de óleo e gás, frequentemente, são utilizadas tubulações em muitas etapas, como por exemplo, revestimento de poços para extração de petróleo e transporte. Dentre os tubos mais utilizados os constituídos por aço C-Mn se apresentam como destaque, pois são tubos com características interessantes e de valor coerente com o aplicado no mercado em grande escala.

Os revestimentos de poços sofrem diversos esforços durante o processo de extração do óleo cru, pois estão sustentando toda a coluna que conduz o material até as plataformas e ou navios, sofrendo altas pressões no fundo do mar, forças mecânicas internas e externas e, ainda, estão expostos à corrosão, já que neste ambiente de trabalho o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) e o dióxido de carbono ( $CO_2$ ) estão presentes (RIBEIRO, 2014).

Desta forma, se houver qualquer problema neste sistema complexo de trabalho pode causar muitos danos para o meio ambiente. Para se garantir a segurança, esse sistema requer que não ocorram falhas com os materiais aplicados nos revestimentos dos poços. Assim, se faz necessário que as propriedades mecânicas destes tubos sejam melhoradas para garantir maiores resistências aos esforços mecânicos e à corrosão (TRINDADE *et al.*, 2017a).

Como solução já efetiva para essa metodologia de trabalho, tem-se a utilização de tubos produzidos com alta liga de NiCr, porém, apresentam alto valor para sua manufatura, já que esses elementos são tidos como nobres e, de acordo com a profundidade da extração, que pode ser na escada de centenas de quilômetros, sendo inviável sua aplicação. Outros estudos trazem soluções tecnológicas como: a utilização da técnica de overlay (cladding), processo de inserção de um tubo de menor espessura (liga aplicada Ni ou Cr) em outro com maior espessura (aço C-Mn) via pressão mecânica (NAFFAKH; SHAMANIAN; ASHRAFIZADEH, 2008), a deposição de revestimento por soldagem, que se tem a fusão do material base com a liga aplicada (CARNEIRO; RATNAPULI; DE FREITAS CUNHA LINS, 2003); também, têm sido estudadas várias aplicações utilizando a liga Inconel 625.

Analisando as novas tecnologias para estudo de corrosão pelo sulfeto de hidrogênio  $(H_2S)$  em tubos de aço C-Mn, TRINDADE et al. (2017) estudaram o revestimento de Inconel como uma alternativa. Esses autores observaram que a interface do material base e substrato formado entre o aço C-Mn e o Inconel 625 apresentaram bons resultados quanto aos testes de corrosão. A combinação desta tecnologia de aplicação do revestimento Inconel 625 sobre o aço C-Mn, aliado com os estudos do fenômeno da difusão de massa, pode potencializar os resultados quanto à resistência da superfície do material, uma vez que a difusão em função de

gradientes de temperatura resulta no transporte de massa e assim pode-se melhorar as caraterísticas de resistência a corrosão, levando os elementos resistentes a esse problema (Cr, Ni) em direção à material base. Alguns estudos já estão sendo realizados nesta vertente, como CARDOSO (2003) que estudou o fenômeno da deposição do níquel em amostras de ferro; os valores experimentais e simulados da difusão para materiais com tratamentos por plasma apresentaram boa concordância quando comparados.

ALMEIDA (2016) avaliou as áreas de interdifusão entre o aço C-Mn e do Inconel preparados pelo processo de revestimento a laser. Os resultados de dureza e microestrutura da região de interface entre o material base e o revestimento foram superiores quando comparados com materiais sem a utilização deste processo.

WU, TSAO e CHANG (2013) analisaram a difusão de Cr pelo processo de tratamento térmico de têmpera. Os resultados obtidos mostraram que a adição de Cr ajuda a fortalecer e homogeneizar a microestrutura do material utilizado no experimento. Outro estudo sobre o fenômeno da difusão foi realizado por LAIK *et al.* (2008), no qual foram utilizadas a análise e definição dos coeficientes de difusão assim como as características da interdifusão do aço inoxidável e os elementos Ni, Cr e Fe presentes neste material.

Diante do exposto acima, o estudo do coeficiente de difusão de massa e a região de interdifusão entre o revestimento Inconel e o aço C-Mn é de fundamental importância para se conhecer melhor como o fenômeno de transferência de massa pode se comportar durante os distintos processos de preparação de tubulações.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo desse estudo foi preparar o aço C-Mn com revestimento da liga Inconel 625 via aspersão térmica seguido pelo processo de tratamento térmico e avaliar a região de interdifusão na interface dos dois materiais.

Aplicar os resultados obtidos em um modelo matemático a partir da Segunda Lei de Fick, validar os resultados do laboratório em um software e estimar os coeficientes de difusão para os elementos Fe, Ni e Cr presentes nas amostras, na região de interface entre o substrato e revestimento.

# 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Produção de Tubos para extração e condução de petróleo

O Brasil é um dos grandes produtores de tubos de aço sem costura para revestimento de poços de petróleo, sendo capaz de suprir a demanda interna e também atendendo a demanda externa. Neste contexto de diversos clientes atuantes ao redor do mundo e suas várias especificidades de aplicação de acordo com a temperatura, solo, ambientes agressivos e outros para os tubos demandados faz com que as siderúrgicas que trabalham com esse mercado de tubos de aço sem costura precisem desenvolver novos materiais e tecnologias capazes de atender aos requisitos solicitados pelas grandes produtoras de petróleo (FAIRBANKS, 2010).

Todas as grandes petroleiras buscam empresas siderúrgicas que sejam regulamentadas por normas internacionais para serem fornecedores de tubos de revestimento, materiais responsáveis por conduzir o petróleo e garantir a estabilidade do poço de petróleo. Para a produção de tubos utilizados no setor de óleo e gás a norma regente que define os parâmetros para ser disponibilizado ao mercado é denominada API 5CT (American Petroleum Institute), a qual traz os parâmetros que os materiais necessitam para sua aplicação, tais como: composição química do aço, processo de fabricação, tratamento térmico, ensaios de laboratório necessários, entre outros (API 5CT, 2005).

Na Tabela 1 estão apresentados os diferentes tipos de materiais que estão divididos por "grau de aço" (especificados pela norma API 5CT), processo de fabricação, tratamento térmico e temperatura de têmpera. Cada grau apresenta sua caraterística para aplicabilidade em uma área específica do campo de condução e extração de óleo e gás.

Na Indústria de petróleo e gás a norma ISO 11960 padroniza tubos de aço para revestimento de poços (que é baseada na API), porém, é utilizada para qualificação de empresas. Entretanto, a norma ISO também traz os parâmetros aplicados para produção dos tubos que serão utilizados na operação de poços. A diferença básica é que a norma ISO traz uma subdivisão em outras normas ISO's ou ASTM que devem ser aplicadas para realização da atividade petrolífera (ISO 11960, 2014). Essa norma especifica cada requerimento que se deve seguir para tubos de revestimento, conforme apresentado a seguir (item 2.2).

Tabela 1.Grau dos tubos de aço,	processos de fabricação,	, tratamento térmico e temperatura
de têmpera conforme	a norma API 5CT (adapt	ado) (API 5CT, 2005).

Grau	Tipo	Processo   Tratamento Térmico		Temperatura
				mínima (°C)
H40	-	Sem costura ou Solda elétrica	-	-
J55	-	Sem costura ou Solda elétrica	(1)	-
K55	-	Sem costura ou Solda elétrica	(1)	-
N80	1	Sem costura ou Solda elétrica	(2)	-
N80	Q	Sem costura ou Solda elétrica	Temperado e revenido	-
R95	-	- Sem costura ou Solda elétrica Temperado e revenido (3)		538
M65	-	Sem costura ou Solda elétrica	(4)	-
L80	1	Sem costura ou Solda elétrica Temperado e revenido		566
L80	9Cr	Sem costura	Temperado e revenido (5)	593
L80	13Cr	Sem costura	Temperado e revenido (5)	593
C90	1	Sem costura	Temperado e revenido	621
T95	1	Sem costura	Temperado e revenido	649
C110	-	Sem costura	Temperado e revenido	649
P110	-	Sem costura ou Solda elétrica	Temperado e revenido	-
		(6) (7)		
Q125	1	Sem costura ou Solda elétrica	Temperado e revenido	-
		(7)		

(1) - Normalizado em todo o comprimento e volume, normalizado e revenido ou temperado e revenido por opção do fabricante ou como especificado no contrato de compra.

(2) - Tratamento térmico em todo o comprimento e volume é obrigatório. Por opção do fabricante pode ser normalizado ou normalizado e revenido.

(3) - Inclui o método de têmpera interrompida seguido por resfriamento controlado.

(4) - Tratamento térmico em todo o comprimento e volume é obrigatório. Por opção do fabricante o produto pode ser normalizado, normalizado e revenido ou temperado e revenido. Quando especificado no contrato de compra, o produto deve ser normalizado, normalizado e revenido ou temperado e revenido.

(5) - Tipo 9Cr e 13Cr podem ser temperados ao ar.

(6) - Composição química especial para o P110 (SE) está especificada na norma API5CT.

(7) - Requisitos especiais para o P110 (SE) e Q125(SE) estão especificados na norma API 5CT.

As padronizações definidas nas normas e aplicadas à manufatura dos materiais têm como objetivo de facilitar o entendimento dos processos que podem ser complexos quando não estão bem definidos e, assim, possíveis melhorias dos materiais e processos se tornariam cada vez mais difíceis. Dessa forma, novos materiais e novas técnicas para atender a demanda do mercado são cada vez mais necessários.

#### 3.2. Tratamento Térmico

O tratamento térmico tem a finalidade uniformizar as microestruturas dos aços e melhorar suas características físicas e mecânicas.

Consiste em realizar o aquecimento à temperatura controlada seguido de resfriamento do aço, buscando a reorganização dos grãos (KRAUSS, 2005).

Os principais objetivos dos tratamentos térmicos são: aumentar ou diminuir a resistência mecânica, a dureza, remover tensões internas, melhorar a ductibilidade e tenacidade, resistência ao desgaste, corrosão, calor, usinabilidade, características elétricas e magnéticas, entre os processos mais usuais na indústria se apresentam: têmpera, revenimento, recozimento e normalização (THELNING, 1984).

O processo de **têmpera** consiste no aquecimento do material até a temperatura de austenitização (acima da temperatura crítica) por um intervalo de tempo definido de acordo com o tipo de aço e, após esse aquecimento realiza-se o resfriamento de forma rápida, normalmente aplicando água ou óleo para formar uma nova microestrutura de forma martensítica (solução sólida de carbono e ferro) (CAIN, 1984).

O processo de **revenimento** é aplicado de forma combinada ao processo de têmpera, em que o material já temperado é aquecido novamente à uma temperatura abaixo do eutetóide (menor temperatura de equilíbrio entre a ferrita e a austenita) em um período de tempo e depois resfriado ao ar na temperatura ambiente. Aplica-se essa técnica quando o objetivo é aumentar tenacidade e, portanto, reduzindo a resistência mecânica (THELNING, 1984).

Também aplicado de forma combinada ao processo de têmpera, o processo de **recozimento** tem por objetivo remover tensões internas do material, assim como diminuir a dureza e melhorar sua usinabilidade. Consiste em aumentar a temperatura do material acima do limite superior da zona crítica, e seguindo de resfriamento lento, realizado normalmente no próprio forno (CAIN, 1984).

O processo de **normalização** se aplica à austenitização e após este realiza-se o arrefecimento a ar; um processo mais lento de redução da temperatura, produzindo uma fina e

uniforme faixa de ferrita e perlita no material. Essa camada fina possui um espaçamento interlamelar menor que produzido pelo recozimento (KRAUSS, 2005).

#### 3.3. Corrosão

Deterioração de um material pela ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. Pode ser segmentada em 3 processos: processo inverso da metalurgia, o qual o material regressa a seu estado inicial; destruição do metal pela influência química ou eletroquímica do meio; modificação do um metal em íon metálico por intermédio da interação química ou eletroquímica ao local de exposição.

Morfologicamente a corrosão pode ser dividida em nove grupos, com características bem definidas em relação aos danos causados, como apresentado na Figura 1 (PONTE, 2003).



#### Figura 1.Formas de Corrosão (PONTE, 2013).

Os tipos de corrosão podem ser definidos como descritos abaixo:

- Corrosão uniforme: apresenta menor agressividade e se estende de forma homogênea sobre a superfície metálica. Considera-se sua penetração média igual em todos os pontos;
- **Corrosão em placas:** definida como intermediária entre a corrosão uniforme e localizada. Acontece apenas em algumas regiões do metal;
- **Corrosão alveolar:** ocorre na superfície metálica gerando sulcos ou escavações parecidas com alvéolos. Na maioria dos casos com são arredondas e baixa profundidade.
- Corrosão puntiforme (pite): considera-se uma das formas mais agressivas, pois a quantidade de material afetado é muito menor que todo o corpo, no entanto, tem alta profundidade chegando ao interior do material;
- **Corrosão em frestas:** considerada como uma variação da corrosão puntiforme diferencia-se apenas na união das zonas;
- **Corrosão intergranular:** como o próprio nome diz esse tipo de corrosão acontece entre os grãos cristalinos do material e realiza perda das propriedades mecânicas do material;
- **Corrosão intragranular:** acontece no interior dos grãos cristalinos e, assim, o material pode ser fraturado como o menor esforço mecânico como na intergranular;
- Corrosão filiforme: caracteriza-se pela forma de finos filamentos que se propagam em diferentes direções, mas não se cruzam. Ocorre em materiais revestidos de filmes poliméricos;
- **Corrosão por esfoliação:** ocorre em camadas diferentes do material e se forma entre as estruturas de grãos um produto de corrosão que "incha" o material metálico.
- Corrosão induzida por microrganismos: conhecida também por biocorrosão, ocorre sob a influência de microrganismos e seu consumo desigual de oxigênio. Assim as células microbianas são capazes de gerar um ambiente anaeróbio na superfície do material.

Os diversos meios em que os materiais são empregados podem ser considerados meios corrosivos, como por exemplo: na atmosfera, os sais, poeira, umidade e gases (CO,  $CO_2$ ,  $SO_2$  e  $H_2S$ ); na água com a presença de microrganismos ou chuva ácida; no solo quando há uma concentração de acidez alta; e por fim, em transportes e armazenamento de produtos químicos ácidos e outros (FREITAS, 2015).

A ciência da corrosão é um grande desafio para os estudos químicos e metalúrgicos fazendo-se necessário o desenvolvimento de novas técnicas para aplicação na indústria a fim de obter resultados positivos que garantam qualidade e aplicabilidade financeira (JONES, 1996).

Para os materiais aplicados em plataformas de extração e/ou produção do petróleo a corrosão aparece como principal causa de problemas, prejudicando o processo em geral, elevando custos de manutenção e causando danos para saúde e ao meio ambiente. Essa exposição aos riscos se deve ao fato das plataformas trabalharem com materiais oriundos do aço que, expostos a estes ambientes, sofrem corrosão (TERZI; MAINIER, 2008).

#### 3.4. Superligas de Níquel

A grande utilização do níquel no Brasil pode ser explicada pelo fato do país ter uma grande quantidade do minério em seu território, assim muitos estudos vêm sendo aplicados para encontrar melhorias que esse metal proporciona em superligas (PFINGSTAG, 2009).

Dentre as superligas os materiais constituídos a base de níquel apresentam uma ou mais propriedades superiores quando comparados às ligas convencionais, como por exemplo, as superligas à base do cobalto, ferro e outros. Tem características de alta resistência para meios corrosivos, altas temperaturas, alto desgaste e tensão de trabalho e, também, se apresentam como solução para sua aplicação em diversos sistemas (SIKKA *et al.*, 1997).

As superligas de níquel podem ser classificadas como Monel, Inconel, Incoloy e Nimonic, cada qual com suas características de formação. A liga **Monel** é uma liga de Ni-Cu com grande aplicação em ambientes marinhos, mas com baixa resistência mecânica; são utilizadas na indústria aeroespacial, nuclear e petroquímica. As ligas **Inconel** e **Incoloy** com formação Ni-Cr-Fe e Ni-Fe-Cr, respectivamente, se diferem na pela concentração do cromo. A liga **Incoloy** tem características de resistência mecânica e à oxidação, no entanto, inferiores à Inconel, já que esta última apresenta elevada resistência à oxidação e resistência média à corrosão; ambos materiais são comumente aplicados à indústria petroquímica. Por fim o **Nimonic**, liga formada de Ni-Cr tem boa resistência a corrosão e grande aplicação na indústria automotiva (FARINA, 2016),

Fundamentalmente a estrutura cristalina das superligas de níquel se apresenta na forma cúbica face centrada (CFC) com matriz austenítica, assegurando melhores propriedades de resistência à tração, fluência em altas temperaturas, alto módulo de elasticidade, alta

difusividade na matriz intermetálica que entrega alta resistência mecânica, quando comparadas com ligas de estrutura cúbica corpo centrada (CCC) (BARBOSA, 2014).

#### **Inconel 625**

Para atender a demanda de materiais com alta resistência mecânica, em 1950, a liga chamada INCONEL 625 foi produzida, a qual é considerada como primeira geração das ligas de níquel, cujo desenvolvimento teve como objetivo a utilização em plantas de energia crítica (MIRANDA, 2014).

Sua estrutura cristalina é CFC (cúbica de face centrada), apresentando grande resistência mecânica e à corrosão, a qual apresenta temperatura de trabalho que pode chegar à valores próximos de 1000 °C. A Tabela 2 apresenta a composição química da liga Inconel 625.

Elemento	Teor (% em massa)			
Níquel	58,0 mín.			
Cromo	20,0-23,0			
Ferro	5,0 máx.			
Molibdênio	8,0-10,0			
Nióbio	3,15 - 4,15			
Carbono	0,10 máx.			
Manganês	0,50 máx.			
Silício	0,50 máx.			
Fosforo	0,015 máx.			
Enxofre	0,015 máx.			
Alumínio	0,40 máx.			
Titânio	0,40 máx.			
Cobalto	1,0 máx.			

Tabela 2. Composição química do Inconel 625 (VALENCIA et al., 1994).

Devido a capacidade de endurecer a liga, o molibdênio e nióbio na matriz níquelcromo conferem resistência mecânica ao Inconel 625 sem a necessidade de se fazer tratamento térmico no material. E estes elementos combinados são responsáveis por criar resistência à corrosão em meios de alta severidade e, também, com resistência à altas temperaturas de trabalho, ao efeito da oxidação e carburização (VALENCIA *et al.*, 1994).

As ligas Inconel 625 são amplamente aplicadas na indústria aeronáutica, aeroespacial, química, petroquímica e marítima. Apresentam alta resistência a ataques corrosivos locais, como exemplo, corrosão por pits e corrosão em frestas, além de elevada resistência quando empregada em trabalhos com alto valor de fadiga, altas temperaturas e alta tração. São de grande aplicabilidade para trabalhos em ambientes marinhos, no revestimento de dutos, cabos, transdutores, motores e elementos de fixação. Na indústria química, essas ligas podem ser aplicadas em condições de alta temperatura e pressão, com boa resistência à corrosão o que possibilita a utilização em tanques, válvulas, colunas de destilação e trocadores de calor (GUIMARÃES; ETOM, 2013).

O estudo de ligas metálicas, principalmente o Inconel 625, tem como interesse direto sua aplicação na indústria petrolífera, mais precisamente em plataformas de extração e produção, devido aos problemas encontrados em plantas offshore, onde os movimentos das águas, além do próprio material a ser conduzido pelas tubulações (petróleo) podem provocar corrosão por fadiga (PFINGSTAG, 2009). Trindade et al. (2017) apresentam um estudo no qual o Inconel 625 apresentou resultados satisfatórios quanto ao problema da corrosão ao  $H_2S$ , uma vez que aços tidos como normais (como os aços C-Mn) não cumprem os requisitos para evitar sua corrosão,por se tratar de um mecanismo de falha por trincamento induzido por hidrogênio.

#### 3.5. Aspersão Térmica

A aspersão térmica ou técnica de thermospray é definida como um processo de revestimento em que materiais aquecidos, de origem metálica ou não, são aplicados sobre uma superfície por um jato de gás comprimido. O material de aplicação pode apresentar-se na forma de pó, vareta, cordão ou arame que, quando aquecidos, apresentam partículas no estado fundido, semifundido ou sólido e, ao colidirem com a superfície, se aparelham e constituem finas plaquetas lenticulares e se aderem às irregularidades da superfície, criando uma camada de estrutura lamelar (NOVICKI, 2008).

O processo de aspersão térmica tem características de grande flexibilidade na sua aplicação, uma vez que podem ser aplicados em diversos materiais como: metais, cerâmicas, polímeros e compósitos. Tem uma série de processo de aplicação que diferem entre si e, assim,

geram resultados diversos, sendo necessária a análise de qual a melhor técnica para se aplicar (POLLNOW, 2014).

O uso da aspersão térmica foi patenteado, no início do século XX (no ano de 1909), pelo engenheiro suíço M. U. Schoop e denominada como processo de metalização. A Figura 2 apresenta o esquema do processo de aspersão térmica, além da representação da superfície após sua aplicação (FILHO, 2004).

Figura 2. Representação esquemática do processo de deposição de um revestimento pela técnica de aspersão térmica (FILHO, 2004).



Os diferentes tipos de aspersão térmica são definidos pelos seguintes aspectos: densidade do depósito, estrutura química, temperatura e velocidade de partículas. Já os processos podem ser divididos em dois grandes grupos básicos:

- Grupo I ou de Combustão chama e detonação e,
- Grupo II ou Elétrico plasma, arco elétrico.

O primeiro grupo utiliza como fonte gases combustíveis e o segundo a energia elétrica (POLLNOW, 2014). Alguns estudos trazem uma divisão com 3 grupos, subdividindo o segundo grupo em arco elétrico e resistência elétrica. A Tabela 3 apresenta cada um desses 3 grupos.

As aplicações dos processos de aspersão abrangem grande quantidade de campos industriais, sendo uma técnica empregada com diversas finalidades, tais como (CARDOSO COSTA *et al.*, 2014):

- Proteção contra corrosão de peças, equipamentos e estruturas, muito utilizados em indústria química e petroquímica;
- Proteção contra desgaste também aplicados em peças, estruturas e equipamentos com a finalidade aumentar a resistência contra abrasão por impacto, erosão e cavitação;
- Isolamento térmico e elétrico aplicados em componentes da indústria eletrônica, automotiva e aeroespacial;
- Restauração dimensional em componentes de máquinas utilizadas para reposição de partes desgastadas;
- Adição de propriedades especiais utilizado para inserir uma nova propriedade, como por exemplo, condução magnética a um material não condutor. Aplicado na indústria de eletrônica, embalagens e outros.
- Reparação médica recobrimento de próteses ortopédicas e odontológicas e também como revestimento para garantir aderência entre um implante e tecido vivo do osso humano.

Meio de Aquecimento	Processo de Aspersão Térmica		
	FS – chama convencional (Flame Spraying)		
Combustão	HVOF – chama de alta velocidade com pó		
	(High Velocity Oxy-Fuel Spraying)		
	HVCW - chama de alta velocidade com arame		
	(High Velocity Combuistion Wire Spraying)		
	D-gun – por detonação		
	AS - arco elétrico (Arc Spraying)		
Arco Elétrico	APS – plasma de arco transferido (Air Plasma		
	Spraying)		
	PTA – plasma de arco transferido (Plasma		
	Transferred Arc)		
Resistência Elétrica	CS – a frio (Cold Spraying)		

**Tabela 3.**Classificação dos processos de aspersão térmica segundo o modo de aquecimento na<br/>pistola (FILHO, 2004).

Com tantos benefícios e diversidade na sua aplicabilidade os processos e o revestimento por aspersão térmica têm sido amplamente estudados nos campos industriais, com principal objetivo obter melhores características para a proteção de equipamentos e componentes, além do desempenho e combinação com outras técnicas (CARDOSO COSTA *et al.*, 2014).

#### 3.6. Difusão de Massa

Os estudos de difusão de massa têm sido aplicados em diversos campos de pesquisa e cada qual com suas características, que são influenciadas pelo meio que ocorre para avaliar a efetividade deste fenômeno.

Em meios gasosos, à resistência ao transporte de matéria é menor quando comparada aos meios líquidos e sólidos, uma vez que em gases as moléculas estão mais distantes umas das outras, facilitando sua difusão. Em líquidos e sólidos as forças de interação entre o soluto e o meio são maiores, dessa forma a difusão é dificultada, se apresentando mais complexa e requer um modelamento mais sofisticado, principalmente ao se tratar de sólidos (HINES; MADDOX, 1985).

A difusão de massa pode ser estudada de duas formas, a primeira considerando a hipótese de problemas em escala macroscópica e a segunda considerando a escala molecular. Esses estudos têm aplicações diferentes, já que o primeiro estudo está ligado à maioria dos problemas de engenharia e tem sua resolução de forma mais simples através de equações elementares; o segundo (estudo molecular) relaciona os estudos físicos ao fenômeno da difusividade e, assim, demanda resoluções mais sofisticadas com auxílio computacional (CARDOSO, 2003).

Segundo Hines e Maddox (HINES; MADDOX, 1985), o gradiente de concentração pode causar transporte de calor e o gradiente de temperatura pode gerar o transporte de massa, sendo esses dois fenômenos juntos conhecidos como efeito Dufour ou Soret. Esses efeitos, juntamente com o gradiente de pressão, forças de campo e outros apresentam resultados significativos sobre a difusão.

Podemos estudar matematicamente a difusão de massa aplicando-se as leis de Fick, que demonstram o transporte de massa devido ao gradiente de concentração.

#### 3.6.1. Leis de Fick

Na primeira Lei de Fick temos que o fluxo de massa é diretamente proporcional ao seu gradiente de concentração.

Na Equação 1,  $j_i$  é o fluxo de massa do componente i,  $\rho$  é a massa específica,  $w_i$  é a fração mássica do componente i (força motriz para o fluxo),  $D_{ij}$  é uma constante de difusão específica do componente i e  $\nabla w_i$  o gradiente de concentração.

$$\mathbf{j}_i = -\rho D_{ij} \nabla w_i \tag{1}$$

Aplicando o balanço de massa para um determinado componente (i) em um volume de controle sólido em que a concentração do sistema varia com o tempo e a posição (regime transiente) obtemos a Equação 2,

$$\frac{\partial(\rho w_{i)}}{\partial t} + \nabla j_{i} = 0 \tag{2}$$

Substituindo a Equação 1 na Equação 2 podemos obter a equação que é denominada como a Segunda Lei de Fick:

$$\frac{\partial(\rho w_{i)}}{\partial t} = \nabla(\rho D_{ij} \nabla w_{i}) \tag{3}$$

#### 3.6.2. Coeficiente de Difusão

As leis de transferência de massa mostram a relação entre o fluxo da substância que está difundindo e o gradiente de concentração (força motriz responsável por essa transferência de matéria). Como a transferência de massa ocorre apenas em misturas ou soluções, sua avaliação deve envolver um exame do efeito de cada componente.

A difusão de átomos dentro de sólidos está ligada à síntese de muitos materiais de engenharia. Nos processos de fabricação de semicondutores, por exemplo, os "átomos de

impureza" comumente chamados dopantes são introduzidos no silício sólido para controlar a condutividade em um dispositivo semicondutor.

O endurecimento do aço resulta da difusão de carbono e outros elementos através do ferro. A difusão de vacância e a difusão intersticial são os dois mecanismos de difusão de sólidos, mais frequentemente encontrados.

Na difusão de vacância, o átomo que está difundindo "salta" de uma posição da rede do sólido para um local da vizinhança da rede desocupada ou vacância. O átomo continua a se difundir através do sólido por uma série de saltos em outras vacâncias vizinhas. Esse mecanismo foi descrito matematicamente assumindo um processo de taxa unimolecular e aplicando o conceito de 'estado ativado' de Eyring. A equação resultante é uma equação complexa que relaciona a difusividade em termos das relações geométricas entre as posições da rede, o comprimento do caminho do salto e a energia de ativação associada ao salto Eyring (WELTY et al., 2007).

Um átomo se move em difusão intersticial saltando de um local intersticial para um vizinho. Isso normalmente envolve uma dilatação ou distorção da rede. Esse mecanismo é também matematicamente descrito pela teoria da taxa unimolecular de Eyring (WELTY et al., 2007).

Para materiais sólidos o coeficiente de difusão varia diretamente com a temperatura do sistema e pode ser descrito pela Equação (4), similar à de Arrhenius.

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \tag{4}$$

Em que, D é o coeficiente de difusão,  $D_0$  é a constante de proporcionalidade (independente da temperatura), Q é a energia de ativação, R a constante dos gases perfeitos e T é a temperatura (K) (BRANDES; BROOK, 1992).

# 4. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1. Materiais

#### 4.1.1. Substrato

O substrato utilizado no desenvolvimento desse projeto foi um tubo de aço C-Mn sem costura, especificado pela norma API 5CT, produzido pelo processo de laminação a quente, o qual, após tratamento térmico, está previsto que o grau do material seja o L80, cujo valores de referência para composição química estão apresentados na Tabela 4 e suas propriedades mecânicas na Tabela 5.

Tabela 4. Composição química (% em massa) grau L80 T1 (Adaptado) (API 5CT, 2005).

С	Mn	Si	Cr	Ni	Мо	Ti	Cu	В	Al	Fe
0,43	1,90	0,45	-	0,25	-	-	0,35	-	-	96,62

Propriedade mecânica	Valor mínimo	Valor máximo
Limite de escoamento	552 Mpa	655 MPa
Limite de resistência	655 Mpa	-
Dureza	-	23 HRC

Tabela 5. Propriedades mecânicas especificadas, grau L80 T1 (Adaptado) (API 5CT, 2005).

A amostra do tubo para aplicação do Inconel foi cortada em um torno com controle numérico computadorizado (CNC), no formato retangular com dimensão igual a 75x40x15 mm. Após a aplicação foram retiradas desta amostragem oito amostras menores, com dimensão 18x9x13 mm, conforme apresentado na Figura 3 em uma serra modelo SHF 8056 SA da Franho, os quais foram tratados, no processo de têmpera, em duas temperaturas diferentes (950 e 1050 °C), variando o tempo de aquecimento no forno em 10, 30, 60 e 120 minutos.



**Figura 3.** Amostras de tubo de aço C-Mn revestido com Inconel 625 para tratamento térmico em diferentes temperatura e tempo (Próprio autor, 2019).

#### 4.1.2. Revestimento e processo de aspersão térmica

O material aplicado sobre a superfície do substrato do tubo C-Mn foi o Inconel 625 realizado por uma empresa especializada que trabalha com essa técnica. Para esse processo, primeiramente, deve-se preparar a superfície do substrato com o processo de jateamento, a fim retirar todas as impurezas e outros materiais que são encontrados na superfície do material. O processo de aplicação do pó metálico foi realizado a partir de superligas de Cr e Ni, injetados na chama, oriunda da queima do oxigênio e acetileno. Esse material foi aplicado na superfície do substrato através da projeção das partículas, o qual se aplica em alta velocidade. A Figura 4 apresenta um processo de aspersão térmica por chama aplicada sobre o material.



Figura 4. Processo de aspersão térmica por chama (MECÂNICA INDUSTRIAL, [s.d.])

#### 4.1.3. Parâmetros de tratamento térmico

O processo de tratamento térmico sobre o conjunto substrato e revestimento foi realizado em um forno mufla (modelo TEMPERT 30/N2 da Industrial Heating) pelo processo de austenitização em escala laboratorial (Figura 5). Este forno trabalha com temperatura máxima de 1200 °C, que pode simular os diversos cenários e possíveis testes para verificar a influência do tratamento térmico, em diversos campos de pesquisa.

**Figura 5.**Forno mufla para realização do processo de tratamento térmico (Próprio autor, 2019).



As oito amostras foram preparadas em diferentes tempos e temperatura de tratamento térmico, cujos parâmetros estão apresentados na Tabela 6. Após esse período as amostras foram resfriadas em um tanque de água (modelo TOR/I/80/500/500/600 da Industrial Heating) em temperatura ambiente por um período de 15 segundos.

As amostras de 1 a 4 foram preparadas a 1050 °C variando-se o período de exposição em 10, 30, 60 e 120 min e as amostras de 5 a 8 foram tratadas a 950 °C pelo mesmo período. É importante salientar que o tempo só começou a ser contado a partir do momento que a temperatura de trabalho foi atingida e estabilizada, para garantir o mesmo parâmetro para todos os ensaios.

**Tabela 6.** Amostras e parâmetros utilizados no processo de tratamento térmico (Próprio autor,<br/>2019).

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (min.)
1		10
2	1050	30
3	1050	60
4		120
5		10
6	950	30
7		60
8		120

#### 4.1.4. Análise microestrutural

Após o tratamento térmico, as amostras foram analisadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), cujas etapas de preparação para análise estão descritas abaixo e apresentadas na Figura 6.

 Embutimento: os corpos de prova foram embutidos em resina acrílica para obter maior firmeza e facilidade no manuseio durante a preparação metalográfica, além de permitir a preservação das superfícies laterais e dos processos posteriores de lixamento e polimento. A Figura 7 apresenta amostras embutidas na resina acrílica.



Figura 6.Diagrama de preparação de amostras para análise no MEV (Próprio autor, 2019).

Figura 7. Amostras embutidas em resina de acrílico (Próprio autor, 2019).



 Lixamento: os corpos de provas embutidos em resina acrílica foram desbastados em lixas de granulometria de 80 e 100 mesh e, em seguida, foram utilizas as lixas de 180, 360, 600 e 1500 mesh. Esse desbaste se faz necessário para garantir que o corpo de prova permaneça plano e isento de quinas ou rebarbas. O processo foi realizado numa lixadeira metalográfica, apresentada na Figura 8.



Figura 8. Lixadeira metalográfica (Próprio autor, 2019).

3. Polimento: após o lixamento das amostras foi realizado o processo de polimento numa politriz metalográfica utilizando-se um pano de polimento, pasta de diamante e álcool etílico. Esse processo é necessário para que a amostra fique com a superfície mais perfeita possível para que na análise não tenha interferência. A Figura 9 apresenta a politriz metalográfica.



Figura 9. Politriz metalográfica (Próprio autor, 2019).

4. Limpeza ultrassônica: após polimento o material foi lavado com álcool etílico em uma lavadora ultrassônica, para realização da última limpeza antes das análises de microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 10 apresenta a imagem da lavadora ultrassônica.

Figura 10. Lavadora Ultrassônica (Próprio autor, 2019).



5. Análise microestrutural: As análises foram realizadas com um microscópio óptico (MO), modelo DM 4000 M da fabricante Laica, e em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo INSPECT S50 do fabricante FEI. A Figura 11 apresenta a imagem do microscópio óptico (MO) e a Figura 12 apresenta o microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Figura 11. Microscópio Óptico (MO) (Próprio autor, 2019).





Figura 12. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (Próprio autor, 2019).

#### 4.1.5. Análise das curvas de fração mássica do Fe, Cr e Ni

Na análise química realizada por EDS foram observados alguns elementos químicos (O, N, Si, P) em teores pequenos, os quais não são foco desse trabalho. Dessa forma, foram utilizados somente os valores encontrados para Fe, Cr e Ni. Nas curvas de fração mássica destes materiais foram analisadas as concentrações iniciais e finais de cada uma das amostras com os parâmetros pré-definidos e já mencionados anteriormente. Além das disso foram estabelecidas as regiões de interdifusão entre os elementos Fe, Cr e Ni utilizando a distância em que os materiais apresentaram alguma interação no decorrer do tempo.

#### 4.1.6. Simulação dos coeficientes de difusão via software

A partir dos valores de tempo e temperatura de forno do tratamento térmico, concentração inicial, distância da região de interdifusão para cada elemento (Fe, Cr e Ni) de cada uma das 8 amostras estudadas, o modelo de cálculo para determinação do coeficiente de difusão foi desenvolvido e aplicado no software.

O modelo matemático e aplicado no software foi desenvolvido a partir da resolução proposta por Trindade (2013), que apresenta uma solução possível para difusão utilizando uma equação diferencial, em que a concentração depende das variáveis de tempo e posição.

Para a modelagem do sistema foi adotado um sistema de difusão unidimensional, ou seja, em apenas um único sentido, já que a difusão nas outras duas dimensões (y,z) podem ser

desprezadas. A Equação 5 descreve o balanço de massa para o sistema de estudo, a qual está na forma da 2ª Lei de Fick, cuja difusão está no sentido da direção x.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{5}$$

Em que, c é a concentração total, t é o tempo e D é o coeficiente de difusão.

Para aproximar a solução exata pela solução numérica de c (x,t), que representam as posições para a matriz vetor, aplicou-se o método de diferenças finitas de Schmitt, obtendo as seguintes considerações apresentadas nas Equações 6 e 7.

$$\frac{\partial c}{\partial t} \approx \frac{c_{i,j} - c_{i,j}}{\Delta t}$$

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \approx \frac{c_{i,j} - 2c_{i,j} + c_{i-1,j}}{(\Delta x)^2}$$
(6)
(7)

Em que c (i,j) é a concentração na posição e no tempo e c (i-1,j) é a concentração na posição e no tempo vizinho.

Então as Equações 6 e 7 foram igualadas obtendo a Equação 8.

$$c_{i,j+1} = rc_{i-1,j} + (1 - 2r)c_{i,j} + rc_{i+1,j}$$
(8)

Em que,

$$r = \frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2} \tag{9}$$

A equação 8 na forma de matriz/vetor está apresentada na Equação 10, 11, 12 e 13.

$$c_{i,j+1} = Ac_j + b_j \tag{10}$$

$$A = \begin{pmatrix} 1-2r & r & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ r & 1-2r & r & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & r & 1-2r & r & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & r & 1-2r & r & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & r \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & r & 1-2r \end{pmatrix}$$
(11)
$$c_{j} = \begin{pmatrix} c_{1,j} \\ c_{2,j} \\ c_{3,j} \\ \vdots \\ c_{n-1,j} \\ c_{n,j} \end{pmatrix}$$
(12)
$$b_{j} = \begin{pmatrix} rc^{s} \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$$
(13)

Após o desenvolvimento do modelo matemático da literatura, o mesmo foi aplicado em um software de simulação, com as entradas da concentração inicial, temperatura e tempo do forno durante o tratamento térmico. A partir desses dados foi possível estimar os coeficientes de difusão para cada elemento de estudo (Fe, Cr e Ni). Com todos os coeficientes calculados, esses foram comparados com algumas referências da literatura a fim de discutir o processo de difusão e suas possíveis diferenças relacionadas ao processo metalúrgico ocorrido nas 8 amostras.

### 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo experimental foi realizado para analisar como os parâmetros temperatura e tempo de forno no processo de tratamento térmico influenciam a região de interdifusão dos elementos envolvidos. Após desenvolvimento experimental e com a utilização dos dados obtidos foi criado um modelo matemático utilizando a Segunda Lei de Fick, em um software para obtenção dos coeficientes de difusão das amostras.

#### 5.1. Material pré-tratamento térmico

A Figura 13 (a) apresenta a microestrutura do material, antes da divisão em 8 amostras menores e anterior aos tratamentos térmicos. Analisando a Figura 13(a) é possível verificar que a amostra apresenta duas fases bem definidas para o Inconel (revestimento) e o aço C-Mn (substrato), sendo possível identificar a existência de defeitos provenientes do processo de deposição do revestimento. A curva de fração mássica obtida por EDS está apresentada na Figura 13 (b) na qual foram encontrados os elementos Cr, Fe, Ni, Mo e Mn. Nessa Figura observa-se que o substrato apresenta maior teor para os elementos do revestimento, ou seja, o Cr, Ni, Mo e Mn e, após a interface entre o revestimento e substrato, a maior fração mássica é de Fe relacionado ao substrato como material base para o aço C-Mn. Verifica-se, também, que a região de interdifusão entre o revestimento e substrato é muito pequena, a qual foi gerada no momento da aplicação via aspersão térmica em que se aplica o material aquecido, facilitando a movimentação dos elementos na área de contato com o substrato.

**Figura 13.** Microestrutura da amostra antes do tratamento térmico com aumento de 100 vezes e (b) Curva de fração mássica para os elementos Cr, Fe, Ni, Mo e Mn (Próprio autor, 2019).



#### 5.2. Análise microestrutural após o tratamento térmico

A Figura 14 apresenta a análise microestrutural realizada no microscópio óptico para a amostra 3, após o tratamento térmico em 1050 °C e 60 min e em duas escalas diferentes de aumento (76 vezes e 500 vezes). Nessa Figura é possível verificar claramente a distinção das duas fases: 1ª - o revestimento do material Inconel 625 e a 2ª - o substrato do aço C-Mn. Na análise mais ampliada (Fig. 14 b) é possível verificar a interface entre o substrato e o revestimento, também observada na Figura 13 (b), na qual pode-se definir como a região de interdifusão, em que fica evidente a interação entre os elementos de Cr e Ni do revestimento de Inconel 625 que se difundem no Fe do aço C-Mn e, também, no sentido inverso (Fe se difundindo no Cr e Ni). Nesta imagem não foram considerados a apresentação das curvas do Mn e Mo, que neste projeto não fazem parte do objeto de estudo.

Para todas as amostras foi possível observar o mesmo comportamento de formação da microestrutura, mesmo variando os parâmetros de tratamento térmico. Foram constatados, também, em todos os casos, a formação de alguns defeitos entre o revestimento e o substrato, ou seja, na região de interdifusão dos materiais, que podem ser melhor verificados para a amostra 3 (Figura 14). Sabe-se que as formações desses defeitos são prejudiciais para qualquer operação/aplicação, uma vez que podem gerar pontos de fratura no material. Quando comparado com a amostra antes do tratamento térmico os defeitos tem sua formação a partir da deposição do revestimento, e essas formações de defeitos já formados na deposição tendem a ser potencializados após o tratamento térmico devido ao rearranjo dos grãos na estrutura.

**Figura 14.** Microestrutura da amostra 3 após tratamento térmico:(a) aumento de 76 vezes e (b) aumento de 500 vezes (Próprio autor, 2019).



# 5.3. Perfil de composição química dos elementos Fe, Cr e Ni no conjunto revestimento substrato no MEV/EDS

A Figura 15 demonstra a área de análise transversal do conjunto substrato/revestimento realizada por EDS acoplado ao MEV para a amostra 2. Foram analisados apenas os elementos químicos Fe referente ao substrato e o Cr, Ni do revestimento e a sua

interface, ou seja, a zona de interdifusão. Durante as análises da seção transversal no EDS foram verificados a presença de outros elementos que neste estudo não serão apresentados por se tratar de impurezas.



**Figura 15.**Delimitação da área de análise no MEV/EDS para perfil de composição química da amostra – aumento de 400 vezes (Próprio autor, 2019).

A Figura 16 (a) apresenta o mapeamento químico do elemento Fe na amostra 2, mostrando sua maior concentração no substrato e, também, presença desse componente na área de interdifusão, demonstrando que o Fe difundiu no Inconel 625. A Figura 16 (b) e (c) mostra o mapeamento de composição química para o Cr e Ni presentes no Inconel 625 que, diferente do Fe, está presente em maior quantidade no revestimento, sendo possível observar a presença desses elementos ao longo da região de interdifusão.

**Figura 16.**Perfil de composição química da amostra para o elementos (aumento de 500x): (a) Fe, (b) Cr e (c) Ni (Próprio autor, 2019).



# 5.4. Curvas de fração mássica em função da distância de difusão para as amostras no MEV/EDS

As Figuras 17 a 24 apresentam o comportamento da fração mássica dos elementos de estudo (Fe, Cr e Ni) e a interface entre esses elementos (região de interdifusão) de acordo com a variação dos parâmetros (tempo e temperatura) no forno para o tratamento térmico de têmpera. As variações nos parâmetros de tratamento térmico apresentaram resultados distintos para a região de interdifusão e quando comparados com a amostra antes do tratamento térmico verifica-se que em todos os casos ocorreu uma mudança no comprimento desta região.



**Figura 17.**Curva de fração mássica para os elementos Fe, Cr e Ni – Amostra 1 MEV/EDS (Próprio autor, 2019).

**Figura 18.**Curva de fração mássica para os elementos Fe, Cr e Ni – Amostra 2 MEV/EDS (Próprio autor, 2019).





**Figura 19.**Curva de fração mássica para os elementos Fe, Cr e Ni – Amostra 3 MEV/EDS (Próprio autor, 2019).

**Figura 20.**Curva de fração mássica para os elementos Fe, Cr e Ni – Amostra 4 MEV/EDS (Próprio autor, 2019).





**Figura 21.**Curva de fração mássica para os elementos Fe, Cr e Ni – Amostra 5 MEV/EDS (Próprio autor, 2019).

**Figura 22.**Curva de fração mássica para os elementos Fe, Cr e Ni – Amostra 6 MEV/EDS (Próprio autor, 2019).





**Figura 23.**Curva de fração mássica para os elementos Fe, Cr e Ni – Amostra 7 MEV/EDS (Próprio autor, 2019).

**Figura 24.**Curva de fração mássica para os elementos Fe, Cr e Ni – Amostra 8 MEV/EDS (Próprio autor, 2019).



Pelos resultados das curvas de fração mássica dos materiais 1, 2, 3 e 4 preparados a 1050 °C (Figuras 17, 18, 19 e 20, respectivamente) verifica-se que o aumento do tempo de exposição ao forno no tratamento térmico favorece à maior interação entre os elementos do substrato e revestimento, sendo possível observar que quanto maior o tempo maior será o comprimento da região de interdifusão, o que está de acordo com a 2ª Lei de Fick (HINES; MADDOX, 1985). O mesmo comportamento foi observado para as amostras 5, 6, 7 e 8 (Figuras 21, 22, 23 e 24, respectivamente) tratadas termicamente a 950 °C, em que a região de interface aumenta com o aumento do tempo de exposição de 10 a 120 min.

Comparando as amostras de 1 a 8, é possível observar que o aumento da temperatura influenciou no comportamento da difusão dos átomos de Fe, Cr e Ni. As Tabelas 7, 8 e 9 mostram os valores da região de interdifusão, que aumentou para todos os elementos quando a temperatura de tratamento passou de 950 para 1050 °C, ratificando o efeito da temperatura na difusão em sólidos, em que o aumento da temperatura facilita a transferência de massa, ou seja, a resistência gerada pelo meio ao transporte diminui. Assim como aumento na temperatura que nas amostras para todos os elementos demonstra o aumento na região de interdifusão, ou seja, o maior tempo de exposição facilita a movimentação dos átomos. Nas mesmas Tabelas 7, 8 e 9 outro fator importante é a concentração de cada um dos elementos no comprimento da região de interdifusão; o Fe, elemento de maior concentração, apresentou regiões de interdifusão maiores du o Ni que, como segundo elemento de maior concentração, apresentou regiões de interdifusão maiores do que o Cr, comparando os mesmos parâmetros de testes.

Amostra	Temperatura	Tempo	Região de
	(°C)	(min)	Interdifusão (µm)
1		10	26
2	1050	30	36
3	1050	60	41
4		120	45
5	950	10	19
6		30	21
7		60	22
8		120	24

**Tabela 7.** Resultado da análise da distância de interdifusão do Fe (µm) (Próprio autor, 2019).

Amostra	Temperatura	Tempo	Região de
	(°C)	(min)	Interdifusão (µm)
1		10	19
2	1050	30	30
3	1050	60	33
4		120	34
5		10	7
6	950	30	8
7		60	13
8		120	15

Tabela 8. Resultado da análise da distância de interdifusão do Cr (µm) (Próprio autor, 2019).

Tabela 9. Resultado da análise da distância de interdifusão do Ni (µm) (Próprio autor, 2019).

Amostra	Temperatura	Tempo	Região de
	(°C)	(min)	Interdifusão (µm)
1		10	20
2	1050	30	32
3	1000	60	34
4		120	38
5		10	8
6	950	30	9
7		60	14
8		120	19

Aplicando os valores de fração mássica inicial para o Fe = 1, para Ni = 0,5 e Cr = 0,3, comprimento da região de interdifusão (extraídos das curvas de fração mássica do MEV/EDS para cada um dos elementos do revestimento Cr e Ni e do substrato Fe) e o tempo de tratamento térmico no modelo matemático foi possível estimar o valor do coeficiente de difusão para cada um dos elementos, presentes nas 8 amostras desse estudo.

Os dados de fração mássica em função da posição obtidos (Figuras 25, 26 e 27) foram aplicados na modelagem matemática, sendo possível encontrar pelo software os valores dos

coeficientes de difusão para cada elemento estudado Fe, Cr e Ni presentes nas diferentes amostras (Tabelas 10, 11 e 12).



**Figura 25.** Curva de fração mássica em função da distância do Fe na amostra 1 (Próprio autor, 2019).

Distância (µm)

**Figura 26.** Curva de fração mássica em função da distância do Cr na amostra 1 (Próprio autor, 2019).



Distância (µm)

**Figura 27.** Curva de fração mássica em função da distância do Ni na amostra 1(Próprio autor, 2019).



Distância (µm)

Das Tabelas 10, 11 e 12 é possível observar que os valores de concentração dos elementos tem influência direta no coeficiente de difusão, ou seja, para maior quantidade de elementos presentes no material, este apresenta maior coeficiente de difusão, sendo assim, a concentração do Fe nas amostras é a maior seguida pelo Ni e depois o Cr. Esta disposição se apresenta para todas as amostras, pois o elemento principal do substrato (Fe) presente em maior concentração tem maior influência na região de interdifusão do que os elementos do revestimento (Ni e Cr).

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (min.)	Coeficiente de Difusão Fe ( $x10^{-13}$ m²/s)
1		10	21,10
2	1050	30	18,00
3	1050	60	12,20
4		120	12,00
5		10	3,10
6	950	30	2,30
7		60	1,90
8		120	1,50

Tabela 7. Coeficientes de difusão do Fe para as 8 amostras (Próprio autor, 2019).

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Coeficiente de Difusão Cr $(x10^{-13} \text{ m}^2/\text{s})$
1		10	5,10
2	1050	30	4,40
3	1050	60	2,10
4		120	1,10
5	950	10	5,00
6		30	3,90
7		60	2,10
8		120	1,40

Tabela 8. Coeficientes de difusão do Cr para as 8 amostras (Próprio autor, 2019).

Tabela 9. Coeficientes de difusão do Ni para as 8 amostras (Próprio autor, 2019).

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (min.)	Coeficiente de Difusão Ni ( $x10^{-13}$ m²/s)
1		10	9,50
2	1050	30	7,80
3	1050	60	6,10
4		120	4,90
5	950	10	0,68
6		30	0,47
7		60	0,30
8		120	0,28

Os resultados encontrados para os três elementos presentes nas 8 amostras (Tabelas 10, 11 e 12) demonstram que em maior temperatura os valores dos coeficientes de difusão foram maiores; para o elemento Fe apresentou aumento do coeficiente de difusão efetivo de 1.407 %, para Cr o aumento foi de 464 % e para o Ni o aumento foi de 3.393 %. A maior difusividade do Ni se dá pelo fato do desarranjo no contorno de grão do Inconel, que facilita sua movimentação. No entanto o Cr, também presente no Inconel, não apresenta essa facilidade, pois durante o tratamento térmico ele apresenta grande afinidade com o C presente em alto teor. Dessa forma esses dois elementos (Cr e C) se associam e o Cr não se movimenta com facilidade. Já para o Fe do substrato, que também apresentou aumento do coeficiente de difusão efetivo, se dá devido ao tamanho de grão ser muito pequeno, o que facilita sua movimentação. A equação para o coeficiente de difusão para sólidos ( $D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$ ) mostra que ele é dependente da composição e temperatura do sistema. Porém, os resultados mostram que o tempo de exposição ao tratamento térmico também influenciou na difusão dos elementos em que para

todos os elementos (de todas amostras) pode-se verificar que o aumento do tempo diminui os valores do coeficiente de difusão diferente das regiões de interdifusão que se apresentam maiores em maiores tempos de exposição ao forno, o que pode ser explicado pelo fato da leitura ter sido realizada em locais diferentes em cada uma das amostras e estas regiões são influenciadas diretamente pelos outros elementos que compõe o material e assim tem comportamentos diferentes para a movimentação dos elementos estudados (Fe, Ni e Cr). Analisando o efeito do tempo em uma mesma amostra e com o mesmo local de leitura do MEV/EDS, Laik (2008) e Brandes e Brook (1992) apresentam que o tempo não tem influência nos valores do coeficiente de difusão, sendo o mesmo para mesmas condições.

Laik (2008) e Brandes e Brook (1992) demonstram também valores distintos para a constante de proporcionalidade (D<sub>0</sub>) e energia de ativação (Q), para os mesmos elementos desse estudo (Fe, Cr e Ni). Em ambos os estudos a equação de Arrhenius ( $D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$ ) foi aplicada para encontrar os valores dos coeficientes de difusão, os quais estão apresentados nas Tabela 13 e 14.

**Tabela 10.** Parâmetros e valores dos coeficientes de difusão adaptados para as temperaturas de 950 e 1050 °C (Laik, 2008).

Elemento	$D_0(x10^{-4}m^2/s)$	Q (kJ/mol)	D (950) ( $x10^{-15} m^2/s$ )	<b>D</b> (1050) ( $x10^{-15}m^2/s$ )
Cr	3,74	263,50	2,06	14,63
Ni	0,91	255,40	1,11	7,43
Fe	0,30	266,80	0,12	0,87

Comparando os valores desse trabalho com os encontrados por Laik (2008) e Brandes e Brook (1992) pode-se verificar que os coeficientes de difusão são diferentes que pode ser pelo sistema estudado. No primeiro foi utilizado o aço inoxidável sem aplicação de revestimento e no segundo o FeNi e FeCr foram estudados separadamente. Diante disso, as diferenças apresentadas estão, principalmente, na forma em que a difusão está sendo analisada, podendo justificar os valores encontrados.

Elemento	$D_0(x10^{-4}m^2/s)$	Q (kJ/mol)	D (950) $(x10^{-15}m^2/s)$	D (1050) ( $x10^{-15}m^2/s$ )
Cr	1,20	218,60	2,79	2,79
Ni	4940	254,90	63,47	422,38
Fe	1480	229,90	676,26	3435,71

**Tabela 11.**Parâmetros e valores dos coeficientes de difusão adaptados para as temperaturas de 950 e 1050 °C (Brandes e Brook, 1992).

Kaur, Mishin e Gust (1995) estudaram o processo de transporte atômico dos átomos no limite do contorno de grãos para estruturas cristalinas. As estruturas cristalinas e ligas metálicas CFC apresentam regiões altamente desordenadas que facilitam a movimentação dos elementos nessas regiões, sendo assim, precisam de energia de ativação menor. A estrutura formada na região de interface entre o revestimento e o substrato apresenta-se mais desorganizada, gerada pelo processo de deposição via aspersão térmica, do que a estrutura de um aço inoxidável ou dos elementos combinados em pares, justificando essa diferença encontrada.

## 6. CONCLUSÕES

O desenvolvimento do presente estudo possibilitou a análise do comportamento da região de interdifusão na região de interface entre o substrato (aço C-Mn) e o revestimento (Inconel 625) que, após tratamento térmico apresentou aumento desta região quando comparados ao substrato/revestimento antes do processo de têmpera. Observou-se, também, que as alterações nos parâmetros de tratamento térmico (temperatura de aquecimento e tempo de forno) apresentaram influência direta sobre a região de interdifusão, uma vez que em maiores temperaturas e tempos de exposição apresentaram uma camada de interface maior para elementos de estudo (Fe, Ni e Cr).

O cálculo dos coeficientes de difusão efetivo, utilizando o modelo matemático, para todas as amostras do estudo apresentou-se de acordo com os resultados de laboratório e também com os conceitos da difusividade encontrados na literatura, em que amostras tratadas termicamente em maiores temperaturas apresentaram os coeficientes de difusão efetivo maiores. As variações ocorreram como segue, em ordem decrescente: para o Ni, - aumento do coeficiente de difusão efetivo de 3.393 %, para o Fe – aumento de 1.407 % e para o Cr – aumento de 464 %. Esses aumentos nos coeficientes de difusão efetivo para o Ni e Fe estão relacionados, respectivamente, à desorganização do arranjo que facilita a difusão no contorno de grãos e devido ao pequeno tamanho do contorno de grãos do mesmo no substrato. O menor valor para o coeficiente de difusão efetivo do Cr pode estar relacionado à sua finidade de ligação com o C no momento do tratamento térmico, dificultando sua difusão.

Analisando separadamente cada um dos elementos das amostras verificou-se que o coeficiente de difusão para o Fe foi maior, seguido pelo Ni e Cr. Esse comportamento pode ser devido ao teor de cada componente presente nas amostras, em que o ferro é o elemento com maior concentração, apresentando maior gradiente de concentração promovendo maior difusão.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, N. C. Caracterização Microestrutural de Revestimentos de Superligas de Cobalto e de Níquel e Carboneto de Tungstênio em Matriz de Cobalto em Substrato de um Aço API 5CT Grau L80 Depositados a LASER e por Aspersão Térmica. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016.

API 5CT. API 5CT: Specification for Casing and Tubing. In: *API Specification*. 8th. ed. API Publishing Services, Washington, 2005. p. 306.

BARBOSA, C. Metais não ferrosos e suas ligas - Microestrutura, Propriedades e Aplicações.1ª edição ed. E–Papers, Rio de Janeiro, 2014.

BRANDES, E. A.; BROOK, G. B. Smithells Metals Reference Book. 7th. ed. Butterworth-Heinemann, Woburn, 1992.

CAIN, T. Hardening, Tempering and Heat Treatment. 1th. ed. Argus Book Ltd, Hemel Hempstead, 1984.

CARDOSO COSTA, R.; DACOREGGIO, M. V.; KEJELIN, N. Z.; COMELI1, F. W. 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. 04, p. 292–301, 2014.

CARDOSO, R. P. Estudo Numérico e Experimental do Processo de Deposição e Difusão de Níquel via Plasma em Amostras de Ferro na Configuração Ânodo-Cátodo Confinado. Universidade de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CARNEIRO, R. A.; RATNAPULI, R. C.; DE FREITAS CUNHA LINS, V. The influence of chemical composition and microstructure of API linepipe steels on hydrogen induced cracking and sulfide stress corrosion cracking. *Materials Science and Engineering A*, v. 357, n. 1–2, p. 104–110, 2003.

FAIRBANKS, M. Tubos - Produção nacional pode suprir à demanda, mesmo com o pré-sal, mas teme importação subsidiada. *Química e Derivados*, v. 1, n. 5, 2010.

FARINA, A. *Metalografia das Ligas e Superligas de Níquel*. Disponível em: <a href="http://pmt.usp.br/pmt3402/material/ligas\_Ni.pdf">http://pmt.usp.br/pmt3402/material/ligas\_Ni.pdf</a>>. Acesso em: 3 maio. 2019.

FILHO, S. M. F. DE O. Estudo microestrutural e eletroquímico de revestimentos metálicos depositados por aspersão térmica Mostrar registro completo. Universidade Federal de Santa Catarina, [s.l.] 2004.

FREITAS, D. S. DE. Corrosão FundamentosRio de Janeiro, 2015.

GUIMARÃES, M. DA S.; ETOM, M. C. K. Tenacidade à fratura e dureza ne região da interface

de aços cladeados por soldagem. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013. HINES, A. L.; MADDOX, R. N. Mass Transfer Fundamentals and applications. 1ª edição ed. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1985.

ISO 11960. ISO 11960. In: ISO (Ed.). . *Internacional Standard*. 5th. ed. ISO Copyright Office, Switzerland, 2014. v. 5thp. 11.

JONES, D. A. Principles and prevention of corrosion. 2nd. ed. Editora Prentice-Hall do Brasil, Upper Sadle River, 1996.

KAUR, I.; MISHIN, Y.; GUST, W. Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion.3 rd ed. British Library Cataloguing, Chichester, 1995.

KRAUSS, G. Steels: Processing, Structure and Performace. 3th. ed. ASM International, Ohio, 2005.

LAIK, A.; GAWDE, P. S.; BHANUMURTHY, K.; KALE, G. B. Characteristics of interdiffusion between 17-4 PH steel and nickel. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 39 A, n. 4, p. 733–741, 2008.

MECâNICAINDUSTRIAL.Aspersãotérmica.Disponívelem:<https://www.mecanicaindustrial.com.br/268-aspersao-termica/>.Acesso em: 1 out. 2019.

MIRANDA, E. C. DE. Revestimentos de ligas de Níquel depositados pelo processo Plasma Pó para aplicações na indústria do petróleo e gás. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014. NAFFAKH, H.; SHAMANIAN, M.; ASHRAFIZADEH, F. Influence of artificial aging on microstructure and mechanical properties of dissimilar welds between 310 stainless steel and INCONEL 657. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 39, n. 10, p. 2403–2415, 2008.

NOVICKI, N. Aplicação Da Aspersão Térmica Na Soldagem Em Operação De Tubulações Com Pequena Espessura Remanescente. Universidade Federal de Santa Catarina, [s.l.] 2008.

PFINGSTAG, M. E. Avaliação do comportamento à fadiga e à corrosão-fadiga de juntas soldadas da liga Inconel 625, como material de interesse para a indústria petrolífera. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

POLLNOW, E. N. *Aspersão Térmica - Um Método " Limpo " e Eficiente para a Substituição do Cromo DuroRijeza Metalurgia*São Leopoldo, 2014. Disponível em: <a href="http://rijeza.com.br/sites/default/files/aspersao-termica-um-metodo-limpo-e-eficiente-para-a-substituicao-do-cromo-duro.pdf">http://rijeza.com.br/sites/default/files/aspersao-termica-um-metodo-limpo-e-eficiente-para-a-substituicao-do-cromo-duro.pdf</a>>. Acesso em: 11 maio. 2019

PONTE, H. DE A. Fundamentos da CorrosãoCuritiba, 2003.

RIBEIRO, R. A. Caracterização de juntas de aço carbono revestidas com Inconel 625 pelo

processo tig automatizado e pela soldagem por explosão. Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2014.

SIKKA, V. K. et al. Large-Scale Evaluation of Nickel Aluminide Rolls in a Heat-Treat Furnace At Bethlehem Steel 'S (Now Isg) Burns. *Intermetallics*, v. 42, n. 1, p. 177–192, 1997.

TERZI, R.; MAINIER, F. B. Monitoramento da corrosão interna em plataformas offshore. *Tecno-Lógica*, v. 12, n. 1, p. 14–21, 2008.

THELNING, K.-E. Steel and its Heat Treatment, Second Edition. 2th. ed. Smedjebacken-Boxholm Stài AB, Chatham, 1984. v. 2th

TRINDADE, V. B. Corrosão de ligas metálicas em altas temperaturas. 1<sup>a</sup> edição ed. Above publicações, Vila Velha, 2013.

TRINDADE, V. B.; ALMEIDA, N. C.; CâNDIDO, L. C.; FARIA, G. L. DE; LIMA, M. S. F. DE. Evaluation of hydrogen-Induced cracking resistance of the In625 laser coating system on a C-Mn steel substrate. *REM - International Engineering Journal*, v. 70, n. 2, p. 181–186, 2017a.

TRINDADE, V. B.; SOUZA, E. DA S.; PAULA, J. M. A. DE; COSTA, M. C. M. DE S.; FARIA, G. L. DE. Efeito de diferentes tratamentos térmicos sobre microestrututra e microdureza de um sistema aço C-Mn/ revestimento de Inconel 625. *Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração*, v. 14, n. 2, p. 167–174, 2017b.

VALENCIA, J. J.; MCCABC, T.; HENS, K.; HANSEN, J. O.; BOSE, A. Microstructure and Mechanical Properties of Inconel 625 and 718 Alloys Processed by Powder Injection Molding. *The Minerals, Metals & Materials Society*, p. 935–945, 1994.

WELTY, J. R. .; WILSON, R. E. .; WICKS, C. . Fundamentals of Momentun, Heat and Mass Transfer. 5<sup>a</sup> Ed ed. Wiley & Sons, New York, 2007.

WU, M. W.; TSAO, L. C.; CHANG, S. Y. The influences of chromium addition and quenching treatment on the mechanical properties and fracture behaviors of diffusion-alloyed powder metal steels. *Materials Science and Engineering A*, v. 565, p. 196–202, 2013.